



**ČESKÁ
SPOLEČNOST
PRO POVRCHOVÉ
ÚPRAVY**

48.

**CELOSTÁTNÍ
AKTIV
GALVANIZÉRŮ**

**SBORNÍK
PŘEDNÁŠEK**

JIHLAVA | 3. – 4. 2. 2015

BEZPROUDOVĚ VYLOUČENÉ POVLAKY NIKL-FOSFOR NA OCELI

1. ÚVOD

Bezprudově vyloučené povlaky nikl-fosfor, označované rovněž jako „chemicky“ nebo „autokatalyticky“ vyloučené povlaky niklu, jsou řazeny do skupiny slitinových povlaků, které lze vylučovat na ocel, mosaz, měď a hliník. Lze jimi pokovovat rovněž plasty, keramické a polovodičové materiály. Podstatou bezprudového niklování je katalytická redukce niklových iontů v horkých, středně kyselých vodných roztocích. Jako redukční činidlo se používá fosfoman sodný.

Povlaky nikl-fosfor s obsahem až 14% P mají výborné tribologické, mechanické a chemické vlastnosti, které lze ovlivnit pracovními podmínkami při niklování, chemickým složením lázně, jakož i jejich následným tepelným zpracováním. Ve srovnání s elektrolyticky vyloučenými povlaky niklu mají nižší tažnost, avšak k jejich nesporným výhodám patří rovnoměrná tloušťka i na součástech nepravidelného tvaru a vyšší korozní odolnost. Z těchto důvodů nacházejí uplatnění zejména v následujících odvětvích průmyslu:

- strojírenství
- elektrotechnika a elektronika
- výroba automobilů a motocyklů
- chemický a potravinářský průmysl
- textilní a tiskařský průmysl
- speciální výroba
- letecká a vesmírná technika
- energetika

2. TESTOVÁNÍ SLITINOVÝCH POVLAKŮ NI-P

Experimentální testování slitinových povlaků Ni-P bylo prováděno v laboratořích VVÚ Brno s cílem ověřit:

- vliv technologie chemického niklování na obsah fosforu ve slitinovém povlaku Ni-P
- vliv obsahu fosforu ve slitinovém povlaku na jeho korozní odolnost
- vliv tepelného zpracování slitinových povlaků na jejich tvrdost.

2.1 Chemické složení a pracovní podmínky lázni pro vylučování slitinových povlaků Ni-P

V rámci laboratorních zkoušek byly slitinové povlaky Ni-P vylučovány z devíti lázní, jejichž receptury lze charakterizovat následovně:

Základní složka: (nositel kovu)	síran nikelnatý mléčnan nikelnatý fosfoman nikelnatý
další složky:	kyselina mléčná kyselina jantarová hydroxid sodný octan sodný
redukovadlo:	fosfoman sodný
teplota lázně:	od 85°C do 98°C
pH lázně:	od 4,5 do 7,2

2.2 Zkušební vzorky a technologie předúpravy

Niklování bylo prováděno na ocelových vzorcích (jakost 11 373) o rozměrech 30x80x1 mm.

Mechanická předúprava:

- broušení lamelovým kotoučem zrnitosti č. 280
- přešetření látkovým kotoučem s leštící pastou na drsnost $R_a=0,1$

Chemická předúprava:

- odmaštění v organickém rozpouštědle
- chemické odmaštění v alkalickém roztoku při 90°C
- moření v 12%-ní kyselině chlorovodíkové
- dvoustupňový studený oplach
- jednostupňový oplach v demivodě

2.3 Analýza na obsah fosforu

Pokovené vzorky ze všech lázní byly podrobeny analýze na obsah fosforu na rtg. energiově disperzním analyzátoru LINK připojeném na elektronový rastrovací mikroskop JSM-840. Obsah fosforu v povlacích Ni-P z jednotlivých lázní je uveden v tabulce 1.

Tabulka 1

Pokovovací lázeň číslo	pH lázně	Obsah P (hmotn.%)
1	4,5 až 4,9	11,0 až 11,5
2	4,5 až 5,1	11,0
3	4,5 až 4,8	9,5 až 10,5
4	4,5 až 4,8	9,0 až 10,0

5	6,8 až 7,2	2,0 až 3,0
6	7,3 až 7,6	2,0 až 2,5
7	6,0	7,0
8	4,9	10,0
9	4,5	11,0

2.4 Vliv tepelné úpravy na mikrotvrdost povlaků Ni-P

Tepelná úprava slitinových povlaků Ni-P byla prováděna za vakua při teplotě 400°C po dobu jedné hodiny. Výsledky mikrotvrdosti povlaků bez tepelné úpravy a s tepelnou úpravou jsou uvedené v tabulce 2.

Tabulka 2

Povlak zhotovený z lázně číslo	Obsah P (hmotn.%)	Mikrotvrdost HV _{0,2}	
		bez tepelné úpravy	s tepelnou úpravou
1	11,5	554	866
2	11,0	519	880
3	10,0	543	935
4	9,0	539	939
5	2,0	641	737
9	11,0	536	893

2.5 Korozní zkoušky slitinových povlaků Ni-P

Urychlené zkoušky korozní odolnosti slitinových povlaků byly prováděné s cílem ověření vlivu obsahu fosforu a tepelného zpracování povlaků nikl-fosfor na korozní odolnost. Byly provedeny porovnávací korozní zkoušky atmosférické koroze u šesti typů slitinových povlaků lišících se obsahem fosforu. Testované povlaky pro ověření vlivu tepelného zpracování byly před zahájením korozních zkoušek zahřívány při teplotě 400°C po dobu 1 hodiny. Tloušťky povlaků byly u všech vzorků srovnatelné.

2.5.1 Korozní zkouška v kondenzační komoře

Zkouška probíhala dle ČSN 03 8131 při teplotě 35±2°C a 100% relativní vlhkosti a kondenzaci nepřetržitě po dobu 504 hodin. Výsledky hodnocení jsou uvedené v tabulce 3.

Tabulka 3

Povlak zhotovený z lázně číslo	Obsah P (hmotn.%)	Plocha rzi základního kovu (%)	
		Povlak A	Povlak B
1	11,6	0,75	21,00
2	11,1	0,00	0,00
3	10,0	0,00	14,25
4	9,1	0,50	28,25
5	2,0	41,25	25,00
9	10,9	0,00	16,25

2.5.2 Zkouška oxidem siřičitým s povšechnou kondenzací vlhkosti

Zkouška probíhala dle ČSN ISO 6988 „Zkouška oxidem siřičitým s povšechnou kondenzací vlhkosti“ jako zkouška cyklická. Jeden zkušební cyklus byl dán režimem:

8 hod :	relativní vlhkost vzduchu (%)	100
	teplota (°C)	40±3
	obsah SO ₂ (% objemová)	0,007-0,008
16 hod	relativní vlhkost vzduchu (%)	max. 75
	teplota (°C)	23±5

Zkouška byla ukončena po 5 cyklech a výsledky hodnocení jsou uvedené v tabulce č. 4.

Tabulka 4

Povlak zhotovený z lázně číslo	Obsah P (hmotn.%)	Plocha rzi základního kovu (%)	
		Povlak A	Povlak B
1	11,6	24,75	>50
2	11,1	1,75	>50
3	10,0	0,25	>50
4	9,1	13,25	>50
5	2,0	>50	31,50
9	10,9	2,95	>50

Legenda:

Povlak A – slitinový povlak Ni-P bez tepelného zpracování

Povlak B – slitinový povlak Ni-P po tepelném zpracování

3. ZÁVĚR

V laboratorních podmínkách VVÚ Brno bylo testováno 9 lázní pro bezproudové vylučování slitinových povlaků nikl-fosfor. Cílem testování

niklovacích lázní, jakož i vlastních povlaků nikl fosfor bylo ověření a doplnění literárních údajů, týkajících se vlivů technologie na obsah fosforu ve slitinových povlacích, vlivu obsahu fosforu na korozní odolnost povlaků nikl-fosfor v atmosférických podmínkách a vlivu tepelného zpracování slitinových povlaků nikl-fosfor na jejich tvrdost a korozní odolnost. Výsledky získané z provedených experimentálních prací lze shrnout do následujících bodů:

- obsah fosforu ve slitinovém povlaků nikl-fosfor ovlivňuje výrazně pH niklovací lázně
- korozní odolnost slitinových povlaků nikl-fosfor v atmosférických podmínkách je optimální při obsahu fosforu od 8 do 11%
- tepelné zpracování slitinových povlaků nikl-fosfor snižuje jejich korozní odolnost a zvyšuje jejich tvrdost.

Běžné provozní závady čistíren odpadních vod z provozů povrchových úprav a jejich náprava

Ing. Tomáš Fuka, Ing. Lukáš Fuka

V provozu čistíren odpadních vod se vyskytuje řada technických závad a poruchových stavů, které vedou k vypouštění vyčištěné odpadní vody s nadlimitní koncentrací zbytkových škodlivin ve vyčištěné odpadní vodě. K uvedenému stavu vede většinou vždy několik důvodů, spočívajících především v nedodržení provozního řádu a technologické kázně. Případů havarijního úniku odpadní vody z procesu čištění vlivem nenadálé a nepředvídatelné technické závady je naprosté minimum. Je tedy zřejmé, že řešení tohoto problému je závislé na obsluze čistírny a především na ochotě provozovatele vyslyšet a realizovat požadavky obsluhovatele čistírny. Následující popis se týká jak průtočných, tak odstavných reakčních systémů, jejichž specifika jsou vždy u příslušného projevu závady uvedena.

K nejběžnějším závadám a jejich projevům patří:

Kolísání pH v reaktoru – problém s nastavením požadované hodnoty pH

Jedná se nejčastěji o znečištěnou, případně nenakalibrovanou měrnou elektrodu, která má pomalé odezvy. Dalším možným důvodem je pak nevhodná koncentrace činidla, které by mělo být trvale používáno o stanovené koncentraci. V případě použití vysokých koncentrací dochází k rozkmitání a nestabilitě systému. Obdobný problém může působit i nastavení příliš velkých či malých dávek činidla a prodlev mezi dávkováním a měřením, tj. čas k homogenizaci obsahu reaktoru před vyhodnocením. U průtočných systémů se jedná o nepoměr mezi průtokem a nastavenými dávkami a koncentrací činidel, případně o malý objem (krátká doba zdržení) průtočného reaktoru. Rovněž může jít o nesprávně nastavené přidávkování odpadních koncentrátů, případně o silné kolísání složení natékajících vod, např. při úklidu linky a údržbě zařízení.

Nemožnost nastavení požadovaného pH – za předpokladu správné funkce měrné elektrody se nejčastěji jedná o nefunkčnost čerpadla, nebo o neprůchodnost dávkovacího potrubí. Častou možností je i záměna činidel (hydroxid, kyselina), nebo pohodlnost obsluhy, která při nedostatku činidla dolije zásobník vodou, aby nebyla

čistírna odstavena pro nedostatek činidel. Stejnou situaci vyvolá i jednorázové vypuštění koncentrátů jak u průtočného, tak odstavného systému, kdy běžně používaná činidla svoji koncentrací nemohou zpracovat vysoké dávky koncentrátů. Mnohdy bývá na vině i nesprávné dávkování vápenného hydrátu, či hydroxidu sodného v pevném stavu, kdy s postupným rozpouštěním činidla pH dlouhou dobu stoupá. V některých případech může být tato závada způsobena u starších typů čistíren netěsností dávkovacích ventilů činidel, či dávkování koncentrátů samospádem, ale toto technické řešení se již většinou nepoužívá. Náprava je jednoduchá opravou příslušného ventilu. Při dávkování činidel a koncentrátů čerpadly může při nesprávné instalaci dojít k vzniku efektu násosky s podobným efektem. Odstarnění závady se provede dle posouzení místních podmínek, např. instalací zpětné klapky, případně pokud je instalována její výměnou.

Poruchy tvorby a sedimentace kalu - tvorba špatně separovatelných vloček

V této oblasti je řada příčin úniku kalů, to jak z hlediska chemismu úpravy vod, tak z hlediska konstrukce zařízení. Následně jsou uvedeny nejčastěji se vyskytující příčiny a jejich odstranění:

- **Chybně nastavené pH**, to jak při ruční obsluze, nebo v automatickém provozu – jedná se nenakelibrované elektrody, případně technologickou nekázeň (dávkování hydroxidu sodného, či vápenného hydrátu v pevném stavu, několikeré překývnutí pH z alkalické oblasti do kyselé a zpět, při snaze napravit špatné dávkování).
- **Ryché míchání reaktoru, případně přisávání vzduchu** – způsobuje rozbití vloček, vniká drobná nesedimentující tříšť – lze odstranit změnou režimu míchání, případně zatížením kalu vhodnými činidly.

Flotace části kalu může být způsobena přisáváním vzduchu (v čerpadle, či v potrubí, případně i přisáváním vysokoobrátkovým míchadlem v reaktoru), nebo zvýšeným obsahem uhličitánů, či peroxidu ve zpracovávané vodě – je třeba upravit postup zpracování, především prodloužit vymíchání před dávkováním polyflokulantu, aby přisávaný vzduch, či plynné reakční splodiny unikly z reakční směsi a provést revizi potrubí a čerpadel a odstranit případné netěsnosti. Je třeba odlišit tento děj od pěnění vlivem vysokých koncentrací tenzidů, které vytváří stabilní pěnu, kterou je nutno odstranit pomocí odpěňovače.

- **Chybná konstrukce, či přetěžování sedimentační nádrže** – je nutno zkontrolovat použité separátory z hlediska zákona povrchového zatížení, jmenovitého výkonu a technického stavu. Mnohdy vede ke zhoršení separovatelnosti i nesmyslné přečerpávání kalů po proběhlé flokulaci, mnohdy i odstředivými čerpadly, což vede k rozbití již vytvořených vloček a vzniku jemné sedimentací neseparovatelné disperze. Náprava je snadná odstraněním uvedených chybných postupů s případnou aplikací vhodného typu polyflokulantu. V případě poddimenzovaných sedimentačních nádrží je možno dosáhnout částečného zlepšení provedením koagulačních testů s cílem optimalizovat tvorbu vloček kalu a nastavením nově zjištěných optimálních podmínek vedení procesu flokulace.
- **Tvorba velkých aglomerátů vloček současně s jemnou disperzí částic** – je nejčastěji způsobena dávkováním příliš koncentrovaného polyflokulantu a nevhodným mícháním flokulačního reaktoru. Následně pak dochází i k zalepování kalolisu.
- **Nepravidelné úniky velkých částic kalu z lamelového separátoru** – jedná se nejčastěji o hydraulické přetížení, nebo znečištěné lamely s nárůsty, které zvýšenou hrubostí povrchu znemožňují skluz kalů do kalového prostoru lamely - je nutno vyčistit. Rovněž při nesprávném režimu odkalení (velké objemy kalu v dlouhých intervalech) se může projevit odtrhávání usazených kalů při opětovém náběhu provozu – odstraní se přenastavením režimu odtahu kalů. Úniky kalů může způsobit i špatná instalace nátokového, či sběrného aparátu, kdy dochází k hydraulickému přetížení části lamelového svazku, lze odstranit seřízením nátokového a sběrného aparátu.
- **Vznik zákalu v průběhu sedimentace** – bývá způsoben krátkou reakční dobou v průběhu fáze neutralizace a následným vysokým poklesem pH (mnohdy i o několik jednotek) během doby sedimentace. Lze odstranit prodloužením úpravy pH, nebo zvýšením pH na které se upravuje, případně použitím pomocného koagulantu a vhodného typu polyflokulantu s odpovídajícím vymícháním suspenze ve flokulační fázi. V případě tohoto jevu v procesu čištění odpadních vod s obsahem ropných látek bývá vznik zákalu působen naopak příliš vysokým pH a opětovou emulgací olejů a ropných látek.

Překračování zbytkových koncentrací kovů ve vyčištěné vodě – je závislé na vybavení čistírny, především dočišťovací jednotky a jejím provozu. Pro zjištění příčiny úniku je nutno především rozlišit formu výskytu kovu, což je vodítkem ke zjištění zdroje závad.

Pokud se jedná o **nerozpuštěný podíl**, je únik způsoben špatnou separací kalu, případně poruchou na závěrečném mechanickém filtru. Nejběžnější závady byly popsány výše. Mnohdy bývá příčinou i chybné zapojení odtoku kalové vody z kalolisu, či jiného odvodňovacího zařízení přímo do odtoku a nikoli do vstupní jímky odpadních vod v souladu s platnou legislativou. S tím souvisí mnohdy i znečištění výpustného objektu kaly, nebo ostatními provozními látkami, což je významné a časté zejména u blízkého umístění čistírny a linky povrchových úprav.

Rozpuštěný podíl – zvýšená koncentrace je tvořena nevysráženými podíly kovů, které mohou být v iontové formě, nebo komplexně vázané. V prvním případě by se mohlo jednat o nedodržení pH upravované vody (viz výše), případně přítomnost komplexotvorných činidel, nebo o kontaminaci vyčištěné vody v průběhu čištění. Typickým příkladem poslední uvedené možnosti je nevhodně provedený nátok surové vody do reaktoru, kdy je trubka o velké světlosti zavedena ke dnu reaktoru, objem vody v ní není upraven a vytéká až při vypouštění reaktoru. Rovněž běžnou závadou je netěsnost zpětných klapek a vznik efektu násosky při čerpání vod, nebo koncentrátů, případně činidel, ale tento problém se projeví i v problémech s nastavením a dosažením cílového pH (viz výše).

V případě vybavení čistírny dočišťovací jednotkou tvořenou specifickým iontoměničem s předřadnými filtry se potom jedná o nezregenerovaný ionex, případně o zničený ionex, protože v řadě provozů se zanedbává včasná výměna aktivního uhlí ve filtru před ionexem, což vede k postupnému snižování kapacity ionexu a tím i k poklesu účinnosti dočištění.

K uvedenému jevu může docházet i při přímém vypouštění filtrátu z kalolisu, nebo filtračních vaků (filtrát má být vrácen zpět k dočištění) při zpracování starých, dlouho stojících kalů, kdy vlivem hydrolytických pochodů dochází ke snižování pH a obsah kovů v kalové vodě je až řádově vyšší, než ve vodě upravené.

Překračování zbytkových koncentrací RAS ve vyčištěné vodě – je obecným problémem, kdy lpění na nízkých hodnotách tohoto ukazatele vede k záměrnému zvyšování spotřeby vody a tím i k nárůstu celkové produkce jak RAS, tak zbytkových koncentrací těžkých kovů. Toto je trvalý technologicko – legislativní problém, který nemá v současné době uspokojivé řešení. Na čistírně odpadních vod lze ovlivnit tento ukazatel pomocí optimalizace dávek činidel, kdy se zajistí minimální nárůst tohoto ukazatele v procesu čištění. Dále pak odvozem koncentrátů k externímu zpracovateli na místo jejich postupnému přidavku k oplachovým vodám.

Legislativní problémy provozu čistíren – nepůsobí sice přímé provozní problémy, ale jsou postihovány státní správou pokutami a jsou ukládána nápravná opatření a to mnohdy i za problémy administrativního typu. Nejčastěji se jedná o:

Vodoprávní rozhodnutí s prošlou lhůtou platnosti – je třeba hlídat dobu platnosti tohoto dokumentu, která se různí dle druhu výroby a dle oblasti, kde je povolována. Proto je nutno včas zažádat o prodloužení platnosti rozhodnutí vydávající orgán původního rozhodnutí. Po ukončení platnosti je nutno ukončit i činnost, pro kterou bylo vystaveno, pokud je však o prodloužení zažádáno včas a úřad nestačí povolení vydat, lze pokračovat dle původního rozhodnutí do vydání nového. Povolení je třeba nejen pro vypouštění odpadních vod, ale i pro odběry vod podzemních, či povrchových. Platná musí být i smlouva v případě odběru vodovodní vody z veřejných vodovodů.

Chybějící dokumenty - nejčastěji se jedná o rozborů vypouštěných odpadních vod, případná poplatková hlášení za odběr, či vypouštění odpadních vod a doklady o proškolení obsluhy. Tyto materiály je nutno archivovat po dobu pěti let.

Náprava v této oblasti je snadná, je třeba projít odpovídající zákonná ustanovení a řídit se jimi a odpovídající dokumenty doplnit, případně provést příslušné registrace a vybavit odpovídající povolení (chybějící doklady, odpadová hlášení a poplatková hlášení aj.)

Provozní řády – mnohdy jsou používány staré výtisky, které nezohledňují požadavky současně platné vyhlášky Ministerstva zemědělství č. 216/ 2011 Sb., která stanoví náležitosti provozního řádu. Existují i úředníci, kteří vyžadují, aby obsah vyhlášky byl i obsahem provozního řádu a potom je nutné vyplnit i body, které s provozním řádem a provozem vlastní čistírny vůbec

nesouvisí. Např. u provozního řádu čistírny z hlediska vzduchotechniky existuje i úřední rozhodnutí, které požaduje uvedení bodu s prohlášením, že na čistírně není ustájen dobytek. Případně je provozní řád schválen až po zpracování doporučeným zpracovatelem. S tímto se asi nic nedá dělat a patří to ke koloritu současného stavu. Což však udělat lze je lze zpracovat odborně správně provozní řád v rozsahu logicky uvedených všech náležitostí, který je požadován uvedenou vyhláškou a toto řešení naprosté většině místně příslušných úřadů vyhovuje, pokud je vyžadováno schválení provozního řádu.

Dekorativní pokovení bez šestimocného chrómu.

Jaromír Vrbata
MacDermid CZ

V roce 2017 má být definitivní konec s šestimocným chrómem pro dekorativní pokovování. Je to velice radostná zpráva pro veškerou obsluhu lázní s šestimocným chrómem. Většinu provozovatelů stíhají otázky ohledně kvalitní, cenově dostupné náhrady za poměrně bezproblémový provoz stávajících chromových lázní. Každá nová ekologicky šetrnější metoda v galvanickém pokovování je provázena podobnými otázkami. Princip trojmocného dekorativního chromování je znám již přes 40 let. Naše firma se začala zabývat trojmocným dekorativním pokovováním od poloviny 70 let minulého století. První systémy vylučovaly poměrně tmavé povlaky a trpěly nejrůznějšími provozními záludnostmi. MacDermid od počátku vyvíjel a prosazoval systém na síranové bázi. Lázně tohoto typu jsou jednoduché na obsluhu, nevyžadují chlazení elektrolytu a nejsou agresivní vůči technologickému zázemí. To vše jsou velké výhody oproti chloridovým lázním, které provozují konkurenční firmy.

Rozdělení trojmocných chromovacích lázní podle barvy povlaku.

V dnešní době se moderní automobilky snaží přizpůsobovat nejrůznějším trendům a jedním z takových trendů je tmavé respektive různě kouřové zabarvení chromového povlaku. Jedním z příkladů je třeba BMW mini, elektrické verze Renaultu, Nisanu. Naše firma nabízí celou škálu tmavých chromových povlaků. Tmavé chromové povlaky lze kombinovat s libovolnými variacemi elektrolytických niklových (saténové, lesklé aj) povlaků a tím je celkové portfolio ještě širší. Velkou výhodou je snadná obsluha lázní. Lázně jsou bez šestimocného chrómu a svým chováním spíše připomínají niklové lázně. Jsou tedy poměrně snadno implementovány do stávajících linek. Lázně jsou prakticky užívány v USA, Francii, Velké Británii, Německu, Itálii. Jejich hlavní využití je pro automobilový průmysl a nábytkářský průmysl. Nejpoužívanější varianty trojmocného dekorativního pokovování jsou lázně TriMac III a Twilite.



Trojmocný chróm TriMac III. – perfektní náhrada za šestimocný chróm

TriMac III je trojmocná chromovací lázeň pro dekorativní pokovení. Lázeň má vylepšenou rychlost nanášení a široké operační parametry. Barva chromové vrstvy je téměř totožná s barvou povlaku z šestimocného chromu. Vyznačuje se mnohem lepší účinností v nižších proudových hustotách než šestimocné chromové lázně. Lázeň je citlivá na kontaminaci železa, které je potřeba držet v rozmezí 0 – 20 mg/l. Pro její chod je třeba použít ionexovou kolonu na čištění. Vyloučený povlak není pasivní jako v případě povlaku ze šestimocného chromu. Je vhodné pokovené zboží nechat alespoň pár dní v suchu a teple – tím si zajistit trvalost kvality povlaku přirozenou pasivací.

Používané nastavení lázně:

	Rozsah	Doporučeno
TriMacIII Conductivity salts	250 – 320 g/l	300 g/l
TriMacIII Part 1	120 – 240 ml/l	150 ml/l
Celkový obsah Cr kovu	10 – 20 g/l	12 g/l
Hustota	Ne vyšší než 1,3	1,2
TriMacIII Initial	10 ml/l	
TriMacIII Wetter	3 ml/l	
Teplota	50 – 65 °C	55 °C
pH	3,2 – 3,8	3,5
Katodová proudová hustota	7 – 15 A/dm ²	10 A/dm ²
Napětí	Až do 12 V	
Pohyb lázně	Mírné vzduchování nebo jemné mechanické míchání	

Praktické zkušenosti z instalace v České republice

Instalace lázně byla provedena v prvním čtvrtletí loňského roku. Instalace byla provedena na provozu, kde se pokovuje trubkový materiál. Od začátku bylo tedy jasné, že je potřeba zajistit provoz lázně tak, aby nedocházelo ke kontaminaci železem a niklem. Rozhodli jsme se, že použijeme ionexové čištění lázně. Jako náplň do ionexových kolon jsme použili doporučený Resin no. 1. Vybrali jsme tento resin z důvodu jeho selektivních schopností. Dokáže pohlcovat Cu, Ni a Fe. Resin No. 1 se regeneruje pomocí NaOH a H₂SO₄. Na lázeň o objemu 3000 litrů jsme použili ionexovou kolonu se dvěma nádobami o objemu 2 x 35 litrů. Při pokovování dílců, které nemají vnitřní plochy, pracovala ionexová kolona bez problémů. Hodnota železa v lázni se držela okolo 8 mg/l. Při pokovování trubkového materiálu se po jedné směně prudce zvýšila hodnota železa v lázni až na 20 mg/l. Při této hodnotě se začali

projevovat defekty na povlaku: hnědě skvrny a menší účinnost v oblastech nižší proudové hustoty. Nejprve jsme zvýšili průtok lázně skrz ionexovou kolonu. Dosáhli jsme sice lepšího výsledku, ale účinnost kolony byla po 24 hodinách prakticky nulová a obě nádoby potřebovaly regeneraci. Regenerace trvá 12 – 20 hodin. Snížili jsme tedy průtok na původní hodnotu a rozhodli se, že přidáme ještě jednu ionexovou nádobu. Tentokrát pouze v objemu 10 litrů, ale s jinou náplní Fe resin. Fe Resin je pouze na čištění lázně od železa. Nedá se regenerovat a tudíž se, po jeho naplnění musí vyměnit. S touto změnou již trubkový program na chromovací lázni běží bez problémů. Pro bezproblémový chod lázně je tedy zapotřebí ionexová kolona na měď a nikl a separátně je potřeba malá kolona na železo. Na jednu náplň při 2 směném trubkovém programu čištění funguje 5 – 7 dní.

Trojmocný chróm Twilite – Luxusní kouřová barva povlaku

Twilite je trojmocná chromová lázeň, která vylučuje středně tmavé povlaky s kouřovým efektem. Twilite je lázeň, která se snadno udržuje. Lázeň je perfektně kompatibilní s většinou niklových povlaků. Lázeň je oblíbená v nábytkářském průmyslu. V Evropě je nasazena především v Itálii, Španělsku a ve Velké Británii.

Používané nastavení lázně:

	Rozsah	Doporučeno
Twilite Conductivity salts	250 – 280 g/l	250 g/l
Twilite Part A Maint. Additive	75 – 120 ml/l	100 ml/l
Twilite Part C Maint. Additive	30 ml/l	
Twilite Initial additive	10 ml/l	
Twilite Wetter	2 ml/l	
Teplota	50 – 60 °C	55 °C
pH	3,4 – 3,8	3,5
Katodová proudová hustota	5 – 10 A/dm ²	7 A/dm ²
Napětí	Až do 12 V	
Pohyb lázně	Mírné vzduchování nebo jemné mechanické míchání	

ENTHONE řešení – „Jak dodržet emisní limity u chromovacích elektrolytů“.

Lubomír Šubert (Enthone s.r.o.)

Ochrana životního prostředí je jednou z nejdůležitějších aktivit, kterými se musí současná společnost zabývat. Patří sem především zkoumání a vyhodnocování vlivu působení chemických produktů na prostředí, ve kterém žijeme, na organismy a na člověka. Technologie galvanického pokovování jsou charakteristické tím, že používají chemické sloučeniny, které více či méně ovlivňují životní prostředí. Jednotlivé elektrochemické a chemické procesy galvanických technologií mohou produkovat odpady ať už ve formě pevné, kapalné či plyné.

Jedním z nejvíce frekventovaných témat v současné době je provozování chromovacích elektrolytů, ať už se jedná o dekorativní nebo tvrdé chromování. Vedle řešení přítomnosti iontů Cr^{6+} jsou dalším problémem znečišťování ovzduší emise obsahující chromové ionty.

Emise a únik aerosolu z chromovacích elektrolytů se řeší od počátků průmyslového používání této technologie (od začátku 20. století), ať už to bylo z důvodu vlastního pracovního prostředí galvanického provozu nebo dodržení povolených hodnot emisí. Volily se různé způsoby zabránění úniku aerosolu, který vzniká při tvorbě vodíku v procesu chromování.

Proč ve srovnání s jinými galvanickými elektroprocesy dochází k tak masivnímu úniku aerosolu?

Všechno to souvisí s nízkým proudovým výtěžkem chromovacích lázní. Proudový výtěžek můžeme charakterizovat jako poměr mezi praktickým a teoretickým množstvím vyloučeného kovu v závislosti na prošlém elektrickém náboji, vypočteného podle Faradayova zákona. V praxi se setkáváme s proudovými výtěžky mezi 20 – 30 %. Zbytek prošlého elektrického náboje se spotřebovává na redukci šestivalentního chromu na trivalentní a na vývoj vodíku. A především intenzivní vývoj vodíku je charakteristický pro chromovací proces a způsobuje tvorbu aerosolu, který nám z chromovacího elektrolytu uniká. K zabránění nebo omezení úniku aerosolu nám slouží mechanické nebo chemické přípravky.

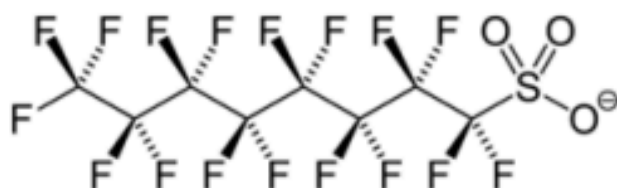
1. Mechanické přípravky

Účelem použití mechanických přípravků (především v minulosti) bylo zabránit styku hladiny chromovacího elektrolytu s okolním prostředím a tak snížit množství úniku aerosolu do odsávání nebo do pracovního prostředí. K tomu se používaly plovoucí plastové výlisky ve tvaru kuliček či šestihranných placiček, které dokázaly uzavřít a pokrýt většinu hladiny elektrolytu. Toto řešení dokázalo částečně snížit únik škodlivin z chromovacích elektrolytů, ale docházelo k potížím s vynášením těchto plastových dílů na závěsech a pokovovaném zboží do dalších van a oplachů linky. S vývojem chemických přípravků na principu snížení povrchového napětí elektrolytu se toto řešení v současných moderních galvanických provozech již nepoužívá.

2. Chemické přípravky

Tyto přípravky jsou tvořeny směsí speciálních tenzidů, které mohou vytvářet na hladině vrstvičku pěny a snižovat povrchové napětí elektrolytu. Vrstva pěny viditelně uzavírá hladinu při probíhající elektrolyze a zabraňuje tak tvorbě agresivního aerosolu. Pěna je více či méně stabilní a její množství závisí na množství vývoje vodíku. Toto řešení se jeví problematické především v provozech, kde se pracuje s vyššími proudovými hustotami. Jednak při větší vrstvě pěny nám tato uniká do odsávání a současně často dochází k explozi vodíku uzavřeného v pěnových bublinách. Tato exploze vodíku často nastává v okamžiku manipulace s katodovou tyčí, která je pod proudem. Může dojít k zajiskření

a tím k zapálení vodíku. Dalším a daleko významnějším nedostatkem tenzidových přípravků je obsah perfluoroktansulfonanu (PFOS).



Je to organická látka, která má schopnost ukládat se v živých organismech a poškozovat vnitřní orgány člověka. Proto je používání této chemikálie omezeno směrnici Evropské unie 2006/122/ES.

Firma Enthone uvedla na trh přípravek **ANKOR DYNA 30**, který jedinečným způsobem řeší problém tvorby pěny a současně neobsahuje látky PFOS.

Patentovaný přípravek **ANKOR DYNA 30** významně snižuje povrchové napětí, což způsobuje, že pěnové bubliny jsou ve srovnání s jinými současně používanými přípravky menší, nejsou stabilní a během několika vteřin se rozpadají. Velmi malé bubliny pak nemají dostatečnou kinetickou energii, aby vytvořily emisní výpary obsahující šestimocenný chrom. Tím také nedochází k hromadění vodíku v pěně a vyloučí se problémy s únikem pěny do odsávání.

Všechny galvanické provozy pracující s dekorativním či tvrdým chromem jsou dnes postaveny před otázkou, jak zajistit i do budoucna řešení emisních limitů pro šestimocenný chrom. Emisní limity jsou stále snižovány a v současné době probíhá v rámci působení komisí Evropské unie diskuze, jak a kdy snížit emisní limit pro šestimocenný chrom ze současně povolených max. 20 µg/m³ až na 1 µg/m³. Dá se očekávat (s pravděpodobností 80 %), že emisní limity do 1 µg/m³ budou platné od roku 2018 pro všechny členy EU. Řešení se nabízí buď investovat do odlučovacího zařízení nebo používat technologii, která zabráni úniku aerosol do ovzduší.

Firmou Enthone patentovaný přípravek **ANKOR DYNA 30** umožňuje jednoduchým způsobem vyřešit tento problém. Přípravek **ANKOR DYNA 30** minimalizuje a zabraňuje vzniku aerosolu tím, že dokáže snížit povrchové napětí ze 70 mN/m (běžný chromovací elektrolyt) až na hodnoty pod 33 mN/m.



V současnosti používané přípravky



Enthone řešení - Použití ANKOR DYNA 30

Závěr:

Přípravek **ANKOR DYNA 30** je v současnosti již používán nebo testován v několika českých galvanických provozech. Použití Enthone přípravku **ANKOR DYNA 30** přináší do galvanických provozů s chromovacími elektrolyty celou řadu výhod:

- úspora nákladů na investice do drahých odlučovacích zařízení
- snížení výnosu chromovacího elektrolytu z důvodu nízkého povrchového napětí (snížení nákladů na doplňování elektrolytu a zpracování odpadních vod)
- snížení nákladů na údržbu odsávacích rámu a příslušenství chromovacích van, čisté pracovní prostředí
- nepěnivý přípravek umožňuje použití vakuové odparky pro odstranění šestimocenného chromu z odpadních vod (uzavřené bezodpadové systémy)
- zabránění úletu aerosolu a tím dodržení požadovaných emisních limitů nejen v současnosti, ale i v budoucnosti

Měření tloušťky kovových povlaků coulometrickou metodou

Kateřina Kreislová, SVÚOM s.r.o.

Úvod

Tloušťka povrchových vrstev ovlivňuje jejich vlastnosti jako mechanickou a chemickou odolnost, a je základem dalších zkoušek. Při následném hodnocení kvality provedené ochrany patří tloušťka povlaku mezi základní, nepřímé ukazatele očekávané účinnosti provedené ochrany proti korozním vlivům vnějšího prostředí.

Důležitým požadavkem většiny specifikací povlaků je jejich tloušťka, která nesmí být menší než daná hodnota (a v některých případech nesmí být větší než daná hodnota). Metoda, kterou se má měřit tloušťka konkrétního povlaku, musí být stanovena ve specifikaci tohoto povlaku. Pro měření tlouštěk kovových povlaků je k dispozici celá řada metod podle toho, jaké jsou materiály a tloušťka povlaku a podkladu a předpokládaný rozsah měření. Přehled těchto metod je uveden v ČSN EN ISO 3882 *Kovové a jiné anorganické povlaky - Přehled metod měření tloušťky* – viz Tabulka 1.

Tabulka 1 – Metody měření tloušťky kovových a jiných anorganických povlaků

Nedestruktivní metody		Destruktivní metody	
Mikroskop s děleným svazkem světelných paprsků ^a	ČSN ISO 2128	Mikroskopická metoda	ČSN ISO 1463
Magnetická metoda	ČSN ISO 2178 ČSN ISO 2361	Metoda mnohosvazkové interferometrie podle Fizeua ^b	ČSN EN ISO 3868
Metoda vířivých proudů	ČSN EN ISO 2360	Profilometrická metoda	ČSN ISO 4518
Rentgenospektrometrické metody	ČSN EN ISO 3497	Rastrovací elektronový mikroskop	ČSN EN ISO 9220
Metoda zpětného rozptylu záření beta	ČSN EN ISO 3543	Rozpouštěcí metody Gravimetrická rozpouštěcí, vážková metoda a gravimetrická analytická metoda Coulometrická metoda	
Odporová metoda	ČSN EN 14571		
^a v určitých případech může být destruktivní			
^b v určitých případech může být nedestruktivní			

V praxi se obvykle připouští měřit povlak na kterémkoli místě funkčního povrchu, aby se zjistila minimální tloušťka povlaku na výrobku. Výrobky se obvykle měří na plochách, na nichž lze očekávat nejtenčí povlak, takže se minimální tloušťka definuje jako nejmenší hodnota místní tloušťky zjištěná zvolenou metodou.

1 Princip coulometrické metody

Jednou z destruktivních metod pro měření tloušťky kovových povlaků je coulometrická metoda anodickým rozpouštěním, která je specifikovaná normou ČSN EN ISO 2177 *Kovové povlaky - Měření tloušťky povlaku - Coulometrická metoda anodickým rozpouštěním*. Metodu lze použít pouze pro elektricky vodivé povlaky. Coulometrie je elektrochemická metoda, která je jednoduchá a snadná. Principem metody je anodické rozpouštění kovového povlaku z kovového nebo nekovového podkladu elektrolytem za kontrolovaného elektrického proudu.

Proud, resp. celkový náboj, potřebný k rozpuštění povlaku na přesně vymezené ploše je přímo úměrný k množství odstraněného povlaku. Tloušťka povlaku je odvozena z Faradayova zákona v závislosti na prošlém náboji popř. době anodického rozpouštění povlaku. Při konstantním proudu a ploše je vztah mezi dobou rozpouštění a tloušťkou povlaku daný rovnicí:

$$d = 100k \frac{Q \cdot E}{A \cdot \rho}$$

kde k je proudová účinnost rozpouštění;

Q je množství elektrického náboje v C při rozpouštění povlaku;

E je elektrochemický ekvivalent v g/C kovu povlaku;

A je plocha v cm^2 , na níž se rozpouští povlak, tj. měřená plocha;

ρ je hustota povlaku v g/cm^3 .

Při konstantní proudové hustotě je ve vzorci jen jedna proměnná – čas t , a Q se vypočte ze vztahu:

$$Q = I \cdot t,$$

kde I je proud v A;

t je doba trvání zkoušky v s.

Rozpouštění povlaku probíhá v měřicí cele/sondě, která představuje miniaturní elektrolytickou lázeň (Obrázek 1). Měřená plocha je definována plastovým nebo pryžovým těsněním okolo cely. Obvykle jsou přístroje vybaveny měřicími celami/sondami s plochou 0,25 až 8 mm^2 . Při měření sondou s malou plochou (0,3 mm) se výrazně projevují nehomogenity v povlaku nebo mikrogeometrie povrchu podkladu, proto je vhodné použít tyto sondy pouze u kvalitních povlaků, jinak může dojít k vzniku větší chyby.

Obrázek 1 – Měřicí cela



Typické kombinace povlaků a podkladů, které lze touto metodou zkoušet, jsou uvedeny v Tabulce 2. Jiné kombinace lze zkoušet pomocí běžně používaných elektrolytů nebo lze pro tyto účely vyvinout nové elektrolyty. V obou případech je však nutné ověřit vhodnost celého systému. Metodu lze použít k měření tloušťky povlaků v rozsahu od 0,2 do 50 μm vytvořených různými způsoby, pokud se náležitě respektují jejich zvláštní charakteristiky, např. přítomnost slitinové vrstvy, kdy konec rozpouštění může odpovídat některému bodu uvnitř slitinové vrstvy, takže se naměří vyšší hodnota tloušťky nelegovaného povlaku. Je vhodná pro povlaky nanesené chemicky, bezproudově (např. Ni) i pro tenké povlaky získané ponorem do roztaveného kovu. V některých případech lze stanovit i přítomnost a tloušťku

difúzních vrstev. Metodu lze použít i k měření tloušťky povlaku na válcových vzorcích a drátech ($r_{\max} = 3 \text{ mm}$), na velmi malých plochách (průměr pro přiložení sondy je 15 mm), v blízkosti hran a otvorů, atd. bez ovlivnění přesnosti měření.

Tabulka 2 – Typické kombinace povlaků a podkladů pro měření coulometrickou metodou

povlak	podklad (podkladový materiál)							
	Al ^a	Cu a slitiny	Ni	Ni-Co-Fe slitiny	Ag	Ocel	Zn	nekovy
Cd	x	x	x	-	-	x	-	x
Cr	x	x	x	-	-	x	-	x
Cu	x	mosaz, Cu-Be	x	-	-	x	x	x
Au	x	x	x	x	x	x	-	-
Pb	x	x	x	x	x	x	-	x
Ni	x	x	-	x	-	x	-	x
Ni autokatalytický ^b	x	x	x	x	-	x	-	x
Ag	x	x	x	-	-	x	-	x
Sn	x	x	x	-	-	x	-	x
slitiny Sn-Ni	-	x	-	-	-	x	-	x
slitiny Sn-Pb ^c	x	x	x	x	-	x	-	x
Zn	x	x	x	-	-	x	-	x

^a U některých slitin hliníku může být zjištění potenciálového skoku snímače obtížné.
^b Použití coulometrické metody pro tyto povlaky je omezeno jen na určité rozmezí obsahu fosforu či bóru v povlaku.
^c Metoda je citlivá na složení slitiny.

Tuto normu lze použít i pro vícevrstvé systémy, např. Cu/Ni/Cr. Při měření musí být odstraněn vrchní povlak z celé měřené plochy. Do měřicí cely/sondy se nadávkuje nový elektrolyt podle typu mezivrstvy, přitom se koncovka snímače nesmí pohnout – změnit umístění na povrchu.

2 Postup měření

Komerční přístroje s přímým odečtem hodnot tloušťky povlaku jsou běžně dostupné (Obrázek 2) a používají se s elektrolyty doporučenými výrobcem nebo normou ISO 2177 (Tabulka 3). V 80. letech se v ČR vyráběly přístroje MIMET 4, VPZ Běchovice, na jejichž vývoji se podílel i SVÚOM. Přístroje mohou být vybaveny digitálním zobrazením výsledků.

U některých komerčních elektrolytů lze použít vyšší proudové hustoty; rozpouštěcí roztoky uvedené v normě ČSN EN ISO 2177 byly formulovány tak, aby měly přibližně 100 % anodickou účinnost při proudové hustotě v rozsahu od 100 do 400 mA.cm⁻².

Použité elektrolyty jsou specifikovány pro různé povlakové materiály tak, že k rozpouštění povlaku nedochází, dokud obvodem neprochází proud. Čerpadlo dávkuje elektrolyt do měřicí cely a kontinuálně přivádí čerstvý elektrolyt na měřenou plochu. Současně se sleduje potenciál mezi měřeným povlakem a katodou sondy, který indikuje průběh rozpouštění. Po rozpuštění povlaku dojde k výrazné změně potenciálu – potenciálovému skoku, který je využit k automatickému ukončení měření (Obrázek 3).

Povrch povlaku je před měřením nutné dobře očistit – odmastit. Před měřením tloušťky zinkových povlaků s dodatečnou povrchovou úpravou pasivací se tato vrstva odstraní ponorem do 20% roztoku CrO₃.

Obrázek 2 – Příklady komerčních přístrojů



Tabulka 3 – Rozpouštěcí roztoky

povlak	podklad (podkladový materiál)				
	Al	Cu, mosaz	Ni	Ocel	nekovy
Cu, mosaz	A6 = C5, A7	-	A7, C5	A6 = C5	A6, A7, A8, C5
Sn	A14, C1	A13, C2	A13, C1	A13, C1	A13, A14, C1
Cr	A3, A5, C1	A4 = C3	A3, A5, C1	A3, C1	A3, A5
Cd	C1	A2 = C4	C1	A2, C1	A2
Ni	A20, C7	A11 = C8	-	A10 = C7 ^a	A10 = C7, A11
Pb	C10	A9 = C10	A9 = C10	A9 = C10	A9
Ag	C1	A12, C11	A12, C1	C1	A12, C1
Au	A18	A18	A18	A18	A18
Zn	C1	A15, C12	C1	A15, C1	A15

Roztoky A jsou specifikovány normou ISO 2177 a roztoky C jsou uvedeny v návodu pro přístroj MIMET 4.
^a je nutná aktivace povrchu oplachem roztokem C8

Obrázek 3 – Průběh potenciálu při měření (rozpouštění povlaku)



Citlivost přístroje MIMET 4 je ovlivněna několika parametry, které se navzájem ovlivňují:

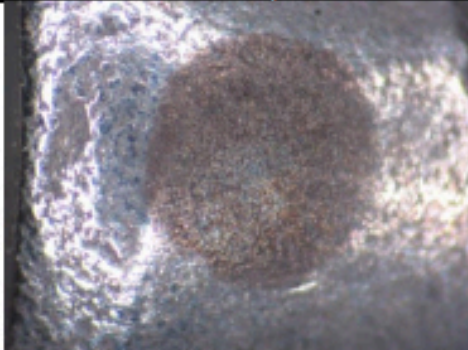
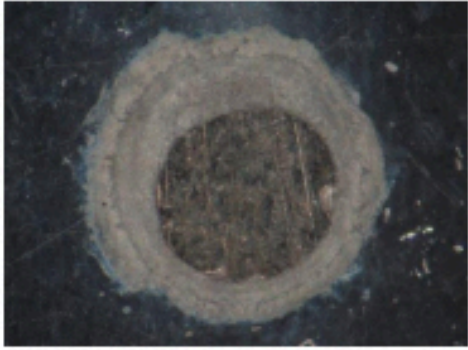
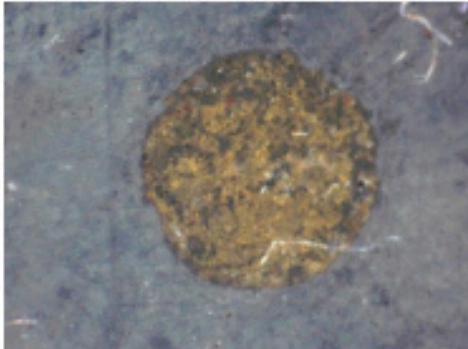
- tloušťkou povlaku – při vyšší tloušťce povlaku je nutné použít větší citlivost,

- rychlostí rozpouštění povlaku – při malé rychlosti rozpouštění je nutné použít větší citlivost; nízká rychlost rozpouštění může vést k vzniku chyby podleptáním povlaku;
- typem povlaku – vměstky, leskutvornými přísadami, dodatečnými úpravami povrchu, porovitostí, atd.,
- velikosti plochy – při menší ploše je nutné použít větší citlivost-

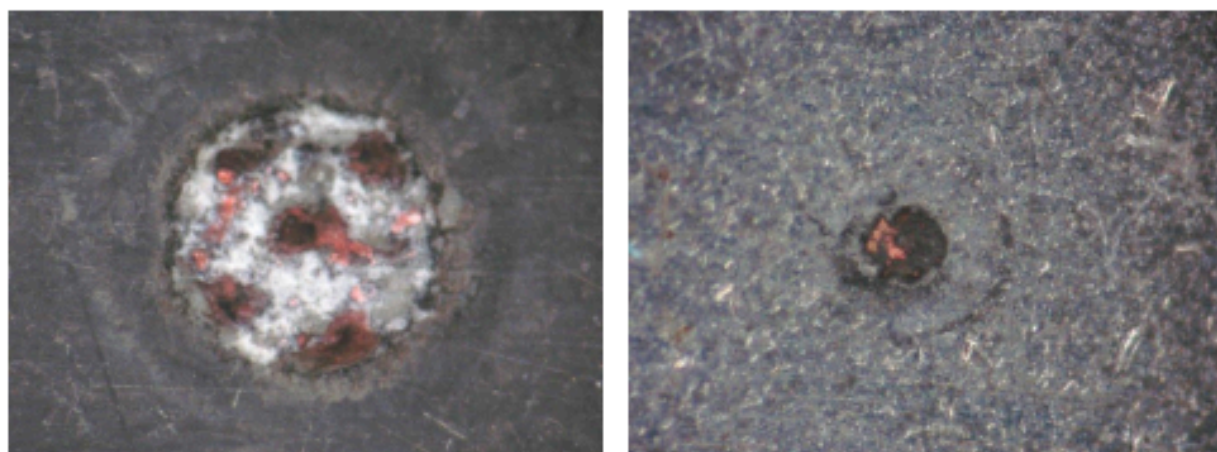
Nastavení citlivosti přístroje je velmi důležité – v případě, že je nastavena vysoká citlivost, měření může být automaticky ukončeno dříve než je rozpuštěna celá vrstva povlaku (Obrázek 4). Stav rozpouštění lze v některých případech vizuálně dobře patrný, ale u některých kombinací podklad/povlak je zjištění stavu rozpouštění obtížné.

Přítomnost jiného materiálu v povlaku, drsnost povrchu povlaku a rozhraní a přítomnost pórů v povlaku mohou vyvolat kolísání napětí snímače a vést k předčasnému stanovení konce rozpouštění. Jestliže rychlost rozpouštění není na celé měřené ploše stejná, může být konec rozpouštění stanoven předčasně, tj. naměřená hodnota tloušťky povlaku je nižší (Obrázek 5).

Obrázek 4 – Stav rozpouštění povlaku

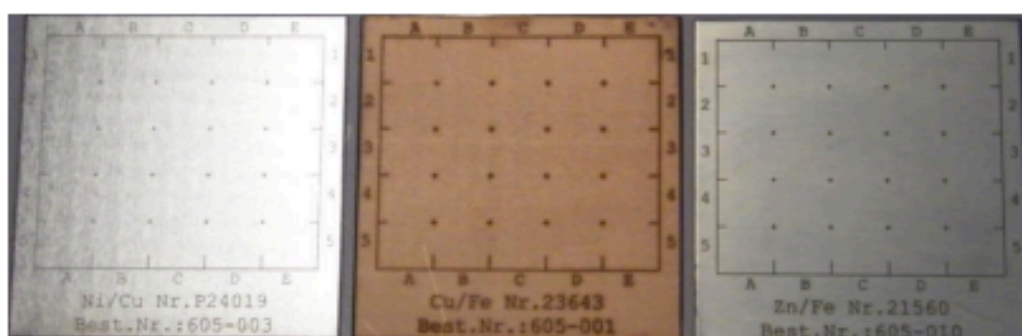
povlak/podklad	nedokončené rozpouštění	dokončené rozpouštění
Zn/Fe		
Ni/Fe		
Ni/Cu		

Obrázek 5 – Nerovnoměrné rozpouštění povlaku



Kalibrace přístroje se provádí stanovením korekčního faktoru daného přístroje pro daný povlak měřením standardů/etalonů – Obrázek 6. Přístroj kalibrovaný na jeden typ povlaku je nastaven na všechny ostatní povlaky.

Obrázek 6 – Příklad etalonů standardních povlaků



3 Faktory ovlivňující měření

Z Tabulky 3 je zřejmé, že pro řadu kombinací podklad/povlak jsou v jednotlivých specifikacích doporučovány rozdílné rozpouštěcí roztoky. Stejný rozpouštěcí roztok je doporučován pouze pro 9 kombinací podklad/povlak. Volba odpovídajícího rozpouštěcího roztoku může ovlivnit výsledky měření.

Jedním z nejčastějších povlaků jsou povlaky zinku na oceli. Pro měření tloušťky těchto povlaků coulometrickou metodou jsou specifikovány různé elektrolyty:

- příručka MIMET 4 – roztok kyseliny amidosulfonové s hodnotou $\text{pH} = 7,0$ (úprava přidavkem amoniaku) – roztok C1,
- norma ČSN EN ISO 2177 – 10% roztok KCl – roztok A15.

Také pro povlaky chromu jsou uvedeny odlišné roztoky:

- příručka MIMET 4 – roztok kyseliny amidosulfonové s hodnotou pH = 7,0 (úprava přídavkem amoniaku) – roztok C1,
- norma ČSN EN ISO 2177 – roztok kyseliny fosforečné s oxidem chromovým – roztok A3.

Při porovnání přesnosti měření etalonů (9,5 µm, resp. 0,79 µm) těmito roztoky – viz Tabulka 4 – bylo zjištěno, že roztok A15 podle normy ČSN EN ISO 2177 poskytuje přesnější výsledky pro kombinaci Fe/Ni, ale na druhé straně roztok C1 poskytuje přesnější výsledky pro kombinaci Fe/Cr. Je nutné vždy pečlivě ověřit rozpouštěcí roztoky a nastavení přístroje (rychlost rozpouštění a citlivost).

Tabulka 4 – Porovnání přesnosti měření tloušťky povlaků

podklad/povlak	roztok	počet měření	průměrná tloušťka (µm)	odchylka (%)
Fe/Ni	A15	5	9,4	1
	C1	5	7,8	15
Fe/Cr	A3	5	1,00	27
	C1	5	0,76	4

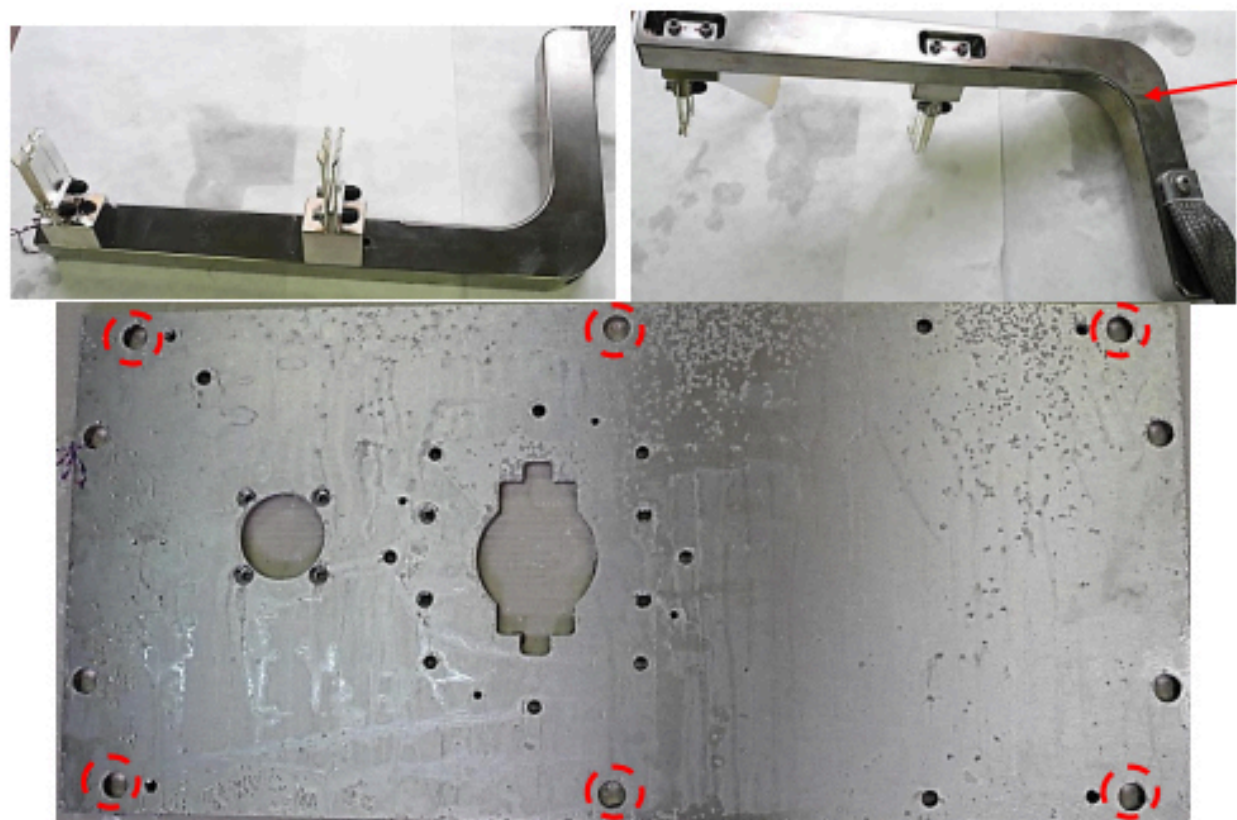
Jak je dobře známo, tloušťky elektrolyticky vyloučených povlaků jsou ovlivněny i velikostí a tvarem součástky. Projevuje se to především u velkých dílů:

- Povlaky niklu byly měřeny na ocelových dílech s délkou cca 500 mm, některé díly měly aplikovanou mezivrstvu mědi (Obrázek 7a). I když se průměrná tloušťka povlaku niklu blížila specifikaci, minimální tloušťky byly velmi nízké (Tabulka 5). Nejnižší hodnota byla u všech měřených vzorků na místě vyznačeném na Obrázku 7a.
- Povlaky niklu byly vyloučeny na hliníkových dílech o rozměrech cca 900 x 450 mm (Obrázek 7b). U těchto dílů se minimální tloušťka blížila nebo odpovídala specifikaci (měřená ve středu desky), ale maximální tloušťky měřené mezi hranou desky a otvory byly extrémně vysoké, až 100 µm. Tento vliv se projevuje i na velmi malé ploše okolo otvorů.

Tabulka 5 – Tloušťky povlaku niklu

díl	specifikovaná povrchová úprava	měřená tloušťka niklu (µm)	
		průměr	minimální
1	20 µm NiP	18	11
	30 µm NiP	32	21
	10 µm Cu + 20 µm NiP	12	6
	10 µm Cu + 30 µm NiP	35	26
2	15 µm NiP	38	13
	20 µm NiP	55	20
	25 µm NiP	52	17

Obrázek 7 – Díly s povlakem niklu



Závěr

Coulometrická metoda měření tloušťky kovových povlaků má řadu výhod:

- lze ji použít na celou řadu kombinací povlak/podklad – nutná je pouze výměna rozpouštěcího roztoku,
- vzhledem k malé měřené ploše lze dobře charakterizovat rozložení tloušťky povlaku na dílech a zjistit nejnižší hodnoty.

Metoda není nedestruktivní – i při použití cely/sondy s nejmenšími průměry, jsou povlaky v místě měření porušeny.

Tato studie byla zpracována s finanční podporou Ministerstva průmyslu a obchodu České Republiky v rámci projektu MPO – IF 9/2014.

Mikrobiálne ovplyvnená korózia zinkových povlakov

M. Zemanová, J. Vávrová, J. Híveš

STU v Bratislave, FCHPT, ÚACHTM, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovensko

Úvod

Termín mikrobiálne ovplyvnená korózia (MIC) je používaný na označenie korózie z prítomnosti a aktivity mikroorganizmov. Korózia materiálov mikróbami, zanášanie priemyselných komponentov a degradácia historických monumentov predstavujú len niektoré z nekončiacich a škodlivých efektov mikrobiálnej korózie. V tomto zmysle môže byť považovaná ako negatívny faktor interakcie kov-mikrób. Ak korózne správanie mikroorganizmov sa uplatňuje v procese spracovania kovového povrchu ako pozitívny faktor, potom sa tento proces javí ekologicky prijateľný, bez zvyškových komponentov a ponúka úsporu energie [1]. Existujúca literatúra týkajúca sa MIC je komplexná a mierne máta, nakoľko aktivita mikroorganizmov na kovových povrchoch môže jednak zvýšiť resp. znížiť koróznú rýchlosť. Existuje množstvo teórií o mechanizme MIC, pričom sa berie do úvahy typ mikroorganizmu a okolité podmienky. Nadôvažok, mnoho laboratórnych výskumov sa realizuje v bohatých živných médiách, ktoré sú primárne navrhnuté na podporu rastu mikroorganizmov.

Medzi najstabilnejšie populácie mikroorganizmov, ktoré môžu vo voľnej prírode napadnúť kovový povrch patrí druh *Aspergillus niger* [2]. *Aspergillus niger* vyžaduje k svojmu prežitiu ióny železa, medi, zinku, mangánu, molybdénu, bóru, vanádu a gália [3]. *Aspergillus niger* je mikroskopická vláknitá huba, ktorá patrí do rodu *Aspergillus*. Sú to chemoheterotrofné organizmy, to znamená, že organické látky sú pre ne zdrojom uhlíka aj energie. Vo svojej heterotrofnej výžive sú väčšinou nenáročné, schopné rásť v prostredí s jednoduchým organickým zdrojom uhlíka (najmä sacharidovým) a anorganickými soľami [4]. *Aspergily* sú v prírode veľmi rozšírené. Geograficky sú široko rozptýlené a boli pozorované v celej rade lokalít, pretože môžu kolonizovať celý rad substrátov. *A. niger* sa bežne vyskytuje ako saprofyt rastúci na opadanom listí, uskladnenom obilí, komposte a na inej rozpadávajúcej sa vegetácii. Spóry sú rozšírené a často asociované s organickým materiálom a pôdou. Produkuje mnoho enzýmov ako napríklad amyláza, laktáza, invertáza, pektináza a kyslé proteázy. Okrem toho je známy tento kmeň produkciou už spomenutých kyselín, z ktorých priemyselne významné sú kyselina citrónová a glukónová. Kyseliny, ktoré sú produkované kmeňom *A. niger* rozpúšťajú kov tak, že z neho lúhujú ióny kovu alebo majú komplexotvorné a chelatačné účinky. Lúhovanie prostredníctvom vláknitých húb sa nazýva heterotrofné lúhovanie, pretože kov nelúhujú priamo (ako baktérie), ale prostredníctvom vyprodukovaných extracelulárnych metabolitov. Proces biolúhovania mobilizuje kov. Okrem precipitátov (amorfná fáza) môžu vznikať aj kryštalické fázy – kryštály a minerály, ktoré sa vyzrážajú z roztoku za účasti mikrobiálnych procesov, prebieha reakcia kovov s metabolitmi – komplexačnými alebo chelatačnými činidlami, so vznikajúcimi organickými kyselinami a pod. Vznikajú oxaláty, citráty, malonáty, sukcináty kovov a polokovov. Biokryštalizácia naopak kov imobilizuje.

MIC je komplexná interakcia medzi mikrobiálnou populáciou, prostredím a kovovým substrátom a práve vplyv substrátu sa javí byť zásadným na charakter MIC. Väčšina štúdií sa uskutočňuje v roztokoch na zaistenie relatívne rýchleho rastu biofilmu. Cieľom tohoto projektu je objasnenie vplyvu *A. niger* na koróziu kovového povlaku pripraveného elektrochemickým pokovovaním v takzvanom živnom roztoku, ktorý obsahuje ióny prvkov potrebných pre výživu huby (draselné, železnaté, sodné, fosforečné atď.). Projekt sa zameria na elektrochemicky pokovovaný oceľový substrát s povlakom zinku, ktorého hrúbka zodpovedá vystaveniu externým podmienkam. Čistý zinok vo všeobecnosti koroduje v atmosfére viac-menej rovnomerne, pričom sa vyvíja hrubá a pórovitá korózná vrstva s nízkou inhibičnou schopnosťou [2]. MIC je vo svojej podstate elektrochemický proces a vyžaduje uspokojivé vysvetlenie práve elektrochemickým konceptom. Preto sa korózná rýchlosť určovala v Tafelovej oblasti zosnímaných polarizačných kriviek v určených časových intervaloch.

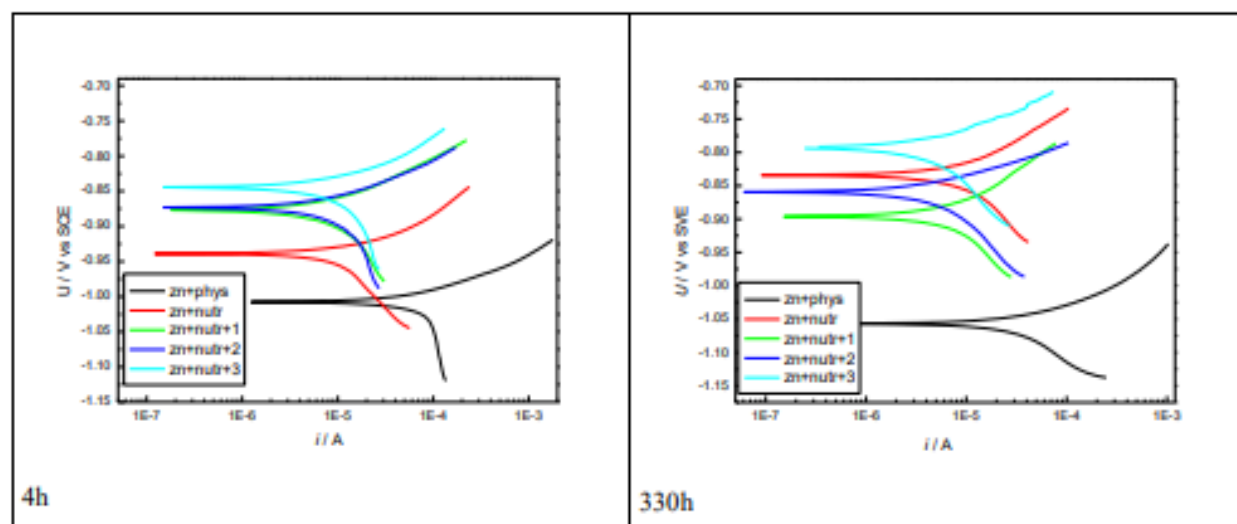
Experiment

Povlak zinku sa pripravil elektrochemickým pokovovaním v komerčnom elektrolyte jednosmerným prúdom tak, aby hrúbka povlaku dosiahla 28 μm . Vzorky sa po elektrodepozícii zväžili. *Aspergillus niger* sa kultivoval na šikmom Czapek-Dox agar pri laboratórnej teplote. Kultivácia prebiehala do dosiahnutia optimálneho mycélia a tvorby spór (5-7 dní). Spóry vyrastené na agarovej pôde boli uvoľnené do destilovanej vody a prenesené do skúmavky s 10 ml destilovanej vody (spórová suspenzia). V tejto suspenzii bola koncentrácia spór kvantifikovaná pomocou Bürkerovej komôrky. Konečná koncentrácia spór použitých v experimente bola $2,3 \times 10^7$ spór ml^{-1} . Pripravené

vzorky sa ponorili do roztokov a vo vybraných časových intervaloch podrobili skúmaniu odolnosti voči korózii. Sledovala sa zmena hmotnosti (Mettler AE 24), vizuálne zmeny (Olympus CP 5050 zoom) a elektrochemické charakteristiky (AUTOLAB). Korózne produkty na skúmaných povlakoch sa analyzovali SEM (TESLA BS 300) a RTG (Philips PW 1730/1050). Roztoky, v ktorých sa skúmali zmeny zinkových povlakov, boli tzv. štandardné (nutričný a fyziologický) a roztoky obsahujúce spóry *A. niger* v rôznych koncentráciách. Zisťovala sa korózna rýchlosť metódou polarizačného odporu s použitím softvéru GPES. Pracovalo sa v trojelektrodovom systéme, pričom referenčnou bola kalomelová elektróda, pracovnou elektródou bola vzorka a protielektrodou grafitová elektróda. Na určenie korózneho rýchlosti v Tafelovej oblasti sa vzorky polarizovali rýchlosťou 1 mV s^{-1} v intervale -0.1 V až $+0.1 \text{ V}$ od OCP vo vybraných časových intervaloch (0, 4, 90, 162 a 330 h).

Výsledky a merania

Skúmali sa elektrochemicky vylúčené zinkové povlaky pred a po mikrobiálnom napadnutí vzoriek elektrochemicky, opticky a z rozdielu hmotností. Štandardný zinkový povlak je lesklo strieborný v dôsledku prítomnosti leskutvorných prísad. Vizuálnym zhodnotením vzoriek v živnom roztoku sa po 90 h sa zaznamenala biela korózia zinku. Tento typ korózie nebol zistený v roztoku s mikroorganizmami. Z elektrochemických charakteristík pre skúmané vzorky v jednotlivých typoch testovacích roztokov (Obr.1 a Tab.1) vyplýva, že živný roztok bez spór a s 2 a 3 ml spór znižuje hodnotu korózneho potenciálu (E_{corr}) a zároveň aj koróznú rýchlosť (j_{corr}). Pre živný roztok obsahujúci 1 ml spór sa korózna rýchlosť zvyšuje a zároveň korózný potenciál sa zniží. Posun E_{corr} ku kladným hodnotám sa prisudzuje tvorbe filmu na povrchu. Pre vzorky ponorené v roztokoch so spórmi závislosť E_{corr} od času prejavuje podobný trend - po poklese hodnoty E_{corr} v závislosti od času dochádza po cca 90 h k jej zvýšeniu. Z tejto závislosti sa dá usudzovať rozpúšťanie povlaku, pričom vrstva korózných produktov vytvorila ochrannú vrstvu, ktorou sa posunuli hodnoty E_{corr} k vyšším hodnotám.



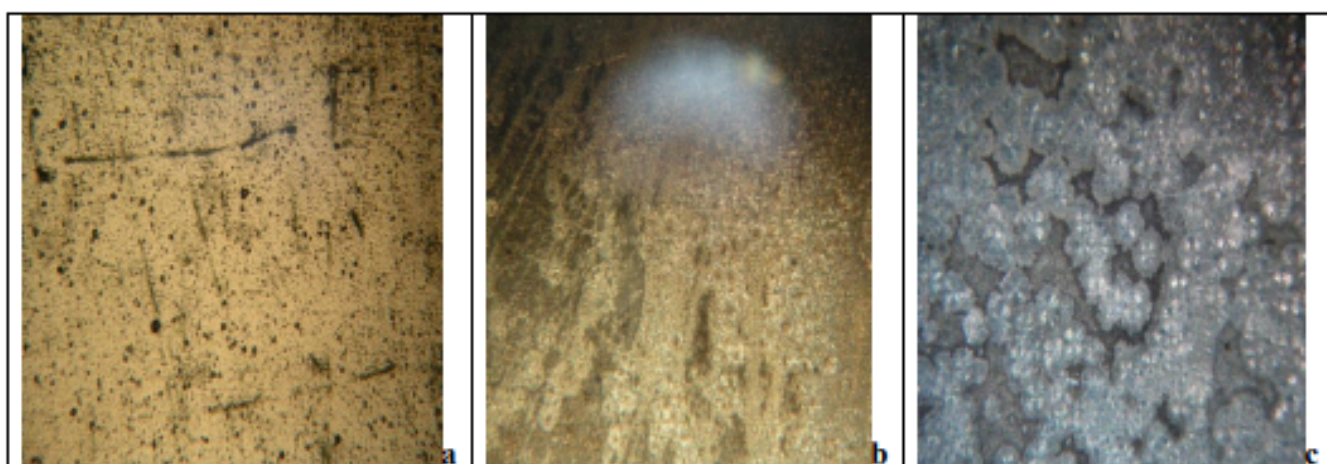
Obr. 1 Polarizačné krivky kovu a mikroorganizmov v jednotlivých prostrediach s *A. niger*

Porovnávacím štandardným roztokom bol fyziologický roztok. Hodnoty ako vidno aj z Obr. 1 a Tab. 1 sú najmä kvôli zásadne rozdielnemu zloženiu posunuté. Pre povlak zinku vo fyziologickom roztoku dochádza k zníženiu hodnoty E_{corr} v závislosti od času, to znamená v priebehu vystavenia povlaku fyziologickému roztoku dochádza k jeho rozpúšťaniu. Z výsledkov je zrejmé, že najnižšia korózna rýchlosť sa prejavila v prostredí živného roztoku bez spór a s 2 ml spór po 330 h. Množstvo 1 ml spór v živnom roztoku zaisťuje takmer konštantnú rýchlosť korózie. Zvyšovanie množstva spór vedie od počiatočnej pomerne vysokej korózneho rýchlosti až k najnižším hodnotám. V porovnaní so živným roztokom je fyziologický roztok oveľa agresívnejší, čo možno vidieť na výsledkoch korózných rýchlostí, ktoré sú v rovnakom čase oveľa vyššie pre fyziologický roztok.

Tab. 1 Elektrochemické charakteristiky študovaných povlakov zistené z polarizačných kriviek

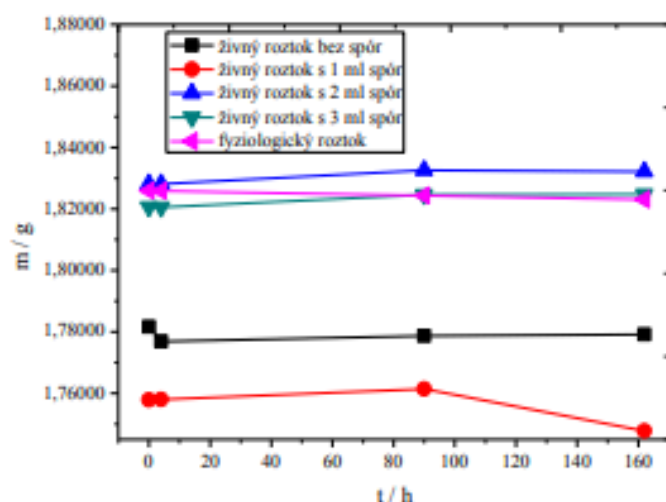
	$E_{\text{corr4h/V}}$	$E_{\text{corr330h/V}}$	$j_{\text{corr4h/A cm}^{-2}}$	$j_{\text{corr330h/A cm}^{-2}}$
Zn+fyziológický	-1.01	-1.06	1.25E-6	5.87E-7
Zn+živný	-0.940	-0.830	1.22E-7	9.20E-8
Zn+ živný +1sp	-0.877	-0.896	1.83E-7	1.50E-7
Zn+ živný +2sp	-0.873	-0.850	1.53E-7	6.10E-8
Zn+ živný +3sp	-0.840	-0.790	1.53E-7	2.44E-7

RTG difrakčnou analýzou sa na povrchu vzoriek ponorených v nutričnom roztoku bez/so spórmi zistila vrstva nerozpustného dihydrátu fosforečnanu zinočnatého. Rozdiel bol najmä v hrúbke vzniknutej zlúčeniny, z čoho vyplýva, že spóry *A. niger* pôsobia katalyticky na rast hrúbky vrstvy za skúmaných podmienok. Zo SEM záznamov analyzovaných korózných produktov vyplynulo, že na vzorke v živnom roztoku bez spór sa tvoria sférolitické kryštalické útvary a na vzorke, ktorá je pokrytá biofilmom, prebieha kryštalizácia a kryštály pokryli spóry, čím sa na povrchu vytvorili guľovité útvary. Obr. 2 predstavuje záznamy povrchu vzoriek zosnímané optickým mikroskopom (zväčšenie 50x). Na obr 2a je vzorka povlaku zinku pripraveného elektrochemicky, na obr 2b vzorka zosnímaná po pôsobení živného roztoku a na obr 2c je vzorka povlaku zinku zosnímaná po pôsobení živného roztoku a 3 ml spór. Získané záznamy potvrdzujú rôznorodosť povrchov. Na obr. 2c je vzorka vizuálne najviac odlišná od štandardu vzorky 2a, čo je spôsobené prebiehajúcimi elektrochemickými a biochemickými dejmi.



Obr. 2 Záznamy z optického mikroskopu pre a) vzorku pokovovaného zinku, b) vzorku v živnom roztoku, c) vzorku v živnom roztoku s 3 ml spór

Zaznamenávala sa zmena hmotnosti od času vo vybraných časových intervaloch (Obr. 3). Zo zníženia hmotnosti vzoriek pre povlaky v roztokoch s mikroorganizmami sa dá predpokladať, že spóry tvoriace biofilm lúhujú ióny kovov zo vzorky a tým urýchľujú koróziu. Chemoheterotrofné mikroorganizmy, ako použitý kmeň *Aspergillus niger*, nie sú schopné množiť sa a metabolizovať bez uhlíka ako zdroja energie. Keďže v použitých roztokoch nebola prítomná žiadna organická látka, spóry sa nachádzali v latentnom (pokojovom) stave a neboli schopné produkovať extracelulárne metabolity ako sú organické kyseliny, takže ani ióny kovov nevstupovali do ich metabolizmu. Z tohto dôvodu je urýchlenie korózie v dôsledku lúhovania kovov extracelulárnymi metabolitmi vylúčené. Môžu však byť sorbované na ich povrchu v pevnej fáze. Zo získaných výsledkov vyplýva, že čím väčšie je množstvo spór v testovacom roztoku, tým kompaktnejšia vrstva sa vytvorí. Vzorky s 2 a 3 ml spór vytvorili na povrchu skúmaného materiálu kompaktnú vrstvu biofilmu. Po experimente (162 hodín pre meranie hmotnosti) bola konečná hmotnosť vzoriek so spórmi (2 ml a 3 ml) vyššia ako na začiatku meraní. Najväčší úbytok hmotnosti bol zaznamenaný u vzorky s 1 ml spór, čo mohlo byť spôsobené tým, že vrstva biofilmu nebola kompaktná, čím sa vytvorilo miesto nechránené biofilmom, kde mohli začať prebiehať oxidačno – redukčné reakcie.



Obr. 3 Závislosť zmeny hmotnosti od času pre skúmané zinkové povlaky

Záverom sa dá konštatovať, že spóry *Aspergillus niger*, ktoré boli počas meraní v latentnom stave, inhibujú korózne procesy na zinkovom povlaku. Inhibícia korózie je za skúmaných podmienok spôsobená tvorbou biofilmu a kryštálov na povrchu vzorky. Táto vrstva obmedzuje priamy kontakt vzorky s roztokom, v ktorom je uložená, a tým bráni priebehu oxidačno – redukčných dejov čiže korózií.

Táto práca sa realizovala vďaka finančnej podpore grantu VEGA 1/0543/15.

Referencie

- [1] Jadhav, U., Hocheng, H.: Use of *Aspergillus niger* 34770 culture supernatant for tin metal removal, *Corrosion Science*, 82, 248-254 (2014).
- [2] Juzeliunas, E., Ramanauskas, R., Lugauskas, A., Samulevičiene, M., Leinartas, K.: Microbially influenced corrosion acceleration and inhibition. EIS study of Zn and Al subjected for two years to influence of *Penicillium frequentans*, *Aspergillus niger* and *Bacillus mycoides*, *Electrochemistry Communications*, 7, 305-311 (2005).
- [3] Domsch, K.H., Gams, W., Anderson, T.H.: *Compendium of Soil Fungi*, 1, Academic Press, London, New York (1980).
- [4] Hudecová, D., Šimkovič, M.: *Mikrobiológia*, STU, Bratislava (2009).

MOŘENÍ V KYSELINĚ SOLNÉ

Ing. Pavel Váňa, EKOMOR, s.r.o., Lískovec 397, 739 30 Frýdek-Místek

U ocelí dochází vzájemnou interakcí povrchu oceli a okolního prostředí k vytvoření povrchové vrstvy anorganických sloučenin. Heterogenní reakce probíhají dvojím mechanismem - oxidací za vyšších teplot (tvorba okují) a korozí (za přítomnosti vody). Pro další zpracování oceli jsou tyto vrstvy nežádoucí a odstraňují se nejčastěji procesem označovaným jako **moření**.

Moření je základní a nejrozšířenější chemický postup povrchové úpravy ocelí. Jde o odstranění vrstev anorganických, oxidických sloučenin z kovových povrchů pomocí kapaliny, která oxidické vrstvy chemicky nebo elektrochemicky naruší a podpoří jejich odstranění. Při výrobě oceli navazuje moření na tvářecí procesy (válcování pásu a plechu za tepla i za studena, tažení drátu, trub a tyčí). Moření často navazuje na žíhání bez ochranné atmosféry a je rovněž základním postupem chemických předúprav povrchu oceli před nanášením galvanických, organických a keramických povlaků a povlakováním roztavenými kovy (žárovým zinkováním, cínováním atd.). Uvádí se, že **60 – 70 %** produkce vyráběné oceli se v průběhu výrobního cyklu alespoň **1x moří**. Pro představu v roce 2013 bylo na světě vyrobeno 1582 miliónů tun oceli a mořeno bylo 950 – 1100 miliónů tun.

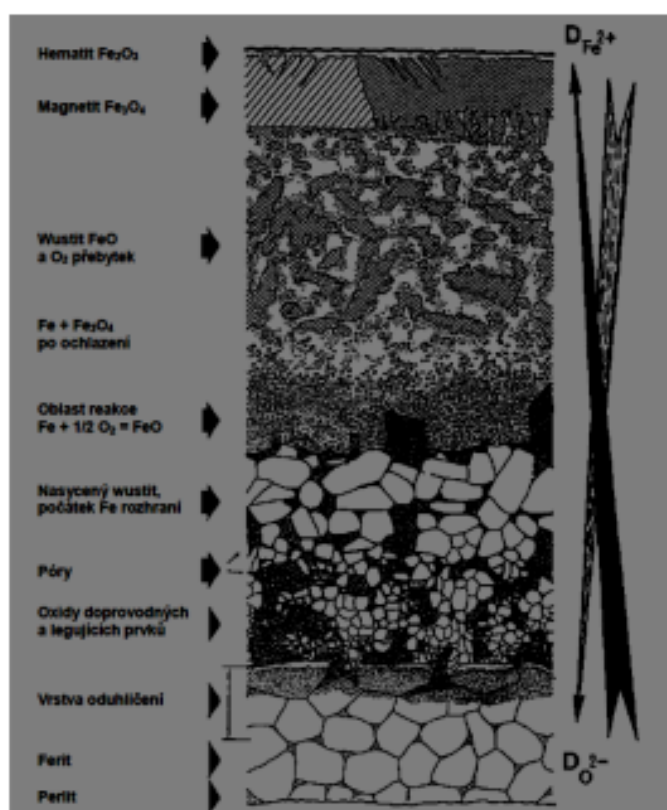
K moření uhlíkatých, nelegovaných ocelí se v současnosti v Evropě používá převážně kyselina solná (HCl) a méně (okolo 5 %) kyselina sírová (H_2SO_4).

1. Vznik oxidických vrstev

1.1. Oxidace za vyšších teplot – tvorba okují

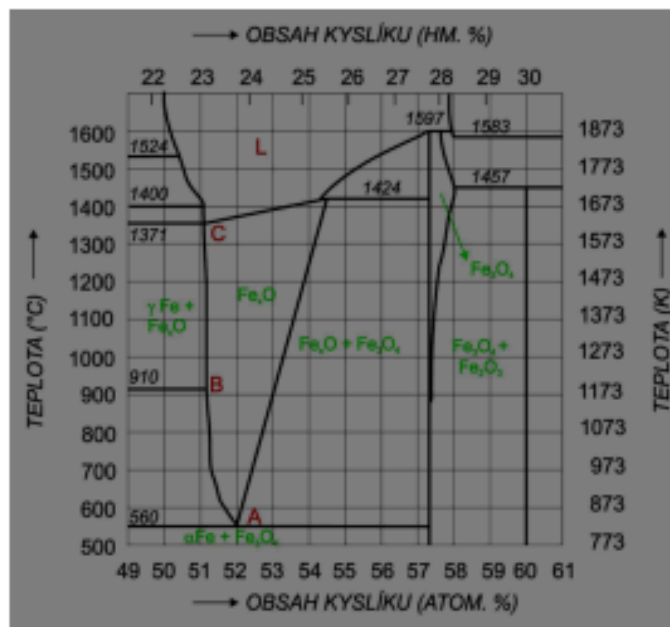
Většina kovů se při kontaktu se vzdušným kyslíkem za vyšší teploty pokrývá vrstvou oxidů. U oceli dochází v první fázi k chemisorpci atomů kyslíku a následně sorbované atomy kyslíku přeměňují povrchovou vrstvu v oxidy železa (okuje). Rychlost tvorby okují závisí na aktivační energii oxidační reakce a reakčních podmínkách (teplota, koncentrace reakčních složek atd.). Vrstvy vzniklých produktů nebrání dalšímu působení kyslíku na ocel a ani přemisťování iontů a elektronů ve vytvářené vrstvě okují.

Povlak **oxidů železa**, vytvořený **za vyšších teplot** na nelegované oceli, je obecně označován jako **okuj**. Železo tvoří s kyslíkem tři stabilní oxidy – **wüstit (FeO)**, **magnetit (Fe_3O_4)** a **hematit (Fe_2O_3)**. Oxid železnatý, nejbohatší na kov, je nejbližší k povrchu kovu a oxid železitý, s nejmenším množstvím kovu, je nejbližší plynné fázi (obr. 1). Řídicími procesy tvorby okuje jsou oxidace a difuze.

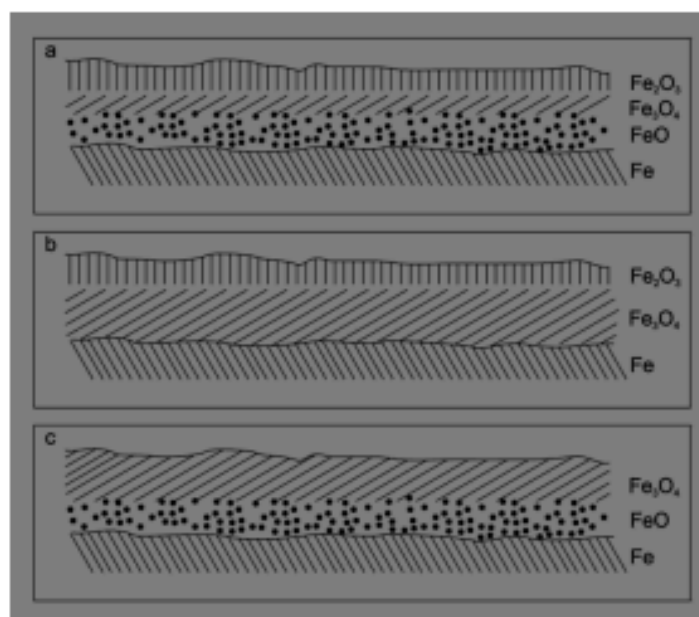


Obr. 1: Složení okujové vrstvy na nelegované oceli.

Oblasti termické stability jednotlivých oxidů železa vyplývají ze stavového diagramu železo – kyslík (obr. 2). Do teploty **570 °C není stabilní FeO**. Stabilní fází je **Fe₃O₄** a rychlost oxidace je řízena tvorbou tohoto oxidu. FeO je pouze tenká vrstva bezprostředně na fázovém rozhraní železo/oxid. Při teplotě do 500 °C přibývá α -Fe₂O₃, který dominuje při teplotě 575 °C. **Nad teplotou 570°C** se rychlost oxidace prudce zvyšuje a **okuj tvoří z větší části FeO**, ale obsahuje už všechny tři oxidy. Nad FeO leží tenká vrstva Fe₃O₄, kterou překrývá ještě tenčí vrstva Fe₂O₃. FeO má zrnitou strukturu s četnými póry, Fe₃O₄ je ještě pórovitější a Fe₂O₃ je naopak kompaktní. Při teplotě **nad 1100 °C Fe₂O₃ zcela vymizí**. Grafické znázornění změn složení okujové vrstvy na teplotě uvádí obr. 3 a podíly jednotlivých oxidů v okujové vrstvě jsou uvedeny v tab. 1.



Obr. 2: Stavový diagram železo – kyslík.



Obr. 3: Složení okujové vrstvy podle teploty vzniku.

a) 570 – 1100 °C, povrch okuje červený.

b) 570 – 1100 °C, od 570 °C pozvolna ochlazováno.

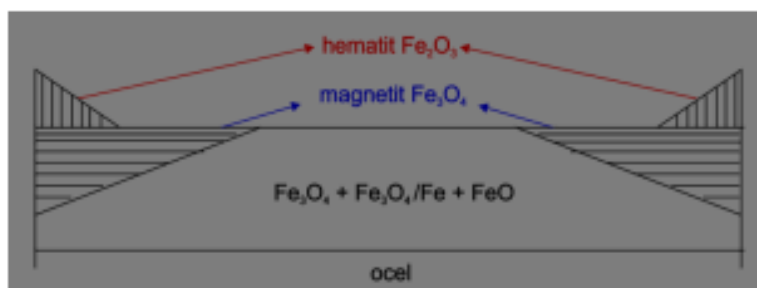
c) > 1100 °C, povrch okuje modrošedý.

Tabulka 1: Podíl oxidů železa (hm. %) při různých teplotách.

Oxid	teplota (°C)			
	700	800	900	950
Fe ₂ O ₃	1	0,75	0,96	0,78
Fe ₃ O ₄	5	4,1	4,3	4,4
FeO	zbytek			

Poměr obsahů jednotlivých oxidů závisí na složení oceli, tepelném zpracování, teplotě tváření a podmínkách chlazení. Pro difuzní koeficient železa platí, že je mnohem větší u wüstitu a ještě větší než u magnetitu a difuze kyslíku a železa přes vrstvu hematitu je velmi pomalá. Tomu odpovídá rovněž vzájemný poměr tloušťek jednotlivých vrstev FeO : Fe₃O₄ : Fe₂O₃ 100 : 10 : 1, resp. 100 : 5 : 1.

Složení okují vzniklých při tváření a po ochlazení může být rozdílné i u jednotlivých výrobků. Příkladem je za tepla válcovaný pás, kdy se složení okuje mění po šířce pásu. Důvodem je rozdílné chladnutí svítky a přístup kyslíku k okrajům pásu. Schematické rozložení oxidů pro pás chlazený na 600° C znázorňuje obr. 4.



Obr. 4: Schematické rozložení oxidů po šířce u pásu válcovaného za tepla.

1.2. Koroze

Na vzduchu se za přítomnosti absorbované vodní vrstvy vytváří na povrchu oceli tenká vrstva korozních produktů (0,01 – 10 nm). Korozní produkty jsou svým složením v podstatě směsí hydroxidů železa. Primárně se tvoří Fe(OH)₂ a dále oxidací Fe₂O₃·H₂O nebo FeO(OH). **Obecně jsou tyto produkty, díky své zásaditosti a volnější fyzikální struktuře, rozpustnější v močících kyselinách než oxidační produkty vzniklé za vyšších teplot.**

2. Základy moření.

Moření není jednoduchý proces, nýbrž řada chemických, fyzikálních a elektrochemických dějů, probíhajících jak v heterogenních fázích tak homogenně v močících roztocích. Děje neprobíhají souběžně, ale jednotlivé děje synergicky vyvolávají další. Rovněž produkty moření a legující prvky ovlivňují a iniciují další reakce.

2.1. Chemismus moření

Chemické děje rozpouštění okujové vrstvy v kyselinách lze popsat rovnicemi:



U nelegovaných ocelí reaguje močící roztok nejprve celoplošně s vnějšími oxidy za tvorby solí. Tyto heterogenní reakce jsou většinou chemické povahy. Přitom nejhůře rozpustná vrstva Fe₂O₃ brání rozpouštění dalších složek. Souběžně močící roztok (ionty H⁺) proniká póry ve vrstvě a tvoří se lokální elektrochemické články mezi železem, vzniklým rozpadem wüstitu, a oxidy a následně mezi oxidy a kovovou maticí.

2.2. Elektrochemické děje

K popisu elektrochemických pochodů se při moření využívá analogie s galvanickým článkem. Je obecně známo, že každý kov jeví určitou snahu se rozpouštět, tedy uvolňovat do roztoku své kationty. Ponoříme-li do elektrolytu dva odlišné kovy (elektrody) a spojíme vnějším kovovým vodičem, dojde k vytvoření uzavřeného elektrického okruhu. Elektromotorická síla vzniklého článku je závislá na rozdílu standardních potenciálů kovů a množství iontů přenášejících elektrický náboj mezi anodou a katodou.

Hodnoty rovnovážných standardních potenciálů jednotlivých kovů uvádí tzv. Becketova řada napětí. Na levé straně jsou zařazeny ušlechtilé kovy s pozitivním potenciálem (např. Au, Pt, Pd), které tvoří ionty obtížně a dají se vylučovat z roztoku méně ušlechtilými kovy nebo plyným vodíkem. Na pravé straně jsou kovy neušlechtilé, s negativním rovnovážným potenciálem. Tato skupina má tendenci uvolňovat elektrony a tvořit kationty. Proto se tyto kovy rozpouštějí v kyselinách případně i ve vodě za vývoje plyného vodíku. Nulový standardní potenciál má vodíková elektroda, která formálně dělí kovy na ušlechtilé a neušlechtilé.

Rovněž nekovové fáze, pokud samy vykazují dostatečnou vodivost, mohou tvořit elektrody článků. V případě moření oceli vznikají lokální články mezi legujícím kovem a železem nebo také mezi železem a oxidem železa. Tabulka 2 uvádí vlastnosti oxidů železa.

Tabulka 2: Charakteristiky oxidů obsažených v okujové vrstvě.

Oxid	Obsah O ₂	Měrná el. vodivost	Spec. el. vodivost	Stand. potenciál
	(hm. %)	(S.m ⁻¹)	(Ω ⁻¹ .cm ⁻¹)	(mV)
Wüstit	22,27	0,01	1	440
Magnetit	27,64	1-10	100-1000	700
Hematit	30,05	10 ⁻⁵	10 ⁻³	
Fe	-	10 ³	-	-250

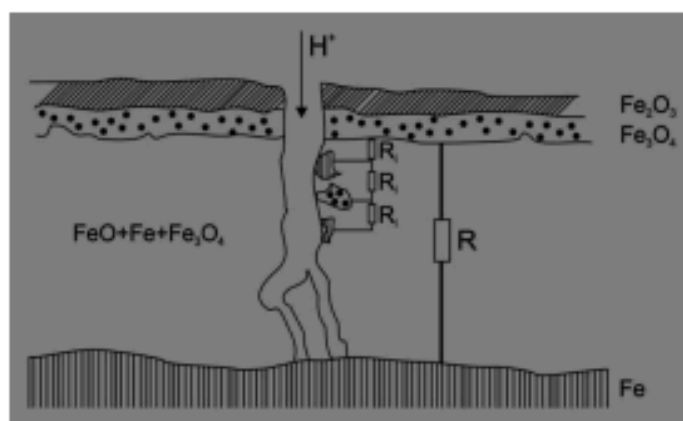
Wüstit má v pevné fázi nestechiometrické složení, kromě atomů Fe²⁺ obsahuje také Fe³⁺ a ve své krystalové mřížce má méně atomů železa než kyslíku (Fe_{0,95}O). Je tedy velmi defektním polovodičem typu p. Celkový náboj kladně nabitých iontů železa v mřížce je stejný jako negativně nabitých iontů kyslíku. Třetí pozitivní náboj železitých (konfigurace d⁵) iontů není svázán s určitou pozicí v mřížce, může přecházet na sousední ion a pohybovat se mřížkou. Tyto pozitivně nabitě elektronové vakance umožňují pohyb náboje (vodivost) a wüstit tak vystupuje jako elektroda, transportující elektrický náboj.

U magnetitu se transportuje elektrický náboj tak, že mezi dvoj- a trojmocnými ionty železa probíhají přeskoky elektronů ve vazebných orbitech a způsobují jeho elektrickou vodivost. Je rovněž polovodičem typu p, ale s menší vodivostí než wüstit.

Hematit je prakticky nevodivý a tedy i nerozpustný a proto nemá pro elektrochemické pochody při moření žádný význam.

Studium mořících procesů jednoznačně potvrdilo, že procesy probíhající při moření mají **převážně elektrochemickou povahu**. Mořící roztok, který je silným elektrolytem, vstupuje do pórů a trhlinami v oxidické vrstvě a vytváří **vodivá spojení s částicemi železa** a následně s **kovovou maticí** (obr. 5). Obnažená kovová matrice vytváří **elektrochemické makročlánky** s oxidy a vznikají kovové soli a vodík. Probíhají ale i reakce s doprovázejícími a legujícími prvky za tvorby nových chemických sloučenin, ale i reakce např. mezi reakčními produkty.

Wüstit a magnetit mají v kyselinách rovnovážné standardní potenciály (proti vodíkové elektrodě) **+400 a +700 mV** a chemicky se rozpouštějí jen velmi zvolna. Když se však vytvoří elektrické vodivé spojení mezi železem a oxidy v kyselém elektrolytu, pak na základě vytvořených lokálních článků **Fe/FeO** a **Fe/Fe₃O₄** klesá potenciál na **-180 až -230 mV (u Fe -250 mV)**. Tímto se významně **zvýší rozpustnost oxidů** (posun do neušlechtilé oblasti). U Fe₂O₃ v důsledku jeho izolačních vlastností nemá tato změna žádný význam.

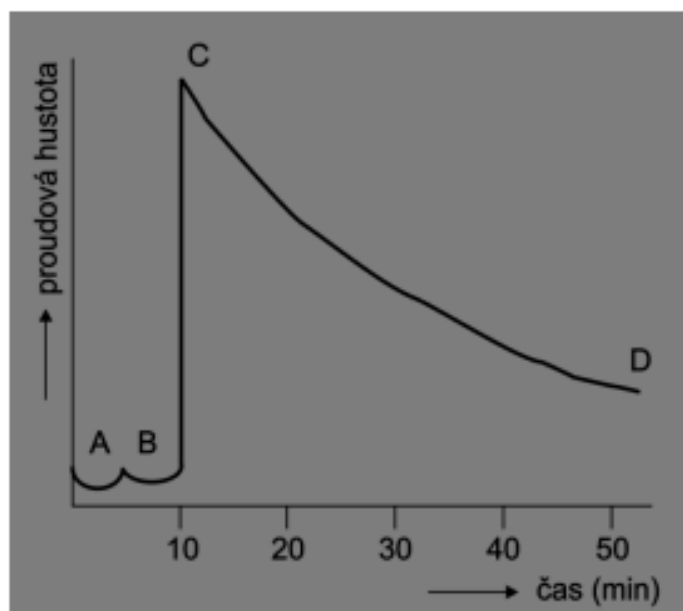


Obr. 5: Elektrochemická podstata moření.

Obr. 5 znázorňuje články v okuji. R_1 označuje lokální články mezi oxidy a částicemi železa v okuji, R pak článek mezi oxidy a obnaženou kovovou maticí. Při moření probíhá rozpouštění wüstitu především přes póry a trhliny a následně vznikem lokálních článků. Proces rozpouštění pokračuje dále podél fázového rozhraní kov – oxid.

Uvolněné vrstvy okují, které už nemají vodivé spojení s kovem, získávají zpět původní potenciál a rozpouštějí se v močící kyselině pouze zvolna – chemicky (kal, oxidické šupy).

Obr. 6 znázorňuje **změny proudové hustoty** v průběhu moření. Úseky křivky charakterizují rozpouštění jednotlivých složek okuje.



Obr. 6: Závislost proudové hustoty, charakterizující průběh moření na době moření.

A – rozpouštění Fe_2O_3 , B – rozpouštění Fe_3O_4 ,

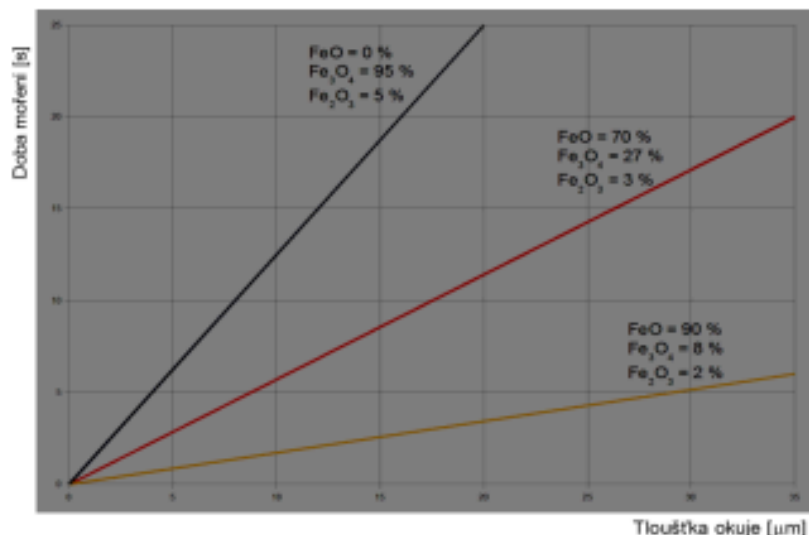
C – rozpouštění FeO , D – rozpouštění Fe (vymizení vnějšího článku).

3. Parametry ovlivňující moření

3.1. Složením okuje

Chemické složení oceli a okuje, dále její tloušťka a pórovitost okuje ovlivňují **zásadně** mořitelnost oceli. Močící postup probíhá nejrychleji, pokud okuj obsahuje maximální množství wüstitu, určité množství magnetitu a **minimálně hematitu**.

Prakticky to znamená, že nejlépe rozpustným oxidem v kyselinách je oxid s nejnižším mocenstvím kovu (nejvíce basický) – wüstit. Rozpustnost oxidů železa (obecně všech kovů) v kyselinách klesá s rostoucím mocenstvím kovu (roste acidita oxidů). Tvrzení dokládá obr. 7. Tři druhy okují rozdílného chemického složení na povrchu za studena válcovaného pásu byly mořeny v kyselině solné a byla sledována doba moření. Nejdelší močící časy vykazala okuj obsahující nejvíce oxidů železa nejvyššího mocenství.



Obr. 7: Závislost doby moření na složení okuje.

Pro praxi to znamená, že odstraněním oxidu železitého nebo předřazením operace snižující mocnost oxidu, dojde k urychlení moření. Urychlení se rovněž dosáhne předřazením postupu, který vytvoří v okuji póry, kterými následně močící kyselina pronikne k základní kovové matici a vytvoří se makročlánky. Z těchto důvodů se před moření zařazují

- mechanické předúpravy - tryskání, lámání okuje, válcování s malým úběrem,
- chemické předúpravy - elektrolytické moření, moření v redukčních nebo oxidačních taveninách.

Zařazení procesu ale vyžaduje, aby byla zasažena celá plocha, tedy aby proces nebyl omezen pouze na část povrchu. Vhodným případem je kontinuální moření pásu a drátu, kde jsou procesy využívány.

Další faktory ovlivňující rychlost moření

Mimo složení okují ovlivňují rychlost moření i další faktory:

- předcházející technologické operace,
- chemické složení oceli,
- druh, koncentrace a čistota používané minerální kyseliny,
- teplota močící kapaliny a mořeného zboží,
- obsah kyslíku nebo jiného oxidačního činidla v močící kyselině,
- pohyb mořeného zboží v močící kapalině případně pohyb a druh pohybu močící kapaliny na povrchu mořeného zboží,
- použití močícího inhibitoru.

3.2. Předcházející technologické operace

Tloušťku a strukturu okuje ovlivňuje také **tváření za tepla i za studena** ve válcovnách pásu a tažímách drátu. Podle podmínek tvorby rozlišujeme okuj vzniklou po válcování a žihání. Většinou **platí**, že okuj vytvořená za **nevysokých tvářecích teplot** je **snáze mořitelná** a rovnoměrněji odstranitelná než okuj po žihání. Pro vytvoření okuje při tváření je rozhodující, jak rychle se **ochladí zboží** z teploty tváření na **teplotu cca 300 °C**, při které už další tvorba okuje neprobíhá.

Nejobtížněji mořitelné okuje po žihání se tvoří tehdy, když žihání probíhá v **atmosféře bohaté na vodní páru**. Okujová vrstva roste velmi pomalu a tvoří se hutné, těsně přiléhající vrstvy špatně rozpustných oxidů. Mimo to je část oxidů redukována na kovy především reakcí s uhlíkem. Tvoří se pevně přilnavé vrstvy kov – oxid, které kladou odpor při napadení kyselinou.

Také **fyzikální nehomogenitou** látek, např. při tahovém nebo vnitřním napětí, dochází k rozdílům v rychlosti moření. Vlastní napětí snižuje standardní potenciál materiálu proti stavu bez napětí, což znamená, že rozpustnost daného materiálu stoupá s rostoucím napětím. Například za studena tažený drát má proti normální vodíkové elektrodě negativnější potenciál než žháný. Žiháním při teplotách mezi 600 – 800 °C mohou být vlastní napětí zcela nebo ve značné míře odstraněna.

3.3. Vliv chemického složení kovu na rychlost moření

Doprovodné a legující prvky v oceli ovlivňují rychlost moření. Zatímco **čisté železo** je **obtížně rozpustné**, u oceli se rozpustnost mění podle složení. Např. s rostoucím obsahem uhlíku roste, a proto **vysoce uhlíkaté oceli** jsou velmi **náchylné k přemoření**. Křemík, mangan, fosfor, síra, měď stejně jako vodík – ovlivňují rozpustnost oceli

v kyselinách. **Síra, fosfor a mangan zvyšují** rozpustnost ocelí v kyselinách.

Nejsilnější **blokační** účinek způsobuje **měď**. U ocelí, jejichž citlivost vůči kyselinám se zvyšuje v důsledku vyššího obsahu síry a fosforu, stoupající obsah mědi významně snižuje jejich rozpustnost. Působení je založeno na reakcích mědi s fosforem a sírou, kdy se tvoří sirník a fosfid mědi. Například u ocelí se legováním mědí (0,1 - 0,3%) snižuje rozpustnost v kyselinách o 30 – 90 %.

Malé obsahy křemíku až do 0,5 % nevykazují žádný vliv na napadení kyselinou; naproti tomu při koncentracích křemíku přes 10 % se tvoří slitiny Fe-Si, čímž se ocel stává takřka odolnou kyselině. Závěry platí pro nízkolegované ocele.

3.4. Druh, koncentrace a čistota použité anorganické kyseliny

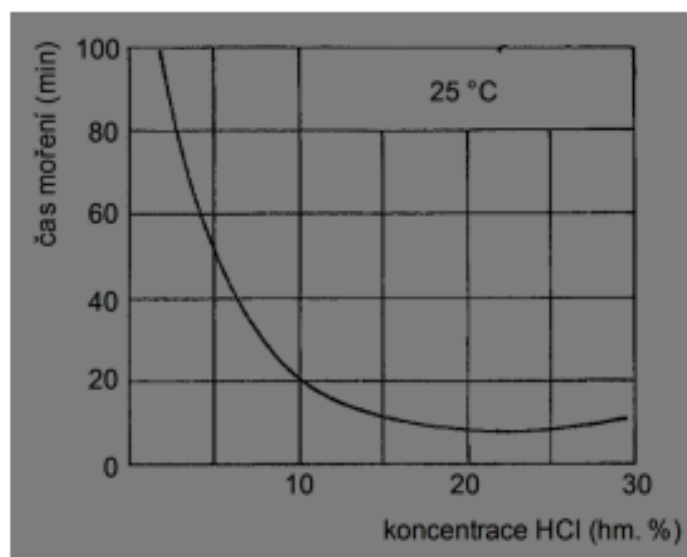
Druh použité anorganické kyseliny, její koncentrace a čistota významně ovlivňují rychlost moření a kvalitu povrchu. Jestliže se dříve k moření nelegovaných ocelí používala převážně kyseliny sírová, tak skoro všechna nová zařízení pro moření plochých a dlouhých ocelových výrobků, předúpravy před galvanický povlakováním a před povlakováním roztavenými kovy, používají **kyselinu solnou**. Pro všechny teploty umožňuje **vyšší rychlosti moření** a tedy vyšší produktivitu mořicí linky, **kratší mořicí časy** a **menší hmotnostní úbytky**. **Povrch** po moření je prakticky **bez mořicích kalů** a může být **totálně regenerována**. **Nevýhodou** je **vyšší korozní napadání** zařízení, nižší koncentrace nakupované koncentrované kyseliny a **vyšší obsahy chloridů** v oplachových vodách.

3.5. Vliv teploty mořicí kyseliny a mořeného zboží na rychlost moření

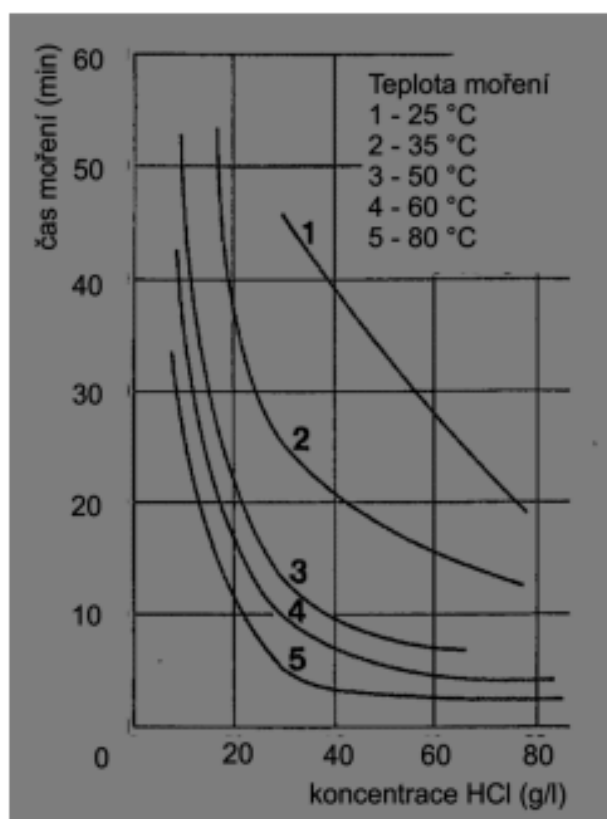
Teplota mořicí kyseliny solné a mořeného zboží ovlivňuje rychlost moření víc než **obsah volné kyseliny**.

Zvýšením teploty mořicího roztoku o 10 °C se **rychlost moření** zvyšuje **2 – 3x**. Mimo zkrácení doby moření rostou ale s teplotou **hmotnostní úbytky**, **exhalace** a nároky na **konstrukci** zařízení. V praxi se teplota moření volí jako kompromis mezi výhodami a nevýhodami zvýšení teploty.

Obr. 8 vystihuje závislost mezi dobou moření a koncentrací kyseliny solné při teplotě okolí a obr. 9 pro dalších pět zvolených teplot.



Obr. 8: Závislost doby moření na koncentraci kyseliny solné.

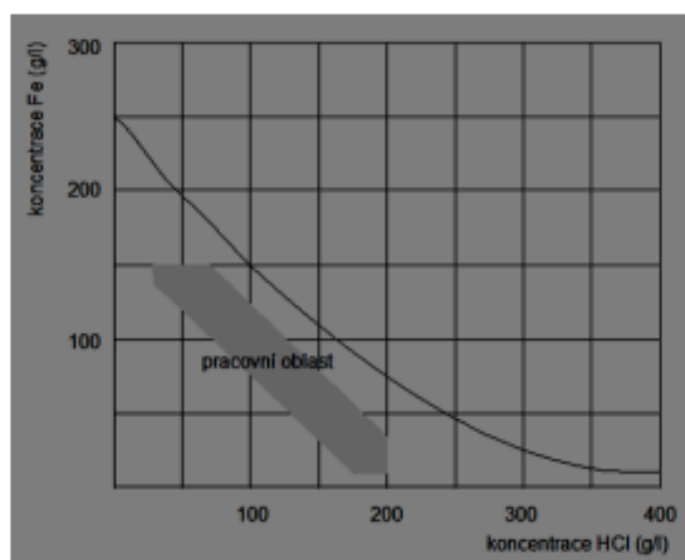


Obr. 9: Závislost doby moření na koncentraci kyseliny solné.

Hlavně při **nižších koncentracích** kyseliny a **nižších teplotách** se ukazuje potřeba takřka **dvojnásobných mořicích časů**. Rychlost moření i stupeň využití kyseliny lze **zvýšit** u lázni s nízkým obsahem chlorovodíku (pod 70 g/l) **zvýšením teploty** na cca 30 °C.

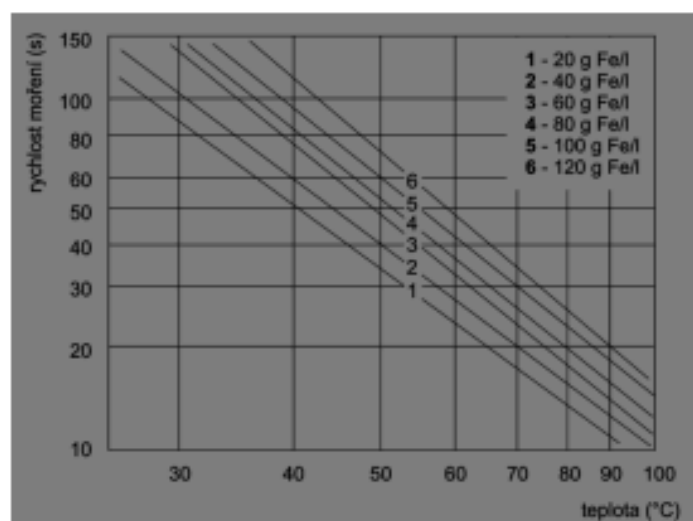
Z obr. 9 rovněž vyplývá, proč velkokapacitní mořicí linky využívají teploty mořicí kyseliny nad 50 °C. I při obsazích volné kyseliny okolo 30 g HCl/l v poslední mořicí vaně lze udržet dostatečnou mořicí rychlost u kontinuálních moření pásů a drátů.

Vliv rozpuštěného železa na rychlost moření uvádí obr. 11. Logicky se s **růstem obsahu železa snižuje rychlost moření**. V praxi to opět znamená, v případě potřeby, využití vyšší teploty.



Obr. 10: Pracovní oblast použití pro HCl.

Křivka ilustruje limitní rozpustnost FeCl_2 (přepočteno na ekvivalent Fe). Vyznačená pracovní oblast odpovídá koncentračním podmínkám používaným v mořicích.



Obr. 11: Závislost doby moření na teplotě lázně a obsahu Fe.

3.6. Obsah kyslíku a oxidačních činidel v mořící kyselině

Rozpouštění kovů v neoxidujících kyselinách je založeno na výměně náboje doprovázené vývojem vodíku. Při moření oceli probíhají dílčí reakce



Anodu tvoří kov, katodu, pokud nejsou k dispozici ušlechtilější legující prvky, oxidické vrstvy na kovovém povrchu. **Sumární rovnice** pro výše uvedené dílčí reakce:



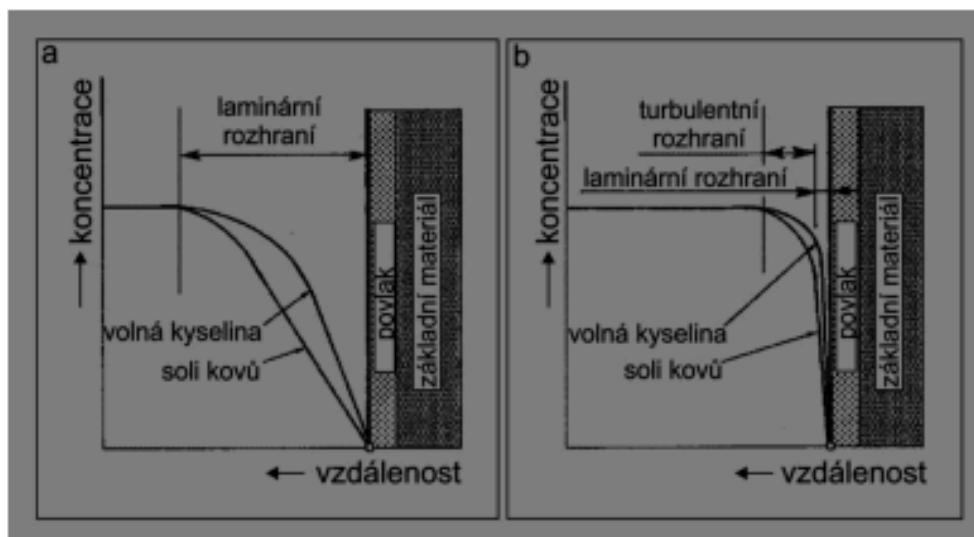
Pokud se ale vodík bezprostředně **oxiduje** vzdušným kyslíkem nebo jiným oxidačním činidlem, **posouvá se rovnováha** sumární reakce **doprava** a nastává silné **rozpouštění kovu**. Tento pochod je označován jako **depolarizace** a oxidující činidlo jako **depolarizátor**.

Testy s kyselinou solnou a sírovou ukázaly, že **přítomnost kyslíku výrazně zvyšuje rychlost** rozpouštění oceli. Kromě vzduchu nebo kyslíku působí i **jiné oxidující sloučeniny**. Oxidační činidla – chlorid železitý, chroman draselný, dusičnany, peroxid vodíku atd. byly a jsou úspěšně užívány jako urychlovače moření. Musí být ale doplňovány, protože se reakcí spotřebovávají. Vysoké koncentrace Fe^{3+} mohou v některých případech iniciovat lokální korozi.

3.7. Relativní pohyb mezi mořeným zbožím a proudící mořící kapalinou

Při heterogenních reakcích, které probíhají při rozpouštění kovů v kyselinách, lze **zvýšit rychlosti** probíhajících reakcí **relativním pohybem** mezi mořeným zbožím a mořící kapalinou. Tím se vytvoří rozdílné transportní a koncentrační podmínky pro mořící kyselinu a reakční produkty v hraniční vrstvě mezi kapalnou fází a povrchem kovu. Molekulární transport látek k povrchu a po reakci je řízen skrz laminární hraniční vrstvu. Ta je u mořícího média v klidovém stavu silnější než u médií, která se pohybují. Tloušťka laminární vrstvy se snižuje s intenzitou pohybu kapaliny. Změnou koncentračního gradientu mezi volnou kyselinou a korespondující kovovou solí se dosáhne změny rychlosti moření.

Při **turbulentním proudění** v hraniční vrstvě je **kyselina** nasycená kovy na kovovém povrchu stále **nahrazována čerstvou kyselinou**, což vede k dalšímu **zvýšení rychlosti moření**. Obecně se **doba moření pohybem mořeného zboží nebo pohybem mořícího roztoku zkracuje o 40 – 80 %**. Při **postřiku** mořícího roztoku na mořené zboží je **mořící rychlost ještě vyšší**. Obr. 12 znázorňuje schématicky podmínky na rozhraní kov – mořící kyselina pro případ nepohybující se (a) a proudící mořící kapaliny (b).



Obr. 12: Vliv typu proudění na koncentrační spád volné kyseliny a korespondujících kovových solí na povrchy mořeného zboží.

a) mořicí médium bez pohybu,

b) laminárně případně turbulentně proudící mořicí médium.

Vliv pohybu pásu (za tepla válcovaný, nízkouhlíkatá ocel) na dobu moření v kyselině solné za konstantních koncentračních podmínek mořicí lázně a různých teplotách je znázorněn na obr. 13.

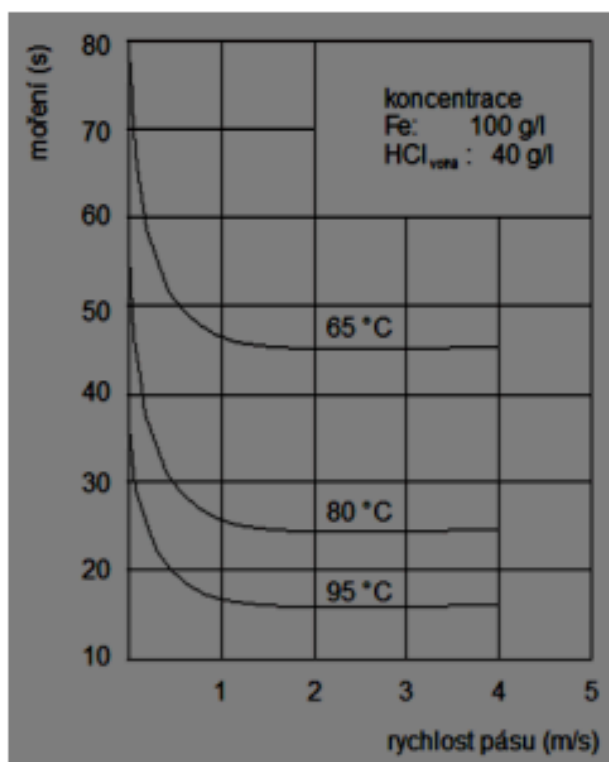
Při nízkých rychlostech pásu (0 - 1,3 m/s) dochází vlivem laminárního proudění k enormnímu snížení doby moření. Snížení doby moření je tím vyšší, čím vyšší je teplota.

Ve srovnání s klidovým stavem došlo ke snížení doby moření následovně:

1,7x při 66° C

2,2x při 80° C

2,7x při 93° C.



Obrázek 13: Závislost doby moření na rychlosti pásu při různých teplotách.

3.8. Inhibitory moření

Účelem moření je odstranění okujové nebo korozní vrstvy. Mořením se však rozpouští i kovová matrice, což zvyšuje spotřebu kyseliny a dodatečné náklady na zpracování odpadů a roste nebezpečí difuze vodíku do kovové matrice. Proto se do mořicích kyselin přidávají látky podporující rozpouštění oxidů, aniž by současně zvyšovaly rozpouštění kovů, tzv. mořicí inhibitory. Ty redukuje působení mořicí kyseliny na mořený základní materiál, brání zabudování vodíku do kovové mřížky a vzniku vodíkové křehkosti. Ochranné působení těchto látek je velmi rozdílné a závisí na koncentraci inhibitoru, složení, koncentraci a teplotě mořicí kyseliny a složení mořeného materiálu. Vyžaduje se jeho chemická a teplotní stálost pro dané podmínky a inhibitory by neměly komplikovat regenerační postupy. Často se jedná o látky povrchově aktivní – smáčedla, emulgátory a jejich účinek je kombinovaný.

4. Zbytky po moření

Kovové povrchy nejsou po moření úplně čisté, ale pokrývají je stopová množství nečistot, označovaná jako zbytky po moření nebo mořicí kaly. Tvorbí je kovové soli vzniklé reakcí oxidické vrstvy, kovu a mořicí kyseliny a dále částečně v mořicích kyselinách nerozpustné doprovodné a legující prvky základní matrice, jako uhlík, fosfor, síra, měď, křemík, nikl atd.

V tabulce 3 jsou uvedena množství nerozpuštěné okuje na vzorcích za tepla válcovaného pásu po expozici v mořicích lázních různého složení s inhibitorem a bez inhibitoru. Porovnání bylo provedeno při třech teplotách.

Tabulka 3: Porovnání doby moření (s) a množství nerozpuštěné okuje (g/m²) pro 3 mořicí kyseliny za teplot 30, 70 a 95 °C.

Testy byly provedeny bez inhibitoru a s inhibitorem. Podmínky měření: za tepla válcovaný pás cca 45 g okuje/m², koncentrace kyseliny 20 % (každá hodnota je průměrem ze 30 měření).

t (°C)	Doba moření (s)			Zbytky na povrchu (g/m ²)		
	HCl	H ₂ SO ₄	H ₃ PO ₄	HCl	H ₂ SO ₄	H ₃ PO ₄
s inhibitorem						
30	158	-	-	0,43	-	-
70	-	195	190	-	6,26	0,04
95	-	59	69	-	1,44	0,02
bez inhibitoru						
30	194	-	-	0,24	-	-
70	-	251	227	-	5,04	0,06
95	-	68	75	-	1,23	0,02

Z tabulky vyplývají zásadní rozdíly mezi mořením v HCl a zbylými dvěma kyselinami. HCl dokázala už za mírně zvýšené teploty odstranit takřka veškerou okuj. Kyselina sírová ani za nejvyšších teplot okuj zcela neodstranila. Množství nerozpuštěné okuje je při 95 °C ještě více než 3x větší než u kyseliny chlorovodíkové za mírně zvýšené teploty. Kyselina sírová zanechává i při nejvyšších teplotách okolo 3 % nerozpuštěné okuje. Použití inhibitorů přesně koresponduje s praktickými zkušenostmi. Bez inhibitorů jsou mořicí časy mírně delší a povrch po moření obsahuje méně zbytků. Nejsou uvedeny hmotnostní úbytky po moření a ani složení a koncentrace inhibitoru.

Tabulka 4 uvádí analýzy mořicích kalů u stejné oceli. Chemické složení je uvedeno v prvním řádku, v dalších řádcích pak obsahy prvků v kalu pro jednotlivé kyseliny.

Tabulka 4: Složení kalů po moření na povrchu oceli

složení oceli (%)	C	Mn	P	S	Cu	Ni	As	Fe
	0,04	0,32	0,03	0,01	0,18	0,08	0,04	zbytek
H ₂ SO ₄	4,70	0,27	0,88	1,08	20,40	2,36	3,81	49,56
HCl	5,00	0,28	1,44	0,18	20,18	7,23	6,73	41,1

Literatura:

RAFAEL RITUPER: Beizen von Metallen, 1993

JOSEF ŠTURC a kol.: Moření oceli, 1985

VLADIMÍR ČÍHAL: Korozivzdorné oceli a slitiny, 1999

WERNER RAUSCH: Die Phosphathierung von Metallen, 2005

Nestabilní procesy v povrchových vrstvách tvářených produktů

Unstable processes in the surface layers of forming products

Jiří Hrubý

Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava, Fakulta strojní, Katedra mechanické technologie,
17. listopadu č.p. 15, PSČ 708 33, Ostrava - Poruba, tel.: +420597323118, email: jiri.hruby@vsb.cz

Abstrakt: Během tváření kovů vzniká v kontaktních vrstvách deformovaného materiálu a nástroje řada dynamických procesů strukturních přeměn. Ve tvářeném polotovaru jsou vlivem exponované tepelné a deformační energie dominantní procesy mající na výslednou mikrostrukturu pozitivní nebo degradační vliv. Procesy dynamické rekrytalizace, adiabatické skluzové pásy, lokalizace plastické deformace mají často v povrchových vrstvách velmi vysoký prostorový a časový gradient. Povrchové vrstvy tvářecího nástroje jsou v kontaktu s polotovarem vystaveny zejména cyklickým tepelným a mechanickým procesům abraze, která významně přispívá ke zkrácení životnosti jeho funkčních ploch.

Klíčová slova: povrchové vrstvy; tváření kovů; degradační procesy

Abstract: During the metal forming arise several dynamic processes of structural transformations in the contact layers between the deformed material and tools. In the deformed material are, due to the exposed heat and strain energy, dominant processes having for the final microstructure positive or degradation effect. Dynamic recrystallization processes, adiabatic shear bands, localization of plastic deformation have often very high dimensional and temporal gradient in the surface layers. Surface layers of the forming tool are in contact with the material surface especially cyclic thermal and mechanical abrasion processes, which contribute significantly shortens the service life of its functional areas.

Keywords: surface layers; metal forming; degradation processes

1 ÚVOD

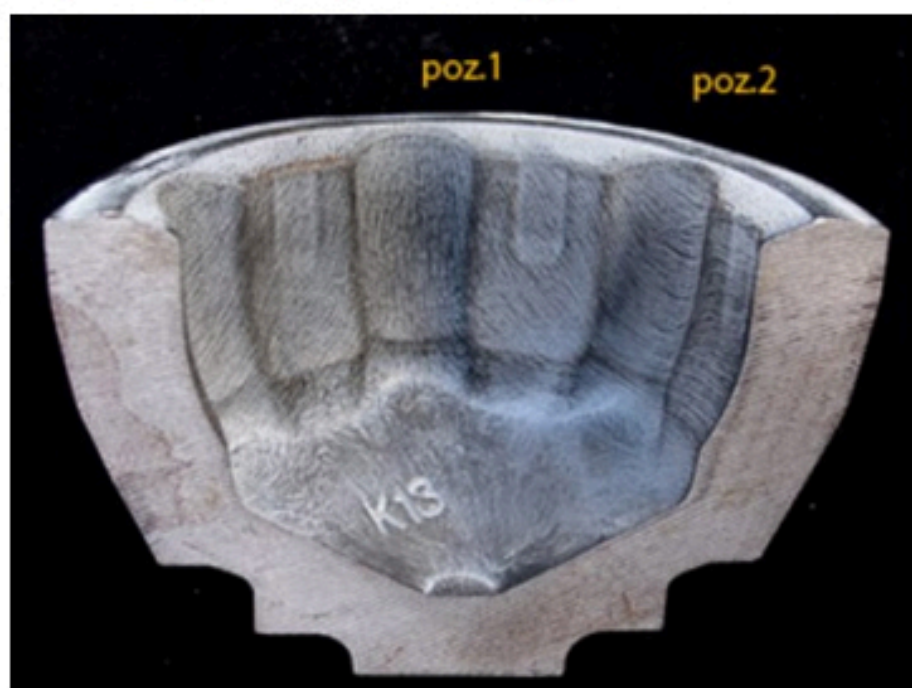
Během tváření kovových slitin vzniká v kontaktních vrstvách deformovaného materiálu a nástroje řada dynamických procesů strukturních přeměn. Nesprávné podmínky tváření, zejména kovací teplota a parametry toku materiálu mohou vést k iniciaci nestabilního vývoje mikrostrukturních fází uvnitř objemu, ale především v povrchových vrstvách plasticky deformovaného polotovaru. Vlivem exponované tepelné a deformační energie dominují procesy mající na výslednou mikrostrukturu pozitivní nebo degradační vliv. Procesy dynamické rekrytalizace, adiabatické skluzové pásy, lokalizace plastické deformace mají v povrchových vrstvách velmi vysoký rozměrový a časový gradient. Výsledný nestabilní stav mikrostruktury má negativní vliv na následující technologie zpracování, hlavní měrou na procesy povrchových úprav a výslednou kvalitu výrobku.

Povrchové vrstvy tvářecích nástrojů jsou v kontaktu s polotovarem vystaveny zejména cyklickým tepelným a mechanickým procesům abraze, která významně přispívá ke zkrácení životnosti jejich funkčních ploch. Mechanismus abraze funkční plochy nástroje v průběhu plastického toku materiálu zahrnuje výskyt adhesních kovových vazeb, které vytvoří korozní zplodiny, které následně kovovou vazbu plasticky deformují. Jako výsledný produkt je destrukce materiálu nástroje v kontaktní zóně. Poškození adhesní hranice během plastické deformace se realizuje dislokačním skluzem a probíhá plynule v rámci jednotlivých cyklů zatěžování [1].

2 NESTABILNÍ MIKROSTRUKTURA V POVRCHOVÝCH VRSTVÁCH VÝKOVKŮ

K nejčastějším projevům nestabilního plastického toku do vývoje mikrostruktury je vznik adiabatických smykových pásů. Dalším obvyklým projevem je lokalizace plastického toku. Za vysokých rychlostí deformace nemůže být teplo, generované plastickou deformací, odvedeno do chladnějšího okolí. Důsledkem místního zvýšení teploty, vyvolaného adiabatickým teplem, je lokalizace plastické deformace a místní pokles napětí plastického toku. V povrchových vrstvách polotovaru tvářeného zatepla je v podmínkách kontaktu s nástrojem o příliš nízké teplotě velmi vysoký gradient tepelných dějů. Výsledný efekt při nestabilním plastickém toku adiabatických skluzových pásů se v mikrostruktuře projeví výskytem ostrých skluzových linií podél vláken dynamické textury v plasticky deformovaném materiálu. Při velké intenzitě se projeví praskáním uvnitř skluzového pásu, za mírnějších podmínek

lze pozorovat fázovou transformaci či rekrystalizaci s nehomogenní lokalizací mikrostrukturních složek s výrazně vyšší a nižší okamžitou plasticitou při nízkých teplotách tváření [2].



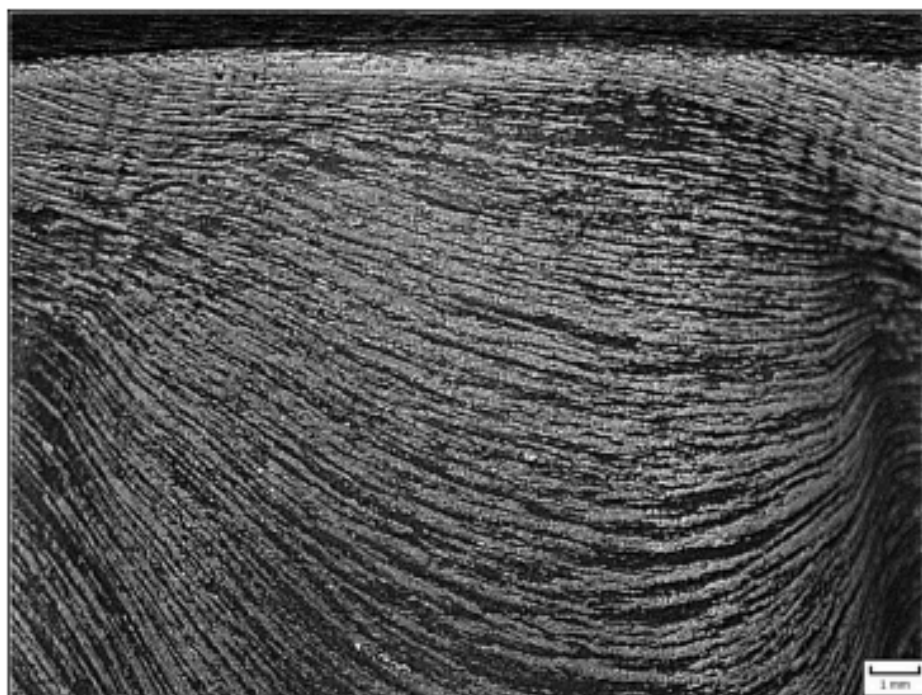
Obr. 1 Vrásnění na povrchu mořeného výkovku



Obr. 2 Povrch mořeného výkovku v poz. 1 na obr. 1 (zvětšení 3,5x)

Pro predikci tohoto nepřípustného procesu bylo navrženo několik kritérií. Základním prvkem je porovnání vzájemné závislosti růstu napětí díky zpevnění s poklesem napětí vlivem ohřevu. Pokud je výsledný odečet záporný (pokles napětí převládá), je velmi pravděpodobná přítomnost adiabatických skluzových pásů. Lokalizace plastické deformace je méně intenzivní forma adiabatických skluzových pásů. Makroskopicky se projeví formováním zaoblených deformovaných vln podél vláken plastického toku zejména u materiálů s vysokým obsahem perlitu. Perlit je pak v daném případě uspořádán v lamelách podél vláken jako složka s výrazně nižší plasticitou ve feritové okolní matici. V povrchových vrstvách se zpravidla tento efekt projeví pod úhlem 35–40°

k ose hlavních napětí. Podle tvaru kontaktní plochy lze, zejména v prvních operacích povrchových úprav, sledovat charakteristickou kresbu vrásnění v celkovém pohledu na příkladu výkovku po moření (obr. 1) a při zvětšení 3,5x na jeho čelním mezikruží (obr. 2 a 3).



Obr. 3 Povrch mořeného výkovku v poz. 2 na obr. 1 (zvětšení 3,5x)

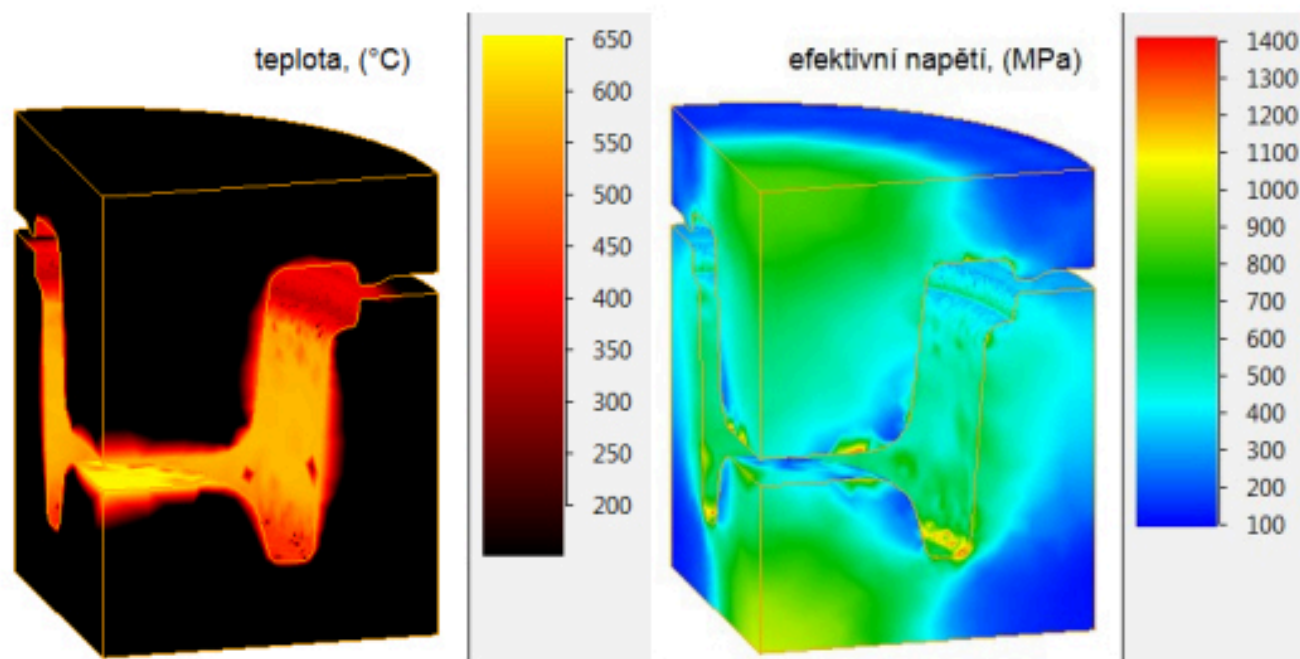
Textura vrásnění vznikající na povrchu výkovku vykovaného v nesprávném tepelném režimu je po povrchových předúpravách mořením a příslušné prodlevě dané např. přepravou doprovázena po vláknech důlkovou korozí a zpevněným povrchem. To výrazně a nevratně konzervuje projev takové komplexní nestability tvařitelnosti. U představeného vzorku jde kromě nevhodného chemického složení především o nedodržení předepsaných tvářecích teplot, teplot předehřevu kovací záпустky a tepelných režimů při následném tepelném zpracování.

Skluzové pásy vznikají při velkých deformačních rychlostech, jaké nastávají při tváření vysokými energiemi nebo při stříhání vysokými rychlostmi. Tyto procesy lokalizují plastickou deformaci, takže lokalizovaný deformační ohřev, který ji provází, působí odpevnění materiálu. To vede k další lokalizaci deformace. Smykové pásy často předcházejí rychlé nebo nevratné porušení u dynamických tvářecích procesů. Experimentálně byl potvrzen vliv inkluzí na koalescenci mikroskopických defektů smykovými pásy. Vznik pásů je silněji závislý na tepelných vlastnostech materiálu, než na napětovém a deformačním stavu.

3 TEPELNÉ A MECHANICKÉ OPOTŘEBENÍ PLOCH TVÁŘECÍCH NÁSTROJŮ

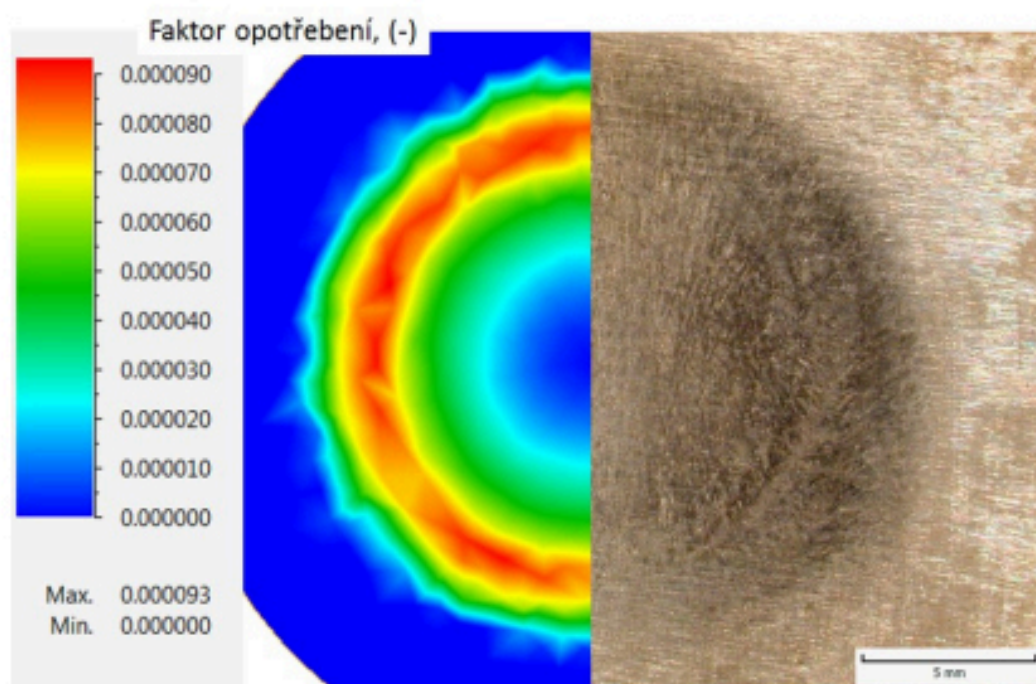
Funkční a upínací části tvářecích nástrojů jsou během svého funkčního nasazení vystaveny namáhání, které vzniká na základě řady tepelně mechanických procesů vznikajících v cyklickém režimu tváření. Účinky plynoucí z dynamické povahy plastického toku materiálu během technologického procesu tváření jsou projevem působení časově proměnných sil a jimi vyvozených deformací. V čase cyklu jednotlivých operací tváření to vede k mechanickému opotřebení, k tepelné a především k mechanické únavě (obr. 4).

Superponované dynamické faktory opotřebení a únavy rozhodují o provozní životnosti tvářecích nástrojů, jejíž prediktivní analýzu nelze zakládat na stejně velkých účincích statického působení. Působení stavu napjatosti a účinků kontaktních reakcí v libovolném místě objemu nebo plochy tvářecího nástroje lze v kterémkoli okamžiku pracovního cyklu účinně analyzovat např. metodou konečných prvků. Pak je možné identifikovat časový průběh namáhání v kritickém bodě povrchu nebo na průřezu tělesem nástroje [3].



Obr. 4 Příklad expozice teploty a efektivního napětí v kovacím nástroji

Predikce hodnot abrazivního opotřebení nástroje výpočtem jsou zpravidla sestavovány na základě několika základních předpokladů. Výkon třecích sil v průběhu plastické deformace indukovaný na funkční ploše polotovaru je v rovnováze s výkonem plastické deformace v exponované ploše kontaktu. Hloubku opotřebení nástroje v daném bodě povrchu během intervalu kontaktu lze teoreticky stanovit dle vztahů (1) pro tlakové nebo trakčně závislý model [1]:



Obr. 5 Faktor opotřebení oceli 60WCrV7 a snímek lokality ze stereomikroskopu

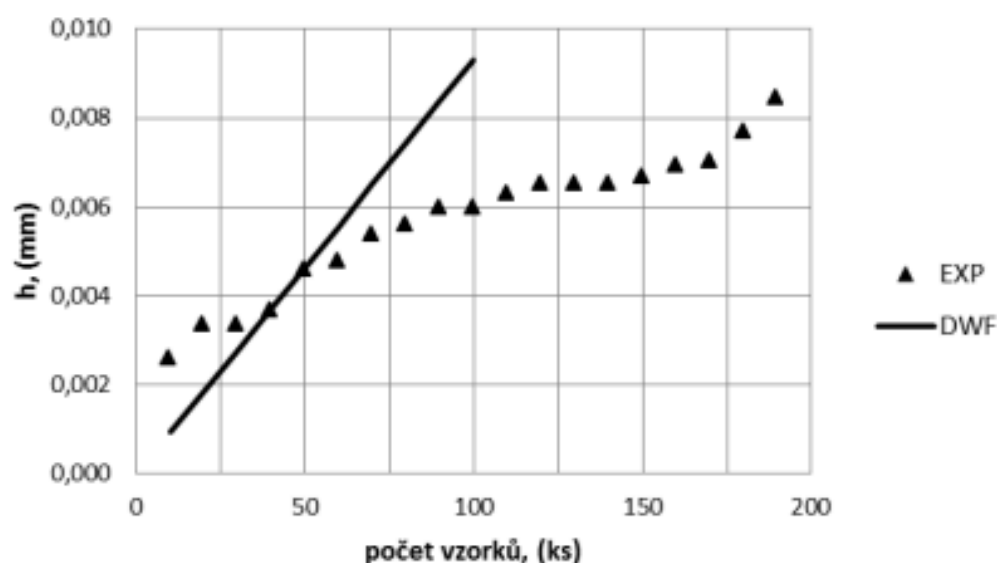
$$h = \int_0^t \frac{a \cdot P \cdot v_x}{\bar{\sigma}} dt, \quad h = \int_0^t \frac{a \cdot \tau \cdot v_x}{\bar{\sigma}} dt. \quad (1)$$

kde: h – hloubka opotřebení nástroje [mm],
 $\bar{\sigma}$ – dovolené napětí na povrchu nástroje [MPa],
 a – empirický koeficient [-],
 p – kontaktní tlak [MPa],
 τ – smykové napětí deformovaného materiálu v bodě kontaktu [MPa],
 t – doba trvání kontaktu [s],
 v_x – relativní tangenciální rychlost v bodě kontaktu [mm/s].

Dostupné prediktivní modely abrazivního opotřebení umožňují na základě teoretických výpočtů vytvářet rozložení tzv. faktoru opotřebení (DWF – Die Wear Factor), zejména lokalizace maxima pro trakční i tlakový model z analýzy metodou konečných prvků podle charakteru expozice toku materiálu v kontaktu – rovnice (1). Odhad hloubky opotřebení, tj. bezrozměrný faktor opotřebení, lze přijmout v prvním přiblížení jen jako kvalitativní odhad. Kvantitativní predikci hloubky opotřebení v délkových mírách lze provést při realizaci experimentálních měření pro konkrétní kombinaci tvářecího nástroje a deformovaného materiálu [3].

Dosavadní výsledky experimentů, prováděných v současné době na pracovišti Katedry mechanické technologie FS VŠB – TU Ostrava, pro kombinace různých slitinových nástrojových ocelí exponovaných v modifikované pēchovací zkoušce lze sestavit obraz opotřebení z analýzy faktoru DWF v komparaci s měřeným úbytkem povrchu funkční plochy nástroje. Na obr. 5 je v levé polovině rozložení tlakového faktoru opotřebení (DWF) po pēchování jednoho válcového vzorku oceli 16MnCr5 na povrchu nástrojové oceli 60WCrV7 v režimu zastudena. Snímek v pravé polovině obr. 5 je ze stereomikroskopické analýzy po expozici 190 vzorků.

Křivku růstu hloubky opotřebení povrchu nástroje v závislosti na počtu tvářecích cyklů je z experimentálních měření možné sestavit a porovnat s teoreticky lineárním průběhem příslušného faktoru opotřebení. V daném případě jde o tlakově exponovaný faktor pro kombinaci již uvedených materiálů polotovaru vzorku a nástroje (obr. 6). Potvrzuje se obecně přijímaný náhled, že nárůst úbytku opotřebovaných vrstev se pro většinu polykrystalických materiálů většinou řídí analogií přibližně polytropického průběhu mechanických vlastností v závislosti na přírůstku obecné změny.



Obr. 6 Hloubka opotřebení oceli 60WCrV7 v kontaktu s materiálem 16MnCr5

4 ZÁVĚR

Odezvou expozice tepelné a deformační energie v povrchových vrstvách tvářeného polotovaru v dynamickém režimu plastické deformace zatepla vyvolávají velmi procesy, které při nedodržení předepsaných nebo chybně navržených technologických podmínek mají na výslednou mikrostrukturu velmi negativní vliv. Procesy dynamické rekrystalizace pak často vedou k nestabilitám typu adiabatické skluzové pásy nebo lokalizace plastické deformace. Výsledný nestabilní stav mikrostruktury má negativní vliv na následující technologie zpracování, zejména v chemických a elektrochemických procesech povrchových úprav finálních ploch výrobků.

Experimentálně podložená predikce opotřebení tvářecích nástrojů má značný význam pro vývoj technologií kontrolované integrity povrchu, zejména v souvislosti s povlakováním funkčních ploch tvářecích nástrojů pro řízený růst a optimalizaci životnosti nástrojových sestav s vazbou na celkové náklady strojní výroby.

Přednáška vznikla za podpory projektu „Vytváření nových sítí a posílení vzájemné spolupráce v oblasti inovativního strojírenství“ (reg. č. CZ.1.07/2.4.00/31.0170) z programu OPVK Investice do vzdělávání.

5 LITERATURA

- [1] BIBA, N.; STEBUNOV, S.; MUNTINGA, H. Increasing of Tool Life in Cold Forging by Means of FEM Simulation. In: *International Conference «New Developments in Forging Technology» in Fillbach, Germany*, 2005, ISBN 3-88355-342-5.
- [2] PETRUŽELKA, J., OČENÁŠEK, V., HRUBÝ, J., LIČKA, S., SONNEK, P. *Analýza procesu tváření za tepla. Integrovaný model*. 1. vyd. Ostrava: Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava, 2001, ISBN 80-248-0036-5.
- [3] HRUBÝ, J., RENTKA, J., SCHINDLEROVÁ, V., KREJČÍ, L., ŠEVČÍKOVÁ, X. Possibilities of prediction of service life of forming tools. *Manufacturing Technology*, June 2013, Vol. 13, No. 2, pp. 178–181, ISSN 1213–2489

Niklování titanu pro vědecké a technické účely

P. Pokorný, P. Novák, V. Kytka

VŠCHT Praha – Ústav kovových materiálů a korozního inženýrství, Technická 5, 166 28
Praha – 6 Dejvice

Abstrakt

Cílem této práce je optimalizace podmínek galvanického niklování titanu. Niklovaný titan nalézá uplatnění jako experimentální model průběhu syntézy fáze NiTi s tvarovou pamětí metodou reaktivního slinování a rovněž pro výrobu nových kompozitních vrstev intermetalických fází s keramickou výztuží.

Klíčová slova

galvanické niklování, intermetalika NiTi, metalografie, kinetika

Úvod

Slitiny s tvarovou pamětí jsou obvykle vyráběny klasickými technologiemi tavné metalurgie, mezi které patří vakuové indukční tavení (VIM) a vakuové obloukové přetavování (VAR). První z těchto zmiňovaných procesů (VIM) však přináší problémy s kontaminací taveniny v důsledku interakce taveniny s tavicím kelímkem [1], druhý (VAR) pak musí být několikanásobně opakován, aby se zvýšila homogenita produktu [2]. Jako alternativa se jeví výroba práškovou metalurgií s využitím reaktivní sintrace. Při tomto procesu jsou smíseny prášky niklu a titanu, směs je slisována a následně slinována při teplotě podstatně nižší, než je teplota tání [3]. Metoda je jednoduchá a v případě vysoce čistých kovových prášků umožňuje výrobu čistého a homogenního produktu.

Před uvedením této technologie do praxe je nutné dobře popsat mechanismus a kinetiku procesů, ke kterým dochází při reaktivní sintraci. To však není v případě jemných kovových prášků jednoduché. Navíc je nutné vzít v úvahu fakt, že v případě slitin Ni-Ti probíhají reakce mezi kovovými prášky za vyšších teplot (nad 900°C) velmi rychle. Z toho důvodu byl navržen experimentální model, na kterém by bylo možné reaktivní sintraci popsat. V tomto příspěvku je řešeno niklování titanu za účelem výroby modelových vzorků. Rovněž je představena možnost přípravy otěruvzdorných kompozitních vrstev s matricí tvořenou fází Ni-Ti s keramickou výztuží.

Experimentální část

Segmentované vzorky titanu byly nejprve otryskány v tryskací komoře. Jako abrazivní médium byl využit korund. Následovalo moření v kyselině chlorovodíkové (35 hm. %) při teplotě 60 °C po dobu 1 hodiny. Aparatura pro toto specifické moření byla složena z ohříváče, varné baňky a vertikálně umístěného chladiče. Jednotlivé vzorky byly umístěny do varné baňky prostřednictvím titanových drátků. Po intenzivním moření jsou jednotlivé vzorky opláchnuty a uloženy do destilované vody. Před vlastním galvanickým niklováním jsou ještě mořeny v čerstvé lázni koncentrované kyseliny chlorovodíkové (35 hm. %) při laboratorní teplotě pod dobu 15 s.

Vlastní galvanické niklování probíhalo ve Wattsově galvanické lázni (300 g/l NiSO₄·7H₂O; 40 g/l NiCl₂; 40 g/l H₃BO₃). Proces probíhal při teplotě $t \sim 60\text{ °C}$ a katodické proudové hustoty $j_k = 80 - 100\text{ mA.cm}^{-2}$, anodou v procesu byla austenitická korozivzdorná ocel. Pracovní lázeň byla po dobu celého procesu intenzivně míchána a každý

vzorek byl povlakován 10 minut. Orientační tloušťka vyloučeného povlaku byla vypočtena na základě gravimetrické analýzy (viz **Tabulka 1**). Vypočtené výsledky nezohledňují ostrohranost vzorku, jeho členitost a rozdílnost v poloze exponovaných ploch.

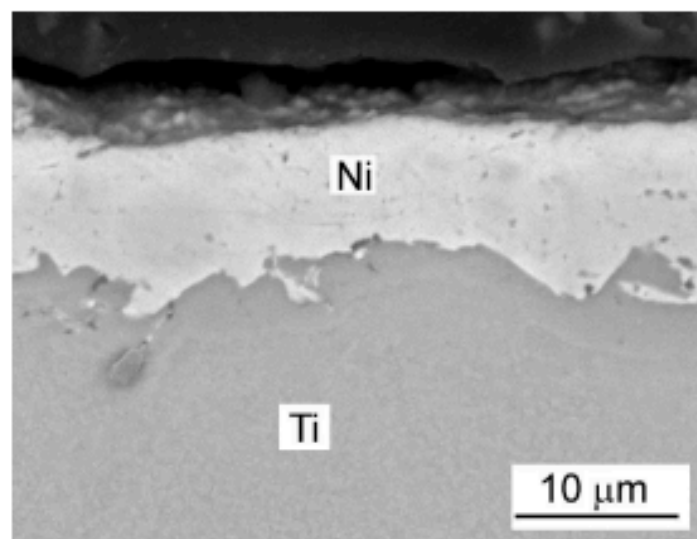
Tabulka 1. Orientační tloušťka povlaku jednotlivých vzorků získaných gravimetrickou analýzou		
č. vzorku	Δm [g]	orientační tloušťka [μm]
1	0,0694	14,16
2	0,0681	13,87
3	0,0445	9,08
4	0,0263	5,37
5	0,0406	8,28
6	0,0390	7,96
7	0,0371	7,55
8	0,0455	9,12
9	0,0654	12,85
10	0,0421	8,53
průměr		9,67
směrodatná odchylka		2,79

V kolmém řezu byla pozorována morfologie niklového povlaku a jeho kontakt se základním materiálem. Použitelnost pro model reaktivní sintrace byla studována žiháním při teplotě 650°C. Dále byla testována příprava kompozitní vrstvy s NiTi matricí tak, že byly v průběhu niklovacího procesu přidávány částice Al_2O_3 . Následně byl vzorek vyžhán při teplotě 900°C po dobu 20 min.

Mikrostruktura vzorků byla studována na metalografických výbrusech pomocí světelného mikroskopu a rastrovacího elektronového mikroskopu TESCAN VEGA 3 LMU s EDS analyzátozem OXFORD Instruments X-max 20 mm². Identifikace přítomných fází byla provedena pomocí EDS analyzátoru a RTG difrakční analýzy.

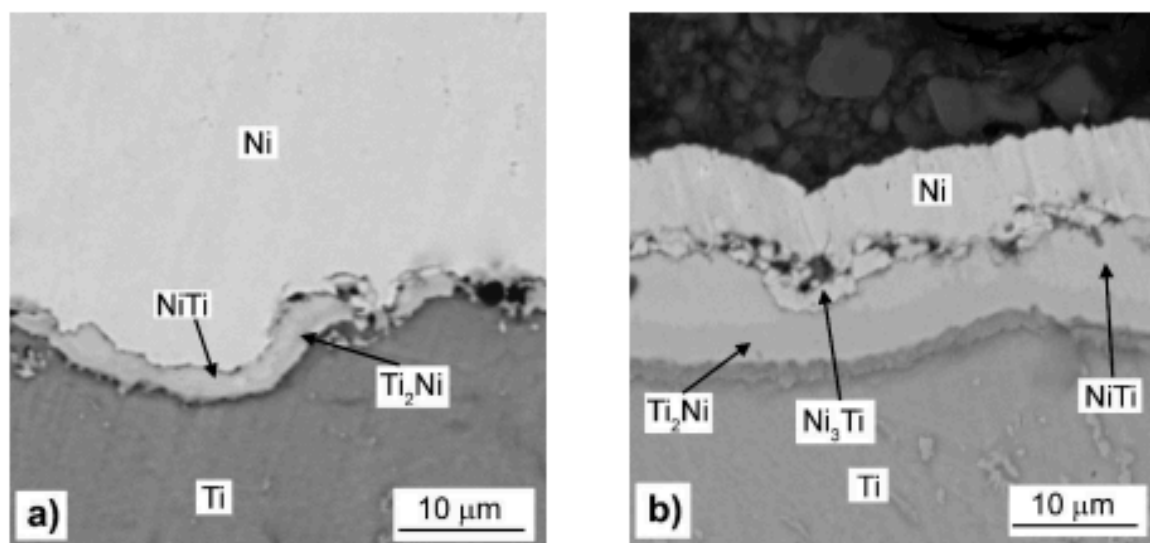
Výsledky a diskuse

Snímek mikrostruktury niklového povlaku (obr.1) ukazuje, že díky předúpravě povrchu došlo k dobrému propojení základního materiálu a povlaku. Tloušťka povlaku je poměrně rovnoměrná.



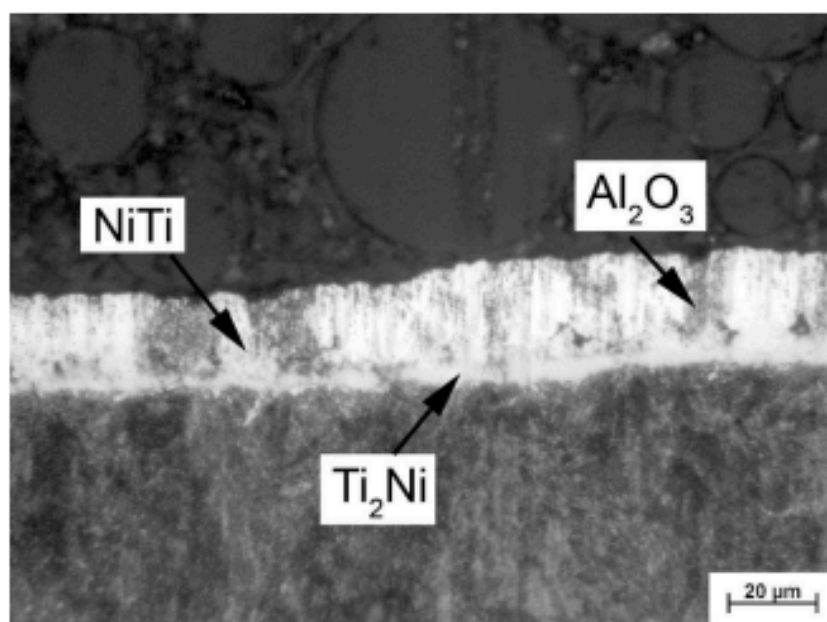
Obr.1: Mikrostruktura niklového povlaku na titanu (SEM)

Následně byla testována použitelnost niklovaných vzorků jako modelu reaktivní sinterace. Experiment, prováděné při teplotě 650°C, ukázaly postupný vznik vrstev intermetalik Ti_2Ni , NiTi a Ni_3Ti (**obr.2**). To ukazuje vhodnost použití modelu. Následně bude pomocí tohoto modelu vyhodnocována kinetika vzniku těchto Ni-Ti intermetalik při různých teplotách, což umožní lepší kontrolu procesu reaktivní sinterace.



Obr.2: Mikrostruktura niklovaných vzorků po žhán při teplotě 650°C po dobu a) 3 h , b) 24 h (SEM)

Další testovanou aplikací byly kompozitní vrstvy. Struktura vrstev je tvořen velmi jemnými částicemi Al_2O_3 v matrici intermetalika NiTi (**obr.3**). Na rozhraní mezi fází NiTi a základním materiálem se nachází vrstva Ti_2Ni . Vlastnosti vrstev budou vyhodnocovány v následující práci.



Obr.3: Mikrostruktura kompozitního povlaku získaného niklováním s přidavkem částic a difúzním žháním při teplotě 900°C po dobu 20 min

Závěr

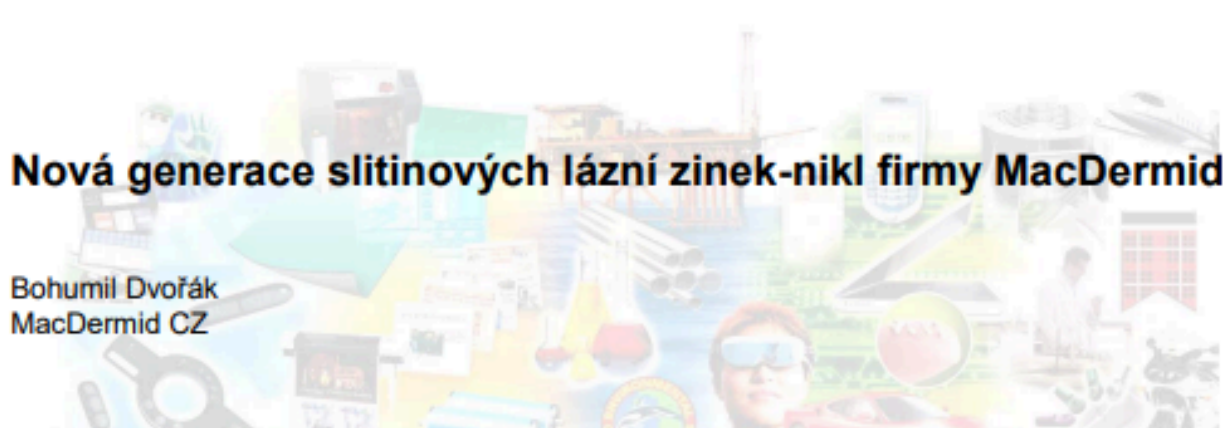
Bylo úspěšně otestováno galvanické niklování titanu. Bylo ověřeno, že takto připravené vzorky je možné použít jako model procesu reaktivní sintrace. Bylo zahájeno testování přípravy kompozitních vrstev. V následující práci budou otestovány vlastnosti těchto materiálů.

Poděkování

Výzkum byl proveden za podpory Grantové agentury České republiky, projekt 14-03044S.

Literatura

- [1] M.H. Elahinia, M. Hashemi, M. Tabesh, S.B. Bhaduri, Manufacturing and processing of NiTi implants: A review, *Progress in Materials Science*, 57 (2012) 911-946.
- [2] A. Foroozmehr, A. Kermanpur, F. Ashrafizadeh, Y. Kabiri, Investigating microstructural evolution during homogenization of the equiatomic NiTi shape memory alloy produced by vacuum arc remelting, *Materials Science and Engineering: A*, 528 (2011) 7952-7955.
- [3] P. Novák, L. Mejzlíková, A. Michalcová, J. Čapek, P. Beran, D. Vojtěch, Effect of SHS conditions on microstructure of NiTi shape memory alloy, *Intermetallics* 42 (2013) 85-91.



Nová generace slitinových lázní zinek-nikl firmy MacDermid

Bohumil Dvořák
MacDermid CZ

Pro rok 2015 přichází MacDermid v oblasti funkčních povlaků nejvyšší třídy s několika velmi zajímavými inovacemi i zcela novými lázněmi. Pomocí tohoto článku chceme seznámit čtenáře s možnostmi, které nejnovější technologie nabízejí a jaké výhody z toho pro uživatele plynou. Velkou pozornost věnujeme ekonomice těchto technologií, neboť právě dobrá ekonomika galvanických lázní či postupů je jedním z důležitých aspektů pro posunutí se od stávajících technologií k novějším, modernějším a výkonnějším lázním.

a) Slitinové lázně Enviralloy Ni

1. „Enviralloy Ni 12-15“ inovovaná verze „Enviralloy Ni 12-15 G2“
2. „Enviralloy NiSpeed“ nová lázeň určená pro závěs
3. „Enviralloy NiFlex“ inovovaná verze „Enviralloy NiFlex 12“

Všechny tyto alkalické lázně jsou již delší dobu velmi úspěšně používány napříč celým světem. Vyznačují se velkou stabilitou a jednoduchostí. Používají se normální ocelové anody - nejsou nutné drahé membrány ani technologie na regeneraci. Povlaky z těchto lázní vyhovují požadavkům automobilového průmyslu na korozní odolnost a to i po teplotním šoku. Jsou ideálním podkladem pro následné trojmocné pasivování.

1. Enviralloy Ni 12-15 - tato lázeň byla primárně vyvinutá pro bubnové aplikace a je s úspěchem používána především ve velmi zatížených provozech. Nová verze „G2“ nabízí zvýšení rychlosti nanášení, vyšší odolnost proti připálení a v neposlední řadě i velmi atraktivní vzhled. Je samozřejmě plně kompatibilní s původní lázní, a tedy je lehce nasaditelná.
2. Enviralloy NiSpeed – tato nová lázeň nabízí shodné složení slitiny povlaku v širokém rozsahu proudových hustot. Vytváří lesklý povrch a má vysokou katodickou účinnost. Je velmi vhodná pro použití při závěsové technologii.
3. Enviralloy NiFlex – produkuje saténově lesklé povlaky s uniformním složením (12 – 15% Ni) ve velké šíři proudových hustot a pracovních parametrů. Povlak je kompatibilní s lehkými kovy a je velmi dobře pasivovatelný. Tento proces je ideální pro závěsové aplikace. Povlak je velmi pružný a odolává i „velkému ohybu“ bez porušení přilnavosti.

Všechny tři lázně jsou alkalické na sodném základu – proto jsou konvertovatelné a velmi lehce se udržují. Jsou použitelné prakticky vždy tam, kde je provozovatelný alkalický zinek. V podstatě nejsou nutné žádné mimořádné náklady na přechod z alkalického zinku na slitinový alkalický zinko-nikl.

Pro porovnání uvádíme provozní parametry všech tří ZnNi lázní

Pracovní hodnoty	Enviralloy Ni 12-15 G2	Enviralloy NiSpeed	Enviralloy NiFlex 12
Zinek	6.0 - 10.0 g/L	5,5 – 7,5 g/L	3,5 – 5,5 g/L
Nikl	0.8 - 1.3 g/L	0.6 - 1.2 g/L	1.6 – 2.4 g/L
EnviralloyNi 12-15Part B	40 - 60 ml/L		20 - 40 ml/L
NaOH	120 - 140 g/L	130 - 145 g/L	100 - 120 g/L
Uhličitan sodný	< 70 g/L	< 70 g/L	< 70 g/L
Síran sodný	< 70 g/L	< 70 g/L	< 70 g/L
Proud katodou	0,3 – 1 A/dm ²	1,5 – 2,5 A/dm ²	1,5 – 4.0 A/dm ²
Proud anodou	>4 A/dm ²	>4 A/dm ²	>4 A/dm ²
Teplota	23 -30 °C	25 -30 °C	22 -27 °C
Filtrace	5 – 10 µm (2-3x/hod)	5 – 10 µm (1-2x/hod)	10 µm (1-2x/hod)

Je patrné, že se jedná o lázně široce flexibilní a přitom jednoduché na údržbu. Ekonomická výhodnost je také zřejmá – není třeba investovat do drahých membrán, postačí ocelové anody. Takže: byl-li provozován alkalický zinek, tak je v podstatě možné hned začít

b) Nové pasivační lázně pro aplikace ZnNi:

- **TriPass ELV 3100** **x** bezkobaltová varianta **TriPass ELV 7500**
- **TriPass ELV 5100_v3** **x** bezkobaltová varianta **TriPass ELV 7100**

TriPass ELV 3100

Zcela nová lázeň reflektující na požadavky automobilového průmyslu. Lázeň je určena pro zinko-niklové povlaky s obsahem Ni v rozmezí 10 – 16%. Je pochopitelně bez šestimocného chromu a pracuje opět při pokojové teplotě.

Vrstvy vznikající v této lázni mají kovově modrou barvu a extrémně vysokou korozní odolnost. Lázeň je dvoukomponentní a pH se udržuje



kolem hodnoty 2,1. Je určena pro závěs i buben.

TriPass ELV 7500 bezkobaltová varianta

Tato nová lázeň je určena pro Zinko-Niklové povlaky s obsahem Ni v rozmezí 10 – 16%. Je pochopitelně bez šestimocného chromu a pracuje opět při pokojové teplotě.

Vrstvy vznikající v této lázni mají kovově modrou barvu a extrémně vysokou korozní odolnost. Lázeň je jednokomponentní a pH se udržuje na hodnotě 2,4. Je určena pro závěs i buben.



TriPass ELV 3100

Pracovní parametry	Rozsah	Optimum
TriPass ELV 3100	120 - 160 ml/litr	140 ml/litr
Teplota	30 – 45 °C	35 °C
pH	2,0 – 2,4	2,1
Čas ponoru	45 - 120 sec	60 sec
Míchání	Mechanické nebo mírné vzduchování	
Filtrace	Doporučena 20 µ	
IMDS ID číslo	900924	

TriPass ELV 7500

Pracovní parametry	Rozsah	Optimum
TriPass ELV 7500	80 - 120 ml/litr	100 ml/litr
Teplota	40 – 50 °C	45 °C
pH	2,3 – 2,5	2,4
Čas ponoru	80 - 100 sec	90 sec
Míchání	Mechanické nebo mírné vzduchování	
Filtrace	Doporučena 20 µ	
IMDS ID číslo	3641289	

TriPass ELV 5100 v3

V tomto případě se jedná o třetí verzi již zavedené černé pasivace na Zinko-Niklové povlaky. Byla výrazně zlepšena uniformita černé barvy a tedy použitelnost i pro velké plochy na závěsu. Je aplikovatelná na Zinko-niklové vrstvy s celým spektrem obsahu Ni.

Lázeň pracuje při pokojové teplotě a vrstva poskytuje opravdu vysokou korozní odolnost i po tepelné úpravě. Tato lázeň je dostupná i v „bezkobaltové“ verzi

TriPassCoFree 7100 .



TriPass ELV 7100 bezkobaltová varianta

Bez kobaltová varianta černé pasivace na ZnNi. Je aplikovatelná na Zinko-niklové vrstvy s celým spektrem obsahu Ni.

Lázeň pracuje při pokojové teplotě a vrstva poskytuje opravdu vysokou korozní odolnost i po tepelné úpravě..



TriPass ELV 5100 v3

Pracovní parametry	Rozsah	Optimum
TriPass ELV 5105	180 - 220 ml/litr	200 ml/litr
Teplota	20 – 30 °C	25 °C
pH	1,4 – 1,9	1,6
Čas ponoru	60 - 150 sec	120 sec (Ni 10 - 13%)
Míchání	Mechanické nebo mírné vzduchování	
Filtrace	Doporučena 20 - 50 µ	
IMDS ID číslo	1223017	

TriPass ELV 7100

Pracovní parametry	Rozsah	Optimum
TriPass ELV 5105	80 - 120 ml/litr	100 ml/litr
TriPass ELV 7100 B jen na nasazení I	50 ml/litr ml/litr	
Teplota	20 – 30 °C	25 °C
pH	1,6 – 2,2	2,0
Čas ponoru	40 - 90 sec	60
Míchání	Mechanické nebo mírné vzduchování	
Filtrace	Doporučena 20 - 50 µ	
IMDS ID číslo	1223017	

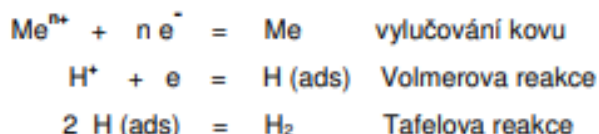
Tyto čtyři výše uvedené pasivační lázně

jsou již v provozu déle než jeden rok na velkých instalacích v několika provozech v Evropě. Po celou dobu se hodnotila stabilita a ekonomika při vysoce zatíženém chodu linek. Lázně se ukázali jako extrémně stabilní a spolehlivé. Nic tedy nebrání nasazení i v České republice.

Nové poznatky o katodové proudové účinnosti slabě kyselých zinkovacích lázní

Petr Szelag, Pavel Huspeka, Jiřina Taitlová (všichni Pragochema spol. s r.o. Praha)
vyzkum@pragochema.cz

Navodíkování ocelí při galvanickém pokovení může ohrozit pevnostní a únavové vlastnosti zejména vysokopevnostních ocelí. Proto je nezbytné zavést technologická opatření, aby k navodíkování pevnostních ocelí docházelo jen v minimální míře. Je nezbytné vyhnout se katodickému odmašťování, omezit nebo se dokonce vyhnout moření a dekapování. Nelze se však vyhnout vývoji vodíku při vlastním pokovování, protože hlavní elektrochemická reakce je vždy doprovázena vývojem vodíku. Adsorbovaný vodík (proton) difunduje do mřížky kovu, zachycuje se a rekombinuje ve vodíkových pastech a vyvolává tlaková napětí v materiálu. Součet vnitřních napětí a vnějších sil může vést k prasknutí výrobků.



Při galvanickém zinkování je možné vybrat si technologii, při které se vodík vyvíjí v co nemenší míře. Takovou technologií je slabě kyselé zinkování. Při alkalických zinkovacích technologiích, (alkalickém nekyanidovém zinkování a kyanidovém zinkování), se vyvíjí mnohem více vodíku a nebezpečí navodíkování ocelí vzrůstá.

Při vývoji nové slabě kyselé zinkovací lázně je sledováno i snížení rizika navodíkování. Snahou je dosáhnout co nejvyšší katodové proudové účinnosti vylučování zinku, v co nejširším rozmezí katodových proudových hustot, (to je, co nejvíce potlačit vývoj vodíku). Byla změřena katodová proudová účinnost za různých pracovních podmínek a výsledky byly porovnány s měřením na starší osvědčené slabě kyselé lázni, na bázi převážně neionogenních tenzidů. Nová lázeň byla formulována převážně na bázi anionaktivních tenzidů bez bodu zákalu.

Metodika měření

Katodová proudová účinnost je závislá zejména na:

- katodové proudové hustotě,
- intenzitě míchání,
- době pokovení (v prvních fázích vylučování zinku je katodová proudová účinnost nižší a vylučuje se více vodíku než v pozdějších fázích pokovení kdy je dokonale pokryt povrch vyloučeným zinkem),
- na homogenitě materiálu (zejména nekovových vodivých strukturních fázích karbidy a uhlík-grafit).

1. Závislost na katodové proudové hustotě

Pokovovalo se tak, aby se na povrch vyloučilo přibližně stejné množství zinku (pokovování při přibližně stejném náboji proudu - součinu času a proudu). Vhodný náboj bude 0,5 Ah (30 Amin). Při 100%ní účinnosti se tímto nábojem vyloučí 0,60975 g Zn. Použité jk v A/dm² = 0,2; 0,5; 1; 2; 3; 4; 5; 6; 7

2. Závislost na době pokovování (měření účinnosti v prvních fázích pokovování)

Měření bylo provedeno při dvou jk 2 a 4 A/dm²

Měřicí časy pro 2 A/dm² v min. = 1; 2; 3; 5; 10; 15

Měřicí časy pro 4 A/dm² v min. = 0,5; 1; 2; 3; 5; 10

3. Závislost na intenzitě míchání pohybem katodové tyče

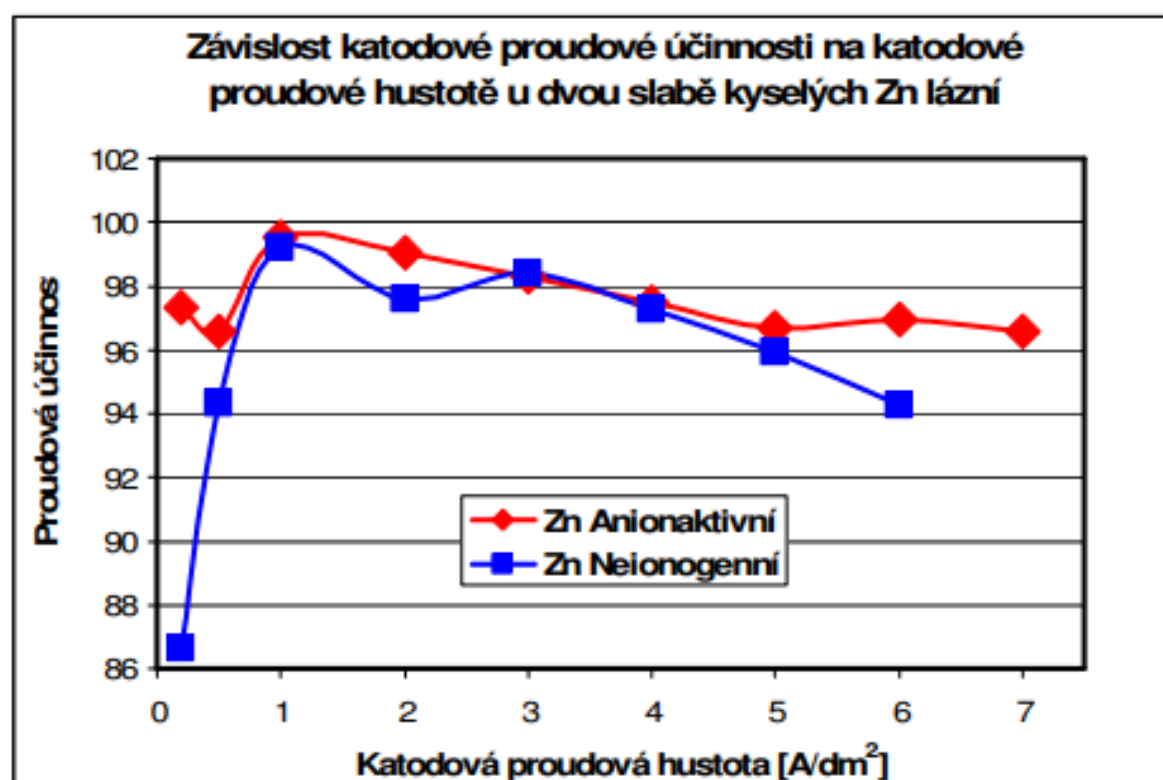
Byly použity se tři intenzity míchání, bez míchání, pohyb 2 m/min, pohyb 5,9 m/min, celkový prošlý náboj byl stále 0,5 Ah. Proudové hustoty 0,5; 1; 3; 5 A/dm²

Pokovován byl ocelový plech z hlubokotažné oceli ČSN EN 10139 DC 03 o rozměrech 100 x 70 mm o tloušťce 0,25 mm, (celková pokovovaná plocha 1,4 dm²). Na plech byly připájeny izolované měděné drátky ø 1mm pro přívod pokovovacího proudu a k zavěšení na pohyblivou katodovou tyč. Objem pokovovací vany

byl 8 l. Přísady do lázně byly doplňovány podle prošlého náboje, na spodní hranici doporučeného návodem pro konkrétní lázeň.

Závislost katodové proudové účinnosti na katodové proudové hustotě.

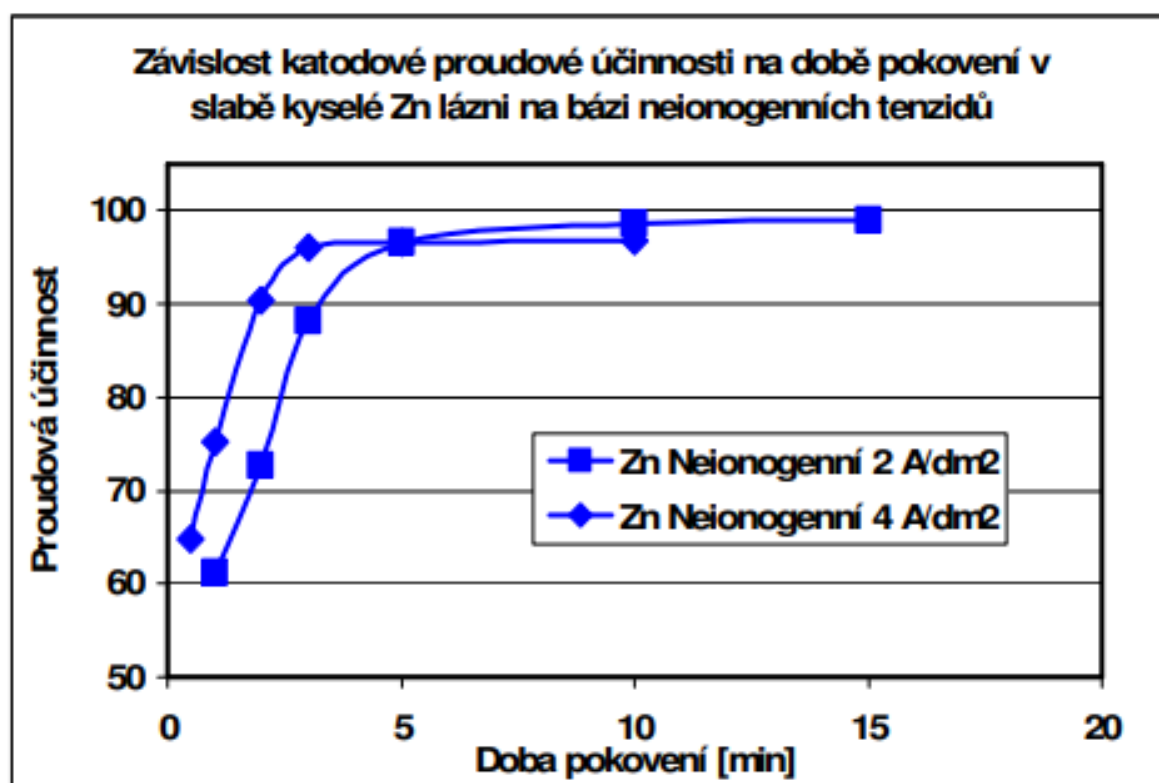
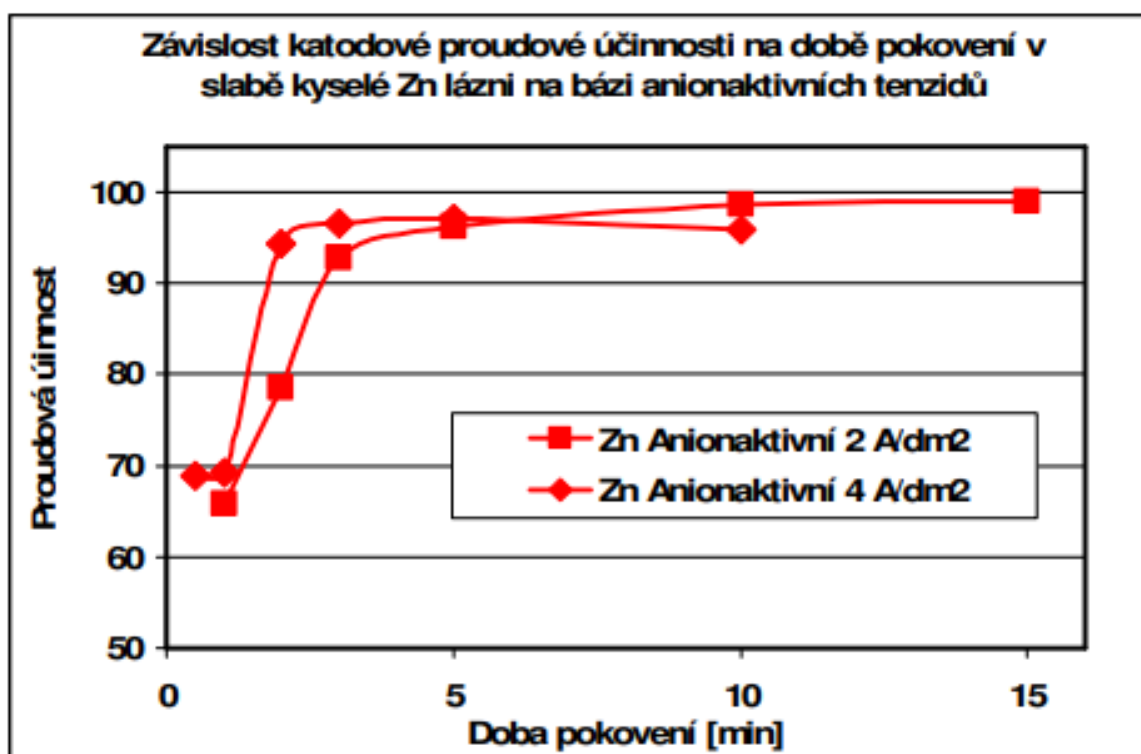
Na rozdíl od dřívějších měření [1] byly měřeny účinnosti i při velmi nízké katodové proudové hustotě ($0,2$ a $0,5 \text{ A/dm}^2$), které se obvykle neprovádí. Bylo zjištěno, že tyto nízké proudové hustoty vedou k vylučování zinku za nízké katodové účinnosti. Takové pracovní podmínky mohou zhoršovat navodňování ocelí.



Nově vyvinutá zinkovací lázeň vykazuje vysokou proudovou účinnost vyšší než 96% v celém rozsahu měřených proudových hustot (červené kosočtverce). Ani při 7 A/dm^2 nedocházelo k napalování zkušebních plechů. Starší zinkovací lázeň na bázi neionogenních tenzidů (modré čtverce) vykazuje jak nízkou účinnost při $0,2 \text{ A/dm}^2$, tak se nad 5 A/dm^2 začíná snižovat i katodová proudová účinnost pod 95% a při 7 A/dm^2 se již začaly pálit rohy zkušebního plechu (hodnota nabyla zahrnuta do grafu).

Závislost katodové proudové účinnosti na době pokovení

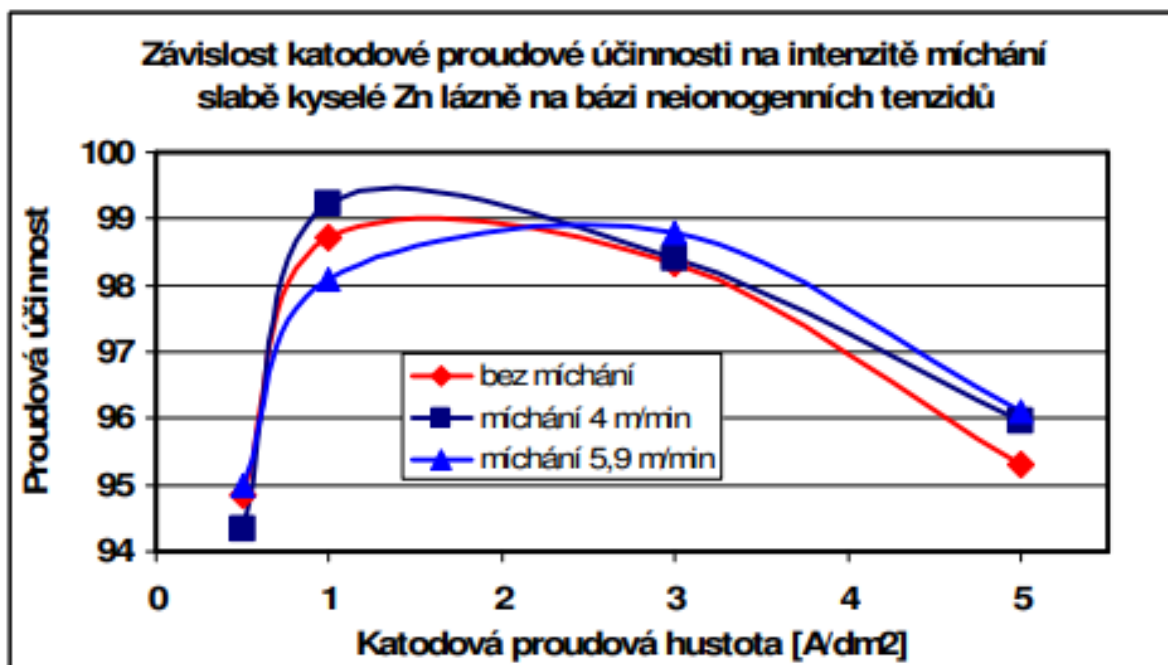
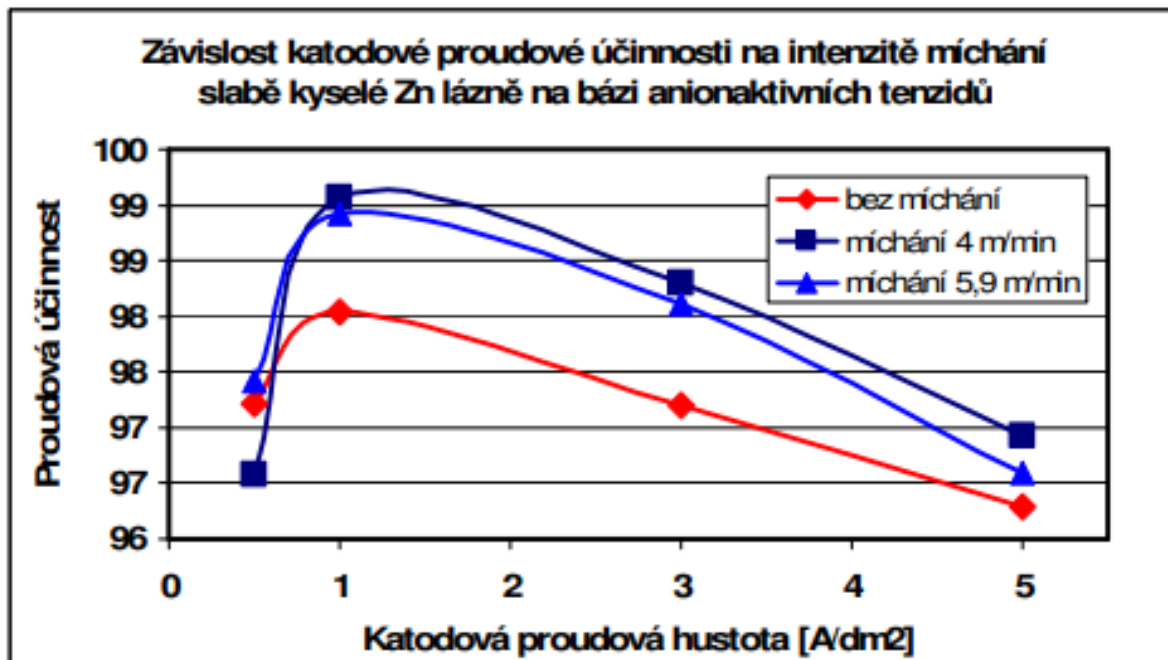
Při laboratorních zkouškách je možné pozorovat vyšší vývoj vodíku v prvních fázích vylučování zinku. Zdá se, že na počátku pokovování je katodová proudová účinnost nižší a vylučuje se více vodíku než v pozdějších fázích pokovení, kdy je dokonale pokryt povrch vyloučeným zinkem. Tento jev je při pokovování heterogenních materiálů logický, protože v prvních fázích pokovování jsou na povrchu oceli odhaleny karbidy (cementit) a uhlík (grafit). Na těchto strukturních součástech oceli je nižší vodíkové přepětí a snáze se nich vylučuje vodík. Teprve když zinek překryje tyto strukturní součásti, zvýší se katodová proudová účinnost vylučování zinku. Následující obrázky tento jev potvrzují a kvantifikují.



Dostatečné pokrytí povrchu oceli zinkem v tomto případě trvá mezi 3-4 minutami.

Závislost katodové proudové účinnosti na intenzitě míchání

Vyšší intenzita míchání obecně zvyšuje proudový výtěžek galvanických lázní. V případě slabě kyselých zinkovacích lázní je proudová účinnost sama o sobě dosti vysoká, takže vliv míchání není tak zřejmý jako u lázní s obecně nízkým katodovým proudovým výtěžkem. Rozdíly jsme naměřili jen u nově vyvíjeného elektrolytu. Klasická slabě kyselá lázeň není tolik na intenzitě míchání závislá. (Že by to byl jeden z důvodů její oceňované provozní odolnosti?, „blbuvzdornosti“?)



Závěry

Na základě naměřených hodnot katodové proudové účinnosti dvou slabě kyselých zinkovacích lázní je možné formulovat následující závěry a doporučení:

- Nově vyvinutá lázeň na bázi anionaktivních tenzidů dává lepší předpoklady pro snížení navodíkování ocelí při vlastním zinkování. Výhody poskytuje jak v oblasti nízkých, tak vysokých proudových hustot. Posun maximálních použitelných proudových hustot k 7 A/dm^2 snižuje riziko napalování hran a vývoje vodíku při napalování.
- Pokovování při velmi nízkých proudových hustotách zvyšuje riziko navodíkování, protože se v této oblasti proudových hustot snižuje katodová proudová účinnost. Bezpečná hranice je okolo 1 A/dm^2 . S tímto rizikem je nutné počítat zejména při hromadném pokovování.
- Zvýšený vývoj vodíku je nutné očekávat při počátečních stadiích pokovování, kdy je účinnost vylučování nižší. Při průměrné j_k okolo 2 A/dm^2 účinnost vzroste nad 95% po 3-4 minutách závěsového pokovování, při j_k okolo 4 A/dm^2 postačí 2-3 minuty. U vysoce legovaných materiálů a při pokovení litiny lze předpokládat, že se kompaktní povlak zinku vytvoří mnohem později. Delší časy lze očekávat i při hromadném pokovování.

Uvedené výsledky byly změřeny v rámci projektu TA03010844 „Vývoj technologií povrchových úprav s nízkou mírou navodíkování“. Projekt je řešen s finanční podporou TAČR.

Literatura

- [1] Szelag P., Regenerace zinkovací lázně v podmínkách materiálově uzavřeného okruhu, KOM **24** (1980) 2, str. 21-24

Kvalita vyloučeného galvanického povlaku závisí na provedených předúpravách, jejichž součástí je i odmašťování. Cílem odmaštění je odstranění nečistot z povrchu kovů, jako jsou oleje, mastnoty, částice prachu, rzi, apod.

Chemické odmaštění slouží k prvotnímu odstranění hrubých nečistot z povrchu zboží. Probíhá v závislosti na stupni a druhu znečištění a kvalitě a stavu povrchu základního materiálu.

Elektrolytické odmaštění slouží k dočištění odmaštěného popř. mořeného povrchu zboží. Odstraňuje zbylé tenké vrstvy nečistot. Kombinuje chemický účinek odmašťovací lázně s účinkem elektrického proudu a vývojem plynů na odmaštěném povrchu.

Důležitým faktorem je nejen efektivnost odmaštění, ale i ekonomika a ekologie procesu. Firma EKOCHÉM-PPÚ s.r.o. nabízí množství odmašťovacích lázní, které jsou efektivní, ekonomicky dostupné a jsou vyráběny z netoxických látek.

Chemické odmaštění

Rogal 10	Chemická odmašťovací lázeň. Výborná odmašťovací účinnost, nenapadá barevné kovy a hliník. Pracovní podmínky: koncentrace 5 kg / 100 litrů, doba 2 – 5 minut, teplota 40 - 60°C.
Rogal 14	Radikální odmašťovací lázeň. Kvalitní odmaštění silně znečištěných povrchů. Pracovní podmínky: koncentrace 10 kg / 100 litrů, doba 2 – 6 minut, teplota 40 - 60°C.
Rogal 30	Radikální odmašťovací lázeň. V provozu našla uplatnění v bubnové lince. Výhodou je kvalitní odmaštění při nižší teplotě. Pracovní podmínky: koncentrace 2,5 - 5 kg / 100 litrů, doba 5 – 8 minut, teplota 40 - 50°C.

Elektrolytické odmaštění

Rogal 4K	Katodická odmašťovací lázeň. Na ocel a barevné kovy. Pracovní podmínky: koncentrace 2 - 4 kg / 100 litrů, doba 2 – 5 minut, teplota 40 - 70°C, napětí 6 – 10 V, proudová hustota 6 – 10 A/dm ² .
Rogal 4A	Anodická odmašťovací lázeň. Na ocel a barevné kovy. Může být použita buď jako samostatný cyklus nebo jako 2. stupeň odmaštění po Rogalu 4K. Pracovní podmínky: koncentrace 2 - 4 kg / 100 litrů, doba 2 – 5 minut, teplota 40 - 70°C, napětí 6 – 10 V, proudová hustota 6 – 10 A/dm ² .
Rogal 31K	Katodická odmašťovací lázeň. Na ocel a barevné kovy. Pracovní podmínky: koncentrace 5 kg / 100 litrů, doba 2 – 5 minut, teplota 30 - 40°C, napětí 6 – 10 V, proudová hustota 5 – 10 A/dm ² .
Rogal 31A	Anodická odmašťovací lázeň. Na ocel a barevné kovy. Může být použita buď jako samostatný cyklus nebo jako 2. stupeň odmaštění po Rogalu 31K. Pracovní podmínky: koncentrace 5 kg / 100 litrů, doba 2 – 5 minut, teplota 30 - 40°C, napětí 6 – 10 V, proudová hustota 5 – 10 A/dm ² .

Skrytá nebezpečí v napájení galvanizačních van

Ing. Vlastimil Vrátný, Ing. Lukáš Krahulík, DEHOR-elspec. Litvínov s.r.o.

Zdroje stejnosměrného proudu pro napájení galvanizačních van jsou měniče, které přeměňují elektrickou energii z běžné elektrorozvodné sítě na malé výstupní napětí, avšak umožňují dodat obrovský výstupní proud.

V drtivé většině případů je vedení mezi napájecím zdrojem a galvanizační vanou charakterizováno jako izolovaná napájecí síť. Ačkoliv se obvykle jedná jen o několik málo metrů vodičů mezi zdrojem a vanou, je dobré na toto vedení pohlížet se všemi pravidly, příčinami i důsledky plnohodnotné napájecí soustavy. Z těchto výše uvedených základních vlastností vyplývají povinnosti obsluhy, popř. provozovatele takového zařízení.

Z hlediska elektrického napájení galvanického procesu vznikají prakticky pouze dvě rizika.

1. nebezpečí úrazu obsluhy elektrickým proudem
2. nebezpečí úrazu obsluhy popálením o žhavé části, nebo při nekontrolovaném vývinu tepla vznik požáru

1. Nebezpečí úrazu obsluhy elektrickým proudem

Úraz elektrickým proudem od výstupního napětí zdroje je téměř vyloučen, neboť napájecí zdroj pro galvanotechniku musí splňovat přísné normy a předpisy, díky kterým musí být malé výstupní napětí (<25V DC) bezpečné a to i při poruše zdroje. Prostředí galvanoven navíc bývá definováno ČSN 33 2000-4-41 jako prostor zvláště nebezpečný a to ještě s běžným dotykem živých částí (výstupních vodičů zdroje) obsluhou galvanizační linky. Zdroj musí být tedy vždy vyroben a testován v souladu s požadavky ČSN 33 2000-4-41 a ČSN EN 61558-1 kladených na bezpečné obvody SELV. Zde doporučuji pro galvanotechniku používat pouze zdroje, které jsou k tomuto účelu vyvinuty a určeny, nikoli zdroje, které jsou sice svými parametry podobné, ale jsou určeny např. do laboratorních podmínek, kde není vyžadována bezpečnost výstupního napětí napájecího zdroje. Stejně tak bych zde chtěl připomenout, že by mělo být provedeno odborné proškolení osob přicházejících do styku s obsluhou zdroje popř. s výstupními vodiči zdroje dle vyhlášky 50/1978 sb.

2. Nebezpečí úrazu obsluhy popálením o žhavé části, nebo při nekontrolovaném vývinu tepla vznik požáru

Vzhledem k výstupním hodnotám napětí a proudu napájecího zdroje pro galvanotechniku (malá napětí), lze říci, že výše napětí je bezpečná a nehrozí žádné nebezpečí ze strany výbojů, oblouků, přeskoků nebo plazivých proudů. Při takto malém napětí nejsou ani žádné problémy s izolacemi a celé vedení bývá často provedené neizolovanými (holými) vodiči. Nebezpečí spočívá v obrovských proudech, které je napájecí zdroj schopen dodat do zátěže. Tyto nebezpečí jsou vždy spojena s vývinem velkého množství tepla.

Příčinou mohou být:

- a) špatně navržené vedení
- b) porucha vedení
- c) přetížení nebo zkrat vedení
- d) skryté vady

Pozn.: Za vedení zde považujeme celé spojení mezi zdrojem a zbožím galvanicky upravovaným v lázni. Do vedení tedy uvažujeme spoje, lůžka vany, hromadné závěsy, připojení anod, popř. elektrody bubnů hromadného pokovování atd..

a) Špatně navržené vedení

Vedení k vaně bývá spočítané projektantem galvanické linky, popř. doporučené či stanovené výrobcem napájecího zdroje. Proto nebezpečí špatně navrženého vedení je minimální. Na tomto místě je potřeba připomenout, že stejná pravidla dimenzování vodičů platí i pro zavěšovací rámy hromadného pokovení a další komponenty, kterými protéká proud do galvanizační lázně. Často jsou např. zavěšovací rámy poddimenzovány a nejsou spočítány. Nehrozí sice roztavení či požár, ale dochází ke zbytečnému ohřevu lázně a dalším elektrickým ztrátám, což snižuje dlouhodobě účinnost celého procesu.

b) Porucha vedení

Protože jde v galvanotechnice o napájení stejnosměrným proudem, je vedení citlivé na vývin tepla zejména ve spojích. V těch se totiž výrazně uplatňuje přechodový odpor, neboť ztrátový výkon je dán součinem napětí a proudu

$$P = U \cdot I$$

a napětí vznikne z přechodového odporu dle Ohmova zákona

$$U = R \cdot I$$

Dosažením tak dostaneme

$$P_{ZTR} = R \cdot I^2$$

Více k této problematice bylo již popsáno v přednášce Degradace účinnosti galvanizačního zdroje výstupním vedením (2013), která je uvedena ve sborníku přednášek 46. Celostátního aktivu galvanizérů v Jihlavě.

Protože v galvanotechnice se používají vysoké proudy, je pak ztrátový výkon, dle výše uvedeného vztahu, velký i pro již velmi malé hodnoty přechodového odporu. Je proto dosti časté, že nekontrolovaná místa spojů se začnou zahřívat a časem vyšší teplota spoje podpoří další oxidaci styčných ploch a tím se odpor dále zvyšuje a teplota stále stoupá, až dojde k tavení či upálení vodičů! Je proto nutné vykonávat pravidelné revize vedení a to ať kontrolou úbytku napětí na vedení při známém proudu anebo kontrolu např. termovizní. To samé samozřejmě platí i pro spoje na lůžkách vany a zavěšovacích rámech zboží, popř. připojení a stav anod.

Nebezpečí možnosti popálení je zejména u ručních galvanických linek, kde obsluha připojuje a odpojuje galvanicky upravované zboží k přírodním pasům a může docházet k nedokonalému spoji a vývinu tepla.

c) Přetížení nebo zkrat vedení

Vedení od napájecího zdroje ke galvanizační vaně, popř. až ke galvanicky upravovanému zboží je nutno provozovat tak, jak bylo spočítáno a navrženo. Není přípustné dělat úpravy směrem ke snížení průřezu vodičů, nebo neodborně měnit jejich uložení (hořlavý podklad, zakrývání, pokládání přes sebe apod.).

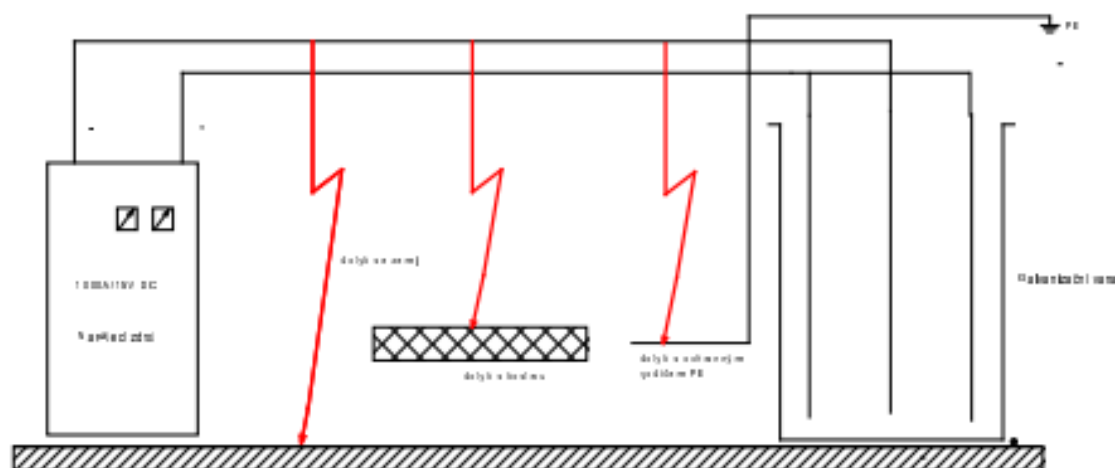
Př.: Je-li připojena katodová (anodová) tyč ze dvou stran vany, nelze plný výkon přenášet s odpojenou nebo poškozenou jednou stranou! Pozor také na nezávadnost všech vodičů mezi zdrojem a vanou v případě, že celkový průřez vedení je složen z více vodičů spojených paralelně!

Ve všech takovýchto případech by mohlo dojít k přetížení vedení s nechtěnými tepelnými účinky!

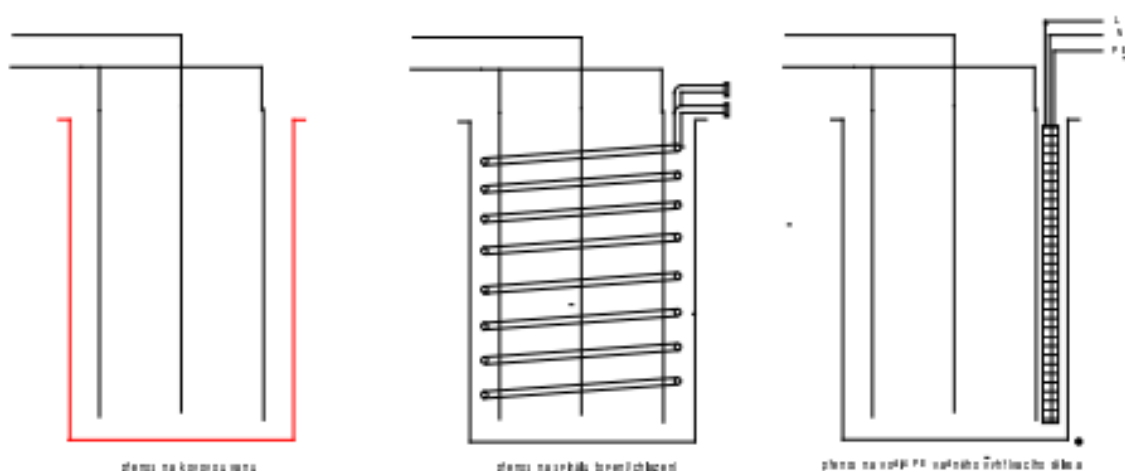
Dosti nebezpečná situace vznikne při zkratování zdroje, popř. jeho výstupního vedení ke galvanizační vaně. Často se to stává, zejména u holých pasových vodičů, kdy dochází ke zkratu položenými nebo zapadnutými vodivými předměty jako jsou klíče, kovové krabice, dráty, klece, zavěšovací rámy apod. Zkratující předmět se v tomto okamžiku stává spotřebičem a velký výkon zdroje na něm vytvoří vysoký vývin tepla a dojde k roztavení, propálení a hrozí riziko vzniku požáru, popř. popálenin. U vodičů izolovaných je potřeba dbát na celistvost izolace aby nedošlo např. k proříznutí izolace o hranu plechu apod. jinak je výsledek stejný jako v předchozích případech, hrozí roztavení zkratujícího předmětu a možnost vzniku požáru.

d) Skryté vady

Nebezpečí skrytých vad vedení mezi napájecím zdrojem a galvanizačním procesem ve vaně lze specifikovat jako kumulaci jednotlivých vad, které nemají vliv na běžnou funkci soustavy a jsou obtížně zjistitelné. Jak už bylo v úvodu řečeno, vedení mezi napájecím zdrojem a galvanicky upravovaným zbožím ve vaně považujeme za izolovanou síť. Takováto vytvořená síť má základní výhodu v bezpečnosti a oddělenosti od všech možných elektrických zařízení a vodivých předmětů. Je tedy možné ji z principu provozovat i s jednou vadou (1. dotykem), tj. s připojeným jedním pólem zdroje k jiným napěťovým či potenciálově rozdílným soustavám nebo předmětům. To už pak ale není izolovaná síť a mluvíme o poruše jedнопólovým dotykem (Obr. 1). Běžně jednoduše zjistit tento stav bývá obtížné, protože zařízení obvykle pracuje bez zjevných závad.

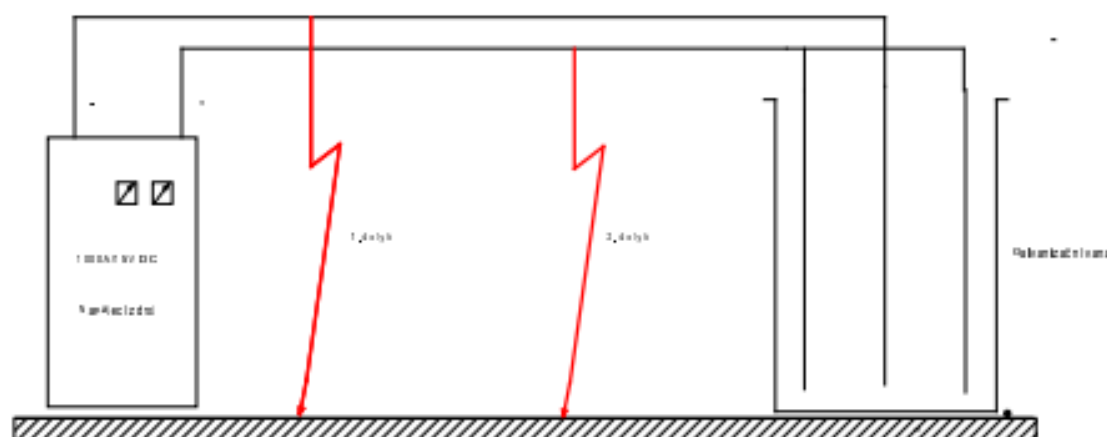


Obr. 1a: Jednopolový dotyk (spojení)- různé typy



Obr. 1b: Způsoby dotyku (spojení) izolované sítě s okolím přes galvanickou lázeň

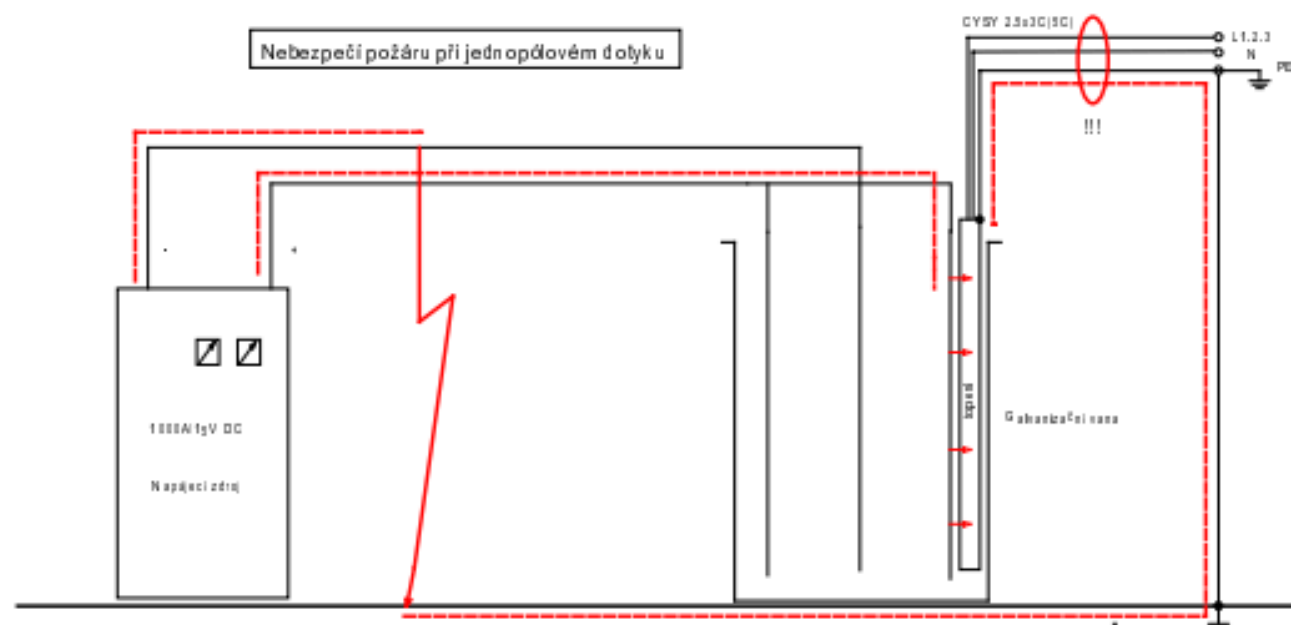
V praxi to znamená, že v izolované síti ani jeden z pólů (výstupů) zdroje nesmí být spojen s jiným vodivým obvodem! Často se v provozech galvanoven stává, že se nějakým způsobem jeden pól zdroje spojí s jiným obvodem, nejčastěji se zemí (ukostřením) popř. ochranným vodičem PE. Taková situace jednopolového dotyku není sama o sobě nebezpečná a nemění provoz zařízení. Nebezpečí čeká v této situaci v druhém dotyku druhého pólu. V tom okamžiku dojde ke zkratu zdroje a nebezpečné situaci s možným rizikem požáru.



Obr. 2: Dvoupólový dotyk (spojení) - zkrat

V galvanických provozech může dojít ke specifické situaci, kdy výstup zdroje sám o sobě je izolován od ostatních obvodů mechanicky. Ale pozor! Galvanická lázeň se dá v poměrně dobrém smyslu považovat za vodič, tzn., pokud dochází v lázni k vodivému kontaktu s jiným předmětem, je tento potřeba nutně izolovat od ostatních součástí, jedná se například o vyhřívací tělesa, chladicí spirály, měřicí čidla, neodizolovaný pohyb katodické tyče nebo i samotnou kovovou vanu (obr.1b). Pokud k takovému kontaktu dojde, jsme v situaci jedнопólového dotyku a hrozí při náhodném druhém dotyku zkrat napájecího zdroje.

Příklad č. 1 je na následujícím obrázku:



Obr. 3: Dvoupólový dotyk – zkrat se skrytým prvním dotykem přes vyhřívací těleso

V případě, že dojde k tomu, že např. vyhřívací těleso je z výroby uzemněné, nebo má poruchu, kdy dojde ke spojení svorky PE s kovovým pláštěm topení přicházejícím do styku s galvanizační lázní, dochází přes vodič PE tohoto vyhřívacího tělesa k propojení jednoho pólu zdroje s celou zemní soustavou PE. Při náhodném druhém dotyku pólu kdekoli do zemní soustavy PE pak dojde ke zkratu v následujícím obvodu: (+) pól zdroje – anody galvanizační lázně – lázeň – kovový plášť topení – vodič PE topného tělesa – zemní (ochranná) soustava vodičů PE, ukostření atd. – druhý dotyk (-) pólu – (-) pól zdroje. V této situaci záleží na impedanci (odporu) celé zkratové smyčky a současně výstupním napětí zdroje. Pokud je odpor dostatečně veliký, dochází „pouze“ k nanášení nebo leptání kovového pláště topného tělesa (v závislosti na polaritě). Pokud je odpor zkratové smyčky nízký, pak začne

protékat tímto obvodem značný proud a vznikne potenciálně nebezpečná situace, neboť vodiče k vaně jsou zpravidla dimenzovány na vysoké proudy, ale vodiče pro spojení soustavy PE, ukostření a přívodní vodiče k vyhřívacímu tělesu jsou řádově slabších průřezů. Dojde tedy k řádovému přetížení vodiče PE a následnému roztavení s nebezpečím požáru.



Obr. 4: Dvoupólový dotyk – zkrat se skrytým prvním dotykem přes pohon katodové tyče

Příklad č. 2

Podobný případ nastane, když dojde k poškození izolace mezi katodovou tyčí a jejím pohonem. V tomto případě dojde k vodivému spojení (-) pólu zdroje s kostrou převodovky, poté s kostrou motoru, která je spojena ochranným vodičem PE s celou rozvodnou sítí. Jednalo by se tedy pouze o jedнопólový dotyk a nedošlo by k narušení funkce galvanizačního procesu. Jenomže galvanizační vana je ještě vybavena cirkulačním čerpadlem s kostrou z vodivého materiálu, která je opět připojena k ochrannému vodiči PE. Dojde tedy ke zkratu přes galvanickou lázeň v tomto obvodu: (-)pól zdroje – katodová tyč – dotyk na převodovku pohonu – vodič PE – celá síť ochranných vodičů – kostra čerpadla – elektrolyt galvanické lázně – anody galvanizační vany – (+)pól zdroje. V tomto případě sice riziko požáru nehrozilo, protože napájecí zdroj byl malého výkonu (desítky ampér), PE spojení koster obou motorů bylo provedeno silným vodičem a vzdálenost anod od kostry čerpadla přes galvanickou lázeň byla větší a tudíž i odpor této cesty byl takový, že netekl velký zkratový proud. Nicméně protože přechodový odpor mezi katodovou tyčí a převodovkou pohonu byl s pohybem proměnlivý, docházelo k různě pokoveným jednotlivým vsázkám po sobě. Také proteklé množství proudu (Ah) neodpovídalo naneseným vrstvám. Bylo to způsobeno tím, že cca 50% proudu proměnlivě teklo nekontrolovatelně mimo zboží již zmíněným obvodem. Navíc docházelo k nanášení galvanicky vyloučených kovů uvnitř kostry čerpadla.



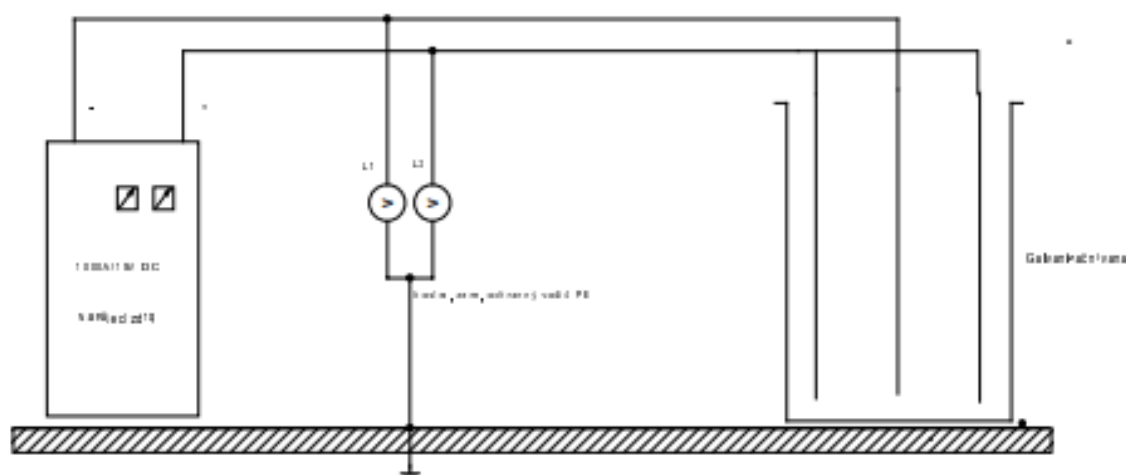
Obr. 5: Dvoupólový dotyk – zkrat se skrytým prvním dotykem přes chladicí spirálu

Příklad č.3

Jinou situací, která vznikla z nedostatečně odizolované katodové tyče, mohlo dojít k propálení titanové spirály chladicího okruhu eloxovací vany. Tyč popř. její přívod byl špatně upevněn a ležel na tepelné izolaci mirelon, která chránila výstup titanové spirály chlazení. Časem došlo k promáčknutí této měkké izolace a holý vodič se nepravidelně dotýkal titanové trubky. Vzhledem k tomu, že náběh napětí a proudu je v eloxovacím procesu postupný, nebyl tento zkrat viditelný ani na měřících přístrojích napájecího zdroje. Přitom proudy, které tímto dotykem procházely, byly ve stovkách ampér a výrazně poškozovaly titanovou trubku. Nekontrolovaný proud tek l v následujícím obvodu: (+)pól zdroje – katodová tyč – dotyk na titanovou spirálu chlazení – galvanická lázeň – anody – (-)pól zdroje. Tato situace vyvolala hned 3 nepříjemné jevy. První byl, že průběh eloxovacího procesu nebyl řádný a vznikaly zmetky. Pro malé napětí se zkrat s chladicí spirálou neuplatňoval a většina proudu procházela zbožím, po vystoupení napětí však proud tek l raději zkratem do chladicí spirály. Poměr proudů byl dán poměrem ploch zboží a celkové plochy spirály ponořené do galvanické lázně. Zkrat to byl poměrně tvrdý, protože vzdálenost anod a chladicí spirály byla velmi malá a plochy obou veliké. Navíc pravděpodobně také docházelo pod hladinou elektrolytu galvanické lázně i k přímému dotyku a upalování anod se spirálou chlazení. Druhý jev byl nepříjemný v tom, že jiskřením a propalováním mohlo dojít k úniku chladicího média a dalším následkům s tím spojených. A třetí nepříjemný jev vznikl z vlastního jiskření, způsobujícího nepravidelný odběr proudu ze zdroje. Jiskření neboli výboj vzniká z odpařených kovů při rozpojení obvodu. Napájecí zdroj se v okamžiku přerušení obvodu snaží udržet protékající proud a to i ve chvíli kdy už je obvod rozpojen, musí tedy skokově zvýšit své výstupní napětí na maximum. Jenomže vodiče (kabely) od napájecího zdroje ke galvanizační vaně mají vlastní indukčnost danou fyzikálními vlastnostmi. Potom, při hoření oblouku nebo jiskření při určité frekvenci, může nastat stav, kdy se k maximálnímu napětí zdroje ještě přičte přepěťová špička vzniklá na indukčnosti vodičů mezi zdrojem a galvanizační vanou. Pokud tento stav trvá dlouhodobě, nezvládnou zpravidla přepěťové ochrany uvnitř napájecího zdroje ochránit výstupní usměrňovač zdroje a dojde k jeho zničení spojeným s ohně-kouřovými efekty.

Možnosti předcházení skrytým vadám

- Vizuální kontrola celého vedení
- Pokud možno používat pro ponoření do galvanické lázně izolované komponenty
- Měření vyhřívacích těles a ostatních komponentů ponořených v elektrolytu galvanické lázně při pravidelných revizích provádět nejen proti fázovým vodičům, ale měření izolačního odporu také proti zemi (ochrannému vodiči).
- Provádět měření izolačního stavu jako u běžných izolovaných sítí viz Obr. 6

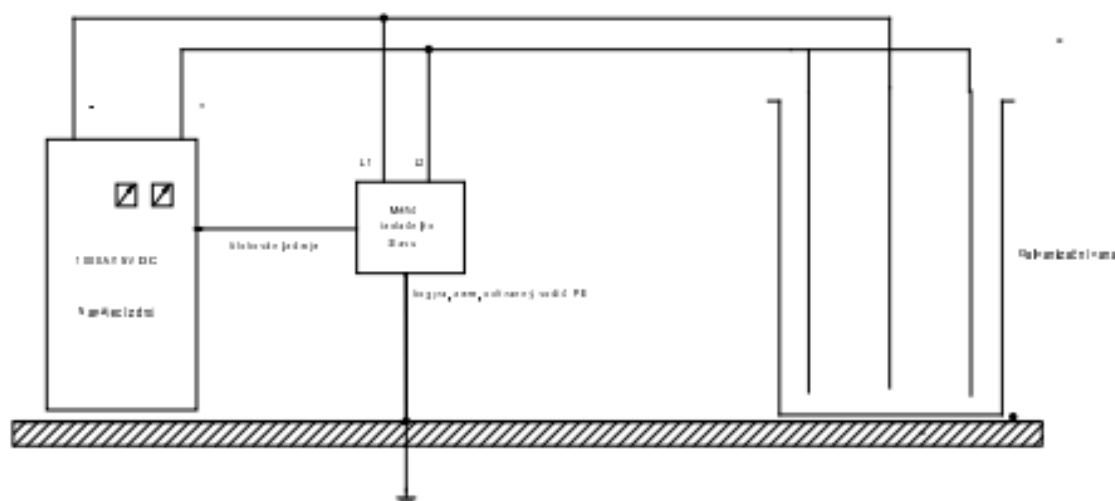


Obr. 6: Měření izolačního stavu izolované stejnosměrné sítě

Pro velmi složité provozy, nebo tam, kde chceme mít jistotu, že výstupní vedení je průběžně v pořádku, lze použít automatický hlídač izolačního stavu, který zablokuje napájecí zdroj v případě, že dojde ke snížení izolačního stavu jednoho nebo druhého pólu zdroje vůči zemi (ochrannému vodiči, kostře atd.), viz Obr. 7.



Obr. 7: Automatický hlídač izolačního stavu



Obr. 8: Připojení hlídače izolačního stavu

Závěr:

Připojení napájecího zdroje ke galvanizační vaně a poměry v ní jsou zvláštním případem užití izolované sítě a je potřeba si uvědomit veškeré záležitosti z toho vyplývající. Tento úkol neleží jen na projektantech, zhotovitelích, ale i na provozovateli, běžné obsluze linky a v neposlední řadě na revizním technikovi. Doufám, že výše uvedeným příspěvkem jsem alespoň částečně upozornil na nebezpečné situace, ke kterým dochází, a vzbudil tak větší pozornost v této problematice.

Slitinový povlak zinek nikl

Ing. Petr Goliáš

Schlötter Galvanotechnik

Slitinový povlak zinek nikl je dnes již velmi rozšířeným typem galvanické povrchové úpravy. Spolu s následnými pasivacemi a utěsněními představuje v praxi stále více požadovaný vysoce kvalitní systém povrchové ochrany ocelových a litinových dílů, především součástí pro automobilový průmysl.

VLASTNOSTI A PŘEDNOSTI

Slitinový povlak zinek nikl se v porovnání se zinkovým povlakem a slitinovým povlakem zinek železo vyznačuje několika zásadními odlišnostmi. V následujícím přehledu jsou uvedeny hlavní z nich.

- Snížená tvorba korozních produktů

Korozní produkty slitinových povlaků zinek nikl mají v porovnání se zinkovými povlaky podstatně méně objemné korozní zplodiny. Tato vlastnost zvyšuje bariérovou ochranu proti korozi a využívá se jí také při náhradě toxických kadmiových povlaků při výrobě povrchově chráněných závitových komponent letadel.

- Žádná kontaktní koroze s hliníkem a jeho sloučeninami

Zinkové povlaky a slitinové povlaky zinek železo vykazují v prostředí 5 % NaCl (měřeno proti standardní vodíkové elektrodě) nižší potenciál než hliník. Naproti tomu slitinový povlak zinek nikl s 12 až 15 % niklu má potenciál shodný. To v praxi umožňuje ve vodivém prostředí kombinovat oba druhy materiálu případně používat pro oba materiály neizolované spoje.

- Tepelně stabilní ochrana proti korozi

Teplota tání zinku je za normálního tlaku 419 °C. Slitina zinku s 12 až 15 % niklu taje při teplotách přes 700 °C. Proto je slitinový povlak zinek nikl často aplikován jako protikorozní ochrana ocelových dílů v motorovém prostoru automobilů případně na jiných místech se zvýšenou teplotou.

- Dobrá přilnavost pro nanášení následných organických povlaků

Některé komponenty automobilů upravovány také organickými povlaky. Rozšířená je aplikace s kateforetickým případně práškovým lakováním. Slitinový povlak zinek nikl v těchto systémech zvyšuje korozní ochranu. V kombinaci s KTL jsou zejména pohledové černé díly, v kombinaci s práškovým lakováním pak např. brzdy sportovních automobilů viditelné pod koly z lehkých slitin.

- Vynikající ochrana proti korozi základního materiálu

Slitinové povlaky zinek nikl s obsahem niklu 12 až 15 % poskytují vynikající ochranu proti korozi oceli nebo litiny. Při obsahu niklu 12 až 15 % se vylučuje čistá tzv. γ fáze. Při tloušťce slitinového povlaku zinek nikl 8 μm dosahují v dále neupraveném stavu v testu v neutrální solné mlze podle ČSN EN ISO 9227 NSS korozní odolnosti 900 hod do tvorby prvních korozních produktů železa. V pasivovaném případně v utěsněném stavu pak hodnoty překračují 1.200 hod.

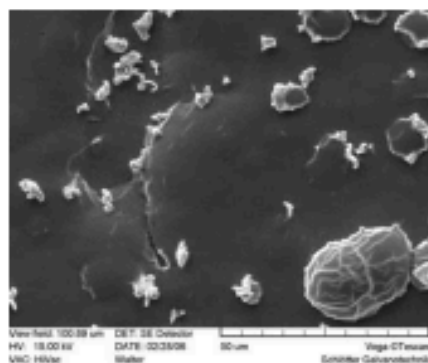
- Dobrá ořezuvzdornost

Slitinové povlaky zinek nikl jsou v důsledku obsahu legury v porovnání se zinkovými povlaky případně se slitinovými povlaky zinek železo tvrdší a tedy i odolnější vůči ořezu. Zinkové povlaky mají tvrdost v rozsahu 40 až 150 HV, povlaku zinek železo 100 až 130 HV. Slitinový povlak zinek nikl dosahuje v závislosti na typu galvanické lázně a obsahu niklu ve slitině tvrdosti 410 až 450 HV.

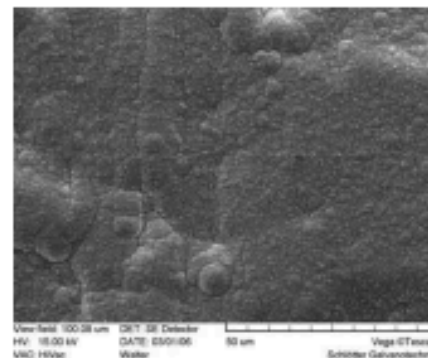
- Žádná tvorba whiskerů

Povlaky vyloučené z alkalických zinkovacích lázní jsou náchylné ke tvorbě whiskerů. Monokrystaly (whiskery) se vytváří v období několika dnů až týdnů po pokovení. Prorůstáním porušují strukturu vyloučeného zinkového povlaku a následně i ochrannou pasivační a utěšňovací vrstvu a způsobují tak kromě drsnosti hlavně porušení protikorozi ochrany povlakového systému. Slitiny povlaky zinek nikl touto nečistotou netrpí.

Obr. 1: Whiskery na Zn povlaku (24 hod, 50 °C)



Obr. 2: Povlak ZnNi bez whiskerů (24 hod, 50 °C)



TYPY SLITINOVÝCH LÁZNÍ ZINEK NIKL

Slitiny povlak zinek nikl je možné vylučovat ze dvou základních typů lázní. Slabě kyselé a alkalické. Oba typy lázní poskytují vylučovaným povlakům požadovanou tepelnou a protikorozi ochranu, v některých vlastnostech, jako je např. rozložení tloušťek slitinového povlaku, vylučovací rychlost, proudový výtěžek, vhodnost použití při pokovení litinových dílů, možností následné černé pasivace se, však liší. Liší se také náročností na technologické vybavení, systémem rozpouštění anod, koncentrací kovů v lázni, ionty zajišťujícími vodivost, celkovou solností či postupem úpravy odpadních vod, analytickými metodami, apod.

- Slabě kyselé slitinové lázně zinek nikl

Slabě kyselé lázně zinek nikl vylučuje slitinový povlak s 12 až 15 % niklu zaručujícími jeho požadované vlastnosti v širokém rozsahu katodických proudových hustot od 0,5 do 4 A/dm². Předností je možnost přímého pokovení litinových dílů a vyšší vylučovací rychlost uplatňující se např. při hromadném pokovení geometricky jednoduchých dílů. Nevýhodou je nerovnoměrné rozložení tloušťek.

Obsah zinku i niklu v lázni se pohybuje v rozmezí 28 až 35 g/l, přičemž poměr obou kovů je udržován od 1,0 do 1,2 : 1 ve prospěch zinku. Lázeň je formulována na bázi chloridu draselného. Koncentrace chloridů se pohybuje v rozmezí 160 až 180 g/l. Kyselina boritá sloužící jako pufr je v moderních elektrolytech nahrazena octanem draselným v koncentracích okolo 60 g/l. Galvanické přísady na organické bázi jsou do lázně průběžně dávkovány na základě prošlého náboje popř. výnosu. Mají za úkol zajišťovat stabilní chod lázně a vylučování slitiny požadovaných vlastností.

Pracovní teplota se pohybuje mezi 28 a 32 °C. Pro správné vylučování slitiny v požadovaném rozmezí je potřebné její přesné udržování.

Hodnota pH se pohybuje ve slabě kyselé oblasti v úzkém rozmezí 5,3 až 5,6. Výhodným se ukazuje automatická kontrola a úprava hodnoty.

Střední katodická proudová hustota se pohybuje v závislosti na typu pokovení mezi 0,5 a 2,0 A/dm². Nižší hodnoty vedou ke spoluvylučování kovových nečistot a hlavně povlaku s vysokým obsahem niklu. Vyšší hodnoty zpravidla způsobují napalování vylučovaného slitinového povlaku. Vylučovací rychlost při katodické proudové hustotě 1 A/dm² se pohybuje v rozmezí 0,18 až 0,24 μm/min. V lázni se zpravidla používají rozpustné zinkové a niklové anody na dvou oddělených proudových okruzích s poměrem

proudů 4 : 1. Z praxe jsou známy i případy rozpouštění zinkových anod a doplňování niklu do lázně rozpouštění síranu popř. chloridu nikelnatého.

Obr. 3: Pokovení litinového dílu ve slabě kyselé slitinové lázni zinek nikl



Měřicí bod	Tloušťka (μm)	Slitina (% Ni)
1	7	12
2	22	12,5
3	12	12,5

- Alkalická slitinová lázeň zinek nikl

Alkalická slitinová lázeň zinek nikl vylučuje rovněž povlak s požadovanými 12 až 15 % niklu. Na rozdíl slabě kyselé lázně poskytuje podstatně lepší rozložení tloušťek vylučovaného slitinového povlaku. Této přednosti se využívá při pokovení tvarově složitých součástí. Další předností je pokovení s pomocnými anodami přinášející možnost dalšího zlepšení rozložení tloušťek slitinového povlaku případně až zdvojnásobení plochy pokovovaného zboží na jedné katodové tyči a tím zvýšení hospodárnosti technologického procesu. V praxi se používají univerzální lázně i speciální lázně pro bubnové i pro závěsové pokovení.

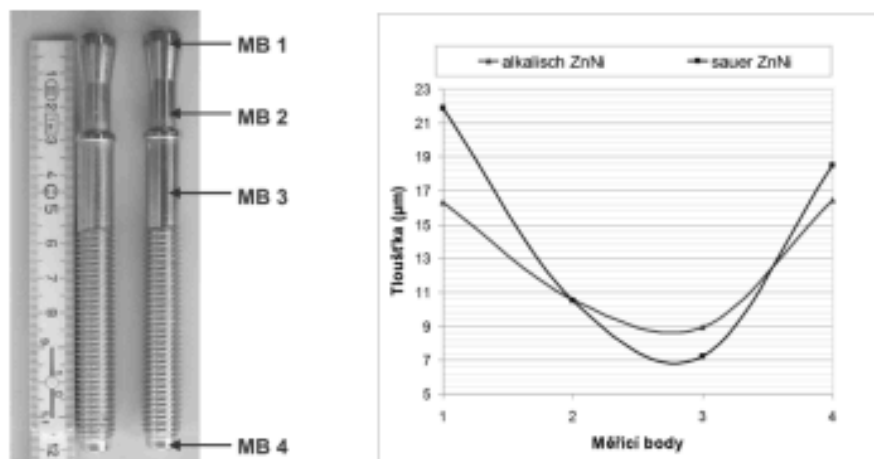
Obsah zinku i niklu je ve srovnání s kyselou lázní podstatně nižší a pohybuje u zinku v rozmezí 6 až 10 g/l, nikl pak v rozmezí 0,6 až 1,5 g/l. Lázeň je formulována na bázi hydroxidu sodného. Jeho koncentrace se pohybuje v rozmezí 90 až 130 g/l. Se stářím lázně narůstá obsah uhličitanu sodného zvyšující celkovou alkalitu elektrolytu. Koncentrace nad 60 g/l může způsobovat provozní problémy. Galvanické přísady jsou také na organické bázi a jejich průběžné dávkování je prováděno na základě prošlého náboje popř. výnosu. Stejně jako u kyselé varianty mají za úkol zajišťovat stabilní chod lázně a vylučování slitiny požadovaných vlastností. Na rozdíl od slabě kyselé elektrolytu se nikl do lázně dodává ve formě tekuté přísady obsahující síran nikelnatý. Pro udržení kovů (zinek a nikl) v alkalickém prostředí v rozpuštěné formě obsahuje lázeň komplexní činidla.

Pracovní teplota se v závislosti na typu elektrolytu pohybuje mezi 25 a 35 °C. Pro správné vylučování slitiny v požadovaném rozmezí je potřebné její přesné udržování v rozmezí ± 2 °C.

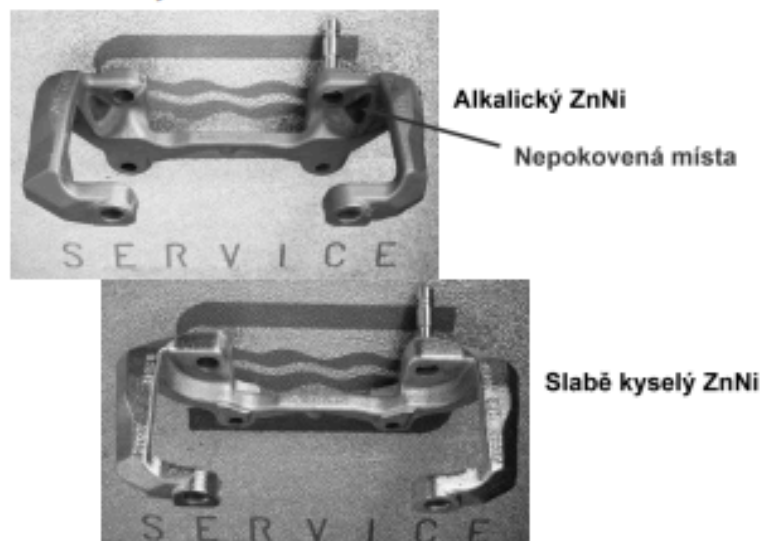
Střední katodická proudová hustota se pohybuje v závislosti na typu pokovení mezi 0,5 až 3,5 A/dm². Nižší hodnoty vedou ke společnému vylučování kovových nečistot a povlaku s vysokým obsahem niklu. Vyšší hodnoty způsobují napalování vylučovaného slitinového povlaku. Anodická proudová hustota se liší podle typu použitých anod. U pevných anod má překročit 15 A/dm², aby se zabránilo usazování rozkladných produktů na anodách. Vylučovací rychlost bubnových lázní při katodické proudové hustotě 1 A/dm² se pohybuje mezi 0,16 až 0,22 μm/min. U závěsových lázní je při 2,5 A/dm² dosahovány rychlosti 0,27 až 0,35 μm/min.

V pracovních vanách se používají nerozpustné ocelové anody. Zpravidla niklové nebo ocelové poniklované. Použití membránových technologií vyžaduje oddělení anolytového a katolytového prostoru za použití speciálních keramických membrán. Anolytem je podle typu membrán hydroxid sodný nebo kyselina sírová. Zinkové anody se rozpouští mimo pracovní vanu v ocelových koších v rozpouštěcí vaně v paralelním okruhu. Nikl se do lázně dodává ve formě tekuté přísady. Pro odstraňování sody se využívají speciální, diskontinuálně pracující vymrazovací zařízení.

Obr.: 4: Rozložení tlouštěk na bubnovém dílu pokoveném ve slabě kyselé a alkalické lázni zinek nikl



Obr.: 5: Rozdíl v zabíhavosti slabě kyselé a alkalické lázně zinek nikl na litině



PASIVACE

Pasivace slouží k ochraně vylučovaného slitinového povlaku zinek nikl. Reakcí je na jeho povrchu vytvářena bariérová ochrana. Pasivační vrstvy dosahují tlouštěk ca 80 až 300 nm. Obsahují sloučeniny trojmocného chromu, dále zpravidla fluoridy, některé typy sloučeniny kobaltu a také rozpuštěné kovy zinek a nikl. K dispozici je několik barevných provedení - transparentní, iridizující, modrá a černá.

Pasivační lázně. Jeho absence znamená ztrátu tzv. samohojivého efektu fungujícího jako tzv. dálkové ochranné působení. Projevuje se především u zpracování zboží v bubnech, kde v důsledku přesypávání zboží dochází k jeho poškrábání a místnímu porušení pasivační vrstvy. Úkoly šestimocného chromu

částečně převzaly sloučeniny kobaltu, které však neochvějně směřují na index zakázaných látek. Další možností je aplikace speciálních zařízení, kde se pasivace, ale i následné utěsnění a sušení, odehrávají v centrifugových koších. Mimo sníženého poškození pasivační vrstvy poškrábáním se v porovnání s klasickou pasivací v bubnech projevuje i úspora nákladů docílená ca 5-ti až 10-ti násobným snížením výnosu pasivační lázně.

Korozní odolnost do koroze zinku při testu v neutrální solné mlze podle ČSN EN ISO 9227 NSS splňuje předpisy dané jednotlivými automobilkami. Na závěsu překračuje v temperovaném i netemperovaném stavu 240, častěji pak 360 hod. Výjimkou je černá pasivace, kde je korozní odolnost nižší, 120 až 240 hod. Černá pasivace je také náchylná ke korozním průrazům a prokorodování až na základní materiál. U bubnového zboží se překračuje hodnota 168, častěji pak 240 hod. Velmi záleží na technologii nanášení.

Pasivační vrstvy se vytváří ponorem pokoveného zboží v pasivačních lázních. Pro některé pasivační lázně je před samotnou pasivací potřebné slitinový povlak aktivovat. Používá se ponor ve zředěné kyselině např. sírové, dusičné nebo i metansulfonové. Pracovní teploty pasivačních lázní a doby ponoru jsou závislé na typu lázně.

Pasivace transparentní a modré vylučující vrstvy tloušťky okolo 80 až 100 nm, pasivace tlustovrstvé a černé vylučují povlaky o tloušťce cca 200 až 300 nm. Jejich předností je větší bariérová ochrana.

Při reakci slitinového povlaku s pasivační lázní dochází k částečnému rozpouštění kovů z povlaku, případně také železa z nepokovených ploch dílů. Negativní vliv cizích kovů v lázni se projevuje barevnými změnami a především snížením korozní odolnosti. Nadměrně znečištěnou lázeň je potřebné buď nově nasadit nebo cizí kovy odstranit selektivním iontoměničem.

Pro správné vytvoření pasivační vrstvy je významný rovnoměrný pohyb pasivační lázně okolo povrchu pokoveného zboží. Toho se dosahuje čepením lázně vzduchem případně systémem Venturiho trysek. U bubnového pokovení je předností pasivace v odstředivkových koších. U černě pasivovaných dílů a dílů náchylných k poškrábání se využívá střídavého otáčivého pohybu.

UTĚSNĚNÍ

Utěsnění slouží k následné úpravě pasivovaných slitinových povlaků zinek nikl. Na povrchu vytváří transparentní ochranný film zvyšující korozní odolnost celého ochranného povlakového systému, sjednocuje vzhled pasivační vrstvy, zvyšuje odolnost proti otěru a snižuje koeficient tření.

Při testu v neutrální solné mlze podle ČSN EN ISO 9227 NSS je zaznamenáváno u závěsového i bubnového zboží zvýšení přibližně o 30 až 50 %. V případě zvýšených nároků na korozní odolnost se aplikuje dvojnásobný ponor s mezisušením.

Při pokovení spojovacího materiálu nebo otáčivých dílů je v praxi velmi často kladem důraz na snížení koeficientu tření. K tomuto účelu byly vyvinuty speciální přísady, které tento koeficient snižují. Kontrola přítomnosti je možná UV světlem při vlnové délce 340 až 380 nm.

Utěšňovací vrstvy se nanášejí ponorem. Mohou se aplikovat na suché i mokré díly. Před sušením je zařazován ofuk dílů. Teplota sušení je významným faktorem pro správnou polymeraci utěšňovací vrstvy. Při nižších teplotách není polymerace dosažena a utěšňovací vrstva může následně přijímat vzdušnou vlhkost. Tím se zhoršuje kvalita protikorozi ochrany vyloučeného povlakového systému.

Pro utěsnění jsou k dispozici lázně na organické, anorganické či směsné bázi.

Do skupiny následných úprav se řadí také tzv. dodatečný ponor. Ten je aplikován na černě pasivované díly, když není možno použít utěšňování. Důvodem mohou být předčasné průrazy v černé pasivační vrstvě a tím způsobená ztráta korozní odolnosti nebo negativní vliv utěsnění na funkci povrchově upraveného dílu (např. ztráta elektrické vodivosti, bariéra proti další povrchové úpravě např. lakováním apod.)

VYUŽITÍ V PRAXI

Slitinný povlak zinek nikl je aplikován především na součásti automobilů. V motorovém prostoru se používají zinkoniklované držáky motoru a pohonu, ovládací páky motoru a vedlejších agregátů, spojovací prvky, skříňové zámky, součásti výfukového potrubí, rozvody provozních kapalin, atd. V brzdovém systému se slitinným povlakem zinek nikl chrání těmeny a držáky brzd, části potrubního systému a spojovací materiál. Na podvozku se jedná o hřídele, součásti tlumičů, spojovací materiál atd. Dalšími odběrateli jsou zpracovatelé ocelových pásů, výrobci vlakových souprav a letadel.

ZÁVĚR A VÝHLEDY

Slitinný povlak zinek nikl v praxi prokazuje své pozitivní vlastnosti a zaznamená se stále širší uplatnění při výrobě komponent automobilů z celého světa. Použití moderních velkokapacitních galvanických automatů umožňuje optimalizaci nákladů a otevírá tak cestu k aplikaci i u menších modelů nebo levnějších automobilů.

Další vývoj směřuje ke zvýšení účinnosti a provozní stability zinkoniklovacích elektrolytů, zlepšení rozložení tloušťek slitinného povlaku, formulaci lázní pokovujících s co největší jistotou neušlechtilé automatové oceli, náhradě kobaltu v pasivačních lázních a zvýšení užitečných vlastností utěšňovacích lázní.

LITERATURA

1. Dr. Roland PFIZ, Zink-Nickelabscheidung
Verfahrenübersicht, Schichteigenschaften, Nachbehandlung
2. Ralph KRAUß, Zink-Nickel sauer oder alkalisch? Ein Systemvergleich
3. Firemní návody firmy SCHLÖTTER GALVANOTECHNIK, Geislingen, Německo

SMĚRY ROZVOJE ANODICKÉ OXIDACE

Ing. Zuzana Ficková, Ing. Jan Kudláček, Ph.D., Ústav strojírenské technologie, ČVUT v Praze – Fakulta strojní

V oboru povrchových úprav je vhodné inovovat konvenční technologie a zavádět nové. V současné době je kladen důraz na vytváření funkčních povrchových úprav s definovanými vlastnostmi, tento trend se týká také technologie anodické oxidace, jejíž proces se snažíme modifikovat. Modifikace může probíhat dvěma způsoby – zařazením dalších operací do technologického postupu nebo změnou parametrů procesu.

Klasická dekorativní a tvrdá anodická oxidace je technologie prověřená a velmi dobře zvládnutá. V současné době je trendem tvorba silných a extrémně odolných vrstev, případně vrstev s kluznými vlastnostmi. Jednou z technologií, kterou tyto vlastnosti můžeme dosáhnout je tzv. mikrooblouková oxidace (MAO, PEO). Jejím zvládnutím se zabývají výzkumná centra v Rusku, Anglii, Číně a USA.

ANODICKÁ OXIDACE

Technologie anodické oxidace je elektrochemický proces, při kterém se na povrchu substrátu z lehkých kovů vytváří mezní vrstva a vrstva oxidu hlinitého (Al_2O_3). Je používána pro povrchovou úpravu hliníku, titanu, hořčíku a zirkonia. V literatuře je anodizace rozdělována na dekorativní a tvrdou, avšak tyto dvě se liší pouze pracovními podmínkami. Anodizací se simulují přirozené vlastnosti hliníku – tvorbu konverzní vrstvy, řízeným procesem jsou však ovlivňovány výsledné vlastnosti vrstvy. [16]

Mechanismus růstu je obecně uvažován jako prvotní vytvoření amorfní vrstvy, která je neporézní a její tloušťka roste s rostoucím napětím. Maximální dosažitelná tloušťka vrstvy je do 1 μm . Na tuto mezní vrstvu navazují hexagonální buňky oxidu hlinitého. Velikost buněk a pórů je ovlivněna druhem elektrolytu. [16]

Lázně pro eloxování jsou rozdělovány dle druhu použité kyseliny, její koncentrace a možnosti použití (dekorativní či tvrdá anodizace). Nejčastěji proces anodizace probíhá v kyselině sírové, šťavelové a chromové. Různým koncentracím je nutné přizpůsobit pracovní podmínky. [1]

Vlastnosti vrstvy - Vlastnosti vrstev vytvořených pomocí anodické oxidace jsou závislé na použitých pracovních podmínkách a především na druhu elektrolytu. U dekorativní anodické oxidace se pórovitost pohybuje kolem 25 %, u tvrdé anodizace cca 12 %. Odolnost proti deformacím je poměrně malá, vrstva při ohybu či krutu praská. Odolnost proti korozi je dána především tloušťkou vrstvy a její homogenitou. Tvrdost ovlivňuje základní materiál a pracovní podmínky procesu, dekorativní anodizací je možné dosáhnout vrstvy o tvrdosti 250-350 HV, tvrdou anodickou oxidací 300-600 HV.

SPECIÁLNÍ DRUHY ANODICKÉ OXIDACE

Mezi speciální druhy anodické oxidace jsou řazeny vrstvy modifikované za účelem zlepšení funkčních vlastností, jako je zvýšení tvrdosti a tloušťky, odolnosti proti otěru, zlepšení kluzných vlastností apod. Výsledných vlastností je dosahováno pomocí úpravy elektrolytu, technologických podmínek a zařazením dalších operací do technologického postupu. Mezi tyto operace patří např. vyplňování pórů oxidické vrstvy.

Vyplňováním pórů eloxované vrstvy můžeme významně zlepšit finální vlastnosti této povrchové úpravy, např. zlepšit kluzné vlastnosti nebo zvýšit odolnost proti korozi. Nejlépe vyplnitelné jsou vrstvy vytvořené elektrolytem na bázi kyseliny fosforečné, protože vytvořené póry jsou podstatně větší než u ostatních elektrolytů.

ANODICKÉ VRSTVY ODOLNÉ PROTI OTĚRU

Tyto vrstvy je možné vytvořit pomocí speciálního elektrolytu „Ematal“. Tento nebo vícesložkový elektrolyt (kyselina šťavelová, citronová, boritá + titanová sůl), umožňuje vytvořit vrstvy, vyznačují se povrchem podobným smaltu. Ematalové vrstvy jsou tvrdé a extrémně odolné proti otěru, protože mají v pórech usazeny soli titanu. [9, 11] Další možností, jak zvýšit odolnost proti otěru je zvolit vhodný způsob utěsnění.

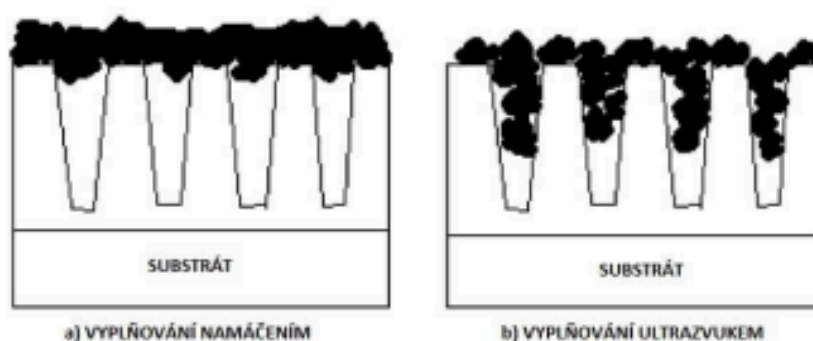
ANODICKÉ VRSTVY S KLUZNÝMI VLASTNOSTMI

Anodické vrstvy s kluznými vlastnostmi – fungující jako samomazné vrstvy. Využívá se poréznosti vrstvy, díky které je možné lehce zakotvit nátěrový systém s obsahem PTFE, molyky nebo nanočástic.

V současné době je možné vydat se dvěma směry aplikace látek s nízkým koeficientem tření. První je již zmiňovaný nátěrový systém s obsahem kluzných částic. Nevýhodou je, že poměrně silná vrstva nátěrového systému překrývá anodickou vrstvu a není možné pozorovat skutečné vlastnosti duplexní vrstvy Al_2O_3 – PTFE. Proto se výzkumy kloní spíše k zabudovávání nanočástic přímo do pórů vrstvy. Při provozu dochází k uvolňování kluzných částic.

Mechanismus vyplňování pórů - Jedním z médií, kterým je možné oxidické vrstvy vyplňovat je PTFE. Pro vyplňování vrstvy nanočásticemi PTFE jsou používány různé technologické postupy. V každém případě vlastnímu vyplňování předchází dispergace teflonové suspenze (ultrazvuk, zubové míchadlo). Eloxované vzorky se umístí do hliníkových zásobníků vyplněných suspenzí, po časové prodlevě se roztok odstraní a

následuje tepelné zpracování v peci. Vzorek se nechá vychladnout přirozeně. [3] Je také možné vzorek umístit do nádoby se suspenzí a vyplnit pomocí ultrazvuku, s následným upravením v peci. Autor této metodiky uvádí, že při impregnaci delší než 30 min. dochází k degradaci povrchu. [3]



Obr.1. Mechanismy vyplňování oxidické vrstvy [3]

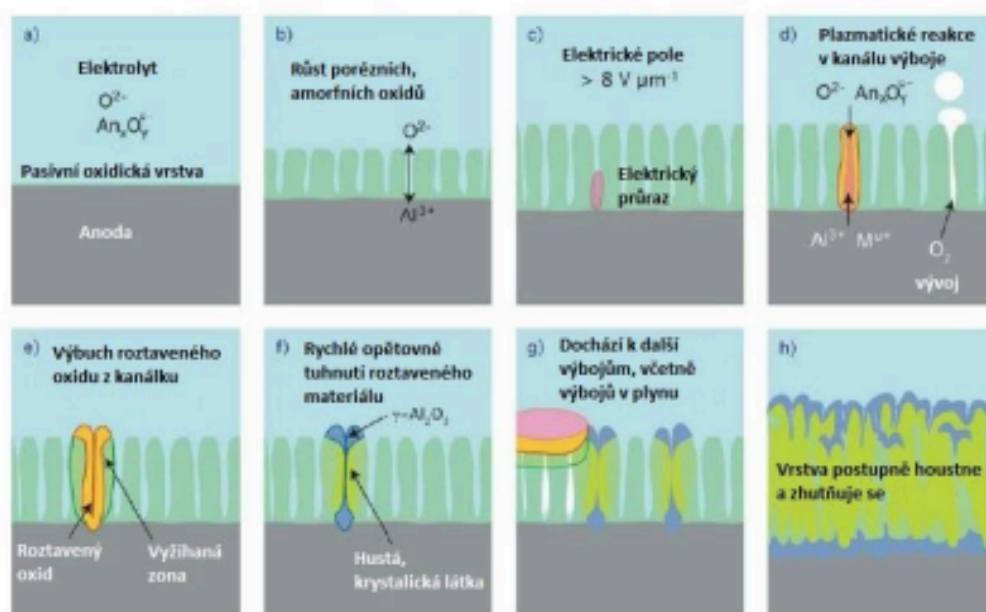
ANODICKÉ KOMPOZITNÍ VRSTVY

Ve světě (především v Číně) se výzkumy zabývají tvorbou kompozitu Al_2O_3 – PTFE. Pro technickou praxi by bylo vhodné vytvořit plnohodnotný kompozit s rovnoměrně rozptýlenými částicemi PTFE v matrici Al_2O_3 . Provozem by docházelo k obroušování vrstev a tím i zásobování teflonu mezi obroušené částice a tím zajištění kluznosti – podobně jako u kompozitu Zn-PTFE. Bohužel tvorba takového kompozitu je poměrně náročná a metodika nebyla ještě uspokojivě zvládnuta. Sériová výroba proto ještě neexistuje.

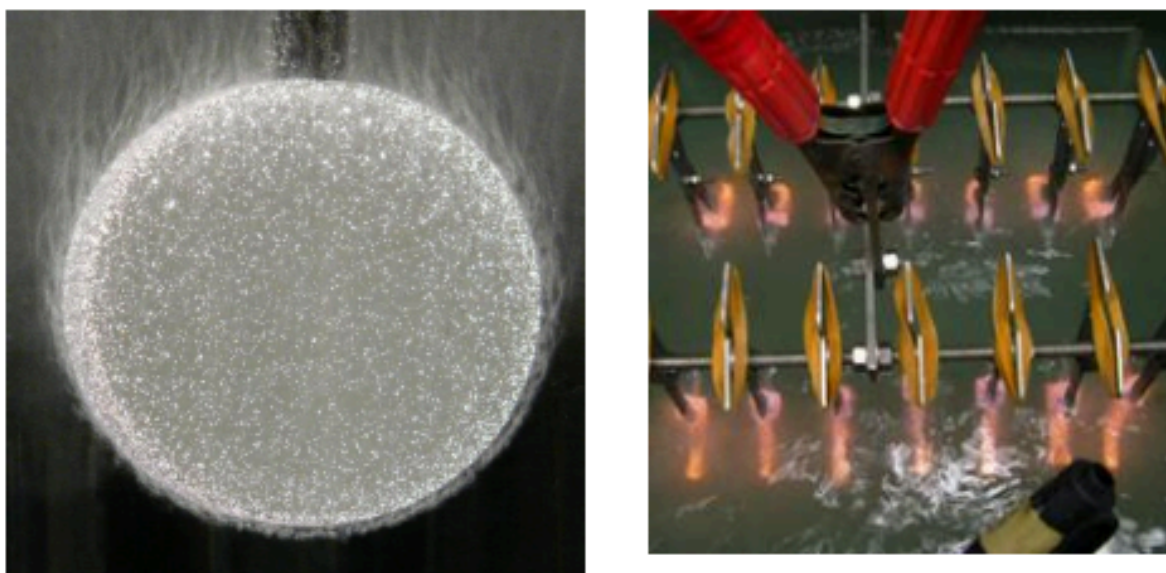
MIKROOBLOUKOVÁ OXIDACE

Mikrooblouková oxidace (MAO), také známá jako plasma elektrolytická oxidace (PEO) je elektrochemický proces. Tato technologie pro vytváření vrstvy oxidu kovu je podobná eloxování, ale používá vyšší napětí, takže výsledné plazmatické výboje výrazně modifikují strukturu oxidu. Tento proces může vytvářet silné vrstvy (desítky až stovky μm). Tyto vrstvy, vzhledem k velké tloušťce, tvoří kontinuální bariéru a jsou používány jako ochrana proti opotřebení, korozi a také jako izolant. MAO proces byl vyvinut ruskými vědci (G. A. Markov a G. V. Markova) kolem roku 1970. Vzhledem k relativně nízké informovanosti o procesu nadále probíhají výzkumy pro optimalizaci této technologie. [19]

Princip metody - Na rozhraní kovu a elektrolytu po zapojení obvodu vznikají na hliníkovém substrátu amorfní pórovité oxidy. Po elektrickém průrazu vznikají plazmatické výboje v pórovitých „kanálech“ a zároveň dochází k iniciaci kyslíku. Následuje výbuch roztaveného oxidu z kanálku a jeho rychlé ochlazení a ztuhnutí. Výboje se opakují na různých místech a vytvořená vrstva se zhušťuje. [18,21,22]



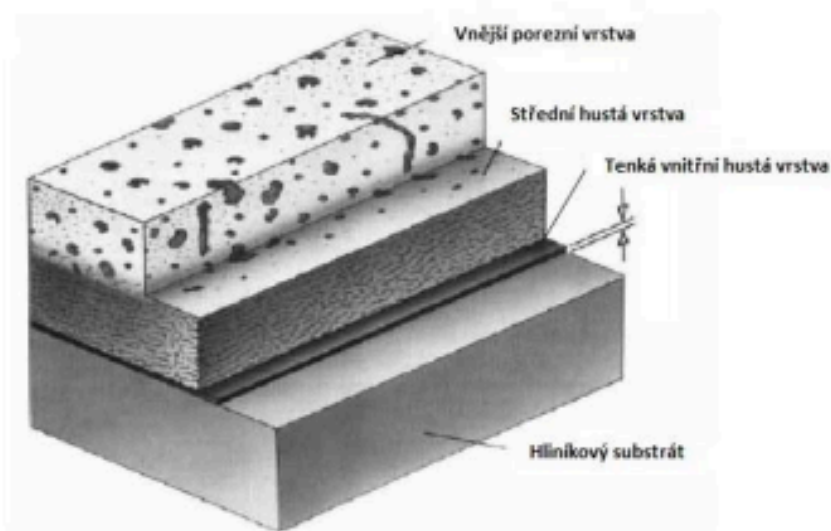
Obr. 2. Schéma tvorby vrstvy pomocí technologie mikroobloukové oxidace [6]



Obr.3, 4. Fotografie z procesu MAO [22]

Vlastnosti vrstvy - Vlastnosti vrstvy jsou závislé na použitém substrátu i na složení elektrolytu a elektrickém režimu. Vytvořené vrstvy dosahují tloušťky 5 – 100 μm . Proces se vyznačuje zhuštěním vrstvy a její homogenitou – je možné dosáhnout hustoty 95 – 99 %. Další charakteristikou je zvýšená odolnost proti teplotnímu zatížení (-40 až + 60°C) a teplotním rázům (až 2500 °C). Odolnost proti korozi v NSS je víc než 500 h. Vrstva se také vyznačuje vysokou odolností proti opotřebení a nižším koeficientem tření než tvrdě anodizované vrstvy. Tvrdost vrstvy se liší dle použitého substrátu – u hliníku můžeme dosáhnout až 2000 HV, u titanu až 1000 HV. Velkou výhodou je, že tato technologie negeneruje žádné nebezpečné odpady. [6, 12, 13, 19, 22]

Struktura vrstvy - Vyhodnocování pomocí SEM ukázalo, že vrstvy oxidu hlinitého, vytvořené na hliníkových slitinách pomocí MAO techniky jsou tří. Skládají se z porézní vnější vrstvy, střední husté vrstvy a tenké vnitřní husté vrstvy. Porézní vnější oblast se skládá převážně z modifikovaného Al_2O_3 ($\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3/\eta - \text{Al}_2\text{O}_3$) a amorfních fází. Hustá vnitřní oblast je tvořena směsí $\alpha, \gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ a fáze $\text{Al} - \text{XO}$ (X je prvek z elektrolytu). Komplexní fáze legovaná prvky z elektrolytu je pozorována v tenké, mezifázové oblasti pod hustou vrstvou. Velikost oblastí, jejich struktura a složení jsou podstatně ovlivněny složením substrátu, elektrolytu a technologickým postupem. [19]



Obr. 5. Model vrstvy vytvořené pomocí MAO [19]

Elektrolyty - Elektrolyty pro mikroobloukovou oxidaci jsou na bázi alkálií. V tabulce je uveden seznam používaných lázní.

Tab. 1. Elektrolyty pro technologii mikroobloukové oxidace [10, 17, 18]

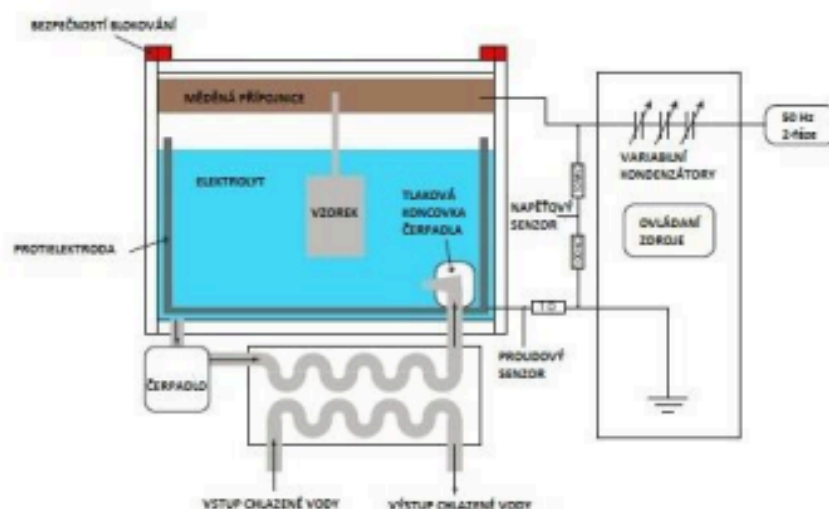
Lázeň	Složení lázně
1	Na_2SiO_3
	NaOH
	Na_2WO_4
	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8 \cdot \text{Na}_2$
2	KOH
	Na_2SiO_3
	Destilovaná voda
3	KOH
	Na_2SiO_3

Použití- Použití této technologie je nejčastěji u extrémně namáhaných součástí. v leteckém, automobilovém a kosmickém průmyslu. [6]



Obr. 6, 7. Výrobky s vrstvou vyrobenou pomocí MAO [21,22]

Zařízení - Pro výrobu vrstev metodou MAO se používají speciální zdroje proudu, které jsou vysokonapěťové. Pro výzkumné účely se používají zařízení s frekvencí 50 Hz a maximálním výstupním proudem 25 A. [3] Používané vany jsou nevodivé, nejčastěji z vyztuženého polypropylenu, se zabudovaným chlazením. Jedním z přídatných zařízení je i čerpadlo, pro kvalitní promíchávání lázně a senzory, které monitorují teplotu a pH. [3,13]



Obr. 8. Schéma 10kW 50 Hz AC plazma elektrolytického procesu [4]

Porovnání podmínek a parametrů mikroobloukové a anodické oxidace

Tab. 2. Parametry u technologie mikroobloukové a anodické oxidace [20]

Podmínky	Parametry MAO (PEO)	Parametry Anodické oxidace
Materiály vhodné pro tuto aplikaci	Al, Ti, Mg a jejich slitiny	Al, Ti, Mg a jejich slitiny
Složení elektrolytu	křemičitan sodný, fosforečnan sodný; hydroxid draselný Aditiva	kyselina sírová /chromová/ šťavelová aditiva
Koncentrace elektrolytu	5 - 50 g/l	100 – 300 g/l
pH elektrolytu	Zásadité	Kyselé
Pracovní napětí	200 V - 700 V	do 50 V
Proudová hustota	0.1 - 15 A.dm ⁻²	1 – 10 A.dm ⁻²
Rychlost oxidace	30 -150 mm/h	cca 1 μm/ min
Teplota	< 50 °C	- 10 až 25 °C
Čas oxidace	10 - 60 minut	10 až 60 minut
Tloušťka	10 μm - 200 μm	5 μm – 90 μm
Materiál vany	Polypropylen	Polypropylen
Materiál katod	korozivzdorná ocel	Hliník/ olovo/ korozivzdorná ocel
Technologický postup	Odmaštění - oplach - Oxidace - oplach - sušení	Odmaštění – oplach – moření – oplach – vyjasnění – oplach - oxidace – vypírání – utěsnění - sušení
Tvrdost vrstvy	500 HV - 3000 HV	250 HV – 600 HV
Korozní odolnost	> 500h v NSS	> 500h v NSS

Seznam použité literatury

- [1] ASM INTERNATIONAL. *ASM Handbook Volume 5: Surface Engineering*. ASM International Handbook Committee, 1994.
- [2] Brejcha, Pavel, 2013, pers. comm
- [3] Industrial Development of PEO Coatings. In: *University of Cambridge* [online]. [cit. 2013-06-24]. Dostupné z: <http://www.ccg.msm.cam.ac.uk/directory/research-themes/plasma-electrolytic-oxide-coatings/2.2-industrial-development-of-peo-coatings>
- [4] Development of Quantitative Techniques for the study. [online]. [cit. 2013-06-24]. Dostupné z: http://www.dspace.cam.ac.uk/bitstream/1810/228637/1/csd30_thesis.pdf

- [5] FIALA, Tomáš. *Otěruvzdorné úpravy povrchu Al-slitin*. Praha, 2007. Diplomová práce. České vysoké učení technické v Praze, Fakulta strojní, Ústav strojírenské technologie. Vedoucí práce doc. Ing. Viktor Kreibich, CSc.
- [6] CURRAN, J. Developments and approvals on titanium, magnesium and aluminium composites. *Developments and approvals on titanium, magnesium and aluminium composites* [online]. 2011 [cit. 2013-06-10]. Dostupné z: <http://www.asetsdefense.org/documents/Workshops/SustainableSurfaceEngineering2011/22-Curran%20-%20Keronite%20ASETS%202011%203.pdf>
- [7] KREIBICH, Viktor. *Příčiny a důsledky nevhodných aplikací povrchových úprav*. Praha: České vysoké učení technické, 2004. ISBN 8001031209.
- [8] KAMMER, Catrin, et al. *Aluminium Taschenbuch*. 16. Auflage. [s.l.] : Aluminium-Verlag, 2002. 3 sv. (768, 672, 864 s.). ISBN 3870172746.
- [9] Kistler, Roberto, 2013, email. comm
- [10] Lihong, Lu. Evolution of micro-arc oxidation behaviors of the hot-dipping aluminium coating on Q235 steel substrate. *Applied surface science*. 2012, Vol. 81
- [11] MICHNA, Štefan et al. *ENCYKLOPEDIA HLINÍKU*. Děčín, 2005. ISBN 80-89041-88-4
- [12] J. Martin, A. Melhem, I. Shchedrina, T. Duchanoy, A. Nominé, G. Henrion, T. Czerwicz, T. Belmonte, Effects of electrical parameters on plasma electrolytic oxidation of aluminium, *Surface and Coatings Technology*, Volume 221, 25 April 2013, Pages 70-76, ISSN 0257-8972, <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.01.029>. (<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0257897213001060>)
- [13] MAMAJEV, A. Mikrooblouková oxidace kovů. *Povrchář* [online]. 2012, č. 7, s. 2 [cit. 2013-06-10].
- [14] *Plasma Technology Limited* [online]. [cit. 2013-06-10]. Dostupné z: <http://www.plasmatechnol.com/ArticleShow.asp?ArticleID=404>
- [15] ROJEK, Petr. *Optimalizace technologie tvrdé anodické oxidace*. Praha, 2012. Bakalářská práce. České vysoké učení technické v Praze, Fakulta strojní, Ústav strojírenské technologie. Vedoucí práce doc. Ing. Bc. Vladislava Ostrá.
- [16] SHEASBY, Peter G. *The Surface Treatment and Finishing of Aluminium and its Alloys*. 6. vyd. Setevnage, UK: Finishing Publications Ltd., 2001. ISBN 0-904477-23-1.
- [17] VENUGOPALI, A. Effect of micro arc oxidation treatment on localized corrosion behavior of AA7075 aluminium alloy of in 3,5% NaCl solution. In: *Elsevier*. s. 10.
- [18] Yajuan Liu, Jinyong Xu, Ying Gao, Ye Yuan, Cheng Gao, Influences of Additive on the Formation and Corrosion Resistance of Micro-arc Oxidation Ceramic Coatings on Aluminum Alloy, *Physics Procedia*, Volume 32, 2012, Pages 107-112, ISSN 1875-3892, <http://dx.doi.org/10.1016/j.phpro.2012.03.526>. (<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1875389212009431>)
- [19] PENG, Zhijing. Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) Coatings on an A356 Alloy for Improved Corrosion and Wear Resistance. In: [online]. [cit. 2014-03-02]. Dostupné z: <http://scholar.uwindsor.ca/cgi/viewcontent.cgi?article=5763&context=etd>
- [20] The Plasma Electrolytic Oxidation (PEO). [online]. [cit. 2014-03-02]. Dostupné z: <http://www.ccg.msm.cam.ac.uk/directory/research-themes/plasma-electrolytic-oxide-coatings>
- [21] Die Zukunft der Leichtmetall Oberflächen. [online]. 2013 [cit. 2014-03-02]. Dostupné z: <http://www.microarcoxidation.com/index.html>
- [22] Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) | Micro Arc Oxidation | CeraTough™. [online]. 2013 [cit. 2014-03-02]. Dostupné z: <http://www.ibccoatings.com/plasma-electrolytic-oxidation-peo-ceratough>
- [23] Plasma Electrolytic Oxidation (PEO). [online]. 2013 [cit. 2014-03-02]. Dostupné z: <http://al-chemist.info/node/9>

Soudržnost žárově zinkované výztuže s betonem třídy UHPC

Petr Pokorný ⁽¹⁾; Libor Hrdlička ⁽²⁾; Daniel Dobiáš ⁽¹⁾

⁽¹⁾ ČVUT – Kloknerův ústav, Šolínova 7, 166 08 Praha 6 – Dejvice

⁽²⁾ společnost Vladimír Fišer, Mlýnská 68, 602 00 Brno

Abstrakt

Článek popisuje problematiku soudržnosti povlakované výztuže s betonem. Zabývá se rovněž vlivem koroze žárově zinkované oceli na soudržnost a popisuje metodiku objektivního zkoušení této veličiny měřením tzv. napětí v soudržnosti T_m . Okrajově je zde popsán beton třídy UHPC a odzkoušena soudržnost hladkých žárově zinkovaných „výztuží“ s tímto specifickým stavebním materiálem.

Klíčová slova

žárové zinkování, soudržnost výztuže s betonem, koroze výztuže v betonu, beton UHPC

Úvod do problematiky

Korozní poškození železobetonových konstrukcí vyvolané kontaminací betonu chloridy z posypových solí (především NaCl, okrajově pak CaCl₂) patří v současnosti jednoznačně mezi nejzásadnější problémy korozního inženýrství. Ačkoli běžná výztuž z uhlíkové oceli koroduje v alkalickém prostředí pórového roztoku betonu v pasivním stavu přijatelnou korozní rychlostí, vlivem chloridových aniontů dochází k její aktivace (bez ohledu na aktuální hodnotu pH) a následnému skokovému navýšení korozní rychlosti. Po překročení kritické koncentrace chloridových aniontů v povrchové oblasti krycí vrstvy betonu, koroduje ocelový výztuž nepříjemnou korozní rychlostí [1-4]. Objemné korozní produkty oceli způsobují praskání a následné odpadávání betonu z krycí vrstvy. Dochází tedy k odhalování výztuže, která koroduje ještě s přispěním vlivů atmosférické koroze. V konečném důsledku může být vlivem koroze běžné uhlíkové oceli ohrožena statická schopnost výztuží železobetonové stavby [1, 2, 5].

Ke zvýšení korozní rychlosti až za přijatelnou úroveň může docházet i vlivem snížení pH pórového roztoku betonu. K tomu může docházet vlivem tzv. karbonatace betonu, tj. reakcí volného Ca(OH)₂ se vzdušným CO₂ (případně i NO_x). Oproti napadení vlivem kontaminace betonů chloridy je karbonatace výrazně pomalejší [1, 2, 5, 6].

Jedním ze způsobů, jak prodlužovat životnost železobetonových konstrukcí je povlakování betonářské výztuže z uhlíkové oceli. Výhodou tohoto způsobu protikorozní ochrany je zachování mechanických vlastností výztužné oceli, a v případě vytvoření kompaktních neporézních povlaků, zajištění účinného bariérového mechanismus protikorozní ochrany [7]. Z ekonomických, technologických a do určité míry i tradičních důvodů bývají z tohoto pohledu upřednostňovány povlaky na organické bázi (nejčastěji epoxidy, nověji kopolymerní povlaky na bázi např. polyethylénu a rozličných polyamidů), nebo kovové

povlaky – především ty vzniklé procesem nízkoteplotního vsázkového ($t \sim 450\text{ }^{\circ}\text{C}$) žárového zinkování [8]. Zmiňované procesy dokáží zajistit tvorbu jakostních povlaků i na rozměrných a tvarově složitých ocelových výztužích, navíc tvorba povlaků je velice rychlá a nárůst ekonomických nákladů dosahuje pouze jednotek procent (s přepočtením na celkové náklady potřebné na pořízení běžné nepovlakované výztuže z uhlíkové oceli)[9].

Ovšem problémy se zavedením povlakované výztuže souvisí s detekováním snížené soudržnosti takové výztuže s běžným betonem. Přičemž soudržnost výztuže s betonem je základní vyžadovaná vlastnost nosných železobetonových konstrukcí vypovídající o celkové únosnosti stavby. Soudržnost žebírkové (hřebínkové) výztuže s betonem (B_s) je dána součtem adhezivního faktoru (f_{ad} – určující velikost nevazebných interakcí s krátkým dosahem mezi výztuží a betonem), třecího faktoru (f_f – zohledňující vznik reakčních sil proti pohybu výztuže v betonu) a faktoru mechanického provázání (f_{mech} – zohledňující vliv mechanického provázání žebírek či jiných vázacích prvků s betonem). Soudržnost je vyjádřena **rovnici (1)**. Největšího významu přitom dosahuje faktor mechanického provázání. Vázací prvky zajišťují vhodné ukotvení výztuže s betonovým blokem [9,10].

$$B_s = f_{ad} + f_f + f_{mech} \quad \text{rovnice (1)}$$

Vlivem povlakování může docházet k vyhlazení žebírek, případně jiných vázacích prvků a tedy snížení soudržnosti výztuže s betonem. Povlaky na organické bázi (epoxydy, kopolymery) se mohou v průběhu zatěžování elasticky nebo dokonce plasticky deformovat a tím dále snižovat soudržnost. Naopak problémem povlaků na bázi žárového zinku je snížení adhezivního faktoru f_{ad} . Za sníženou soudržnost je v tomto případě zodpovědná koróze povlaku žárového zinku v aktivním stavu v čerstvém rozpracovaném betonu. Produktem katodické korozní reakce je plynný vodík (**rovnice (2)**), který zvyšuje pórovitost cementového tmelu čerstvého betonu na fázovém rozhraní výztuž/beton [9,10]. To má za následek lokální prodloužení vzdálenosti mezi výztuží a betonem a tedy snížení účinnosti nevazebných interakcí s krátkým dosahem. Ačkoli později dochází k zapasivování zinkované oceli, na vývoj mikrostruktury cementového tmelu to již nemá vliv. Schopnost korozních produktů zinku v alkalickém prostředí s obsahem Ca^{2+} ($\text{Ca}[\text{Zn}(\text{OH})_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) “utěsnit” vzniklé póry a kaverny vyvolané vodíkem, se neprokázala [10-13]. Navíc se ukazuje, že přechod zinku v betonu nutně nesouvisí s tvorbou pasivní vrstvy na jeho povrchu, ale s omezeným přístupem vody k jeho povrchu. Po přidání vody zinek opět koroduje v aktivním stavu [14, 15].

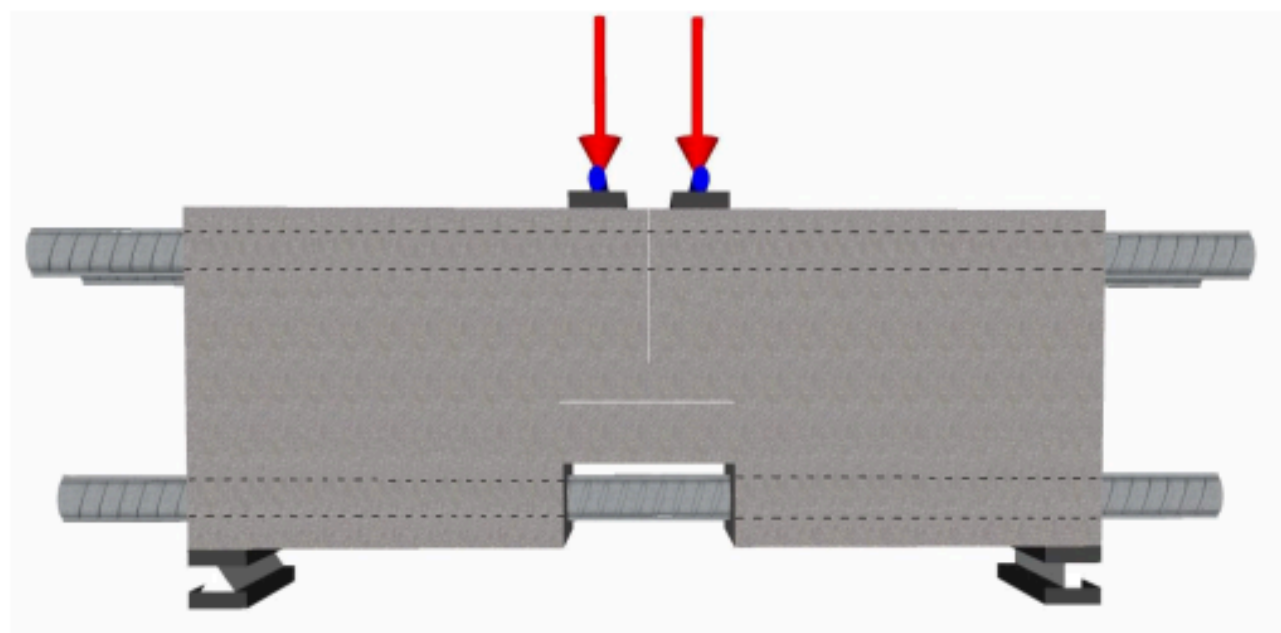


Vliv koróze žárově zinkované oceli na soudržnost s betonem lze objektivně zkoušet pouze na hladké výztuži, protože vliv mechanického provázání žebírek (f_{mech}) s betonem může snížení soudržnosti důsledkem zvýšení pórovitosti cementového tmelu skrýt. Cílem je zkoušet soudržnost na profilech se srovnatelnou hodnotou relativní úchylky drsnosti povrchu $R_a [\mu\text{m}]$, aby byl třecí faktor (f_f) v případě zinkované a nezinkované oceli srovnatelný [9].

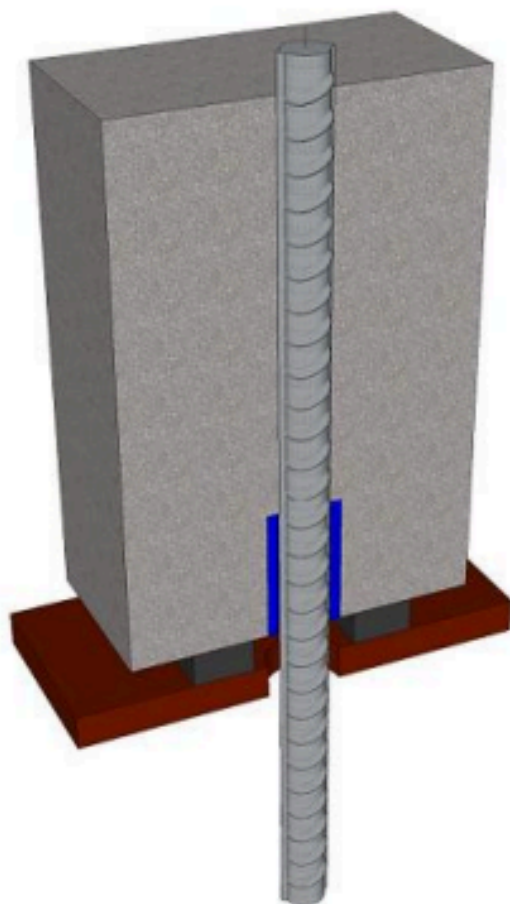
Soudržnost lze dle normy testovat podle dvou možných uspořádání. Prvotní je tzv. „zkouška v ohybu“ („zkouška soudržnosti na trámci“; „beam test“). Kdy vlivem působení ohybového momentu na trámec dochází k posunu výztuže směrem do trámce. Tento posun je zaznamenáván citlivým detektorem. Uspořádání je zjednodušeně modelováno na **Obrázku 1**. Druhý způsob uspořádání experimentu pro zkoušení soudržnosti výztuže s betonem je tzv. „vytahovací zkouška“ („zkouška soudržnosti na krychli“; „pull-out test“), které zobrazuje zjednodušený model na **Obrázku 2**. Je opět sledován posun výztuže ve vertikální ose.

V obou případech je sledováno napětí v soudržnosti T_m [MPa] při posunu výztuže o 0,001 mm a maximální smykové napětí S_m [MPa], které vyvolá zatížení, při kterém se výztuž začne bez odporu zatahovat/vytahovat ze zkušebního bloku. Přičemž jednoznačně platí $T_m < S_m$ [16]. Protože je uspořádání „vytahovací zkoušky“ jednodušší, bývá upřednostňováno. Dle normy ČSN 73 13 28 bylo již ověřeno, že soudržnost zinkované výztuže s běžným betonem „NSC“ („Normal Strength Concrete“) je i po 28 dnech zrání betonu snižena.

V současnosti se do stavitelské praxe dostává nestandardní formule výroby betonu mimořádných mechanických vlastností, tzv. „UHPC“ („Ultra High Performance Concrete“). Tento beton se od běžného výrazně liší nízkým vodním součinitelem ($c_w \sim 0,25$), zvýšením obsahem cementu a selektivním kamenivem o nízké zrnitosti. Betony vzniklé na základě těchto specifických receptur dosahují mimořádných mechanických vlastností, rychle tvrdnou a často obsahují drobné drátky (drátkobeton), které ještě navyšují jejich mechanické vlastnosti [17].



Obrázek 1. Statické schéma vyztuženého trámce připraveného na „zkoušku v ohybu“ s naznačením silového zatěžování dle ČSN 73 1328



Obrázek 2. Statické schéma uspořádání „zkoušky vytahováním“ na hranolech dle ČSN 73 1328

Tento článek posuzuje soudržnost hladké žárově zinkované výztuže s betonem třídy UHPC. Snížený obsah záměsové vody a obecně odlišnosti ve složení oproti betonu „NSC“ mohou výrazně ovlivňovat soudržnost s betonem, respektive omezovat katodickou reakci tvorby vodíku a/nebo může být ovlivněna pórovitost cementového tmelu na fázovém rozhraní.

Experimentální část

Vzorky hladkých profilů byly žárově zinkovány ponorem v lázni s teplotou 450 ± 10 °C. Před vlastním zinkováním bylo provedeno odmaštění v acetonu, poté následovala semikontinuální předúprava v běžném provozu žárového zinkování zahrnující moření v kyselině chlorovodíkové ($w_k \sim 15$ hm. %), dezoxidace v tavidlech solí a vlastní žárové zinkování. Tloušťka zinkového povlaku byla stanovena metalografickou analýzou (optický mikroskop Arsenal a elektronový mikroskop TESCAN VEGA 3-LMU). Obsah nečistot v podkladové oceli byl analyzován technikou XRF (XPert Pro s vyhodnocovacím systémem OMNION).

Soudržnost obou druhů „hladké“ výztuže (žárově zinkované a nepovlakované) byla ověřována „vytahovací zkouškou“ dle ČSN 73 1328 - Stanovení soudržnosti oceli s betonem. Jmenovitý průměr výztuží byl 14 mm. Pro měření posunu výztuže byl použit mechanický úchylkoměr s přesností 0,001 mm DIGI 160 a pro vlastní zatěžování byl použit trhací stroj

ZDM 10 WPM Lipsko. Pro přípravu vzorků bylo použito betonu pevnostní třídy C70/80 UHPC s vodním součinitelem $w/c \sim 0,25$. Doba zrání betonu byla 28 dní ve vlhké atmosféře o relativní vlhkosti 95 %. Zkoušeny byly vždy 5 paralelních vzorků ve dvou sériích (viz **Obrázek 3**). Kotevní délka byla 150 mm pro každou výztuž. Zatěžování bylo plynulé. Zkoušení bylo realizováno akreditovanou společností TZÚS-Brno.



Obrázek 3. Zobrazení reálného krychlového zkušebního tělesa s hladkou „výztuží“ určeného ke zkoušce soudržnosti „vytahováním“

Výsledky a diskuze

Metalografické výbrusy příčného řezu žárově zinkovanou ocelí jsou shrnuty na **Obrázku 4** (optický mikroskop) a **Obrázku 5** (rastrovací elektronový mikroskop). Obsah nečistot v oceli zohledňuje **Tabulka 1**. Složení oceli bylo analyzováno metodou XRF. Z výsledků je zřejmé, že použitá ocel je ukladněná křemíkem a svým obsahem tohoto nekovu ji lze kategorizovat jako méně vhodnou k žárovému zinkování, neboť v průběhu procesu lze očekávat tzv. Sandelinův efekt. Tedy prudký nárůst tloušťky povlaku způsobený zvýšenou rychlostí rozpouštění železa v zinkovací lázni. Povlak vzniklý na oceli s obsahem křemíku v Sandelinově oblasti je typický zvýšenou tloušťkou ζ fáze (intermetalikum FeZn_{13}). Vrstva této fáze se vyskytuje těsně pod nejvrchnější vrstvou čistého zinku (tzv. η fáze). Fáze zeta (ζ) má oproti seskupení fází delta (δ , umístěných těsně pod ní) podstatně horší mechanické vlastnosti a přilnavost k ostatním fázím.

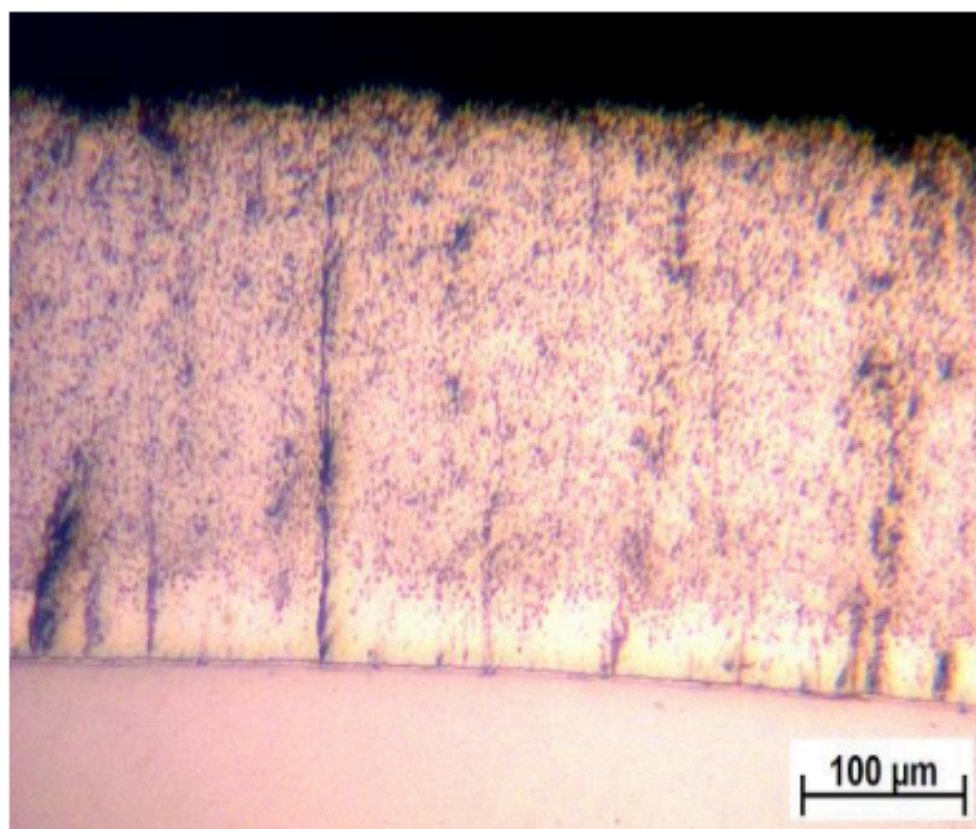
Z metalografické analýzy příčných řezů zinkované oceli vyplývá, že tloušťka povlaku je relativně vysoká ($\sim 400 \mu\text{m}$). V povlaku je majoritně zastoupená především fáze zeta (ζ) tvořící cca 85 % tloušťky povlaku. Ačkoli je to u oceli s obsahem křemíku v Sandelinově oblasti atypické, na metalografickém výbrusu jsou patrné i ostatní fáze, tj. seskupení fází delta (δ) a nejspodnější fáze s nejvyšším obsahem železa (tzv. Γ fáze). Zjednodušené schéma obvyklých intermetalických fází shrnuje **Obrázek 6**.

Výsledky soudržnosti po 28 dnech zrání betonu pro seskupení 5 paralelních vzorků (nepovlakovaná hladká „výztuž“ označená jako „Fe“ a žárově zinkovaná hladká „výztuž“ označená jako „Zn“) shrnuje **Obrázek 7**. Sloupcový graf zobrazuje průměrnou soudržnost (tj.

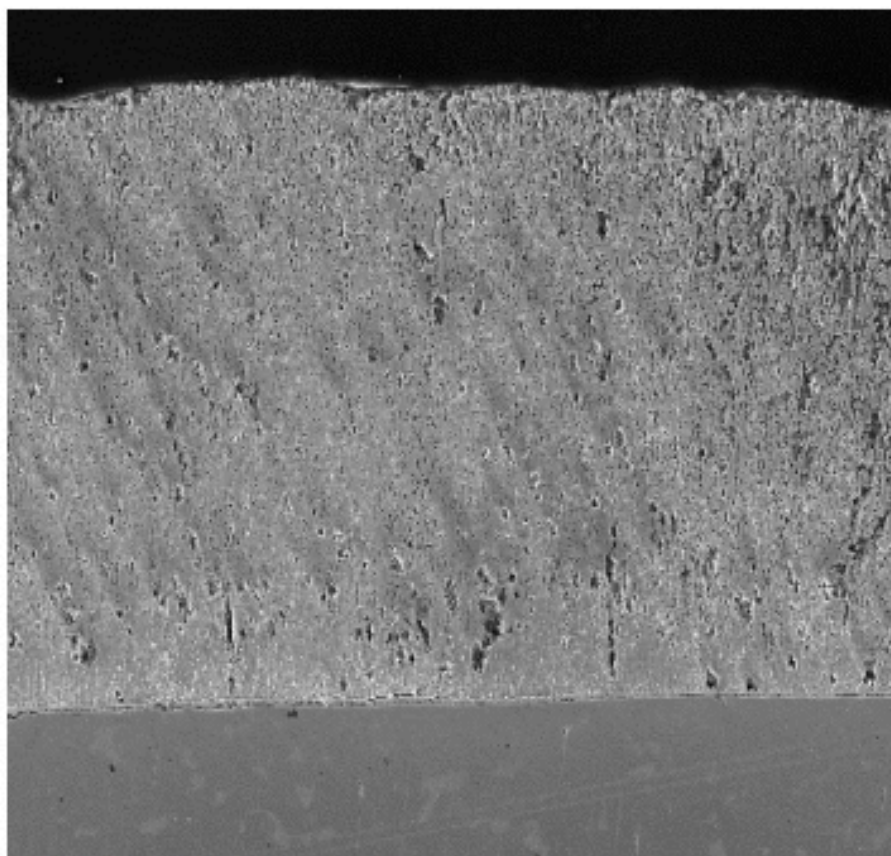
stanovením napětí v soudržnosti T_m) a rovněž směrodatné odchylky od průměrných hodnot (zobrazené jako oboustranné chybové úsečky na vrcholu sloupcových grafů). Výsledky i v tomto případě poukazují na sníženou soudržnost žárově zinkované výztuže s betonem třídy UHPC, ačkoli tato forma betonu má obecně nižší vodní součinitel. Lze tedy očekávat, že i v tomto betonu dochází v počáteční fázi ke korozi zinkované oceli v aktivním stavu za vývoje plynného vodíku, který zvyšuje pórovitost cementového tmelu, a tedy snižuje soudržnost výztuže s betonem. Za mimořádně nízké hodnoty napětí v soudržnosti u některých vzorků zinkované oceli může pravděpodobně silná vrstva zeta (ζ) fáze. Při zatížení může dojít k distorzi napříč monoklinickými krystaly této fáze, neboť je mimořádně křehká.

Tabulka 1. Obsah nečistot v uhlíkové oceli určené k žárovému zinkování

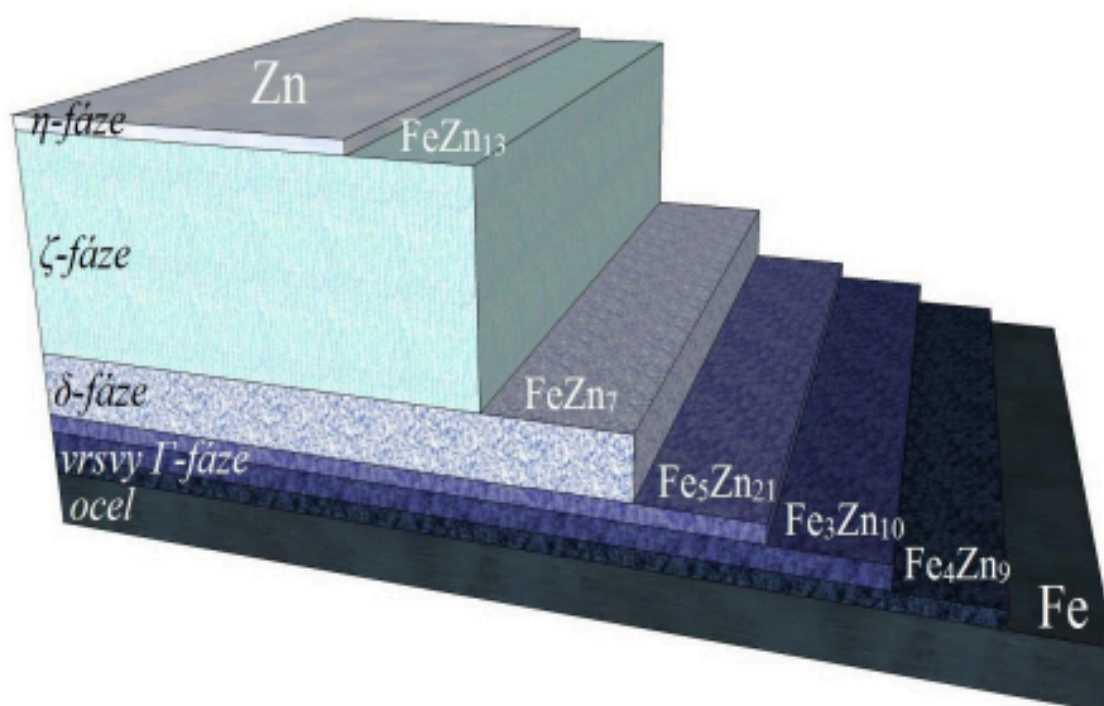
prvek	Al	Si	P	S	Cr	Mn
w (hm. %)	-	0,09	0,01	0,01	0,04	0,32



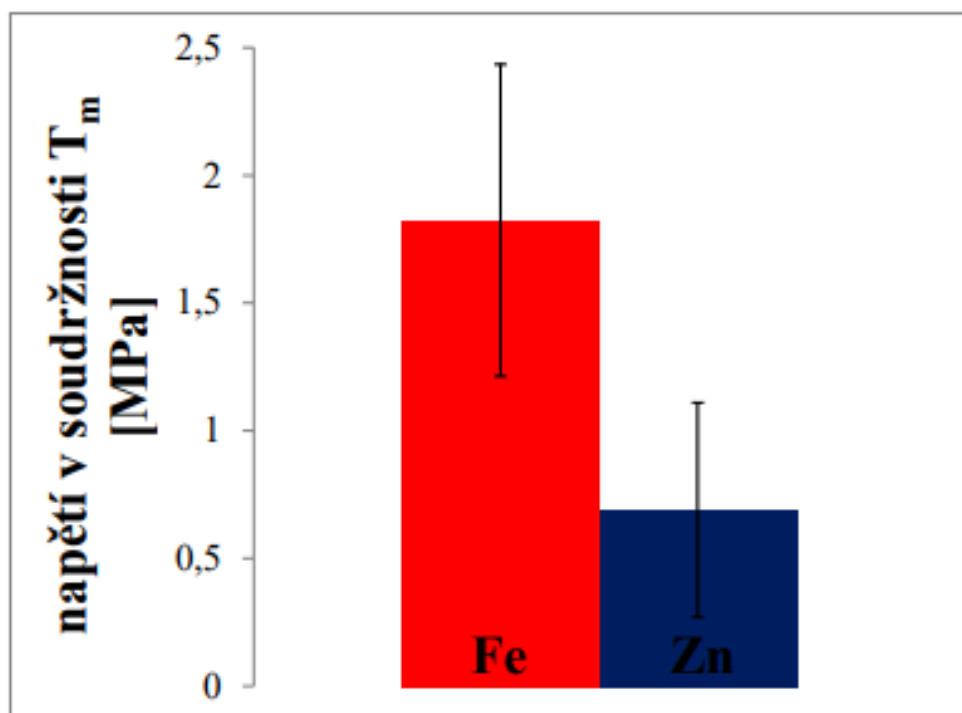
Obrázek 4. Metalografický výbrus příčného řezu zinkované hladké „výztuže“ pořízený na optickém mikroskopu



Obrázek 5. Metalografický výbrus příčného řezu zinkované hladké „výztuže“ pořízený na elektronovém rastrovacím mikroskopu



Obrázek 6. Schématické rozdělení jednotlivých intermetalických vrstev v povlaku žárového zinku



Obrázek 7. Výsledky zkoušky soudržnosti hladkých „výztuží“ „vytahovací zkouškou“

Závěr

Ze získaných výsledků je zřejmé, že zinkovaná ocel koroduje v aktivním stavu za vývoje vodíku v čerstvém betonu. Tedy obdobně jako bylo zjištěno u běžného betonu („NSC“), rovněž u betonu třídy UHPC vznikající vodík zvyšuje pórovitost cementového tmelu a tedy snižuje soudržnost výztuže s betonem. I v tomto případě dochází k poklesu adhezivního faktoru soudržnosti f_{ad} . K vyplňování vzniklých pórů korozními produkty zinku a k následnému vyrovnání soudržnosti opět nedochází. Sníženou soudržnost zinkované oceli s betonem může negativně ovlivnit i přítomnost silnější vrstvy zeta (ζ) fáze, která je přítomna vlivem zvýšeného množství balastního křemíku v oceli.

Poděkování

Financováno za finanční podpory Grantové agentury České republiky GA ČR, reg. číslo 14-20856S.

Literatura

- [1] Pytlík P.: *Technologie betonu*, VUT Brno, 2000.
- [2] Collepardi M.: *Moderní beton*. ČKAIT, Praha 2009.
- [3] Aitcin P.: *Vysokohodnotný beton*. ČKAIT, Praha 2005.
- [4] Škvára F.: *Technologie anorganických pojiv II*. VŠCHT Praha, Praha 1995.

- [5] Novák P., Dong Z., Joska L.: Koroze ocelové výztuže v betonu, Koroze a ochrana materiálu 40, (1996), 2-7.
- [6] Bertolini L, Elsner B., Pedferri P., Polder R.: *Corrosion of Steel in Concrete (Prevention, Diagnosis, Repair)*. WILEY-VCH, Weinheim 2004.
- [7] Böhni H.: Corrosion in reinforced concrete structures. WP, Cornwall 2005.
- [8] Yeomans S.R.: *Galvanized steel reinforcement in concrete*. Elsevier, Canberra 2004.
- [9] Pokorný P.: Vliv koroze zinkované oceli na soudržnost s betonem, Koroze a ochrana materiálu 56, (2012), 119-135.
- [10] Pokorný P., Kouřil M., Simon P., Hrdlička L.: Faktory ovlivňující soudržnost povlakované výztuže s betonem, TriboTechnika 2 (2014), 80 – 83.
- [11] Belaïd F., Arliguie G., François R.: Porous structure of the ITZ around galvanized and ordinary steel reinforcements, Cement and Concrete Research 31, (2001) 1561-1566.
- [12] Rovnaníková P., Bayer P.: Vliv zinku na vývoj mikrostruktury cementového tmelu v čase, konference Asociace Korozní Inženýrů, 2004, 6 s.
- [13] Rovnaníková P.: Problémy spojené s použitím pozinkované výztuže v betonu, Koroze a ochrana materiálu 46, (2002) 104-107.
- [14] Wienerová K., Kouřil M., Stoulil J.: Koroze a ochrana zinkované oceli v betonu, Koroze a ochrana materiálu 54, (2010), 148-154.
- [15] Kučera V., Kouřil M., Pokorný P.: Transport vody jako faktor řídící rychlost koroze zinku v betonu, 20. konference žárového zinkování, 56 – 62.
- [16] ČSN 73 1328: *Stanovení soudržnosti oceli s betonem* (červen 1972).
- [17] Reda M.M., Shrive N.G., Gillott, J.E.: Microstructural investigation of innovative UHPC, Cement and Concrete Research Volume 29 (1999), 323-329.

Toxicita vybraných těžkých kovů na vodní biocenózu

Ing. Jaroslav Růžička, Praha

Předmětná otázka je významná pro praktické posuzování zdrojů znečištění s dominujícím obsahem jednoho či více těžkých kovů. To zahrnuje, jak otázky způsobu jejich odstraňování z odpadních vod, tak hodnocení přípustnosti zbytkového znečištění pro daný typ recipientu. Pro druhou oblast hodnocení máme zde již rozsáhlou soustavu stále upřesňovaných normativů, které můžeme v popisovaném tématu rozdělit takto:

Vliv na vodní biocenózu povrchových vod

Vliv na kontaminaci říčních sedimentů

Vliv na vodní biocenózu městských čistíren diferencovaný na část oxickou a anoxickou

U povrchových vod je přitom struktura biocenózy významně širší oproti biocenóze čistírenských systémů.

Struktura výskytu těžkých kovů může být přitom velmi proměnlivá pro obvyklé zdroje znečištění z galvanizoven. Jde většinou o Cu, Cr, Ni, Zn do širšího přehledu je třeba zahrnout dále též Ag, As, Ba, Be, Cd, Cu, Hg, Mo, Pb, Sb, Sn, V a též i polokovy – As, Se.

Přehled současných normativů pro vybrané těžké kovy je uveden v následující tabulce:

	Ag	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
	μg/l							
Povrchové vody	3,5	11	0,3	18	14	20	7,2	92
Odpadní vody vypouštěné do veřejné kanalizace	---	200	100	300	1000	100	100	2000

Pro říční sedimenty a biotu jsou nově zavedeny normativy environmentální kvality. Příslušné hodnoty jsou zatím stanoveny jen pro některé kovy:

	Cd	Hg	Ni	Pb
	μg/kg			
Sediment	2300	470	3000	33000
Biota	160	20	---	1000

Pro kaly z městských čistíren jsou zejména stanoveny mezní rizikové hodnoty pro variantu jejich využití na zemědělskou půdu. Příslušné hodnoty jsou uvedeny v následující tabulce:

As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
µg/kg							
30	5	200	500	4	100	200	2500

Uvedený přehled je jen ilustrativní omezenou výšečí širší soustavy všech typů normativů, zahrnujících další druhy vod, včetně druhů jejich využití. K danému přehledu je třeba uvést rozdílnou náročnost pro hodnocení kontaminace povrchových vod a městských čistírenských zařízení. V prvním případě jde zejména o vliv na širokou strukturu druhů biocenózy, v druhém o komplikované vazby na typ biologického čištění, včetně potřeby zohlednit i znečištění produkovaného organického kalu.

V dalším uvedu několik základních informací o toxicitě kovů na vodní biocenózu. Je zde na místě zdůraznit dosud značně omezený rozsah rešeršních informací.

Základní mechanismus toxických účinků kovů není podrobněji znám. Soudí se, že jde o následující procesy:

Afinita s bílkovinami (zejména Hg, Cu)

Reakce se skupinami SH (Ag, Hg, Cu, Pb)

Výměna za Cd, Mg v buněčné bláně

Inhibiční účinky kovů na biocenózu závisí na jejich formě, tj. na působení iontů na povrch organismu. Obecně platí, že komplexotvorné ligandy toxický účinek mohou snižovat. Podobně to platí o vysrážení kovů (např. jako siričky). Přehled možných interakcí vybraných kovů obecně ve vodách je uveden v následující tabulce:

	Aniontová výměna	Adsorbce	Acidobázická hydrolýza	Tvorba komplexů	Metylace
As	+				+
Cd		+	+	+	
Cu		+	+	+	
Hg		+	+	+	+
Pb		+	+	+	+
Se	+				+
Zn		+	+	+	

Počáteční koncentrace vybraných kovů na inhibici samočistících procesů dle dosavadních poznatků jsou uvedeny v následující tabulce:

Cd µg/l	100 - 500
Cu µg/l	100
Ni µg/l	400
Pb µg/l	600
Zn µg/l	400

Důležité jsou hodnoty toxických kovů na jednotlivé druhy organismů, které jsou velmi rozdílné. Zde se vychází z empirických dat, které jsou ovlivněny řadou faktorů. Kromě doby kontaktu zde hraje roli zejména složení vody (ve vztahu k popsaným pochodům).

Příklad výsledků toxicity vybraných kovů na Dafnie je uveden v následující tabulce:

	EC ₅₀
Cd µg/l	41-1900
Cr ³⁺ µg/l	100-1800
Cu µg/l	20-93
Pb µg/l	3600
Hg µg/l	5,2-200
Ni µg/l	7600
Zn µg/l	540 - 5100

Míra nebezpečnosti toxických účinků se však výrazně mění v případě souběhu přítomnosti více toxických kovů. Účinky se mohou prostě sčítat nebo zvyšovat (tzv. synergismus) popř. i snižovat (tzv. antagonismus). V dané tabulce je uveden příklad těchto vlivů pro vybrané dvojice kovů:

Sčítání	Ag-Hg, Hg-Cu, Ag-Cr, Hg-Cr
Zvýšení	Ag-Cu, Ag-Cd, Ag-Zn, Cu-Zn
Snížení	Hg-Cd

Zajímavé jsou výsledky s inhibicí splaškových vod těžkými kovy dle různých autorů. V tabulce je uveden přehled výsledků pokusů dle pořadí kovů s nejintenzivnějším účinkem:

1.	Hg, Ag, Cu
2.	Ag, Hg, Cu, Cr ³⁺ , Pb, Ni, Cd, Zn
3.	Ag, Hg, Ni

Shrnutí:

Nastíněné údaje o závažnosti kontaminace vod těžkými kovy ukazují na složitost hodnocení vlivu zejména zdrojů znečištění s více druhy kovů. Přijatelná bezpečnost této kontaminace nemusí být vždy dosažena jen respektováním obecně platných normativů. Na jednu stranu výskyt více kovů souběžně v daném recipientu, na druhé straně popř. existence vyšších „pozařadových“ koncentrací, popř. vliv „plošných“ zdrojů, popř. mimořádných přítoků vytvářejí, jak rezervu v jejich případném negativním působení, tak potřebu reálného hodnocení takového vyššího rizika. Druhý případ může být přitom místně i časově omezený.

Získávání konkrétních praktických poznatků v této oblasti by mělo být podkladem pro rozhodování o přípustnosti této specifické kontaminace vodního prostředí. Je na místě též zdůraznit i potřebu dalších teoretických poznatků o chování kovů v kontaktu s vodní biocenózou.

Vliv mechanické filtrace na konečnou jakost vyčištěných odpadních vod

Ing. Jindřich Kuběna

Úvod

Na konečnou jakost vyčištěných odpadních vod má vliv řada faktorů, z nichž každý ji může zásadním způsobem zlepšit či zhoršit. Jedná se zejména o tyto faktory.

Přehled hlavních faktorů, které mají vliv na konečnou jakost vyčištěných odpadních vod

Pro účely tohoto příspěvku se zaměřím zejména na tzv. klasickou technologii zneškodňování odpadních vod pomocí srážení jednotlivých kovů ve formě hydroxidů nebo zásaditých uhlíčanů, pomocí roztoku hydroxidu sodného nebo vápenné suspenze s následnou separací vzniklých kalů, pokud tyto odpadní vody neobsahují žádné silné komplexotvorné látky.

Pro co nejdokonalejší vysrážení přítomných kovů je důležité **dodržování potřebného rozmezí pH**. Protože pro jednotlivé kovy je dané rozmezí optimálního pH pro jejich účinné vysrážení často dosti specifické, musí se v praxi volit hodnota pH s ohledem na aktuální obsah jednotlivých kovů v surové odpadní vodě s určitým kompromisem tak, aby nemohlo dojít k jevu, že některé kovy (při zvolené hodnotě pH) se ještě nezačnou účinně srážet, zatímco sráženiny jiných kovů se již budou při tomto pH zase opětovně rozpouštět. Tento problém nastává zejména v případech, kdy se k neutralizaci používá roztok hydroxidu sodného. V takových případech bývá často vhodné jednotlivé odpadní vody s obsahem kovů, které mají velice odlišné nároky na potřebné pH vzhledem k odpadním vodám s obsahem ostatních kovů, oddělit a tyto odpadní vody pak zneškodňovat v samostatné lince, která zahrnuje srážení i separaci kalů. V takových případech vždy záleží při rozhodování o této variantě technologie, jaký je poměr množství jednotlivých odpadních vod s obsahem některých takto specifických kovů (s odlišnými požadavky na potřebné rozmezí pH) k ostatním odpadním vodám. V nemalé míře hraje roli i ekonomie provozu a další faktory. Tento problém bývá obvykle menší nebo vůbec nenastává v případech, pokud se k neutralizaci používá vápenná suspenze, která do jisté míry přibližuje požadované intervaly optimálního pH pro účinné vysrážení jednotlivých kovů. Pokud bude mít provoz galvanizovny nebo jiného provozu povrchových úprav, ze kterých se zneškodňují odpadní vody, kampaňovitý charakter a obsah jednotlivých kovů v odpadních vodách se může pravidelně s časem výrazně měnit a střídát, může být v takových případech výhodné podle toho měnit i aktuální hodnoty pH, při kterém se mají tyto vody zneškodňovat. Tento proces je výhodné řídit podle dosahované, co nejnižší zbytkové koncentrace jednotlivých kovů po separaci kalů a odzkoušet ho v provozních podmínkách.

Dalším důležitým faktorem, který má významný vliv na kvalitu odpadních vod, je **separace kalů**. Ať již se používá jakákoliv průtočná nebo odstavná technologie, vždy by měla poskytovat co nejlepší jakost, co se týká zbytkového obsahu nerozpuštěných látek a tím i jednotlivých kovů. Na dobrou separaci kalů má vliv i potřebná **koagulace a flokulace vysrážených kalů**. Pro potřebnou koagulaci a flokulaci může mít příznivý vliv i aplikace pomocných organických flokulantů (POF). O nich jsem podrobněji hovořil na mém loňském vystoupení na tomto aktivu. S tím souvisí i **vliv teploty** odpadní vody při srážení a separaci kalů. K optimálnímu srážení, koagulaci i flokulaci, obvykle dochází při teplotách odpadní vody v rozmezí 10 – 25 ° C. Protože v převážné většině provozů se teplota vstupní vody pohybuje v tomto rozmezí, obvykle není nutné se v provozních podmínkách otázkou teploty zabývat.

Z toho, co zde bylo uvedeno je patrné, že na výslednou jakost vyčištěných odpadních vod má výrazný vliv obsah nerozpuštěných látek v této vodě. Obsahem jednotlivých kovů, který je ve vypouštěné odpadní vodě vodoprávními úřady limitován, se rozumí jejich celková koncentrace, která je sumou koncentrace jejich rozpuštěné a nerozpuštěné formy. Vzhledem k používaným technologiím zneškodňování odpadních vod bývá podíl koncentrace rozpuštěných kovů vždy podstatně nižší než koncentrace kovů v nerozpuštěné formě. Koncentrace jednotlivých kovů v nerozpuštěné formě je obvykle podílem z celkového obsahu nerozpuštěných látek. Z toho vyplývá, že pro dosažení co nejnižší koncentrace jednotlivých kovů je neúčinnějším opatřením snaha o co nejeftivnější snížení celkového obsahu nerozpuštěných látek ve vyčištěné vodě.

Možnosti snížení obsahu nerozpuštěných látek ve vypouštěných odpadních vodách a její podmínky

Efektivní možností snížení celkové koncentrace nerozpuštěných látek ve vyčištěné vodě je kromě respektování výše komentovaných faktorů, též možnost použití mechanické filtrace na konci celé technologické linky zneškodňování odpadních vod. Jako mechanického stupně čištění odpadních vod se v minulosti používalo mnoho různých technologií. Tyto technologie často představovaly velice robustní, drahé, komplikované a často i obtížně provozovatelné zařízení, které často nemělo dostatečnou účinnost a proto se v praxi příliš neosvědčilo.

Jednou ze spolehlivě fungujících technologií je mechanická filtrace odpadních vod tlakovými filtry s náplní křemičitého písku. Jedná se o převzatou technologii, která se již více než sto let úspěšně používá ve vodárenství a v úpravě průmyslových vod zejména pro energetiku. V těchto oborech jsou požadavky na nízký obsah nerozpuštěných látek v upravené vodě velice podobné jako při čištění odpadních vod a navíc jsou s touto technologií ve vodárenství i v energetice dlouhodobě velice pozitivní zkušenosti. Při čištění odpadních vod z galvanotechniky a dalších povrchových úprav se tato technologie občas používá a jsou s ní, při správném provozování, rovněž zpravidla dobré zkušenosti.

Podmínky, které je třeba respektovat při použití mechanické filtrace

Pro zajištění požadované účinnosti odstraňování nerozpuštěných látek pomocí mechanické filtrace je třeba respektovat určité podmínky. Je třeba, aby bylo filtrační zařízení správně navrženo, aby byla použita potřebná zrnitost kvalitního křemičitého písku. Jedná se o ostrohranný křemičitý písek – min. obsah 95 % SiO_2 . Obvyklé rozmezí zrnitosti písku filtrační vrstvy bývá 1 – 2 mm. Pod tuto filtrační vrstvu se dává tzv. podložní nebo drenážní vrstva křemičitého písku o zrnění zhruba 2 – 4 mm. Výška této vrstvy bývá zhruba 10 - 20 cm. Oba druhy tohoto písku jsou na trhu běžně dostupné – zpravidla se vyrábějí pro vodárenské účely.

Je výhodné tyto filtry používat v zapojení 1 + 1, tj. jeden filtr je v provozu a druhý se může prát nebo je připraven k provozu jako tzv. studená rezerva. Filtrační vrstva mechanických filtrů se při provozu zanáší zachycenými nerozpuštěnými látkami, které je třeba v provozních podmínkách z filtrů pravidelně odstraňovat praním. Stupeň zanesení, kdy je třeba tyto filtry vyprat, je možné zjistit v zásadě dvojím způsobem. Jednak podle dosažené stanovené hodnoty tlakové ztráty mechanického filtru, která bývá zpravidla stanovena výrobcem filtrů, nebo podle zhoršené jakosti filtrované vody, která se zjišťuje laboratorně při pravidelném odebrání vzorků, případně je možné oba způsoby využívat paralelně. Filtry se perou opačným směrem než probíhá filtrace tlakovým vzduchem a vodou, která neobsahuje žádné nerozpuštěné látky. Výhodné je proto k praní používat vodu přefiltrovanou těmito filtry. Obvykle se pro praní filtrů shromažďuje filtrovaná voda ve zvláštní nádrži nebo jímce. Odpadní voda, která odpadá z praní filtrů, obsahuje zvýšenou koncentraci nerozpuštěných látek a proto se přidává k ostatním odpadním vodám před separační stupeň zneškodňovací stanice. Není vhodné používat pro praní filtrů běžnou průmyslovou, vodovodní nebo dokonce pitnou vodu. Jednak je to velice neekonomické a mimo to voda, která se vyskytuje při provozu ve filtrech, má obvykle vyšší pH než běžná vodovodní voda. Při smíchání obou těchto vod ve filtrech může docházet částečnému rozpouštění zachycených kalů a také k částečnému vysrážení krystalů sloučenin vápníku a hořčíku, obsažených ve vodovodní vodě, což může vést k postupnému zanášení pískového lože i filtračních trysek ve filtru. To pak může způsobovat rychlejší zanášení pískového lože a tím i zhoršení kvality vyčištěné vody, z čehož pak vyplývá nutnost častějšího praní těchto filtrů, popř. může docházet i k ucpávání filtračních trysek, které se dá řešit pouze velice komplikovaným způsobem. Obvykle se musí v takovém případě filtr na delší dobu odstavit z provozu, z filtru vyjmout veškerou filtrační náplň, včetně podložní vrstvy a pak vyměnit všechny ucpané filtrační trysky a pak vrátit filtrační písek zpět, pokud ale není poškozený. Pokud je při tom zjištěno, že filtrační písek je obalený kalem, který se nedá praním odstranit, nebo jsou jednotlivá zrnka písku již „omletá“ a mají kulovitý tvar nebo jsou slepená, pak je nutno vyměnit celou filtrační náplň. Kontrolu vnitřku filtru, popř. i kontrolu stavu tryskového dna, je vhodné provádět i za normálního provozu (tj. pokud nejsou žádné provozní potíže ani problémy) zhruba jednou za dva až pět let. Pokud vzniknou z titulu zanášení filtrů nějaké provozní potíže, je třeba interval mezi těmito dvěma kontrolami zkrátit.

Příklady účinnosti mechanické filtrace z různých provozů

Dále uvádím provozní výsledky z jedné zneškodňovací stanice, používající mechanické filtry s náplní křemičitého písku, která zneškodňuje odpadní vody z galvanizovny:

Kov	% (účinnost)	Kvalita vyčištěné vody (mg/l)
Cu	80 - 93	0,01 - 0,02
Fe	65 - 68	0,05 - 0,3
Ni	75 - 84	0,12 - 0,26
Zn	88 - 97	0,07 - 0,16
Nerozp. látky	96,4	1

Výsledky z provozu zneškodňovací stanice, která upravuje odpadní vody z mořirny a která je zakončena mechanickými filtry s náplní křemičitého písku.

Ukazatel	Výsledná kvalita vyčištěné vody (mg/l)
Nerozp. Látky	5
Fe	0,06
Mo	2,5
Cr	< 0,1
Ni	0,3
V	< 0,05

Z obou těchto příkladů vyplývá, že mechanická filtrace odpadních vod na výstupu ze zneškodňovacích stanic umožňuje dosáhnout velmi nízkých koncentrací jednotlivých vypouštěných kovů.

Závěr

Ze zkušeností s aplikací mechanické filtrace při zneškodňování odpadních vod z různých provozů povrchových úprav je možno formulovat tyto závěry :

1. Použití správně navržené a správně provozované mechanické filtrace ve filtrech s náplní křemičitého písku má jednoznačně kladný vliv na jakost vypouštěné vody, jak z hlediska výsledného obsahu jednotlivých kovů, tak i z hlediska celkového obsahu nerozpuštěných látek.
2. Použití mechanické filtrace ale nemůže v žádném případě napravit chyby v řešení předchozích stupňů zneškodňovacího zařízení, zejména nesprávně řešenou separaci kalů.
3. Rovněž nemůže pomoci vyřešit problémy, které vzniknou při nesprávně provozovaných, byť správně navržených předchozích stupních zneškodňovacího zařízení.
4. Pokud chceme v provozních podmínkách dosáhnout toho, aby mechanická filtrace znamenala jasné zlepšení jakosti vypouštěné vody, je třeba tomuto stupni zařízení věnovat náležitou pozornost z hlediska způsobu jeho provozování. Pozornost je třeba věnovat zejména správně prováděnému a včasnému praní i jeho potřebné chemické kontrole, včetně potřebné údržby.

5. Při provozu jak mechanické filtrace, tak i ostatního technologického zařízení je třeba věnovat patřičnou pozornost dodržování provozních předpisů, které by měl vypracovat a provozovateli předložit dodavatel nebo projektant zařízení. Tyto provozní předpisy by měly být schváleny místně příslušným vodoprávním úřadem.

VNITŘNÍ NAPĚTÍ PŘI GALVANICKÉM POKOVENÍ A KONSTRUKCE EXPERIMENTÁLNÍHO ELEKTROLIZÉRU

M. Pakosta¹

¹ ČVUT v Praze, Technická 4, 166 07 Praha

Abstrakt: Příspěvek se zabývá rozбором problematiky vnitřního napětí při galvanických procesech, ukázkou matematických simulací snímacího prvku pro měření vnitřního napětí přímo v galvanické lázni při vylučování silných vrstev. Toto nově navržené a vyrobené měřicí zařízení (dilatometr) výrazně pomůže oboru galvanoplastiky při vytváření kvalitních galvan a zkvalitnění výroby silných vrstev.

V experimentální části je popsán návrh a poté zhotovení zařízení pro vylučování tlustých galvanických vrstev, včetně měření vnitřního napětí v galvanických povlacích.

Klíčová slova: Vnitřní napětí, galvanické pokovení, galvanická lázeň, galvanoplastika, anoda, katoda, nikl, galvanizér, elektrolyt.

CO JE TO GALVANOPLASTIKA

Galvanoplastika je technologie pro výrobu tlustostěnných galvanicky vyloučených povlaků v rozmezí cca. 1 - 8 mm elektrolytickou cestou, model je připojený jako katoda. Je používána při výrobě forem, štočků, v gramofonovém, obuvnickém, plastikářském a tiskařském průmyslu. V muzejnictví se galvanoplastika prosazuje stále více při zhotovování drobnějších kopií potřebných ve více exemplářích, jako jsou mince, medaile, šperky, vojenská označení, apod. Dají se i zhotovit rozměrnější trojrozměrné plastiky zhotovené z několika dílů. Jedno z nejstarších využití galvanoplastiky, které je používáno dodnes, je tisková forma. Galvanoplastikou se také vyrábí ochrana před opotřebením originálu - například dřevořezu či tiskařských štočků, viz v dnešní době využití galvanoplastiky při výrobě tiskových matic bankovek. [1; 2; 4]

PRINCIP GALVANOPLASTIKY

Galvanoplastikou zhotovujeme silné povlaky (skořepiny) tzv. galvana. [4] Požadavek na tyto skořepiny je takový, že musí být snadno oddělitelné od modelu, na kterém byly vyloučené. V galvanoplastice je model, na kterém se vytvoří galvano, zapojen jako katoda. [1; 5]. *Při galvanoplastice jsou kovové ionty elektrolytu převáděny elektrochemicky z anody na povrch modelu-katody, kde se ukládají jako atomy vyloučeného kovu.* [4, str. 8]

Jakmile galvano dosáhne požadované tloušťky, tak je z lázně vyjmuto, a posléze je oddělena skořepina od modelu. Výhodou této technologie je to, že galvanoplastikou lze vytvářet přesné kopie struktury a povrchu (lidská kůže, dřevo, gramofonové desky). [3] Naopak nevýhodou je to, že při vytváření tlustých vrstev vzniká velké vnitřní napětí (vylučovaná vrstva poté může praskat a odlupovat se) a jako další nevýhoda je doba celého procesu (až v řádech dnů). Vnitřní napětí lze redukovat například volbou vhodné lázně, použitím vhodných přísad do elektrolytu, nastavením vhodné teploty, proudové hustoty a pH. [1; 4; 6; 7]

Galvanoplastika Ni

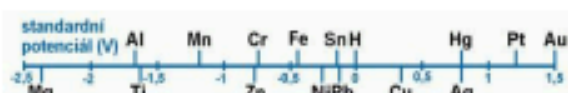
Nikl je po mědi nejčastěji používaný kov pro galvanoplastiku [6], jelikož má velice dobré vlastnosti jako jsou pevnost, tažnost a korozní odolnost, vynikající kopírovací schopnost. Galvana vyrobená z niklu se dají velice dobře obrábět, pájet či svařovat. Použitím vhodných parametrů pro galvanický proces lze získat galvana s minimálním vnitřním napětím. Díky finální velké přesnosti se vyrábí například tzv. maskovací šablony, které jsou používány pro zakrytí svařovacích hran při napařování hliníku na tělesa zadních reflektorů, nebo pro částečné krytí předních automobilových reflektorů během jejich lakování. [10]

Tab. 1 Elektrochemické vlastnosti niklu [9, str. 179]

vzhled	stříbrobílý kov s nádechem do žluta se značnou tvrdostí
hustota [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	8,9
relativní atomová hmotnost [-]	58,7
bod tání [$^{\circ}\text{C}$]	1452
elektrochemický ekvivalent [$\text{g}\cdot\text{A}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$]	1,095
normální potenciál iontů [V]	-0,25

V elektrochemické řadě napětí leží nikl v oblasti záporných potenciálů, nalevo do vodíku, který má nulový potenciál a je brán jako základ. Nikl má standardní potenciál -0,250 V.[12] „Nikl se ve vodném roztoku jednoduchých solí rozpouští při velmi vysokém přepětí. Hodnoty přepětí těchto kovů patří k nejvyšším v řadě

elektrolyticky vylučitelných kovů, ustavují se pomalu a velmi závisí na teplotě, dokonalosti povrchu katody a na její úpravě před elektrolýzou". [11, str. 7]



Obr. 1 Elektrochemická řada napětí kovů [12]

Reakce niklu při elektrolýze

U niklu se provádí jeho vylučování z vodných roztoků dvojmocných solí. Potenciál rovnice uvolňování niklu je negativnější než rovnovážný potenciál vodíku. A proto při tomto vylučování bude tedy nejprve docházet k uvolňování vodíku. [11; 12] „Tzn. reakce bude probíhat v anodickém směru. Proto je nutné vložit na katodu dostatečně velké záporné přepětí, aby reakce mohly v katodickém směru probíhat. V soustavě tak probíhají dvě reakce - vylučování niklu a vylučování vodíku“. [11, str. 7] Součtem proudů těchto dvou reakcí je dán celkový proud procházející elektrolytickým systémem.

OBECNÉ POZNATKY O VNITŘNÍM NAPĚTÍ

Vnitřní napětí ve vylučovaných vrstvách vzniká ve všech případech elektrolytického pokovování. Snažíme se ho eliminovat nastavením vhodných parametrů používaných při elektrolytickém pokovení, jako jsou: teplota, proudová hustota, složení a čistota lázně, pH, pohybem katody či mícháním elektrolytu pomocí míchadel [1; 9; 14; 18]. Nejčastěji pomocí magnetických míchadel, probubláváním či přidáním ultrazvukového míchadla do nádrže [15; 17]. Platí, že s klesající teplotou a rostoucí proudovou hustotou se snižuje velikost zrna a tím pádem se zvyšuje vnitřní napětí a snižuje houževnatost. [4] Toto napětí hodně ovlivňuje ochrannou účinnost povlaků, je příčinou praskání a odlupování povlaků - nesoudržnost vyloučené vrstvy se základním kovem, vzniku trhlin, puchýřů a deformací (průhyb) výrobku u jednostranně pokovených částí. [13; 16] Vnitřní napětí se u různých galvanických povlaků liší.

Tab. 2 Přehled vnitřních napětí vybraných prvků [8, str. 180]

Kov	Rh	Pd	Cr	Ni	Mn	Cu	Zn
Vnitřní napětí [MPa]	1372	686	549	412	294	147	-98

PŘÍČINY VNITŘNÍHO NAPĚTÍ

Hlavní příčiny vzniku vnitřních napětí během elektrolytického pokovování jsou změny mřížkových parametrů materiálu vzorku. „Tyto změny jsou způsobeny tepelnými efekty v elektrické dvojvrstvě, uzavíráním cizích atomů v mřížce vylučovaného kovu, nerovnoměrným rozmísťováním cizích částic v mřížce a po hranicích zrn s jejich následujícím přemísťováním difúzí, srůstáním malých krystalových jedinců ve větší krystaly a tvorba chemických sloučenin kovu s příměsemi doprovázená zvětšováním objemu. Protože velikost vnitřních napětí vznikajících při vylučování kovů za různých podmínek je velmi rozdílná, je zřejmé, že vnitřní napětí je citlivým ukazatelem strukturních změn i jiných procesů významných pro následující korozní děje.“ [8, str. 1]

Po vypnutí proudu klesne teplota vyloučeného povlaku a tím se zmenší i jeho objem. Zmenší se i difúze vodíku z povlaku, hlavně z jeho povrchových vrstev. U těžkovatelných kovů jako jsou Ni, CO, Fe apod. nastává vždy zmenšování objemu povlaku, kdežto u lehkotavitelných, jako jsou Zn, Bi, Sn, Pb, Cd probíhá deformace vždy v opačném smyslu než při vylučování kovu. [8]

Napětí prvního druhu

Napětí 1. druhu jsou označována jako makropnutí, jež působí v celém objemu vzorku nebo jeho části, tedy ve velkém počtu krystalů. Tato napětí mají svůj původ v mikroskopických nebo makroskopických nehomogenitách. V mikroskopickém rozsahu mohou makropnutí vycházet např. z hranic zrn, na kterých se přednostně vylučují cizí částice a kde jsou nahromaděny dislokace.

Napětí prvního druhu vznikají více nebo méně nepravidelným, zčásti anizotropním uspořádáním zmíněných mikroskopických růstových forem s jejich vrstvením a cizími vměstkami.

Tahové nebo tlakové napětí 1. druhu vzniká v galvanických povlácích. V důsledku vnitřního napětí (snaha povlaku o zvětšení nebo zmenšení objemu) vzniká při vytváření povlaků orientované působení výsledného namáhání v celém výrobku (obr. 2., obr. 3.). Je příčinou praskání a odlupování povlaku, vzniku trhlin, může vyvolat i tvarovou deformaci výrobku (jednostranně pokovené vzorky). Zjištěné vnitřní napětí umožňuje odhadnout některé mechanické vlastnosti povlaku a usuzovat na očekávanou funkční účinnost, může charakterizovat strukturu povlaku.

Převládající tahové napětí zvyšuje odolnost proti otěru, převládající tlakový charakter zvyšuje pevnost povlaku. Velké vnitřní napětí ovlivňuje křehkost. Vnitřní napětí není u všech galvanických povlaků stejné:

Tab 3. – přehled vnitřních napětí vybraných prvků [1]

Kov	Rh	Pd	Cr	Ni	Mn	Cu	Zn
Vnitřní napětí [MPa]	1372	686	549	412	294	147	-98

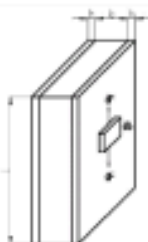
U většiny kovů má vnitřní napětí charakter tahový (Cr, Ni, Co, Cu, Pd), u některých tlakový (Zn, Pb, Cd). Pokud deformace vznikající při vylučování překračují mez pevnosti materiálu povlaku, dochází již v lázni k jeho trhání. Vnitřní napětí je ovlivněno pracovními podmínkami (např.: teplota, proudová hustota, složení lázně, její míchání). Měření v průběhu procesu může být charakteristickým ukazatelem dějů probíhajících při pokovování.



Obr. 2 Důsledky tlakového napětí



Obr. 3 Důsledky tahového napětí



Obr. 4. Rozložení a označení deformačních sil v povlaku

Napětí druhého druhu

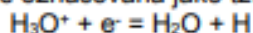
Působí v oblasti krystalitů a zrn, působí tedy v mnohem menším rozsahu.

Napětí třetího druhu

Projevují se na úrovni atomových skupin.

Příčiny vnitřního napětí

Hlavní příčiny napětí v galvanicky vylučovaných vrstvách jsou následující. Při elektrochemickém vylučování kovů elektronegativnějších než je vodík dochází k jeho paralelnímu vylučování. Tato elektrochemická redukce vodíkového iontu na atomární vodík je označována jako tzv. Volmerova reakce:[2]



Tento atomární vodík může tvořit s elektrolyticky vylučovaným kovem tuhý roztok. Vzniknou-li podmínky pro difúzi vodíku, která je vzhledem k rozměrům jeho atomu snadná, může tento difundovat např. podle dislokačních čar do aktivních center, kde dojde k jeho přeměně na vodíkovou molekulu. Vzniklé objemové změny mohou způsobit vznik vnitřních napětí.

Jestliže se kovový povlak vylučuje v oblasti přepětí, které je blízké difúznímu limitnímu proudu pro vodík, vznikne gradient hodnoty pH ve směru kolmém k povrchu katody. Přitom hodnota pH v bezprostřední blízkosti povrchu katody je tak velká, že umožňuje vznik hydroxidů v podobě koloidních zásaditých nerozpustných sloučenin, jež se absorbují a zarůstají do vyloučené vrstvy na hranicích zrn. Dalším rozkladem těchto sloučenin dochází v míříce ke značným kontrakcím, vedoucím opět ke vzniku vnitřních napětí.

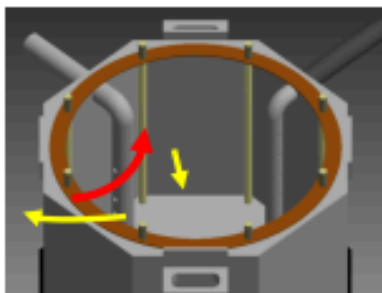


Obr. 5 Prasklina galvanoplastické formy způsobená vnitřním napětím [3]

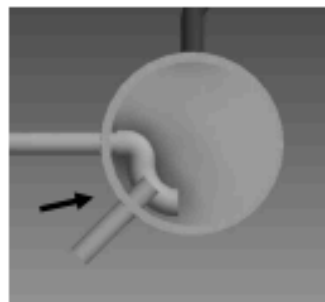
KONSTRUKCE ZAŘÍZENÍ PRO VYLUČOVÁNÍ TLUSTÝCH GALVANICKÝCH VRSTEV

Návrh zařízení

Kvůli co možno nejmenšímu objemu elektrolytu má nádoba tvar osmibokého polygonu. Ohřívání je prováděno v nádobě, která je umístěna zvlášť i s topením a termostatem. Je použit svíчковý filtr s čerpadlem. Aby se zabránilo usazování vodíkových bublin na katodě (modelu), tak se model, který je zavěšen na otočné hřídeli otáčí proti směru proudění elektrolytu a elektrolyt je probubláván vzduchem.



Obr. 6 Princip míchání elektrolytu v niklovací nádobě (žluté šipky znázorňují směr proudění elektrolytu a červená šipka směr otáčení modelu, který je proti směru proudění elektrolytu)



Obr. 7 Princip míchání elektrolytu v ohřívací nádobě

Zhotovení zařízení



Obr. 8 Pohled do niklovací nádoby



Obr. 9 Pohled na závěs modelu pod víkem



Obr. 10 Zkonstruovaný galvanizér

ZKOUŠENÍ FUNKCE GALVANIZÉRU - ZKOUŠKA VYLOUČENÍ NIKLU

Před jakýmkoliv měřením bylo nutno zjistit, zda zařízení funguje a nikl se správně vylučuje. Jako zkušební vzorky byly použity ocelové trubičky o rozdílném průměru a obdélníkový ocelový vzorek.



Obr. 11 Pokovené trubičky

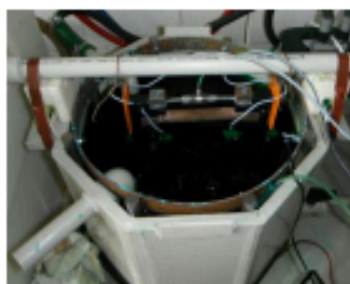
MĚŘENÍ VNITŘNÍHO NAPĚTÍ V ZÁVISLOSTI NA ZMĚNÁCH PROUDOVÉ HUSTOTY A TEPLOTY

PŘÍPRAVA VZORKŮ A POSTUP MĚŘENÍ

Měření bylo měřeno pomocí dilatometru. Jako vzorky byly použity pásky z materiálu DIN 1.1274 o délce 105 mm, šířce 13 mm a tloušťce 0,05 mm.



Obr. 12 Rozměry vzorku

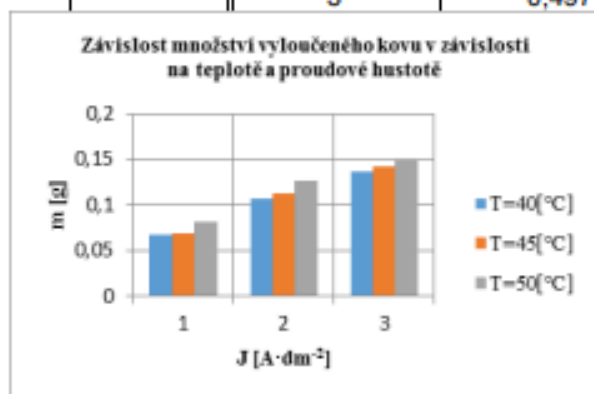


Obr. 13 Měření pomocí dilatometru

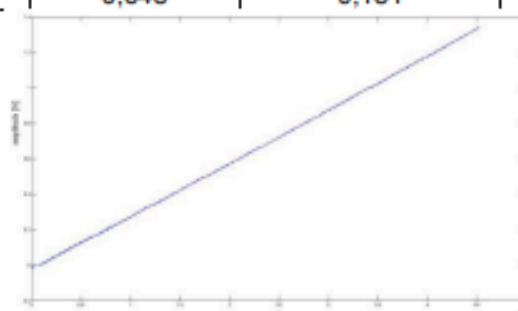
Při vlastním měření byly nastaveny proudové hustoty na $J=1 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$; $J=2 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$; $J=3 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ a teploty $T=40^\circ\text{C}$; $T=45^\circ\text{C}$; $T=50^\circ\text{C}$ po dobu $t=1800\text{s}$.

Tab. 4 Naměřené hodnoty při měření vnitřního napětí

Teplota [$^\circ\text{C}$]	proudová hustota J [$\text{A} \cdot \text{dm}^{-2}$]	hmotnost před pokovením m_1 [g]	hmotnost po pokovení m_2 [g]	hmotnost vyloučeného kovu m [g]
40	1	0,501	0,568	0,067
	2	0,509	0,616	0,107
	3	0,519	0,655	0,136
45	1	0,502	0,571	0,069
	2	0,515	0,628	0,113
	3	0,489	0,631	0,142
50	1	0,486	0,568	0,082
	2	0,507	0,634	0,127
	3	0,497	0,648	0,151



Obr. 14 Závislost množství vyloučeného kovu v závislosti na teplotě a proudové hustotě



Obr. 15 deformace vzorku při $J=1 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ a teplotě 40°C

Sledování vlastností a fyzikálních parametrů vylučovacího procesu

K hlavním fyzikálním parametrům, které je nutno sledovat pro zajištění správné funkce elektrolytu, zejména pro vylučování silných vrstev kovů, patří rychlost vylučování, katodická proudová účinnost, vnitřní napětí ve vylučovaných vrstvách, adheze povlaku, hloubková účinnost a povrchové napětí elektrolytu. Pro sledování funkčních vlastností elektrolytu a elektrochemicky vyloučených povlaků se používají kvalitativní a kvantitativní metody měření.

Katodický proudový výtěžek, proudová účinnost

Jinak též nazývaná proudový výtěžek galvanické lázně, je určena pro dané pracovní podmínky jako poměr účinného proudu využitého na vyloučení povlaku a celkového množství prošlého náboje.

Tato hodnota je určována experimentálně jako poměr mezi skutečným množstvím vyloučeného kovu a teoretickým množstvím vypočteného dle prošlých $\text{A} \cdot \text{h}$, za předpokladu, že jedinou katodickou reakcí je vylučování kovu. Je zpravidla silně závislá na pH lázně, zejména v oblasti jeho nízkých hodnot.

Vnitřní napětí povlaku a metody jeho měření

Používané metody pro stanovení vnitřního napětí je možno rozdělit na metody rentgenografické, magnetické a metody mechanické:

Rentgenografické metody

Jsou jedinou metodou umožňující stanovení všech tří druhů vnitřních napětí. Zjišťují se změny mřížkové struktury v povlakovaném kovu vyvolané vnitřním napětím. Nevýhodou metody je potřeba poměrně složitého zařízení pro záznam rentgenových difrakcí. Vzhledem ke složitostem jsou využitelné pouze pro výzkumné účely.

Magnetické metody

Princip spočívá v tom, že vnitřní napětí galvanického povlaku vyloučeného na slitině vhodných magnetostrikčních vlastností v ní vyvolá tahová nebo tlaková napětí. Ta mění její původní magnetické vlastnosti. Smysl a velikost těchto napětí jsou charakterizovány změnami průběhu hysterezní smyčky. Tyto metody jsou poměrně jednoduché. Nevýhodou je, že zkoumaný vzorek musí být zhotoven z určité slitiny.

Mechanické metody

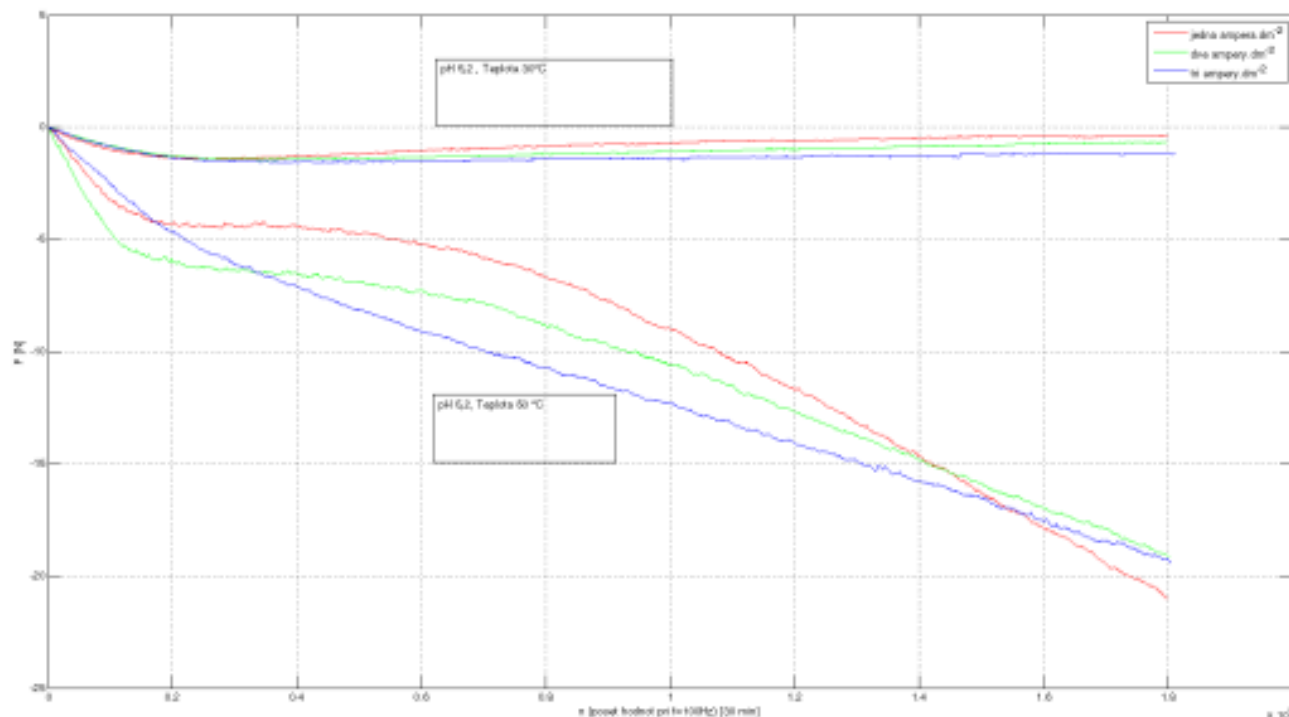
Vnitřní napětí prvního druhu vylučovaných vrstev má pro aplikace elektrolytického vylučování při vytváření vrstev kovů zásadní význam. Hodnoty vnitřního napětí umožňují odhadnout některé mechanické vlastnosti povlaku. Zvýšený tahový charakter zvyšuje odolnost proti oděru, tlakový pak pevnost. Makroprnutí, na rozdíl od napětí druhého a třetího druhu, lze určovat měřením deformací, které vznikají vlivem axiálních sil.

Mezi nejstarší způsoby měření makroprnutí patří průhyb katody. Jedná se o měření deformací jednostranně pokoveného pásu, který je na jednom konci upevněn. Tahové napětí se projevuje odklonem od podložky, tlakové napětí se projeví ohybem pásu směrem k anodě. Průhyb pásu se zjišťuje:

- **opticky** (je odečítána výchylka paprsku odraženého od pokoveného vzorku na měřicí stupnici).
- **pneumaticky** (je měřena změna tlaku odvozená při deformaci vzorku uloženého při pokovování v horizontální poloze).
- **elektricky** (vzorek je udržován v elektromagnetickém poli v konstantní poloze, proud tekoucí budícími cívkami pole nezbytný ke kompenzaci výchylky vzorku je ovládán ze snímače vychýlení a je měřítkem vnitřního napětí).

Přesnější metodou je měření spirálním kontraktometrem popsáným Brennerem a Senderoffem. Princip je totožný jako u metody průhybu katody, pouze pásek je stočen do spirály. Vlivem makroprnutí se mění poloměr zakřivení spirály, volný konec se pak, dle orientace makroprnutí, pootočí o úhel odpovídající síle vyvolané velikostí vnitřního napětí v povlaku. Obě tyto metody mají tu nevýhodu, že je nutno nátěrem izolovat jednu stranu pásu. Z ochranného laku se však mohou dostat do lázně organické látky, které mohou výrazně ovlivnit výsledky měření.

Proto je používána dilatometrická metoda založená na principu měření délkových změn předepjatého, oboustranně pokoveného pásu např. z nízkouhlíkaté oceli. Toto měření se provádí na nově vyvinutém přístroji nazvaném Dilatometr. Během měření jsou registrovány délkové změny pásu a z nich jsou vypočítávány hodnoty napětí. Tato metoda je vhodná pro hodnocení makroprnutí ve vrstvách pro účely elektroformování. Zkušenosti ukazují, že silné vrstvy kovů skupiny železa vylučované s napětím do 100 MPa zpravidla vyhovují pro náročné aplikace i na tvarově složitějších modelech. Vyšší makroprnutí již mohou způsobit deformace, resp. praskání povlaku.



Obr. 16 Výstupy měření dilatometru

Literatura:

- [1] FICKOVÁ, Z., Vliv hodnoty pH a teploty Ni-speed sulfamátových elektrolytů na vnitřní prnutí niklových povlaků. Praha, 2011., 108 s. Bakalářská práce. ČVUT v Praze.
- [2] Návody laboratorní práce „Elektrolytické vylučování mědi“. [online]. 2009 [cit. 2013-03-12]. Dostupné z: http://www.vscht.cz/met/stranky/vyuka/labcv/labor/koroze_elektrolyticke_vylucovani_medi/elektrolyticke_vylucovani_medi.pdf.
- [3] KREIBICH, V.; PAKOSTA, M.; FICKOVÁ, Z. Možnosti měření vnitřního prnutí v galvanických povlácích [on-line]. 2011, vol. 1 no. 5, September, [cit. 2013-03-18]. Dostupné z: http://povrchari.cz/kestazeni/201105_povrchari.pdf. ISSN 1802-9833
- [4] LANDA, V. Výzkum výroby a vlastností galvanoplasticky vylučovaných tlustých vrstev Ni a Ni-Fe se zřetelem na jejich použití při zhotovování forem, nástrojů a některých výrobků. [Kandidátská práce]. 1987
- [5] DOŠKÁŘ, J. Základy galvanotechniky. Praha: SNTL, 1953. 277 s.
- [6] PLUMIER, F, E CHASSAING, G TERWAGNE, J DELHALLE, Z MEKHALIF a L. HULTMAN. Electrolytic co-deposition of a nickel/fluorographite composite layer on polycrystalline copper. Applied Surface Science [online]. 2003, 212-213, issue 4, s. 271-278 [cit. 2013-03-08]. DOI: 10.1016/S0169-4332(03)00112-0. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169433203001120>.
- [7] STOKLÁSEK, J. Galvanoplastická výroba forem [online]. 2007, 4, [cit. 2013-04-10]. Dostupné z: <http://www.mmspektrum.com/clanek/galvanoplasticka-vyroba-form.html>.
- [8] STOKLÁSEK, J. přednáška na UTB ve Zlíně
- [9] RUML, V.; SOUKUP, M. Galvanické pokovování. Praha: SNTL, 1981. 319 s.
- [10] STOKLÁSEK, J. Využití galvanoplastiky v automobilovém průmyslu pro výrobu maskovacích šablon [on-line]. 2008, vol. 1 no. 6, June, [cit. 2013-02-21]. Dostupné z: http://povrchari.cz/kestazeni/200806_povrchari.pdf. ISSN 1802-9833
- [11] KUDLÁČEK, J.; ŽÁK, V.; PAKOSTA, M. Výroba Ni forem elektroformováním [on-line]. 2009, vol. 1 no. 3, March, [cit. 2013-03-01]. Dostupné z: http://povrchari.cz/kestazeni/200903_povrchari.pdf. ISSN 1802-9833
- [12] Elektrochemická koroze kovů [online]. 2012, [cit. 2013-03-16]. Dostupné z: http://www.vscht.cz/met/stranky/vyuka/labcv/korozni_inzenyrstvi_se/koroze/elchem.htm#obr5.
- [13] HOU, Kung-Hsu, Ming-Chang JENG, Ming-Der GER, M. SVENSSON, C. VIEIDER a L. HULTMAN. A study on the wear resistance characteristics of pulse electroforming Ni-P alloy coatings as plated. Wear [online]. 2007, vol. 262, 7-8, s. 833-844 [cit. 2013-04-09]. DOI: 10.1016/j.wear.2006.08.023. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0043164806003310>.
- [14] PAKOSTA, M. Vnitřní prnutí při galvanickém pokovení. Praha, 2010, [cit. 2013-03-23]. 8 s. Sborník. ČVUT v Praze. Dostupné z: <http://stc.fs.cvut.cz/History/2010/Sbornik/papers/pdf/PakostaMichal-325952.pdf>.
- [15] KIM, Ingon, Pat F. MENTONE, S.C. SHEN, M.C. CHOU, T.C. WU a L. HULTMAN. Electroformed nickel stamper for light guide panel in LCD back light unit. Electrochimica Acta [online]. 2006, vol. 52, issue 4, s. 1805-1809 [cit. 2013-03-28]. DOI: 10.1016/j.electacta.2006.01.083. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013468606004269>.
- [16] PRŮSEK, J., et al. Hodnocení jakosti a účinnosti protikoročních ochranných stříkacích výrobků. Praha: SNTL, 1985. 288 s.
- [17] GUNNARSSON, N., P. LEISNER, X. WANG, M. SVENSSON, C. VIEIDER a L. HULTMAN. Electrochemically based low-cost high precision processing in MOEMS packaging. Electrochimica Acta [online]. 2009, vol. 54, issue 9, s. 2458-2465 [cit. 2013-03-28]. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013468608004830>.
- [18] PLUMIER, F, E CHASSAING, G TERWAGNE, J DELHALLE a Z MEKHALIF. Electrolytic co-deposition of a nickel/fluorographite composite layer on polycrystalline copper. Applied Surface Science. 2003, 212-213, s. 271-278 [cit. 2013-04-08]. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169433203001120>.

Vývoj inhibitorů koroze pro moření v kyselých roztocích

Ing. Miroslav Valeš, Ing. Markéta Bláhová – Výzkumný a zkušební letecký ústav a. s., Praha

Ing. Petr Szelag – Pragochema spol. s r. o., Praha

Ing. Alena Faltýnková – Czech Airlines Technics a. s., Praha

1. Úvod

K poškození kovů vodíkem dochází během procesů povrchových úprav, a to ať už se jedná o elektrolytické odmašťování, moření či pokovování. Proto je nutné věnovat těmto procesům zvýšenou pozornost a minimalizovat tak míru navodíkování na nejnižší možnou hodnotu.

2. Vodík v ocelích

Za běžných teplot vstupuje vodík do materiálu vzniklý v důsledku depolarizační reakce nebo katodické polarizace (vylučování kovů, katodická ochrana atd.) v atomární formě. Tento vodík je schopen difúze v $\alpha(\text{Fe})$ i za pokojových teplot. Na určitých místech, zejména na vodíkových pastech, dochází k rekombinaci vodíku za vzniku molekulární formy. Vodíkové pasti mohou být bodového, lineárního, plošného či objemového charakteru a konkrétně se může jednat o dislokace, vrstevné chyby, vměstky, dutiny, trhliny, hranice zrn a další. Rekombinace difundujícího atomárního vodíku v místech poruch struktur ocelí je příčinou vzniku velkých vnitřních tlaků, které mohou být až stovky MPa a ty pak způsobují mechanické porušení.

Vodík se dostává do ocelí již při samotné výrobě a jeho obvyklé množství v běžných ocelích je 3,5 až 6 ppm. Vyšší rozpustnost vodíku, tedy i náchylnost k poškození vodíkem, mají feritické oceli. Austenitické oceli nepodléhají poškození vodíkem. Důvodem špatné odolnosti feritických ocelí vůči vodíkové křehkosti je bcc krystalová mřížka (kubická prostorově centrovaná) a vyšší difuzibilita vodíku ve feritu. Nejzávažnějším problémem je vznik vodíkové křehkosti u ocelí s vysokou pevností (nad 1250 MPa), které jsou v současné době hojně využívány v leteckém, automobilovém a stavebním průmyslu. Obecně platí, že doba moření u vysokopevnostních ocelí by neměla přesáhnout dobu 5 minut.

Důsledkem negativního projevu vodíku po procesech povrchových úprav je zhoršení mechanických vlastností, a to snížení tažnosti, meze pevnosti i meze kluzu, lomové

houževnatosti. Ke zhoršení mechanických vlastností může docházet ihned, nebo může být vodík v oceli příčinou tzv. zpožděných lomů. Vodíkovou křehkost lze odstranit žiháním, které se provádí maximálně do jedné hodiny po vystavení dané součástky působení vodíku, v ideálním případě je provedeno ihned po procesu povrchové úpravy. Důvodem je vysoký gradient koncentrace vodíku směrem k povrchu. Žihání za účelem odstranění vodíku se provádí pozvolným ohřevem na teplotu 180-240°C s výdrží po dobu několika hodin. V případě vysokopevnostních ocelí se odvodňování provádí v leteckém průmyslu vždy. Procesy pokovení se provádí v souladu s normami ISO 9587 (Pretreatment of iron or steel to reduce the risk of hydrogen embrittlement) a ISO 9588 (Post-coating treatments of iron or steel to reduce the risk of hydrogen embrittlement).

3. Mořící inhibitory

Moření, jakožto jeden z kroků předúprav povrchu, je proces, při kterém dochází k odstranění oxidů a dalších nečistot z povrchu kovového materiálu. Mořícími kyselinami pro oceli jsou obvykle kyselina chlorovodíková a sírová. Náročnost tohoto procesu je dána mírou znečištění povrchu a složením materiálu. Na základě toho jsou voleny parametry mořící lázně (složení, koncentrace, teplota) a doba moření. Obecně se doporučuje provádět moření po nejkratší možný čas a za použití vhodných mořících inhibitorů.

Mořícími inhibitory jsou obvykle organické látky, které účinkují tak, že se adsorbují na povrchu kovu, vytváří fyzickou bariéru a blokují tak anodický i katodický proces. Bariérový film brání difúzi iontů z nebo k povrchu kovu. Inhibitor může pokrýt celý povrch, nebo okupuje pouze elektrochemicky aktivní místa, čímž omezuje i rozsah anodických a katodických reakcí. Adsorpční inhibitory obvykle obsahují aktivní skupinu, kterou je dusík, síra či kyslík. Příkladem inhibitorů pro moření v kyselých roztocích jsou dimethylamin, pyridin, chinolin, benzoát sodný, imidazol, benzotriazol, difenylsulfoxid, thiomocovina a její deriváty, lauryldimethylbenzylamonium chlorid a mnoho dalších. Vzhledem k praktickému použití inhibitorů, je v mnoha případech využíván synergický efekt, kterého je docíleno kombinací jednotlivých inhibitorů.

4. Testování vodíkové křehkosti

Problematika mořících inhibitorů byla řešena jako součást projektu zabývajícího se výzkumem snižování navodňování během procesů povrchových úprav, konkrétně se jedná o procesy moření, zinkování, omílání a další. Studován byl vliv nejen samotných inhibitorů vyvinutých v rámci tohoto projektu, ale i možné kombinace jednotlivých inhibitorů či

kombinace inhibitorů s přidavkem dalších látek s neinhibičním účinkem. Inhibitory byly testovány v kyselině chlorovodíkové a kyselině sírové. V budoucnu se předpokládá jejich využití pro kyselé moření v neoxidujících kyselinách v komerčních procesech předúprav povrchů. Složení testovaných inhibitorů je na bázi aminů, iminů, tenzidů, komplexantů, atd.

V praxi se vodíkové křehnutí testuje zejména nepřímo prostřednictvím destruktivních mechanických zkoušek. Jedním z možných postupů zkoušení kalených dílů je návod od firmy SurTec International GbmH. Při této zkoušce se postupuje tak, že se 25 kusů zkušebních vzorků, kterými jsou pojistné kroužky DIN 471, podrobí požadovaným procesům povrchových úprav společně s testovanými součástkami. Exponované pojistné kroužky se natáhnou na skleněnou tyč o průměru 5 mm pomocí kleští, které zabraňují nadměrnému roztažení pojistných kroužků. Test je úspěšný, jestliže po 24 hodinách nedojde k prasknutí ani jednoho ze zkušebních vzorků. Testovací sada pro výše uvedenou zkoušku je na Obr. 1.



Obr. 1: Testovací sada pro zkoušení vodíkové křehlosti firmy SurTec International GbmH

Dalším příkladem je hodnocení vodíkové křehlosti podle ASTM F 519 (Standardní zkušební metoda pro mechanické hodnocení vodíkové křehlosti z pokovovacích procesů a chemikálií pro údržbu v letectví), která byla využita pro účely testování vyvinutých mořicích inhibitorů a její princip bude vysvětlen v následující kapitole.

5. Měření množství vodíku v ocelích

Přímá měření množství vodíku v ocelích jsou náročná nejen na experimentální vybavení, ale i po finanční stránce. Princip těchto metod je založen na uvolnění vodíku z oceli, který se následně odvede do vhodného analyzátoru, kde je přesně stanoveno jeho

množství. Příkladem těchto metod jsou extrakční metody, tavení za vakua nebo bombardování iontovým paprskem. K analýze množství vodíku se používá hmotnostní spektrometrie, tepelně-vodivostní detekce, plynová chromatografie, permeační techniky či elektrochemické metody.

6. Experiment a vyhodnocení

Prvotní experimenty v rámci vývoje mořících inhibitorů spočívaly v testování jejich účinnosti metodou hmotnostních úbytků ve společnosti Pragochema, spol. s r. o. Účinnost byla stanovena podle vztahu:

$$\eta[\%] = \left(1 - \frac{G}{G_0}\right) \cdot 100 \quad (1),$$

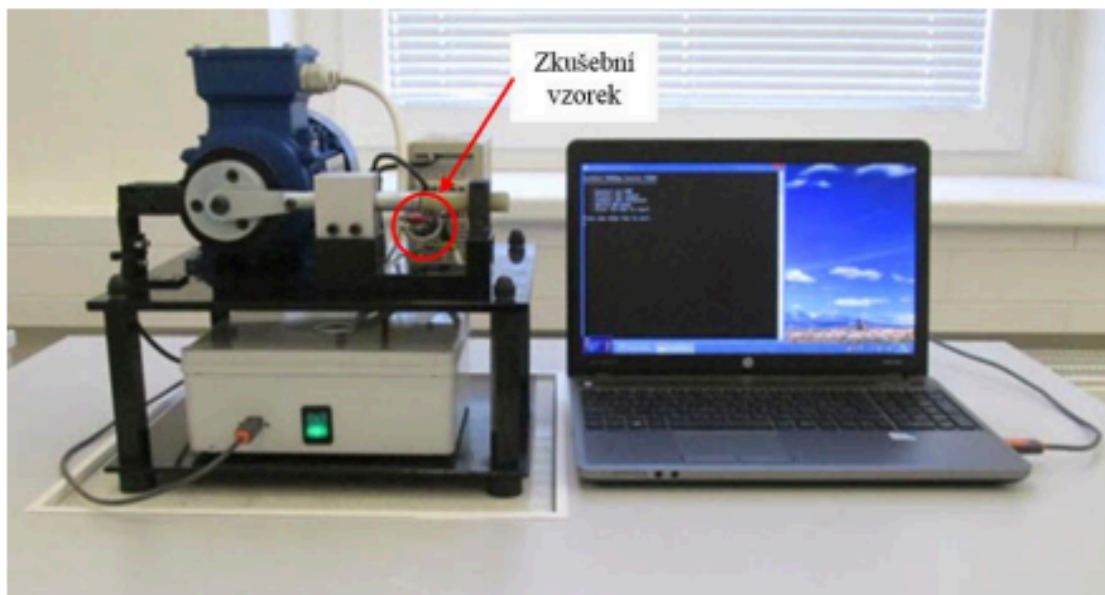
kde G_0 je hmotnostní úbytek získaný z měření v mořící kyselině bez inhibitoru a G je hmotnostní úbytek za přídavku inhibitoru.

Na základě výsledků získaných hmotnostními úbytky byly vybrány inhibitory, které dosahovaly nejvyšší účinnosti a následně byly zkoušeny pomocí nepřímých metod - prostřednictvím pulsátoru cyklického namáhání, zkoušky ASTM F 519 a rovněž byly měřeny polarizační křivky. Pro testování inhibitorů byly zvoleny jejich různé koncentrace a navíc byly u některých z nich zkoušeny jejich kombinace.

V další fázi testování byla sledována účinnost prostřednictvím změn mechanických vlastností. Použitými metodami bylo měření na pulsátoru cyklického namáhání a testování dle ASTM F 519. Pulsátor cyklického namáhání je experimentální zařízení (Obr. 2a), které bylo vyvinuté na ČVUT v Praze právě pro účely testování míry navodíkování. Experimenty na tomto zařízení byly prováděny ve VZLÚ, a .s. a paralelně na ČVUT. Zkušebními vzorky jsou pojistné kroužky typu DIN 472, uvedené na Obr. 2b. Tyto vzorky byly zvoleny z důvodu jejich snadné dostupnosti v potřebném množství pro test. Principem zkoušky je aplikace cyklického namáhání na vzorek. Po upnutí pojistného kroužku je možné do něj pomocí klikového mechanismu poháněného elektromotorem vnášet cyklického namáhání sinusového průběhu. Vzhledem k použitému typu zkušebních vzorků bylo zajištěno namáhání v kombinaci tah-tlak. Nastavovanými parametry byla frekvence a amplituda.

Měřením na pulsátoru cyklického namáhání byla získána informace o dosaženém počtu cyklů, která nepřímo informuje o míře ovlivnění vodíkem. Obecně lze říci, že čím je vyšší počet dosažených cyklů, tím menší je zkrěhnutí vlivem navodíkování a lze tak pozorovat pozitivní/negativní vliv inhibitorů prostřednictvím trendů v poklesu/nárůstu počtu dosažených cyklů. Na základě tohoto výsledku pak bylo možné porovnat průměrně dosažené

počty cyklů v případě nemožených vzorků se vzorky exponovanými v močících kyselinách s přísádky jednotlivých inhibitorů i bez nich.



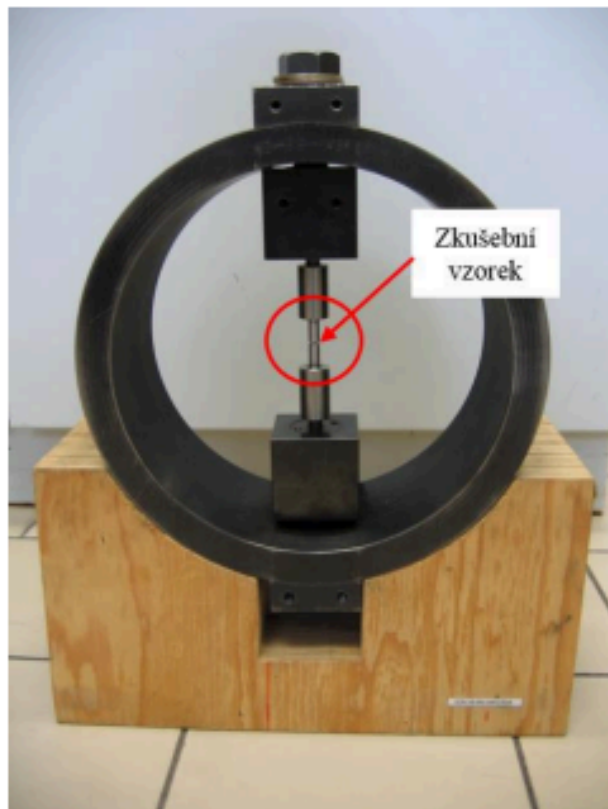
Obr. 2a: Pulsátor cyklického namáhání



Obr. 2b: Vzhled zkušební vzorku (pojistný kroužek pro díry, DIN 472)

Druhou z výše uvedených metod bylo testování podle ASTM F 519. Zkušební zařízení je uvedeno na Obr. 3a a experimenty probíhaly ve společnosti Czech Airlines Technics, a. s. Zkušební vzorek je tvořen tělesem předepsaného tvaru s definovanými zářezy (Obr. 3b), ten je vyroben souběžně s díly a následně je podroben všem postupům, které jsou aplikovány na studované součástky. Zkušební vzorky se obvykle zhotovují z oceli AISI 4340, která je v zušlechťeném stavu a dosahuje tvrdosti 51 až 53 HRC. Tyto zkušební díly mají vysokou

náchylnost k vodíkovému křehnutí a představují tak nejvyšší možné riziko z hlediska zkřehnutí vlivem navodíkování. Všechny ostatní zušlechťené oceli s vysokou tvrdostí jsou vůči vodíkové křehkosti méně náchylné.



Obr. 3a: Zkušební zařízení k testování vodíkové křehkosti dle ASTM F 519

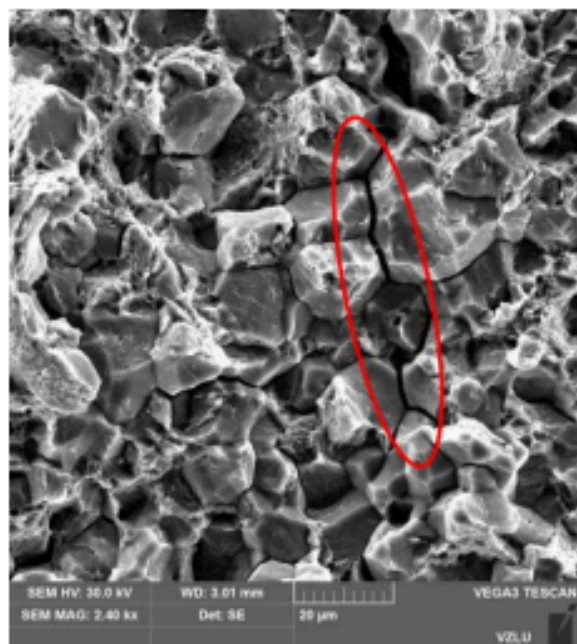


Obr. 3b: Vzhled zkušebních vzorků s definovaným zářezem

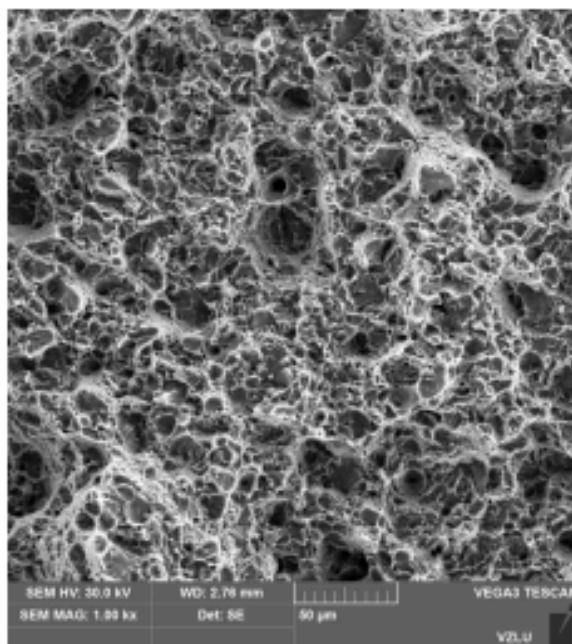
Princip této zkoušky spočívá v několika po sobě jdoucích krocích. Nejprve se před samotným stanovením vlivu vodíku provede u deseti vzorků tahová zkouška a zjistí se tak pevnost materiálu. Následně se čtyři zkušební vzorky vystaví standardnímu procesu pokovení s ostatními součástkami a provede se žihání na odstranění vodíku. Takto ovlivněné vzorky se upnou do zkušebního zařízení a nastaví se 75% lomového napětí a v tomto stavu se zkušební vzorek ponechá po dobu 200 hodin. Výstupem této zkoušky je informace, zda po této době došlo či nedošlo k prasknutí. V případě, že u žádného ze čtyř testovaných zkušebních vzorků, nedojde k prasknutí, lze tento stav považovat za vyhovující a nepředpokládá se křehké porušení materiálu. Tato metoda je v praxi běžně používána k pravidelné kontrole ve výrobě, zejména u vysokopevnostních dílů.

Pro účely testování účinnosti inhibitorů byl standardním způsobem proveden výše uvedený postup. V případě, že došlo k prasknutí zkušebního vzorku, byla zaznamenána doba, po které došlo k prasknutí a rovněž byla studována lomová plocha pomocí skenovací

elektronové mikroskopie (SEM) z důvodu zjištění mechanismu porušení. Snímky vybraných lomových ploch jsou uvedeny na Obr. 4a, 4b. Na Obr. 4a je na lomové ploše vzorku mořeného v kyselině chlorovodíkové možné pozorovat interkrystalické křehké porušení. Oproti tomu na lomové ploše vzorku mořeného za použití mořícího inhibitoru Pragoled AC 202 (Obr. 4b) jsou patrné důlky poukazující na tvárné porušení.



Obr. 4a: Lomová plocha zkušebního vzorku mořeného v 15% HCl bez přídavku inhibitoru



Obr. 4b: Lomová plocha zkušebního vzorku mořeného v 15% HCl s přídavkem inhibitoru Pragoled AC 202 (směs inhibitorů, komplexantů a tenzidů)

Poslední z použitých metod bylo měření polarizačních křivek, kterých bylo s výhodou využito jako doplňkových měření vedle hmotnostních úbytků a destruktivních mechanických zkoušek. Výhodou těchto měření je jejich experimentální a časová nenáročnost. Zvoleno bylo tříelektrodové zapojení. Pracovní elektroda byla tvořena vzorkem uhlíkové oceli, protielektrodou byla platinová elektroda a referenční elektrodu tvořila nasycená chloridostříbrná elektroda. Měření byla prováděna bez míchání, za přístupu vzduchu a při laboratorní teplotě.

Z naměřených dat byla sledována hodnota proudové hustoty a na základě následujícího vztahu pak byla stanovována inhibiční účinnost:

$$\eta[\%] = \left(1 - \frac{j}{j_0}\right) \cdot 100 \quad (2),$$

kde j_0 je korozní proudová hustota získaná z měření v mořící kyselině bez inhibitoru a j korozní proudová hustota v případě kyseliny za přídavku inhibitoru. Vliv přidávaného inhibitoru se projevuje poklesem korozní proudové hustoty a navíc dochází k posunu samovolného korozního potenciálu kladným směrem s rostoucí koncentrací inhibitoru.

7. Závěr

Za účelem minimalizace důsledků navodíkování je vhodné provádět moření po co nejkratší dobu a nejlépe provádět moření v roztocích o vyšších koncentracích kratší čas oproti delší době moření v roztocích o nižších koncentracích. Dále se pak s výhodou nahrazuje elektrolytické odmašťování čištěním za pomoci ultrazvuku nebo se volí anodické elektrolytické odmašťování (případně střídavé) namísto katodického. Volba elektrolytů v galvanotechnice a nastavení vhodných proudových hustot při pokovování může mít rovněž pozitivní vliv na snížení míry navodíkování během samotného procesu. Pokud to daná aplikace umožňuje, často se lze vyhnout vodíkové křehkosti pouhou volbou materiálu, tzn. využívat oceli legované niklem či molybdenem nebo využívat jiné slitiny, které mají nízký difúzní koeficient vodíku. Odstraňování vnitřního pnutí má rovněž pozitivní vliv na riziko vzniku vodíkové křehkosti.

Vzniku vodíkové křehkosti nelze při procesech povrchových úprav zabránit zcela, ale je nutné ji eliminovat na nejnižší možné minimum a předcházet jí odstraňováním jejích příčin. Důležité je především dodržování pravidelných průběžných kontrol, např. mechanických zkoušek testujících vodíkovou křehkost.

Experimenty potvrdily výbornou účinnost některých z inhibitorů a jejich kombinací, a proto se v budoucnu předpokládá jejich využití pro kyselé moření v neoxidujících kyselinách v komerčních procesech předúprav povrchů. Kromě vysoké inhibiční účinnosti a minimalizace navodíkování pevnostních ocelí je při vývoji inhibitorů sledována i minimální toxicita složek inhibitorů a snadnost aplikace v reálných provozech.

Tato práce byla vytvořena s finanční podporou TA ČR.

Literatura

- [1] http://old.vscht.cz/met/stranky/vyuka/labcv/korozni_inzenyrstvi_se/koroze/index.htm. (accessed Dec 08, 2014).
- [2] http://old.vscht.cz/met/stranky/vyuka/labcv/labor/koroze_inhibitory/index.htm. (accessed Dec 03, 2014).

- [3] Stansbury, E. E., Buchanan, R. A. Fundamentals of electrochemical corrosion. 1st ed., ASM International, 2000, ISBN: 978-0-87170-676-8.
- [4] Vlk, M.; Florian, Z. Mezní stavy a spolehlivost, učební materiál VUT Brno, 2014. <http://www.zam.fme.vutbr.cz/~vlk/meznistavy.pdf>. (accessed Jan 01, 2014).
- [5] Holeček, P. Potřeba účinnosti zkoušení navodíkování při povrchových ochránách vysokopevnostních namáhaných dílů. *Povrcháři* 2008, (3), 5–6.
- [6] Kreibich, V.; Holeček, P. Vodík při procesu povrchových úprav. *Povrcháři* 2010, (1), 5–6.
- [7] <http://www.surtec.com/>. (accessed Nov 20, 2014).

Normy

ISO 9587 Pretreatment of iron or steel to reduce the risk of hydrogen embrittlement

ISO 9588 Post-coating treatments of iron or steel to reduce the risk of hydrogen embrittlement.

ASTM F 519 Standardní zkušební metoda pro mechanické hodnocení vodíkové křehkosti z pokovovacích procesů a chemikálií pro údržbu v letectví