



ČESKÁ
SPOLEČNOST
PRO PОВRCHOVÉ
ÚPRAVY

55.

CELOSTÁTNÍ
AKTIV
GALVANIZÉRŮ

SBORNÍK
PŘEDNÁŠEK

HLAVA | 24. - 25. 5. 2022

Česká společnost pro povrchové úpravy

www.cspu.cz, zde najdete veškeré aktuální informace a novinky z našeho oboru



Česká společnost pro povrchové úpravy, dále jen **ČSPÚ**, je nezávislá a dobrovolná, nepolitická organizace, sdružující pracovníky působící v oboru povrchových úprav a s tím přímo či nepřímo souvisejících procesů na území České republiky s cílem podpory informovanosti, vzdělávání, garantování odborné způsobilosti a vytvoření stavovské organizace pracovníků povrchových úprav.

Hlavní cíle společnosti jsou :

- Trvalá aktivní činnost stavovské organizace pracovníků oboru
- Podpora informovanosti
- Rozvoj vzdělávání
- Garantování odborné úrovně a způsobilosti
- Podpora výzkumu
- Podpora standardizace, normalizace a certifikace
- Podpora rozvoje kontaktů se zahraničními a tuzemskými odbornými organizacemi
- Podpora řešení ekologie

Vedení společnosti ČSPÚ

Prezident společnosti

Ing. Ladislav Obr, CSc., ČSPÚ, Lesní 2946/5, 586 03 Jihlava
Mob.: +420 602 494 900, E-mail : ladislav.obr@seznam.cz

Výkonný výbor společnosti

Ing. Tomáš Fuka, CSc., Techneco Praha
Ing. Kateřina Kreislová, SVÚOM, s.r.o., Praha
Doc. Ing. Vladimír Mejta, CSc., VŠCHT ÚAT Praha
Doc. Ing. Martin Paidar, Ph.D., VŠCHT ÚAT Praha
Ing. Petr Szelag, viceprezident, Pragochema, s.r.o., Praha – Uhřetěves
Ing. Petr Goliáš, Schlötter Galvanotechnik, Praha,
Ing. Miroslav Valeš, VZLÚ test a.s. Praha

Tajemnice, sekretariát

PhDr. Drahomíra Majerová, Lesní 2946/5, 586 03 Jihlava
mob.: + 420 737 346 857 E-mail : cspu@seznam.cz

Hlavní mediální partneři

„**Povrchové úpravy**“ odborný časopis pro průmysl, stavebnictví a řemeslníků
www.povrchoveupravy.cz

„**Tribotechnika**“ odborný časopis pro odborníky v České a Slovenské republice
Email : retinikova@techpark.sk

„**Strojárstvo-Strojírenství**“ – odborný časopis pro strojírenství v České a Slovenské republice
www.engeneering.sk

„**Koroze a ochrana materiálu**“ – odborný bulletin AKI
www.casopis-koroze.cz

„**SSPÚ**“ – Slovenská odborná společnost pro povrchové úpravy
E-mail: prezident@sspu.sk

vydala: Česká společnost pro povrchové úpravy, Lesní 2946/5, Jihlava
v rámci 55. celostátního aktivu galvanizérů v Jihlavě.

ISBN: 978-80-905648-8-6
- květen 2022 -

**Vážené dámy, vážení pánové,
kolegyně a kolegové,
přátelé,**

je předposlední pracovní úterý měsíce května 2022 a otevíráme 55. Aktiv galvanizérů, který se tradičně koná v horáckém městě Jihlava, v krásném sále jihlavského hotelu Gustav Mahler. Přesně takto, až na ten květen, by začínala moje první úvodní věta za normálních časů. Když jsme v roce 2020 končili 53. Aktiv, vůbec jsme netušili, že nás čeká „nevlídná a nezvaná“ návštěva, Covid 19, a že se náš „odborný“ život tak hodně změní. Řadu odborných seminářů a konferencí byli pořadatelé nuceni zrušit, řadu pak transformovat do formy webinářů s omezeným počtem účastníků. Také náš 54. Aktiv galvanizérů proběhl v roce 2021 ve formě webináře. Chtěli jsme kontinuálně pokračovat v každoročních pravidelných odborných setkáních, byť v jiné, v té době jediné možné dostupné formě. Pevně jsme věřili a stále věříme, že v roce 2022 již polojubilejní 55. Aktiv galvanizérů proběhne opět v Jihlavě ve standardní podobě, to je v osobním setkání. Pro letošní jednání vypsál přípravný výbor nosné téma

Dopady nedostatku energií, surovin a pracovních kapacit v povrchových úpravách

Záměrem je, jako v minulých letech, tak i v letošním složitém období, dát možnost firmám prezentovat své výsledky v oblasti nových technologií, nových technologických postupů a představit prostřednictvím prezentací svoje nové výrobky. Na letošní 55. Aktiv galvanizérů je přihlášeno 21 odborných přednášek a příspěvků. Cílem přípravného výboru bylo a stále zůstává, všechny prezentované příspěvky a přednášky otisknout ve sborníku, který má evidenci ISBN a je tak součástí materiálů řady knihoven a institucí i mimo ČR. Nejinak tomu je i letos a obdrží jej každý registrovaný účastník.

Stalo se již nepsanou tradicí, že na tomto našem setkání pravidelně morálně oceňujeme ty z nás, kteří se zasloužili o rozvoj našeho krásného a námi nevyměnitelného magického oboru, oboru povrchových úprav. S ohledem na neosobní formu Aktivu, bylo ocenění osobností pro loňský rok zrušeno. Pro letošní rok byli na ocenění nominováni:

Ing. Karel Hušek, Radek Kučera, Petr Šácha a Ing. Vladislav Vomáčka.

Výbor České společnosti pro povrchové úpravy (ČSPÚ) od letošního roku také zřídil novou formu ocenění pro výrazné osobnosti v oblasti povrchových úprav, za jejich celoživotní významný přínos k rozvoji našeho oboru a to udělením titulu „Čestného člena ČSPÚ“. Pro letošní rok 2022 byl jako první na toto ocenění nominován

Doc. Ing. Vladimír Mejta, CSc.

V posledních dvou létech nás také natrvalo opustila řada našich kolegyň a kolegů. Dovolte mi, abych na tomto místě vzpomenu alespoň ty, které jsme v dřívějších létech ocenili pamětní medailí za přínosný rozvoj našeho oboru. Byli to: **Ing. Pavel Váňa**, oceněn v roce 2016, zemřel 19.11.2020, **Zdeněk Blažek**, zakládající člen společnosti, který byl oceněn 2007, zemřel 20.3.2021 a **Ing. Závěš Cyrus**, taktéž zakládající člen společnosti oceněný v roce 2008, zemřel 22.11.2021.

Za výbor ČSPÚ
Ing. Ladislav Obr, CSc.
Prezident společnosti

V Jihlavě, 19.4.2022

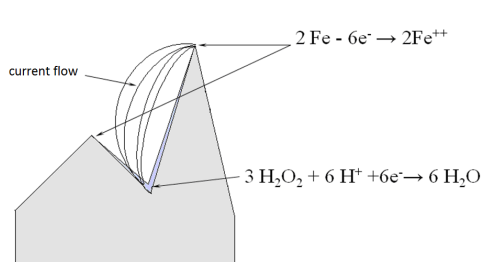
PŘEHLED PŘEDNÁŠEK:

Chemické odhroťování – ideální řešení pro přesné strojírenství	Claudia Huchon, Roman Konvalinka	5
Problematika zpracování odpadních vod s obsahem kyanidů	Ing. Tomáš Fuka, CSc.	8
Podmínky používání látek podléhajících povolení	Ing. Jiřina Taitlová	13
Automatické dávkování v galvanice	Ing. Tomáš Chvátal	17
Stanovení obsahu chromu a niklu titrační metodou v galvanických lázních	Ing. Veronika Mrňová	20
Porovnanie vybraných metód utesňovania anodicky oxidovaného hliníka	Matilda Zemanová, Barbora Šopová	23
Výskyt falz v prokazování kvality výrobků, povrchových úprav a ochrany	Ing. Miroslav Valeš, Ph.D.	27
Korozní komory Q-FOG s novou generací G4 zase o kus dál v simulaci reálného korozního prostředí	Ing. Jan Kolačný, Dr. Ing. Milan Pražák	29
Kyanidové havárie na tocích	Ing. Jaroslav Růžička	34
Odolnost niklových povlaků na sanitárních zařízeních	K. Kreislová, M. Vlachová, A. Píšková, L. Turek	39
Průmysl 4.0 a jeho reálné nasazení v galvanickém průmyslu	Jaromír Vrbata a Ing. Pavel Klápště	47
PosiTector – modulární systém pro kontrolu povrchových úprav	Libor Keller	49
Pasivace povrchových zinko-niklových vrstev: Optimální řízení procesu je nezbytné pro dosažení vysoké protikorozní ochrany a dekorativního vzhledu	Peter Hülser, Sabine Sengl, Václav Kříž	52
Zkoumání mechanismu koroze vrchních vrstev (TopCoat) na zinku a slitinách zinku	Verane Possi Levermann, Peter Hülser, Václav Kříž	63
Autokatalyticky vyloučený povlak niklu	Ing. Xenie Ševčíková, Ph.D.	75
Transformace energetiky - příležitost nebo hrozba?	Doc. Ing. Martin Paidar, Ph.D.	79
Nové trendy ve vybarvování eloxové vrstvy	Ing. David Jemelík	82
Praktické poznámky pro zlepšení provozu galvanických zařízení	Ing. Pavel Čepelák	85
Slitinová lázeň zinek-nikl nové generace SLOTOLOY ZN 2700 VX	Ing. Petr Goliáš, Ing. Vladislav Vomáčka	88
Pozinkovaná ocel – řešení pro cirkulární ekonomiku	Ing. Petr Strzyž	91
Inzertní příloha		95

Chemické odhrotování – ideální řešení pro přesné strojírenství

Claudia Huchon, Roman Konvalinka
SurTec Deutschland GmbH SurTec ČR s.r.o.

Chemické odhrotování je vysoce efektivní metoda pro odstraňování otřepů vzniklých na dílcích při mechanickém obrábění. Proces je bezproudý a je založen na potenciálovém rozdílu na povrchu dílce vyvolaném kinetikou chemické reakce. Potenciálový rozdíl způsobuje preferenční odleptávání otřepů a tím snižuje drsnost povrchu. Na rychlost rozpouštění nemají vliv mechanické vlastnosti materiálu, jakými jsou tvrdost anebo vnitřní pnutí.



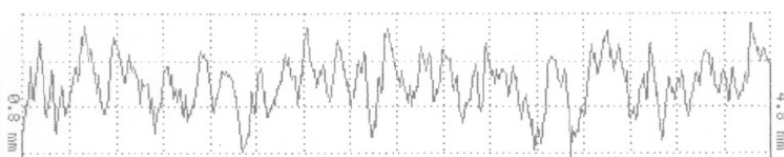
Obr. 1: Znárodnění lokálního potenciálového rozdílu na otřepu během chemického odhrotování oceli

Odhrotovat lze díly z oceli, hliníku, mosazi a některých druhů nerez, pochopitelně se pro každý z materiálů používá zvláštní lázeň. Rychlost odhrotování a následný lesk povrchu závisí vždy na chemickém složení materiálu. Například v případě oceli je výsledek ovlivněn obsahem uhlíku a jeho začleněním do krystalické mřížky. Obecně lze říci, že čím je obsah uhlíku nižší, tím bude výsledný povrch lesklejší.

Chemickým odhročováním tak dojde k následujícím změnám povrchu:

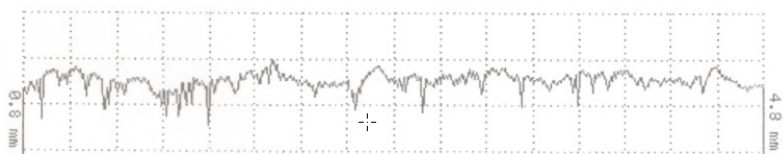
- odstranění otřepů z předchozího mechanického obrábění
- zaoblení hran
- vyrovnaní, vyleštění povrchu a odstranění mikrodrsnosti (viz obr. 2 a 3)
- odmoření povrchu, odstranění koroze
- částečně může dojít k vyjasnění a zesvětlení povrchu

Porovnání drsnosti materiálu



Lt = 4.8 mm Ra = 00.88 μm
Lc = 0.8 mm Rz = 05.26 μm
Rm = 05.66 μm

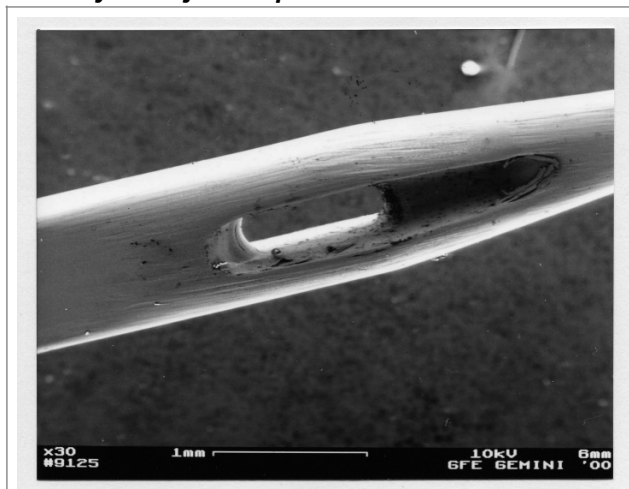
Obr. 2: Výchozí drsnost povrchu



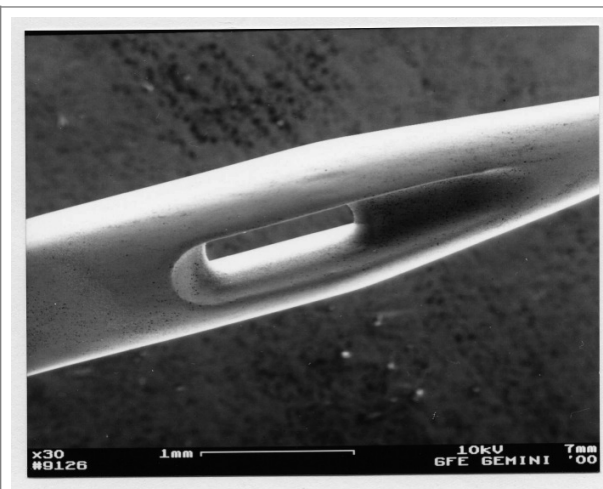
Lt = 4.8 mm Ra = 00.25 μm
Lc = 0.8 mm Rz = 02.00 μm
Rm = 02.90 μm

Obr. 3: Drsnost povrchu oceli po odhrotování

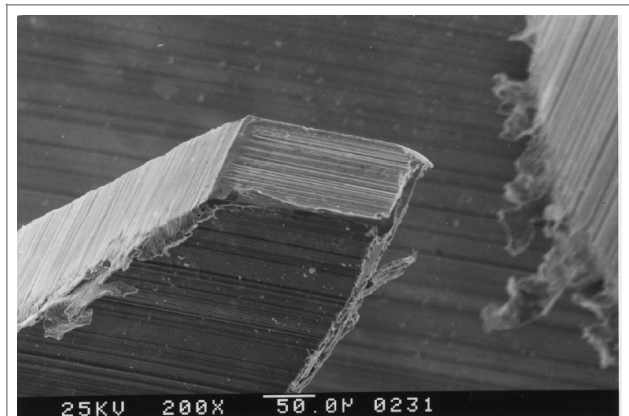
Příklady stávajících aplikací



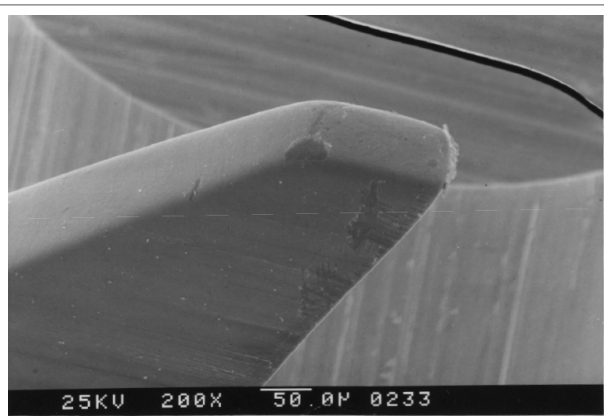
Obr. 4: Výchozí stav



Obr. 5: Jehla po chemickém odhroťování



Obr. 6: Výchozí stav



Obr. 7: Po chemickém odhroťování

Technologický postup a příklady vhodných přípravků

Provedení technologie pro jednotlivé základní materiály se pochopitelně liší. Pracovní podmínky jednotlivých lázní jsou nicméně obdobné jako při jiných „mokrých“ technologiích povrchových úprav jakými jsou anodizace nebo galvanizace. Do lázní se dílce vkládají buď na závěsech nebo volně ložené v koších či bubnech.

Níže jsou uvedena typická provedení pro nejčastější materiály. Mezi jednotlivými operacemi jsou pochopitelně ještě zařazeny vhodně provedené oplachy.

Ocelové dílce

Proces	Přípravek (příklad)	Pracovní podmínky
Odmaštění	SurTec 138 + SurTec 089	ca 60°C, 5 min
Chemické moření	SurTec 414 / SurTec 468	ca 40°C, 5 min
Chemické odhroťování	SurTec 451	25°C, 1 - 10 min
Chemické moření (desoxidace)	SurTec 414	ca 40°C, 5 min
Pasivace dočasná	SurTec 531	Tepl. okolí, 1 min

Hliníkové dílce

Proces	Přípravek (příklad)	Pracovní podmínky
Odmaštění	SurTec 132 + SurTec 089	ca 50°C, 5 min
Chemické odhrotování	SurTec 462	ca 95°C, 3 - 5 min
Desoxidace	SurTec 496	ca 30°C, 5 - 10 min
Pasivace	SurTec 650	ca 35°C, 1 - 3 min

Mosazné dílce

Proces	Přípravek (příklad)	Pracovní podmínky
Odmaštění	SurTec 132 + SurTec 089	ca 50°C, 5 min
Chemické odhrotování	SurTec 453MS	50 – 60°C, 10 - 30 min
Vyjasnění	SurTec 469	ca 30°C, 1 - 5 min
Pasivace (Antitarnish)	SurTec 560	ca 30°C, 1 min

Výhody procesu

- lázně jsou vysoce stabilní a provozně přívětivé
- výsledek je reprodukovatelný, úběr materiálu lze držet v přesných tolerancích
- koncentrace aktivních komponent lázně si může zákazník snadno stanovit analytickým rozбором
- odhrotovat a leštit lze i komplikované dílce a na špatně dostupných vnitřních místech
- povrch je po zpracování prostý oxidů a koroze, lze jej velmi dobře galvanicky pokovovat
- dílce nejsou mechanicky ani tepelně namáhané, nevzniká vodíkové křehnutí oceli

Ideální aplikace těchto technologií jsou ve výrobě dílců pro zpracování vlákna (jehly, spřádací stroje), výrobě přesných obrobků (pneumatické komponenty, ložiska) anebo zdravotnictví (jehly, dávkovací mechanismy).

*Firma **SurTec ČR, s.r.o.** je tradičním, vysoce fundovaným dodavatelem chemických přípravků pro průmyslové čištění, předúpravy před lakováním, galvaniku a žárové zinkování. V září roku 2021 jsme oslavili 25. výročí působnosti na českém trhu.*

Problematika zpracování odpadních vod s obsahem kyanidů

Ing. Tomáš Fuka, CSc.,
Techneco Praha

Problematika využití kyanidových přípravků v průmyslové praxi, s nimiž až dosud nebyly po řadu let provozní problémy ve formě intoxikací, či havárií, byla opět široce medializována v loňském roce událostmi na Bečvě. Více se než toxicita kyanidů se však na události podílela technologická nekázeň, touha po snadném výdělku a následná totální neschopnost kompetentních úřadů a úředníků. Skoro by šlo říci, že kyanidy jsou zde v celé události nejméně škodlivým článkem celého řetězu událostí. Proto dále uvádím přehled ověřených postupů a zásad pro zpracování kyanidových odpadních vod a zásad nakládání s nimi.

Kyanidy a jejich sloučeniny jsou vždy označovány jako jeden z nejprudších jedů používaný v galvanovných a strojírenských provozech, avšak zpracování odpadních vod je bez větších problémů na základě mnohaletých provozních zkušeností. Jedná se především o volný kyanid draselný nebo sodný, ale také o značně toxické komplexní kyanidy např. zinečnatý, kadmennatý, měďný aj. Toxicita jednotlivých komplexních kyanidů závisí na stabilitě komplexu, kterou charakterizuje konstanta stability a její převrácená hodnota K_D - disociační konstanta komplexu. Příklady nejběžnějších komplexů jsou uvedeny v následující tabulce. Disociaci kovových komplexních kyanidů a také toxicitu silně ovlivňuje hodnota pH. S klesající hodnotou pH se zvyšuje množství uvolněného kyanidu. Likvidaci kyanidů lze provést buď oxidativní cestou - destrukce kyanidů, nebo je možno kyanidy převést na stabilní komplexní nerozpustné sloučeniny. Nejčastěji používané v praxi jsou oxidační postupy, kdy po odstranění kyanidů se provedl klasické koagulační dočištění společně s ostatními vodami s obsahem těžkých kovů z ostatních provozů.

Tabulka : Disociační konstanty komplexních sloučenin kyanidů

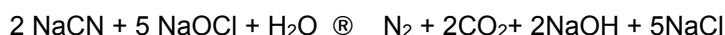
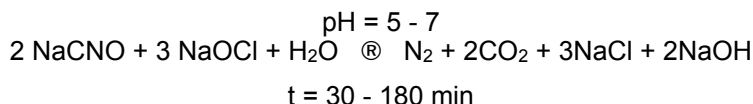
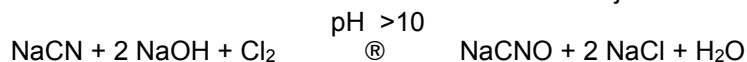
KOMPLEX	DISOCIAČNÍ KONSTANTA
$[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$	$4 \cdot 10^{-42}$
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$	$1 \cdot 10^{-21}$
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	$1 \cdot 10^{-36}$
$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{3-}$	$1 \cdot 10^{-22}$
$[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$	$1 \cdot 10^{-22}$
$[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$	$1,3 \cdot 10^{-17}$
$[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$	$1,4 \cdot 10^{-17}$

Zapojení reaktoru kyanidových odpadních vod v technologickém schématu čistírny je obdobné jako zapojení reaktoru pro redukci chromu v odpadních vodách. Změna je pouze v dávkovaných činidlech, kdy na místo kyseliny je dávkování hydroxidu pro nastavení bezpečného pH – viz. dále a na místo redukčního činidla je dávkováno činidlo oxidační. Rovněž redox elektroda pro sledování změny oxidačně – redukčního potenciálu není platinová, ale je nutno použít elektrodu zlatou. Měří se potenciálový skok v bodě ekvivalence a závěrečný proces koagulace je pak společný s alkalicko- kyselými vodami.

1) Oxidace plynným chlorem

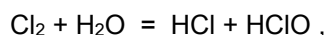
Tento postup je neúčinnějším a nejnehospodárnějším postupem pro velkoprovozy, ovšem je nutno uvážit, že chlor je silné oxidovadlo a silně toxický a leptavý plyn. Dávkování se děje pomocí chlorátorů, jejichž provoz musí být řádně zabezpečen. Proto se z hlediska rizik užití volného chloru ve většině provozů přešlo na užití chlornanu sodného, u kterého jsou manipulační rizika v porovnání s chlorem minimální a jeho dávkování je rychlejší.

Chlorace kyanidů se provádí v alkalickém prostředí tj. $\text{pH} > 10$, jinak je nebezpečí vzniku chlorkyanu (CNCl), který je za nižších hodnot pH stálý, nehydrolyzuje, uniká ze zpracovávané vody a je značně toxický. Zvýšení hodnoty pH urychlí hydrolyzu chlorkyanu natolik, že nebezpečí jeho úniku nehrozí. Oxidace probíhá ve dvou stupních, v prvním stupni se převádí kyanidy na kyanatany ($\text{pH} > 10$) stupeň hydrolyzy meziproductu (chlorkyanu) závisí dále na teplotě, přebytku chloru. Ve druhém stupni pak probíhá oxidace kyanatanů až na neškodné zplodiny CO_2 a N_2 . Průběh této reakce je podmíněn snížením pH až na hodnotu cca 6,5. Tato reakce probíhá pomaleji než reakce v prvním stupni a k jejímu průběhu je zapotřebí dvou až tří hodin. Součtová rovnice obou reakcí je uvedena v závěru.



V současné době se od oxidace do druhého stupně upustilo, vzhledem k nízké toxicitě kyanatanů, které v neutrálním či kyselém prostředí podléhají snadno hydrolyze. To platí i v přírodních podmínkách. Proto není účelné vynakládat prostředky na přebytky činidel a budování velkých reakčních jímek. Dále se snižuje i produkce rozpuštěných látek ve vyčištěné vodě.

Během reakce se spotřebovává poměrně velké množství alkálií vlivem reakce :



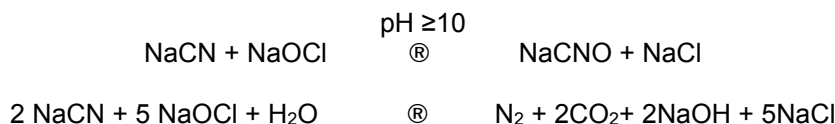
proto je nutno po úpravě pH 10 přidat ještě dávku např. NaOH , která odpovídá přidávku chloru. Skutečná spotřeba je cca o 10 až 15 % vyšší než odpovídá stechiometrii.

Chlor (také chlornan) oxiduje především volné kyanidy. Způsob zneškodňování kyanidů se řídí podle toho, zda jsou v odpadní vodě přítomny jako volné kyanidy nebo ve formě komplexů s těžkými kovy. Kyanidové komplexy zinku, kadmia a mědi se mohou zneškodňovat běžným způsobem jako volné kyanidy, ve stejných reakčních časech. Oxidace kyanidového komplexu niklu probíhá velmi pomalu. Komplexy železa se za podmínek na neutralizační stanici prakticky neoxidují.

Chlor je nutno vždy dávkovat ve formě chlorové vody, nelze dávkovat přímo pod hladinu vody, protože se nestačí dokonale pohltnout a dále by v okolí místa dávkování došlo k silnému poklesu pH , což je z bezpečnostního hlediska nepřijatelné. Průběh zneškodnění se sleduje pomocí stanovení přebytku chloru, kdy po 20 minutách po posledním nadávkování chloru (při stálém míchání) má být přebytek volného chloru 3 až 5 mg.l^{-1} . To je předpokladem toho, kyanidy byly zneškodněny. Poté se provede kontrola stanovením obsahu kyanidů, čímž se ověří úplnost zneškodnění.

2) Oxidace chlornanem sodným

Je nejběžnějším způsobem provedení zneškodňování odpadní vody s obsahem kyanidů, vzhledem k poměrně snadnému dávkování oxidačního činidla. Zatímco použití chloru je vhodné jen u velkých provozů, je možno chlornan použít i pro zneškodňování malých objemů vod. Zásady pro vedení procesu oxidace jsou stejné v případě použití chloru. Průběh reakcí do prvního a druhého stupně je následující:



Oxidace se provádí opět pouze do prvního stupně, tj. na kyanatany. U likvidace komplexních kyanidů opět závisí na stabilitě komplexů např. komplexy niklu, které jsou velmi stabilní, se odstraní působením přebytku chloru až po několika hodinách. Komplexy Cu , Cd a Zn se oxidují během poměrně krátké doby. V případě oxidace komplexních kyanidů mědi a niklu je spotřeba oxidačních činidel vyšší, protože dochází i k oxidaci iontů kovů. Účinnost oxidace je stejná jako v případě použití chloru. Jestliže se na úplnou oxidaci 1 kg

CN⁻ až na CO₂ a N₂ spotřebuje 6,8 kg Cl₂, pak za přítomnosti mědi stoupne spotřeba až na 7,6 až 7,9 kg a za přítomnosti Ni až na 7,8 - 8,1 kg. Výhodou použití chlornanu je, že není nutno dávkovat přebytek alkalizačního činidla a postačuje úprava pH odpadní vody na hodnotu 9 až 10, neboť odpovídající neutralizační kapacita se vytváří rozkladem chlornanu.

Výhodou použití chlornanu oproti oxidaci chlorem je jednodušší způsob dávkování, větší bezpečnost (menší nebezpečí vzniku chlorkyanu) a možnost nárazového dávkování činidla. Jestliže se dávkuje plynný chlor pomocí chlorátoru, je třeba k nadávkování 1 kg chloru cca 200 l chlorové vody, zatímco v případě chlornanu pouze 7 až 8 l roztoku, který je možno nadávkovat během několika minut. Rovněž odpadá při použití chlornanu instalace a poměrně náročná údržba chlorátorů a hospodářství tlakových lahví a rozvodů.

3) Oxidace chlorovým vápnem

Chlorové vápno je v podstatě směsí chlornanu a chloridu vápenatého. Musí se skladovat za nepřístupu vlhkosti, jinak rychle klesá obsah aktivního chloru. Dávkuje se v práškovitém stavu. V současné době je již jeho používání omezeno a je spíše výjimkou, neboť má celou řadu nevýhod. Špatně se skladuje, poměrně rychle klesá obsah volného chloru a v přepočtu na účinnou složku je jeho cena vyšší než v případě chlornanu. Jinak průběh oxidace a dosažený stupeň oxidace je stejný jako u předešlých činidel.

4) Oxidace ozonem

Oxidace ozonem lze vést opět ve dvou stupních. V prvním stupni za vzniku kyanatanů



a v druhém stupni probíhá oxidace až na dusík a hydrogenuhličitany. Opět z technologického hlediska má význam oxidace do prvního stupně. Oxidace kyanidů na kyanatany probíhá velmi rychle, vliv pH na rychlost reakce v rozmezí 7 až 12,5 je zanedbatelný. Oxidace probíhá i ve slabě kyselé oblasti pH, ale z bezpečnostních důvodů (únik HCN) se neprovádí. Katalytický účinek vykazují ionty Cu a Mn, které lze využít i při použití jiných oxidačních činidel. Při ozonizaci není nebezpečí vzniku jedovatých plynných meziproduktů a nedochází ani k nadměrnému zvýšení obsahu iontově rozpuštěných látek. Pokud se provádí oxidace do prvního stupně, neklesá ani hodnota pH a není proto nutné dodávkovat alkalie.

5) Oxidace peroxidem vodíku

Průběh oxidace je popsán rovnicí



Reakce probíhá v širokém rozmezí pH 3 až 12, ale z bezpečnostních důvodů se udržuje pH 10, aby se zabránilo možnosti vzniku kyanovodíku. Doba oxidace činí 30 - 120 min. Pro urychlení reakce je možno využít katalytického účinku těžkých kovů, nejčastěji mědi. Zvýšením přebytku peroxidu vodíku se rovněž reakční doba zkracuje.

Hlavní výhodou použití peroxidu vodíku je nízký obsah iontově rozpuštěných látek v upravené vodě a malé množství produkovaných kalů. Během reakce se nevyvíjí toxické plyny. Nejčastěji je peroxidu používáno pro likvidaci koncentrátů.

Nevýhodou je, že kyslík z peroxidu je využíván pouze asi ze 45 %, zbytek se uvolní v plynné podobě.

6) Oxidace manganistanem draselným a ostatními prostředky

Reakce probíhá v neutrálním až mírně alkalickém prostředí



při oxidaci je nutná přítomnost katalyzátoru (nejčastěji Cu²⁺), ale i v tomto případě zůstávají ve vyčištěné vodě příliš vysoké zbytkové koncentrace kyanidů - řádově až v jednotkách mg.l⁻¹.

Manganistan draselný lze dávkovat do odpadních vod ve formě roztoku a to až do trvale růžového zbarvení, které přetrvává nejméně pět minut. Při reakci nevznikají toxické plyny. Poté je možno provést analytickou kontrolu zbytkového obsahu kyanidů. Oxidace probíhá z převážné části na kyanatany v některých případech se však objevují i stopy dusitanů. Přebytek činidla je možno buď odstranit běžnými redukovadly, nebo v případě malého předávkování využít rozklad manganistanu v sedimentační jímce.

Dále je možno použít pro oxidaci kyanidů kyselinu peroxosírovou (H_2SO_5), kdy dochází k oxidaci v alkalickém prostředí. Reakce probíhá velmi rychle, tak že je možno ji využívat i v průtočných systémech.



7) Elektrolytická oxidace

Lze provádět jednak přímou elektrolýzou, kde k destrukci kyanidů dochází pouze kyslíkem vyvíjejícím se na anodě, nebo elektrolýzou za přítomnosti chloridu sodného, kde je k destrukci využíván chlor vznikající na anodě.

Přímá elektrolytická oxidace je vhodná výhradně pro likvidaci koncentrátů Zn, Cd, Cu a Ag. Provádí se přímo ve funkční vaně vybavené dobrým odtahem. Do vyčerpané lázně se zavěsí železná katoda (ocelový plech) a litinová anoda. Katoda pracuje obvykle s proudovou hustotou cca 2 Adm^{-2} a anoda 5 Adm^{-2} . Během krátké doby se elektrolyt zahřeje asi na 60°C a za těchto podmínek se na anodě oxiduje kyanid na kyanatan a ten se ihned dále hydrolyzuje. Elektrolýza je efektivní až do koncentrace CN^- cca 5 g.l^{-1} , pro nižší koncentrace je proces neekonomický. Další úprava se provádí např. chlornanem či chlorací. Zneškodňování za přítomnosti chloridů je v tomto případě výhodnější. Odpadní vody se před vstupem do elektrolýzéry ve směšovači smísí s koncentrovaným roztokem NaCl tak, aby směs obsahovala NaCl 10 až 15 g.l^{-1} . Elektrolýzér je tvořen labyrintem grafitových elektrod, kde se kyanidy oxidují až na CO_2 a N_2 . Oxidace má analogický průběh, jako při použití chlornanu či plynného chloru.

8) Srážení ionty železa

Je to jeden z nejstarších způsobů likvidace kyanidů. Je založen na převodu volných kyanidů na nerozpustné komplexní kyanidy železa. Srážení probíhá ve dvou stupních. V prvním stupni se do odpadní vody postupně dává roztok síranu železnatého v mírném přebytku při $\text{pH} = 10 - 12$, kdy vzniká ferrokyanid sodný (doba reakce cca 24 hod). Ve druhém stupni je pak možno vést proces dvěma způsoby :

I. Přidá se odpovídající množství železitě soli a pH se upraví kyselinou na hodnotu 5,5. Za těchto podmínek vzniká dobře sedimentující sraženina berlínské modři $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_4]_3$.

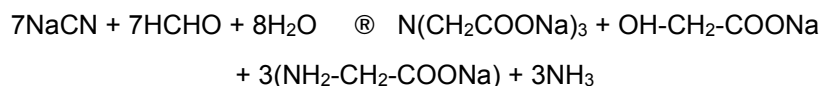
II. Přidá se odpovídající množství železnaté soli v neutrální, případně alkalické oblasti vzniká sraženina berlínské běloby $\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$, která je i rezistentní vůči slabým alkáliím na rozdíl od berlínské modři.

Tento postup je tedy z hlediska deponování kalů výhodnější.

Od těchto metod se v současné době upouští, jelikož při praktickém provedení srážení vzniká obvykle směs berlínské modři a běloby a je zde reálné nebezpečí vyluhování vzniklých kalů. Převahu nabývají dříve uvedené oxidační metody.

9) Kondenzace s formaldehydem

Tento způsob likvidace se využívá nejčastěji pro likvidaci odpadů po termickém zušlechťování kovů. Při reakci kyanidu s formaldehydem vznikají nejdříve kyanhydriny, které se dále zmýdelňují až na oxikarbonové kyseliny a amoniak. Vzniklé meziprodukty vzájemně reagují za vzniku kyseliny glykolové, glykolu, kyseliny triglykolamidové a amoniaku.



Při vyšších dávkách formaldehydu vznikají jako meziprodukty rovněž kyanhydriny a amoniak, který se uvolňuje při zmýdlnění a okamžitě reaguje s formaldehydem. Konečným produktem je potom kyselina glykolová a hexamethylentetramin.

Reakce kyanidu s formaldehydem je silně exotermní a při likvidaci koncentrátů s obsahem kyanidu 100 g.l^{-1} se uvede reakční směs poměrně rychle do varu a je nebezpečí rozstříkávání koncentráту. Reakce probíhá pouze v alkalické oblasti pH.

Tento způsob zneškodnění lze použít v kombinaci s dávkováním peroxidu vodíku, kdy v prvním stupni reakcí s formaldehydem se nejdříve vytvoří glykolonitril (hydroxymethylkyanid) a ten následně hydrolyzuje v alkalické oblasti za přítomnosti peroxidu vodíku na amid kyseliny glykolové a ten až na glykolovou kyselinu. Část volných kyanidů se oxiduje peroxidem přímo na kyanatan. Tento způsob má před přímou oxidací peroxidem tu výhodu, že probíhá rychle a téměř kvantitativně - zbytkové koncentrace jsou řádově v setinách $\text{mg.l}^{-1} \text{CN}^-$.

Z uvedených technologických postupů je možno tedy bez problémů volit optimální variantu dle produkce a složení odpadních vod. Současně je k dispozici i poměrně široký sortiment analytických kontrolních souprav pro provozní kontrolu vedení procesu čištění, kterou zvládají obsluhovatelé přímo na pracovišti.

Podmínky používání látek podléhajících povolení

Ing. Jiřina Taitlová,
Medistyl, spol. s r.o.

S postupným legislativním vývojem dopadá působnost Nařízení (ES) 1907/2006 Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals, nařízení známé po zkratkou REACH i na subjekty, které chemické látky nevyrábí nebo nedováží, ale jen je používají ve svých technologických procesech. Týká se to látek, které vzbuzují mimořádné obavy tzv. SVHC (Substances of Very High Concern) a především látek zařazených do přílohy XIV nařízení REACH, kde jsou uvedeny látky, které by se měly postupně v oblastech svého použití nahradit jinými alternativními látkami. Seznam SVHC je pravidelně rozšiřován a ke dni 31.12.2021 je na něm uvedeno 219 látek.

Aktuální seznam lze najít na stránkách ECHA (Evropská agentura pro chemické látky): <https://echa.europa.eu/cs/candidate-list-table>

Ze zařazení látky na kandidátský seznam SVHC látek (látek pro případné zahrnutí do přílohy XIV) plynou výrobcům, dovozcům ale i těm, kteří je používají tzv. následným uživatelům¹⁾, legislativní povinnosti, které nabývají účinnosti dnem zařazení látky na seznam a týkají se látek samotných nebo obsažených ve směsích, ale také látek obsažených v předmětech.

Základní povinností dle čl. 31 nařízení REACH je předávat v dodavatelském řetězci informace o zařazení látky na kandidátský seznam prostřednictvím bezpečnostního listu. Tato povinnost se týká i látek obsažených ve směsích v koncentracích $\geq 0,1$ hm%.

Další povinnost se týká výrobců a dovozců předmětů, kteří dle čl.33 nařízení REACH mají povinnost poskytnout příjemci informace umožňující bezpečné použití předmětu, včetně alespoň názvu „SVHC látky“. Tato povinnost se vztahuje na předměty s obsahem $\geq 0,1$ hm% „SVHC látky“. Kromě toho musí dle článku 7 nařízení REACH každý výrobce nebo dovozce takovýchto předmětů podat agentuře ECHA oznámení o předmětech obsahujících látku z kandidátského seznamu pokud je celkové množství „SVHC látky“ v těchto předmětech dosahuje množství větším než 1 tuna na výrobce nebo dovozce za rok. Tuto notifikaci předmětu musí výrobce nebo dovozce provést do 6 měsíců od data, kdy byla látka zařazena na kandidátský seznam. Další povinnost, která vstoupila v platnost 5.1.2021 a týká se všech dodavatelů předmětů obsahujících SVHC látku v množství $\geq 0,1$ hm% a to bez ohledu na roční produkci, je hlášení předmětu a všech dalších složených věcí, který takový předmět obsahují, do databáze SCIP, kterou spravuje agentura ECHA.

Na kandidátském seznamu látek pro zařazení do přílohy XIV známý jako „seznam SVHC“ se nachází hned několik látek, které se používají v oblasti povrchových úprav. Jsou to například síran kademnatý, oxid kademnatý, kadmium, perboritan sodný, kyselina boritá, borax, fenolftalein, 1-methylpyrrolidon, síran kobaltnatý, chlorid kobaltnatý, dusičnan kobaltnatý, oxid chromový, chroman sodný, chroman draselný, dichroman draselný, dichroman amonný, dichroman sodný, borax, kyselina boritá a další. Výhodou pro provozovatele povrchových úprav je skutečnost, že většina těchto látek jsou pouze součástí technologie a nejsou obsaženy v povlaku a tudíž nejsou součástí předmětu. To se však netýká kadmia a pasivací včetně konverzí úprav na bázi Cr^{6+} . V těchto případech by měl být majitel (výrobce, dodavatel, uživatel) takto upraveného předmětu informován, že povrchová úprava obsahuje SVHC látku a u jednotlivých předmětů by měl být analýzou stanoven její obsah za účelem potvrzení nebo vyloučení oznamovací povinnosti.

Ke dni 31.12.2021 bylo 54 látek ze seznamu SVHC zařazeno do přílohy XIV nařízení REACH a to pro výrobce, dovozce a uživatele přináší další povinnosti. U každé látky v této příloze je uvedeno tzv. datum zániku (sunset date), to je datum, od kterého je uvádění látky na trh nebo její používání zakázáno, pokud není uděleno povolení a to vždy pro konkrétní použití.

Pokud chce výrobce nebo následný uživatel látku uvádět na trh nebo ji používat i po datech zániku, musí podat žádost o povolení pro přesně definované použití této látky a to nejméně 18 měsíců před datem zániku. Tato pokračující použití (použití, pro která byla podána žádost o povolení) jsou možná po datu zániku až do vydání rozhodnutí k žádosti o povolení.

Aktuální seznam látek zařazených do přílohy XIV nařízení REACH naleznete na stránkách ECHA: <https://echa.europa.eu/cs/authorisation-list>

Z látek, které se používají v povrchových úpravách byly do přílohy XIV zařazeny např. oxid chromový, dichroman sodný, dichroman draselný, dichroman amonný, chroman sodný, chroman draselný, perboritan sodný a další.

Každý následný uživatel, který používá látku, jež je uvedena v příloze XIV nařízení REACH, by si měl ověřit, zda jeho dodavatel podal žádost o povolení, které odpovídá použití konkrétního následného uživatele.

Přehled žádostí a rozhodnutí ke dni 1.12.2021 pro sloučeniny Cr^{VI+}

látko	Počet žádostí	Počet žádajících subjektů	Počet rozhodnutí EC²⁾
Chroman sodný	4	6	3
Dichroman sodný	23	31	20
Oxid chromový	47	98	29
Kyselina chromová	1	1	1
Chroman strontnatý	2	12	2
Chroman chromitý	2	3	2
Chroman draselný	1	1	1
Dichroman draselný	4	4	4
Chromany zinečnaté včetně chromanu draselno-zinečnatého	1	5	1
Dichroman amonný	3	3	3

Seznam povolení a žádostí o povolení pro jednotlivá užití ECHA pravidelně zveřejňuje na svých stránkách jako „REACH Authorisation Decisions“ a naleznete je na: <https://ec.europa.eu/docsroom/documents/47498>

Povolení pro určené (přesně definované) používání látky je vždy vydáno pro konkrétní dodavatelský řetězec na jehož počátku je držitel povolení. Dodavatelským řetězcem se tato látka dostává k tomu, kdo ji používá tzv. následnému uživateli. Držitelem povolení může být i subjekt, který není výrobcem ani dovozcem, ale látku používá při své podnikatelské činnosti. Získat povolení je však velmi časově a především finančně náročný proces. Jen základní poplatek ECHA za podání žádosti pro 1 použití v případě velkého podniku činí 50 000 Eur. Z tohoto důvodu se v mnoha případech žadatelé o stejná použití spojili v konsorcia a podali společné žádosti pro jednotlivá použití. Takže skutečný počet subjektů, kteří žádají o povolení je mnohem vyšší. Každý člen takového konsorcia má přidělena vlastní čísla povolení. Příkladem je konsorcium 7 firem, které společně žádaly o 6 použití oxidu chromového. Evropská komise jim Prováděcím rozhodnutím C(2020)8797 ze dne 18.12.2020 udělila povolení pro 5 ze 6 použití. Tento dodavatelský řetězec působí na českém trhu a zajišťuje dodávky oxidu chromového převážně pro provozy povrchových úprav. V tabulce níže jsou uvedena čísla povolení v tomto dodavatelském řetězci pro jednotlivá použití:

Přehled čísel povolení pro oxid chromový na základě Rozhodnutí komise C(2020)8797

Držitel povolení	Použití 1	Použití 2	Použití 4	Použití 5	Použití 6
Chemservice GmbH	REACH/20/18/0	REACH/20/18/7	REACH/20/18/14	REACH/20/18/21	REACH/20/18/28
Atotech Deutschland GmbH	REACH/20/18/1	REACH/20/18/8	REACH/20/18/15	REACH/20/18/22	REACH/20/18/29
Boeing Distribution Inc	REACH/20/18/2	REACH/20/18/9	REACH/20/18/16	REACH/20/18/23	REACH/20/18/30
Prospere Chemical Logistic OÜ	REACH/20/18/3	REACH/20/18/10	REACH/20/18/17	REACH/20/18/24	REACH/20/18/31

CROMITAL S.P.A.	REACH/20/18/4	REACH/ 20/18/11	REACH/ 20/18/18	REACH/ 20/18/25	REACH/ 20/18/32
Elementis Chromium LLP	REACH/20/18/5	REACH/ 20/18/12	REACH/ 20/18/19	REACH/ 20/18/26	REACH/ 20/18/33
MacDermid Enthone GmbH	REACH/20/18/6	REACH/ 20/18/13	REACH/ 20/18/20	REACH/ 20/18/27	REACH/ 20/18/34

Použití 1: Formulace směsí výhradně pro použití REACH / 20/18/7 až REACH / 20/18/34

Použití 2: Funkční chromování, kde je pro zamýšlené použití nezbytná některá z následujících klíčových funkcí: odolnost proti opotřebení, tvrdost, tloušťka vrstvy, odolnost proti korozi, součinitel tření nebo vliv na morfologii povrchu

Použití 3: Funkčním chromování s dekorativním charakterem – ROZHODNUTÍ NEBYLO DOSUD VYDÁNO

Použití 4: Povrchová úprava pro aplikace v letectví a kosmickém průmyslu, která nesouvisí s funkčním chromováním nebo funkčním chromováním s dekorativním charakterem, kde je pro zamýšlené použití nezbytná některá z následujících klíčových funkcí: odolnost proti korozi / aktivní inhibice koroze, chemická odolnost, tvrdost, zvýšení přilnavosti (přilnavost k následnému nátěru nebo barvě), teplotní odolnost, odolnost proti křehnutí (resistance to embrittlement), odolnost proti opotřebení, vlastnosti povrchu bránící usazování organismů, tloušťka vrstvy, pružnost a měrný odpor

Použití 5: Povrchová úprava (kromě pasivace pocínované oceli (elektrolytické pokovování cínem - ETP)) pro aplikace v architektonickém, automobilovém, kovodělném a dokončovacím průmyslu a ve všeobecném strojírenském průmyslu, nesouvisející s funkčním chromováním nebo funkčním chromováním s dekorativním charakterem, kde pro zamýšlené použití je nezbytná některá z následujících klíčových funkcí: odolnost proti korozi / aktivní inhibice koroze, tloušťka vrstvy, odolnost proti vlhkosti, podpora adheze (přilnavost k následujícímu nátěru nebo barvě), měrný odpor, chemická odolnost, odolnost proti opotřebení, elektrická vodivost, kompatibilita s podkladem, (termické) optické vlastnosti (vizuální vzhled), tepelná odolnost, bezpečnost potravin, napětí povlaku, elektrická izolace nebo rychlost nanášení

Použití 6: Pasivace pocínované oceli (elektrolytické pokovování cínem - ETP)

Číslo povolení musí dodavatel látky uvádět na štítku v bezpečnostním listě. Následný uživatel pod tímto číslem oznámí ECHA do 3 měsíců od první dodávky na základě povolení svoje použití včetně jeho popisu. Použití látky musí být v souladu s podmínkami uvedenými v rozhodnutí o povolení. Povolení je vydáváno na dobu určitou. Platnost povolení ve výše uvedené tabulce je do 21.9.2024.

Pokud jsou vaše dodávky oxidu chromového z jiného dodavatelského řetězce, než z výše uvedeného konsorcia, ověřte si podmínky používání v rozhodnutí Evropské komise pro udělení povolení vašemu dodavateli na stránkách ECHA v dokumentech, které naleznete v „REACH Authorisation Decisions“. Některá povolení jsou platná až do 21.9.2029. Všichni držitelé povolení mají stanovena velmi podobná pravidla pro používání látek na bázi Cr^{VI+}. Zásadní podmínkou, kterou musí na základě těchto konkrétních rozhodnutí plnit všichni následní uživatelé oxidu chromového, je zajistit alespoň roční plán monitorování Cr^{VI+} ve vodách, ovzduší a na pracovišti.

Problematiku používání látek na základě povolení komplikuje nejen omezená možnost výběru dodavatele ale i nedostatečná nebo chybná komunikace v dodavatelském řetězci. Používání sloučenin na bázi Cr^{VI+} v galvanovnách a dalších provozech povrchových úprav je všeobecně známá skutečnost a kontrolní orgány státní správy jsou připraveny plnění povinností v souvislosti s povolením kontrolovat. Pokud si nejste zcela jisti, zda správně postupujete dle nových legislativních požadavků, můžete využít specializovaných poradenských služeb, které nabízí i Medistyl.

Odkazy a vysvětlivky:

1) definice dle čl. 3 nařízení REACH:

Následný uživatel - fyzická nebo právnická osoba usazená v EU jiná než výrobce nebo dovozce, která používá látku samotnou nebo obsaženou ve směsi při své průmyslové nebo profesionální činnosti.

Následným uživatelem není distributor ani spotřebitel. Za následného uživatele se považuje rovněž zpětný dovozce.

2) EC – European Commission, Evropská komise

<https://www.medistyl.info/chemie/>

Ing. Jiřina Taitlová, ředitelka odboru chemie



MEDISTYL, spol. s r. o.
Michelská 12a/18 | 140 00 Praha 4
tel: +420 241 492 651 Mob.: +420 725 439 000
e-mail: jirina.taitlova@medistyl.cz

Automatické dávkování v galvanice

Ing. Tomáš Chvátal, Katko s.r.o.

Výrobce automatizačních jednotek (tzv. kontrolerů) a sond Walchem je na tuzemském trhu znám především pro řízení automatického dávkování do lázní chemického niklu. Stejný princip však lze použít i pro další procesy v různých oblastech povrchových úprav od odmašťování a moření, přes fosfátování, pasivaci a oplachy až po likvidaci odpadních vod. Záleží na vhodně vybraném typu senzoru pro danou aplikaci.

Obecný popis systému

Jakýkoli senzor, který lze připojit ke kontroléru je vstup. Signál přenáší hodnotu měřené veličiny směrem do kontroléru. Tam je měřený signál zpracován a odpovídající měřená hodnota je zobrazena na displeji. Zároveň je možné nastavit, co se má s měřenou hodnotou dít. K tomu slouží seznam algoritmů, které jsou uloženy v paměti kontroléru které se průběžně doplňují s aktualizacemi softwaru. Na základě vstupního signálu a vybraného algoritmu (nebo kombinace více algoritmů) jsou aktivovány výstupy. K těm jsou připojeny akční členy, např. čerpadla, ventily, sirény a další. Pomocí výstupů lze ovlivňovat regulovaný systém. Typickým příkladem takového systému je neutralizace, kdy na základě měřeného pH, udržuje algoritmus hodnotu v nastaveném rozsahu. Pokud dojde k vychýlení mimo tento rozsah, spustí kontrolér čerpadlo s kyselinou nebo zásadou a vrátí tak pH do požadovaných mezí. Výstupy mohou být buď typu ON/OFF nebo proporcionální. V případě ON/OFF výstupu je akční člen pouze aktivován nebo vypnut. Naproti tomu proporcionální výstup může plynule měnit velikost výstupního signálu. Tímto způsobem lze řídit rychlost dávkování, nebo například míru otevření regulačního ventilu a to jak na základě aktuálně měřené hodnoty, tak i průměru předchozích hodnot a trendu do budoucna (PID regulace).

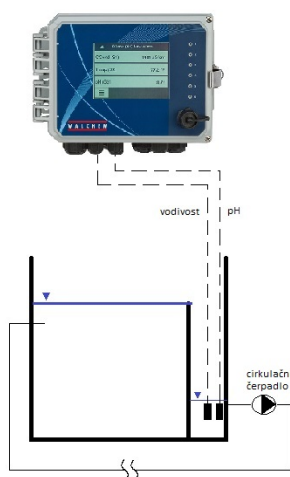


Obr. 1 vstupy a výstupy kontroleru

Oblasti uplatnění automatického dávkování

Moření

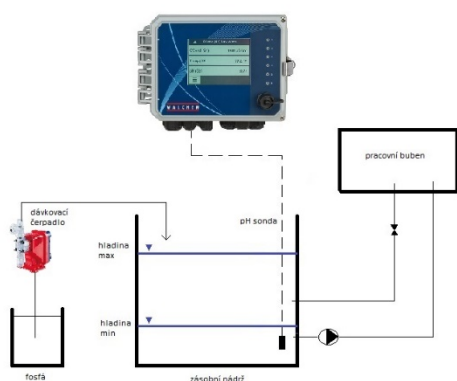
Pro udržování určité koncentrace mořicí lázně je využívána sonda bezkontaktní vodivosti. Tato sonda dokáže měřit vodivost v několika nastavitelných rozsazích od 500 $\mu\text{S/cm}$ až po 2 000 mS/cm . Zároveň je monitorována hodnota pH této lázně. Sondy jsou instalovány v přepadu, v místě, kde je lázeň dobře promíchávána. I přes využití ultrazvuku v mořicí lázni, nejsou sondy, při správné instalaci, nijak tímto ovlivňovány. Na základě měřených hodnot jsou ovládána dávkovací čerpadla s příslušnou chemií.



Obr. 2 Schema měření v mořicí lázni

Fosfátování

Pro udržování fosfátovací lázně se měří hodnota pH. Teplota lázně je okolo 60°C, což vyžaduje dostatečně odolnou pH elektrodu, která si udrží rozumnou životnost i při této teplotě. Doplněvaný fosfát je kyselý a proto jeho koncentrace v lázni koresponduje s pH lázně. Jak ulpívá na povrchu výrobků, vynáší se z lázně ven, což společně s dalšími jevy zvyšuje pH. Při překročení nastavené meze se aktivuje dávkovací čerpadlo, které fosfát doplňuje. Je zde využito proporcionálního dávkování, což snižuje kolísání pH lázně.



Obr. 3 Schema automatického dávkování fosfátu

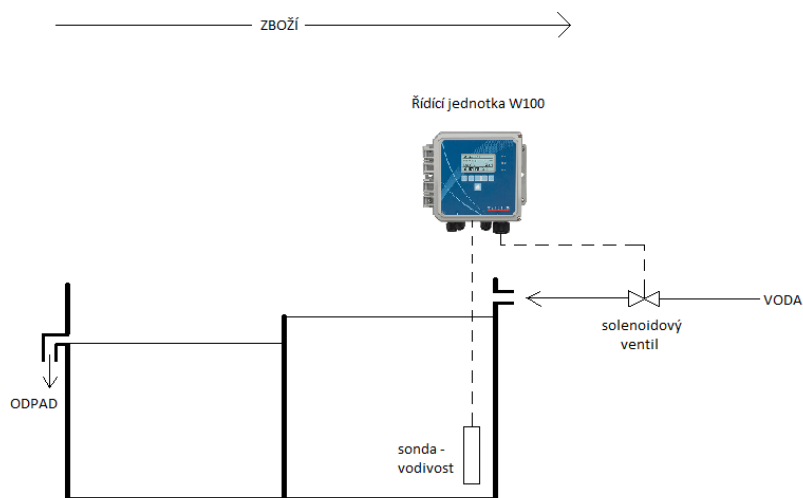
Pasivace

Pro pasivační lázeň se využívá bezkontaktní sonda vodivosti, jinak je princip velmi podobný výše uvedenému fosfátování. Na základě měření vodivosti je ovládáno dávkovací čerpadlo s pasivačním roztokem, který je automaticky doplňován a udržuje tak vodivost lázně v nastavených mezích. Výhoda vodivostních sond oproti sondám pH/ORP je, že nemají díly podléhající běžné spotřebě.

Automatické dopouštění oplachu

Jako příklad dalšího možného využití řídicích jednotek uvádím automatické řízení dopouštění vody do oplachu. V prvním stupni průtočného oplachu je umístěna vodivostní sonda. Signál ze sondy je vyveden do řídicí jednotky. Při průchodu zboží se ve vaně oplachu postupně zvyšuje koncentrace zasolení, čímž se zvyšuje i elektrická vodivost oplachové vody. Když tato vodivost dosáhne nastaveného limitu, řídicí jednotka aktivuje relé ovládající solenoidový ventil, umístěný na přívodním potrubí vody do vany. Ventil se otevře a čistá voda proudí do vany oplachu. Tím se začne opět snižovat zasolení vody oplachu, potažmo její vodivost. Když vodivost dosáhne spodní nastavené hranice, řídicí jednotka deaktivuje výstupní relé a ventil dopouštění se uzavře.

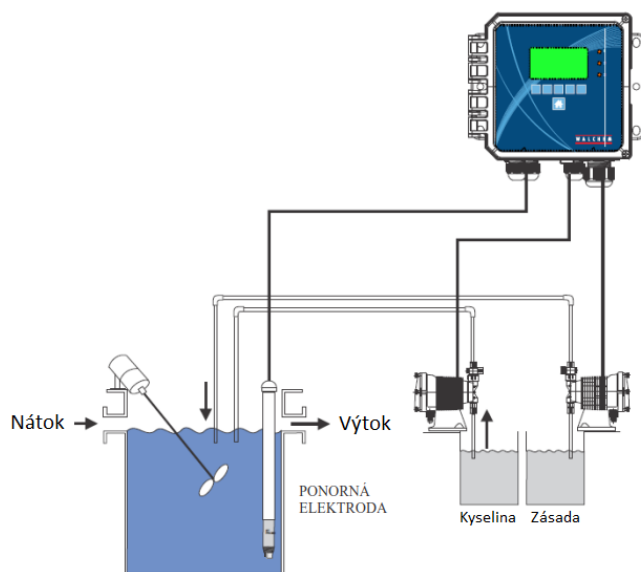
Máme tedy jistotu, že voda v oplachu nebude nikdy příliš zasolená a zároveň bude spotřebováváno právě takové množství, jaké je skutečně třeba. Jinými slovy: spotřeba vody se sníží na minimum, nutné k dosažení požadované kvality oplachu.



Obr. 4 Schéma automatického dopouštění oplachu

Likvidace odpadních vod – ORP, pH

Na ČOV se využívá jednak měření ORP, tak i pH. Měření ORP slouží k doplňování srážedla v odpadních vodách z alkalických lázní Zn-Ni. ORP se udržuje lehce vyšší a je pak dorovnáno Preflocem. Automatickým dávkováním na základě měření lze ušetřit značné množství chemie a to jak srážedla, tak Preflocu. Na druhou stranu, automatické dávkování podle pH lze využít pro neutralizaci.



Obr. 5 Schema systému automatické neutralizace

Závěr

Automatizace procesů v oblasti povrchových úprav pomáhá snižovat spotřebu vstupů, zajistit potřebnou úroveň kvality výstupů a vyloučit chyby způsobené lidským faktorem. Cenově dostupné systémy automatického dávkování jsou dnes již běžnou výbavou moderních zařízení. Vzhledem k jejich univerzálnosti je však lze bez problémů začlenit do již existujících provozů a zvýšit tak jejich efektivitu za relativně nízké náklady.

Stanovení obsahu chromu a niklu titrační metodou v galvanických lázních

Ing. Veronika Mrňová

Hanna Instruments Czech s.r.o., Mezi Vodami 1903/17a, 143 00 Praha 12
www.hanna-instruments.cz. v.mrnova@hanna-instruments.cz, +420 725 865 141

Galvanické pokovování je v dnešní době hodně rozšířené. Chrom a nikl se široce používá v mnoha oblastech pro jejich specifické vlastnosti, jako je vysoká tvrdost, odolnost proti opotřebení a korozi. Dekorativní vzhled je další z mnoha jejich výhod. Zvláště chrom je pro tuto vlastnost velmi oblíben v galvanickém pokovování. Nabývá mnoha odstínů, od jasně lesklé až po kouřově černou. Nespornou výhodou chromu je jeho hospodárnost, jednoduchost a efektivnost. Naopak jeho velkou nevýhodou je, že při procesu dochází k uvolňování šestimocného chromu, který je škodlivý pro člověka i životní prostředí. Abychom dosáhli požadovaného vzhledu konečného výrobku galvanickým pokovováním, musíme měřit správný obsah chromu a niklu v lázních. A proto naše společnost vyvinula pro snadné, rychlé a spolehlivé stanovení chromu a niklu automatický potenciometrický titrátor, včetně příslušných elektrod potřebných k měření.

Firma Hanna Instruments

Firma Hanna Instruments navrhuje, vyrábí a prodává přístrojovou techniku používanou při mnoha analýzách v různých průmyslových odvětvích, včetně laboratoří. Společnost byla založena roku 1978 v Itálii a nyní sídlí ve Woonsocket, RI, USA. Během posledních čtyř desetiletí společnost vytvořila působivou celosvětovou infrastrukturu, která se skládá ze 4 výrobních závodů, 3 výzkumných a vývojových center a 47 specializovaných prodejních a technických kanceláří po celém světě. Produkty společnosti Hanna Instruments mají tradici na českém trhu více jak 20 let.

Automatický potenciometrický titrační systém (pH/mV/ISE)



Potenciometrické titrátory řady HI931/HI932 jsou přesnou odpovědí na Vaše zvýšené požadavky na titraci. Přístroj lze plně nastavit dle nároků uživatele, umožňuje přesné a intuitivní měření. Titrace lze provádět pomocí řady publikovaných ISO norem jedním stiskem tlačítka, zároveň lze také provádět přímé měření a zpětnou titraci komplexních vzorků. Pro zvýšení automatizace lze model titrátoru HI932 propojit s Autosamplerem HI922.

Obr. 1: Sestava automatického potenciometrického titrátoru spolu s Autosamplerem Model řady: HI932 + HI922

Automatické titrátory mají hned několik výhod oproti klasické ruční titraci:

- Zkrácení časových prostojů a zvýšení přesnosti při vícenásobné postupné analýze.
- S HI922 Autosamplerem lze měřit až 18 vzorků kontinuálně.
- Cyloloy® tělo přístroje je tepelně, mechanicky a chemicky odolné.
- Malý rozměr umožňuje optimalizaci pracovní plochy a tím zvýšení produktivity.
- Virtuální klávesy na displeji umožňují jednoduchou a rychlou navigaci mezi obrazovkou a menu.
- Dynamické dávkování umožňuje přesné výsledky díky závislosti mezi množstvím dávkovaného titrantu a odpovědí v mV na základě titrační reakce.

Efektivnější testování:

- Zkrácení časových prostojů a zvýšení přesnosti výsledků lze dosáhnout na základě vícenásobné kontinuální analýzy. Funkce „*Linked method*“ umožňuje průběh dvou analýz současně včetně přímého měření, titrace do fixního koncového bodu, vícenásobné titrace do bodu ekvivalence (až 5 bodů) a zpětné titrace. Zároveň přístroj umožňuje sledovat průběh titrační křivky v reálném čase. To je výhodné zejména při testování nových metod nebo optimalizaci metod.
- Před další dávkou titrantu je snímána stabilizace odpovědi titrační reakce v mV, to zaručuje spolehlivé výsledky po celou dobu titrace.
- Automatické dávkování reagentu peristaltickým čerpadlem nebo byretou, lze naprogramovat k dávkování reagentu před titrací nebo během analýzy i po ní. Lze tak dosáhnout konzistentních a přesných výsledků, zároveň dochází k prevenci chyb operátora.
- K přístroji lze připojit váhy pro automatické zadání hmotnosti vzorku nebo tiskárnu pro tisk reportu přímo z titrátoru. Model HI932 umožňuje podporu dvou analogových desek.
- Flexibilní GLP management umožňuje zadat pro každý vzorek: označení vzorku, jméno operátora a firmy, datum, čas a mnoho dalších informací.
- USB port nebo přímé spojení s počítačem slouží pro přenos titračních metod, reportů a upgrade softwaru.

Stanovení obsahu chromu a niklu v pokovovacích lázních

Stanovení obsahu chromu a niklu v pokovovacích lázních i odpadních vodách lze provádět potenciometrickou titrací dané lázně. Pomocí titrace můžeme určit obsah niklu, celkové množství chromu i chromu šestimocného Cr^{6+} . Chrom trojmocný Cr^{3+} lze určit pomocí výpočtu, kdy se odečtou výsledky titrace celkového chromu a chromu šestimocného. Stanovení niklu a chromu vychází z platných ISO norem.

Stanovení celkového, šestimocného a trojmocného chromu vychází z principu potenciometrické titrace vzorku odměrným roztokem thiosíranu sodného za pomoci úpravy vzorku vhodnými reagensy jako jsou hydrogendifluorid amonný, jodid draselný, kyselina chlorovodíková, peroxid sodný a kyselina sírová. Pro správnou detekci daného chromu potřebujeme zvolit vhodnou oxidačně-redukční (ORP) elektrodu. Na základě přímé titrace vzorku odměrným roztokem dojde k bodu ekvivalence a vyhodnocení obsahu chromu v daných jednotkách. Nejčastěji se obsah celkového, šestimocného a trojmocného chromu vyjadřuje v jednotkách ppm (mg/l). Uživatel si však může na potenciometrickém titrátoru nastavit vlastní jednotku výsledku.

Stanovení obsahu niklu v galvanických lázních vychází z principu potenciometrické titrace vzorku odměrným roztokem kyseliny ethylendiamintetraoctové (EDTA) za úpravy vzorku hydroxidem amonným a přidáním vhodného indikátoru. U stanovení obsahu niklu lze volit pro detekci bodu ekvivalence ze dvou typů elektrod, iontově selektivní elektrodou (ISE) a fotometrickou elektrodou o přesně definované vlnové délce.



Obr. 2: Automatický titrátor model HI932 v rozšířené verzi o dvě analogové desky

Technická data potenciometrického titrátoru:

Model titrátoru HI932 funguje jako titrátor, pH metr, mV/ORP metr a ISE metr. V laboratoři ušetříte cenné pracovní plochy a u jednoho vzorku můžete testovat více parametrů najednou. Díky Hanna Clip-Lock®

systému zabere výměna titrantu jen pár sekund bez rizika křížové kontaminace. Titrátor je standardně dodáván s 25 ml byretou, lze ji však nahradit byretami o objemu 5 ml, 10 ml nebo 50 ml.

pH	Rozsah	-2,000 až 20,000 pH
	Rozlišení	0,1; 0,01; 0,001 pH
	Přesnost (25 °C)	±0,0001 pH
	pH kalibrace	až 5-ti bodová
mV	Rozsah	-2000,0 až 2000,0 mV
	Rozlišení	0,1 mV
	Přesnost (25 °C)	±0,1 mV
	mV kalibrace	jednobodová
ISE	Rozsah	$1 \cdot 10^{-6}$ to $9,99 \cdot 10^{10}$
	Rozlišení	1; 0,1; 0,01
	Přesnost (25 °C)	±0,5 % monovalentní; ±1 % divalentní
	ISE kalibrace	až 5-ti bodová
Teplota	Rozsah	-5,0 až 105,0 °C
	Rozlišení	0,1 °C
	Přesnost (25 °C)	±0,1 °C
Modely	1 analogová deska	HI931-02; HI932C1-02
	2 analogové desky	HI932C2-02
Příslušenství	Byreta o objemu: 5 ml; 10 ml; 25 ml; 50 ml	
	Dávkovací čerpadlo	
	Dávkovací čerpadlo s peristaltickou pumpou	
	Autosampler model HI922	
	Stojan a držák elektrod	

Firma Hanna Instruments Czech s.r.o. má stabilní servisní oddělení pro zákazníky v ČR a SK. Zajišťujeme záruční i pozáruční servis. Klademe velký důraz na firemní instalaci přístrojů, zaškolení obsluhy a periodické prohlídky, případně kalibrace. Součástí našich servisních služeb jsou i služby kalibrační.

Jen správně nainstalovaný přístroj, dostatečně zaškolená obsluha a přítomnost servisu může zaručit plnohodnotné využití automatického titračního systému a přesných výsledků.

Porovnanie vybraných metód utesňovania anodicky oxidovaného hliníka

Matilda Zemanová, Barbora Šopová

Slovenská technická univerzita v Bratislave, Ústav anorganickej chémie, technológie a materiálov, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovensko

Anodická oxidácia hliníka a jeho zliatin je v posledných rokoch mimoriadne atraktívna pre zvýšené používanie hliníka a jeho zliatin v mnohých odvetviach priemyslu, najmä automobilového, stavebného a leteckého. Ďalším technologickým procesom zvýšenia koróznej odolnosti hliníka a jeho zliatin je utesňovanie po anodickej oxidácii. Jedným z najspôhlivejších spôsobov je hydrotermálne utesňovanie, čiže utesňovanie vriacou vodou, ktoré je však energeticky náročné. Porovnateľnou náhradou s nižšími energetickými nákladmi buď pri teplote okolia alebo za teplôt nižšími ako bod varu vody je tzv. studená impregnácia na báze NiF_2 , ktorá pracuje za teplôt okolo $40\text{ }^\circ\text{C}$. Pri použití studenej impregnácie je potrebné zachovať aspoň 24 h interval po operácii utesnenia na dosiahnutie požadovanej kvality utesnenia. Studená impregnácia patrí k metódam utesnenia s použitím kovových solí. Najúčinnnejším spôsobom utesnenia s použitím kovových solí je utesňovanie na báze Cr (VI), ktoré je však obmedzené kvôli toxickým a karcinogénnym účinkom. Možnou náhradou je utesňovanie na báze roztokov solí zirkónia alebo céru. Prvá generácia povlakov na báze solí zirkónia sa začala používať v automobilovom odvetví v 2005. Povlaky sa vyznačovali bezfarebnosťou, hrúbkou v nm oblasti s porovnateľnou koróznou odolnosťou a nižšími energetickými nákladmi, odhadom je zníženie nákladov o 30 %. Povlaky sú vylučované z hexafluorozirkoničitých roztokov s nízkym alebo žiadnym obsahom fosforečnanov. Cér patrí do skupiny kovov vzácnych zemín, ktoré sa javia sľubnými ekologickými koróznymi inhibítormi. Najúčinnnejšou soľou céru z tohto hľadiska je dusičnan ceritý [1].

Cieľom tejto práce bolo na základe realizovaných experimentov kvalitatívne zhodnotiť vybrané metódy utesnenia anodicky oxidovaného hliníka. V práci sa porovnávali štyri metódy utesňovania, a to štandardné hydrotermálne utesňovanie, utesňovanie na báze kovov vzácnych zemín (konkrétne Ce), studená impregnácia a utesňovanie na báze Zr. Utesnené vrstvy sa charakterizovali röntgenovou mikroanalýzou (EDX) a infračervenou spektroskopiou (IR). Kvalita utesnenia sa hodnotila podľa normy ISO 3210.

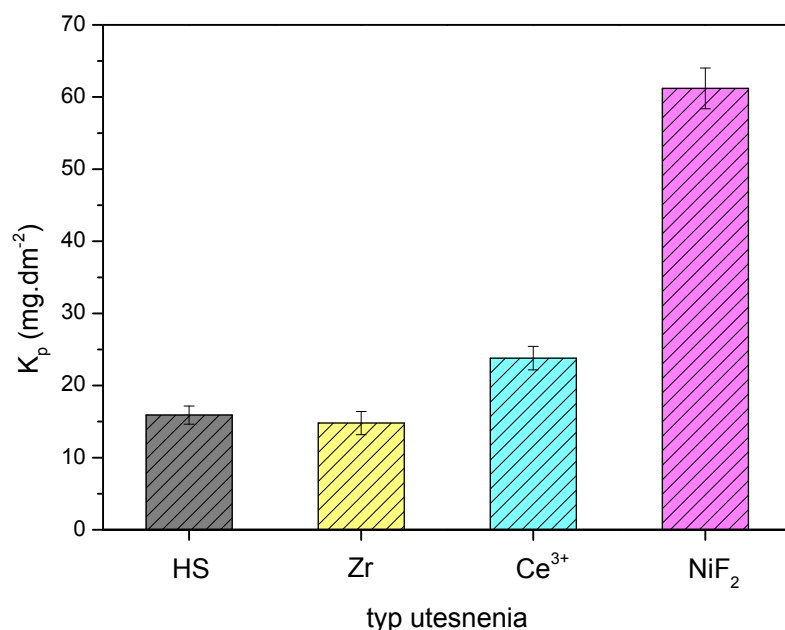
Anodická oxidácia hliníka sa uskutočnila v roztoku kyseliny sírovej s koncentráciou 180 g.l^{-1} počas 30 minút a následným oplachom. Po anodickej oxidácii nasledovalo utesňovanie počas 20 minút pre každý skúmaný typ utesnenia. Po skončení procesu utesňovania sa vzorky opláchli destilovanou vodou a vysušili.

Hydrotermálne utesňovanie je považované za štandardnú metódu utesňovania anodicky oxidovaného hliníka. Tento proces je v ďalšom texte označený HS. Proces označený Ce^{3+} sa uskutočňoval v 50 mM roztoku dusičnanu ceritého za teploty varu. Proces utesňovania na báze zirkónia sa uskutočňoval použitím komerčného prípravku Pragokor BP od firmy Pragochema. Utesňovanie prebiehalo za teploty $60\text{ }^\circ\text{C}$ s označením procesu Zr. Studená impregnácia sa uskutočňovala v roztoku obsahujúcom ióny o koncentrácii: $2\text{ g.l}^{-1}\text{ Ni}^{2+}$ a $1\text{ g.l}^{-1}\text{ F}^-$. Proces sa realizoval za konštantnej teploty $30\text{ }^\circ\text{C}$, označenie procesu je NiF_2 .

Na meranie hrúbok oxidových vrstiev sa používal prístroj Minitest 500 N na báze vírivých prúdov. Hodnota hrúbky oxidovej vrstvy vytvorenej v procese anodickej oxidácie v roztoku kyseliny sírovej s časom 30 minút bola v priemere $15\text{ }\mu\text{m}$. Výsledok korešponduje s informáciami uvedenými v literatúre [2].

Kontrola kvality utesnenia sa vykonávala podľa normy STN EN ISO 3210 [3], ktorá opisuje hodnotenie kvality utesnenia anodických oxidových povlakov na povrchu hliníka a jeho zliatinách na základe merania úbytku hmotnosti vzorky po ponorení do roztoku s kyselinou chrómovou a kyselinou trihydrogénfosforečnou. Utesnené oxidové vrstvy sa charakterizovali prostredníctvom EDX analýzy (HITACHI SU3500), vďaka čomu sa získalo zloženie povlakov a zastúpenie jednotlivých prvkov v nich. Merania sa uskutočňovali na vzorkách vo forme „cross sections“. Na zistenie zloženia povrchov sa uskutočnili merania infračervenou spektroskopiou (Nicolet 5700).

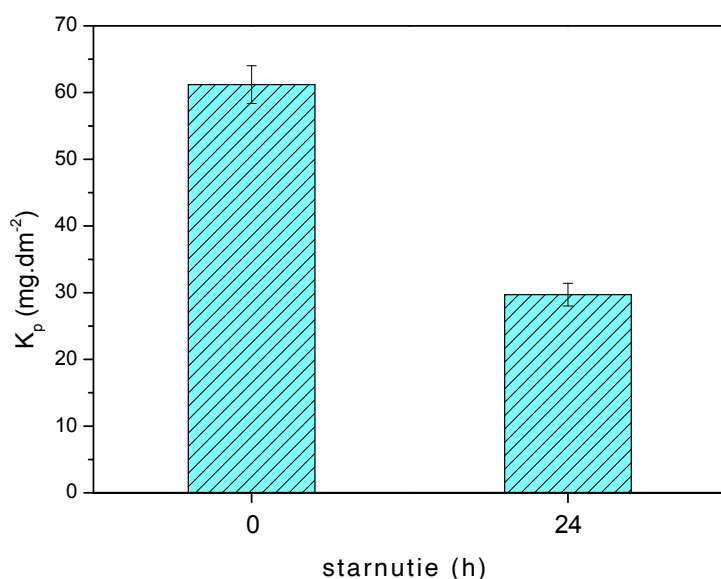
Kontrola kvality utesnenia sa vykonávala na základe normy STN EN ISO 3210, pričom sa pre každý typ utesnenia meranie uskutočnilo na 3 vzorkách ihneď po utesnení a hodnoty koeficientov K_p uvedených v grafe (Obr. 1) predstavujú priemernú hodnotu z troch meraní.



Obr.1 Hodnoty koeficientov utesnenia K_p získaných ihneď po utesnení pre jednotlivé metódy utesnení.

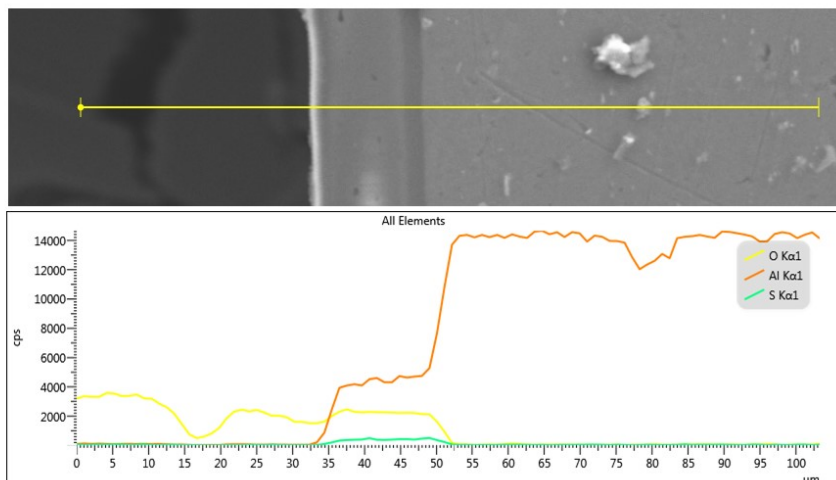
Na základe vyššie zobrazených hodnôt koeficientov utesnenia a platného kritéria, že ak je hodnota K_p nižšia ako 30 možno povedať, že vzorky utesnené hydrotermálnou metódou, metódou na báze Zr a Ce³⁺ poskytujú požadovanú kvalitu utesnenia ihneď po procese. Naopak hodnota koeficientu pre studené utesňovanie získaná ihneď po utesnení je vysoká, čo znamená, že tieto vzorky nedosahovali požadovanú kvalitu utesnenia. Vzorky utesňované na báze Zr z čerstvého roztoku poskytovali veľmi dobrú kvalitu utesnenia. Starnutie roztoku však kvalitu utesnenia znižuje. Preto je pri tomto spôsobe utesňovania dôležité kontrolovať stav a kvalitu používaného utesňovacieho roztoku.

Pre studené utesňovanie je charakteristické starnutie utesnenia, to znamená, že reakcia materiálu po spracovaní v utesňovacom kúpeli ešte nie je dokončená a konečná kvalita oxidovej vrstvy po studenom utesnení sa dosiahne najskôr za 24 hodín po spracovaní produktu. Tvrdenie možno podporiť hodnotou koeficientu K_p získaného na vzorkách po 24 hodinách, kde možno vidieť, že jeho hodnota výrazne klesla. Vyššie uvedené tvrdenia možno podporiť aj informáciou z priemyslu, kde sa čas starnutia 24 hodín považuje za dostatočný.



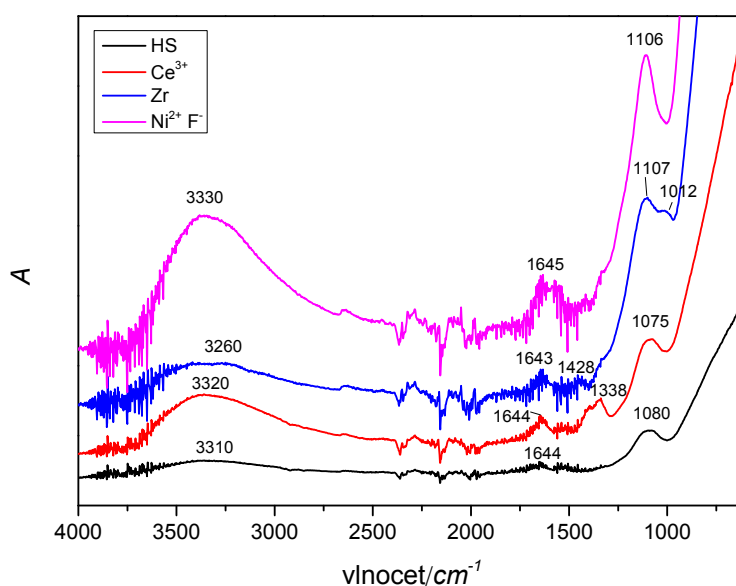
Obr.2 Závislosť koeficientu utesnenia K_p od času starnutia pre metódu studeného utesňovania.

Zloženie povlakov sa charakterizovalo prostredníctvom EDX analýzy. Základom výsledkov pre všetky typy utesnenia bola prítomnosť hliníka a kyslíka tvoriacich oxidovú vrstvu (Al_2O_3) vzniknutú po anodickej oxidácii. Pri každej vzorke sa potvrdila prítomnosť síry, tzv. zvyšková síra z kúpeľa anodickej oxidácie Obr. 3. Ostatné dôležité prvky boli charakteristické pre jednotlivé typy utesnenia.



Obr.3 Zobrazenie zastúpenia prvkov vzorky utesnenej hydrotermálnou metódou - vrstva a substrát

Infračervenou spektroskopiou sa analyzovali povrchy vzoriek bezprostredne po ich príprave. Jedná sa o vzorky utesnené jednotlivými typmi utesnení, ktorých získané spektrá sú zobrazené na Obr. 4. Na vzorkách utesnených metódou HS možno rozoznať široký pás okolo 3310 cm^{-1} . Jedná sa o valenčné vibrácie -OH skupiny fyzicky absorbovanej molekuly vody a valenčné vibrácie skupín -OH böhmitu $\text{AlO}(\text{OH})$. Pás okolo 1644 cm^{-1} potvrdzuje prítomnosť absorbovaných molekúl vody (deformačné vibrácie H-O-H). Ďalší významný pás sa nachádza okolo 1080 cm^{-1} , ktorý možno priradiť deformačným vibráciám OH skupín v zlúčenine $\text{AlO}(\text{OH})$ [4]. Spektrum je potvrdením, že pri hydrotermálnom utesnení sa oxid hlinitý vytvorený v procese anodickej oxidácie transformuje na böhmit. Spektrum získané na vzorkách utesnených na báze Ce^{3+} je podobné ako spektrum získané na vzorkách utesnených HS. Nakoľko proces utesnenia na báze Ce^{3+} prebieha pri teplote varu, identifikoval sa na povrchu böhmit. Pás okolo 1338 cm^{-1} ostáva nepriradený. Na povrchu anodicky oxidovaného hliníka utesneného na báze Zr sa identifikoval hydratovaný oxid hlinitý. V literatúre sa takýto oxid hlinitý vzniknutý pod 80 °C nazýva hydrargylit. Spektrum získané pre anodicky oxidovaný hliník utesnený na báze NiF_2 je podobné spektru získaného pre vzorky utesnené metódou na báze Zr



Obr.4 IR spektrum vzoriek utesnených hydrotermálnou metódou (HS), metódou na báze kovov vzácnych zemín (Ce^{3+}), metódou na báze zirkónia (Zr) a studenou metódou (NiF_2).

Základ kvalitatívneho hodnotenia utesnenia vzoriek anodicky oxidovaného hliníka predstavoval koeficient utesňovania K_p . Na základe hodnôt koeficientov utesňovania možno konštatovať, že najlepšiu koróznú odolnosť ihneď po utesnení poskytujú vzorky utesnené metódou na báze Zr. Hydrotermálna metóda utesňovania poskytuje tiež výbornú kvalitu utesnenia, jej nevýhodou oproti metóde utesňovania na báze Zr je vysoká spotreba energie pri udržiavaní kúpeľa v bode varu. Požadovaná kvalita utesnenia sa pre vzorky utesnené studenou impregnáciou dosiahla až po 24 hodinách. Podľa hodnoty K_p poskytovala najnižšiu kvalitu utesnenia metóda na báze kovov vzácnych zemín. Tu je však predpoklad, že pozitívny účinok inhibítora sa prejaví po dlhodobých skúškach.

Po vyhodnotení nameraných údajov možno uzavrieť, že zo skúmaných metód utesňovania poskytuje najuspokojivejšie výsledky utesňovanie na báze zirkónia. Výhodou oproti štandardnej hydrotermálnej metóde je nižšia teplota procesu utesňovania pri zachovaní pomerne vysokej kvality utesnenia a výhodou oproti studenej impregnácii je, že požadovaná kvalita utesnenia sa dosahuje ihneď po procese. Metóda utesňovania na báze Ce^{3+} má potenciál za variácie viacerých parametrov utesňovania a najmä po dlhodobých skúškach. Základom kvalitného utesnenia skúmaných typov utesňovania je tvorba hydratovaného oxidu hlinitého, ktorý v závislosti od teploty utesňovania uzatvára oxid hlinitý vytvorený po anodickej oxidácii vo forme böhmitu, pseudoböhmitu alebo hydrargylitu.

Podakovanie

Projekt sa realizoval s podporou VEGA 1/0747/21.

Referencie

- [1] P. Rodic, I. Milošev, Corrosion inhibition of pure aluminium and alloys AA2024 and AA7075 by cerium (III) and cerium (IV) salts. J. Electrochem. Soc. 163 (2016) C85.
- [2] L. Hao, B.R. Cheng, Sealing processes of anodic coatings - past, present and future. Met. Finish. 98 (2000) 8.
- [3] STN EN ISO 3210: 2010 Anodická oxidácia hliníka a jeho zliatin. Stanovenie kvality utesnených anodických oxidových povlakov meraním úbytku hmotnosti po ponorení do roztoku kyseliny fosforečnej/ kyseliny chrómovej.
- [4] A.R. Nyquist, O.R. Kogel, Infrared spectra of inorganic compounds. Academia Press: New York and London. 1971. 500 s. ISBN 978-0-12-523450-4.

Výskyt falz v prokazování kvality výrobků, povrchových úprav a ochran

Ing. Miroslav Valeš, Ph.D.
VZLU TEST, a.s.

Abstrakt

V každé společnosti se vždy najdou snahy něco, nebo někoho ošidit či podvést. Podvody mohou zasahovat takřka do jakékoliv oblasti, mohou mít velmi různorodý charakter a také dopad, a mohou být vykonány jak fyzickými, tak i právníckými osobami. Tento příspěvek má za cíl upozornit na některé případy, které se vyskytly v poslední době, a to zejména v souvislosti s prokazováním kvality výrobků či povrchových úprav a ochran, v rámci jejich ověřování zkouškami.

Úvod

Povrchové úpravy a ochrany se vytvářejí obecně z důvodu potřeby změny vybraných vlastností základního materiálu, případně celého výrobku. Je zřejmé, že povrchové úpravy zásadním způsobem ovlivňují vlastnosti a kvalitu výsledných výrobků. Aby se prověřilo a zajistilo dosažení předepsaných vlastností, je běžnou součástí návrhu, schvalování, ale i výroby, ověřování předepsaných či dosažených parametrů a kvality. V případě povrchových ochran a úprav, ale nejen v těchto případech, probíhá toto ověřování i formou laboratorních zkoušek, zejména urychlených, které se realizují v příslušných zkušebnách. Zkušebny mohou mít charakter zkušeben podnikových, které se nejčastěji vyskytují u velkých výrobních firem; v řadě případů se ale jedná o subjekty nezávislé na objednateli zkoušek. Často je jedná o zkušebny fungující na komerční bázi a vybavené příslušnými schváleními, certifikacemi a oprávněními.

Požadavky na provádění různých typů zkoušek mají velmi rozdílný charakter, včetně četnosti jejich provádění. V některých případech se jedná o jednorázové zjišťování kvality či vybraných parametrů, v jiných o více či méně pravidelné požadavky ve vazbě např. na množství produkováných výrobků, potřeby ověřování nastavení výrobních parametrů technologií při jejich změně či přestavování apod. Je zřejmé, že dodržení časového rámce provedení zkoušek může představovat jeden ze zásadních prvků v dokladování kvality návrhu a zhotovení výrobku, vč. povrchových ochran. S výjimkou vývojových a informativně prováděných testů bývá z hlediska objednatele zkoušek podstatný také vyhovující výsledek zkoušek, na kterém mnohdy závisí uvolnění procesu výroby, doložení kvality odběrateli apod. Realizace zkoušek také představuje pro objednatele finanční náklady spojené s pokrytím nákladů na provedení zkoušek.

Tak jako ve všem na světě, tak i v rámci provádění testů se z času na čas vyskytnou situace, kdy dojde k podcenění potřeby včasného plánování, přípravy a realizace zkoušek, nebo se řešený projekt dostává do časového skluzu. Výskyt těchto nedostatků bývá v posledních letech umocňován i relativně velkou fluktuací zaměstnanců zejména ve větších výrobně orientovaných firmách s vyšší sériovostí výroby, vedoucí v některých případech i k menší míře odbornosti pracovníků, kteří pak nedokáží časový, někdy i věcný, průběh projektu dostatečně kvalitně řídit. Důsledkem pak bývá mnohdy nedostatek času na provedení zkoušek, v krajním případě i nedostatek momentálních kapacit zkušeben. K vyřešení těchto problémů přistupují subjekty velmi individuálně, a v krajním případě se může vyskytnout i řešení, které standardní proces ověřování a zkoušení zjednodušují na úkor rozsahu testů, případně tyto testy i zcela obcházejí. Také ostatní, dříve popsané důvody (výsledek zkoušky, finanční náročnost) mohou vést k podobným tendencím.

V současnosti prochází celá společnost komplikovaným obdobím, kdy se ve stejný čas vyskytuje více negativních faktorů s dopady i na průmyslovou výrobu. Jedná se jak o dopady související s pandemií covid-19, ale také dopady nedostatků čipů či obecně některých materiálů a komponent, problémy s přepravou zboží, růstem cen energií ale i zboží, komponent, materiálů apod. Tyto a další faktory mnohdy také ovlivňují funkčnost zavedeného zásobování typu Just-in-Time, který má za obvyklých podmínek řadu předností. Různé subjekty se s dopady těchto faktorů vyrovnávají různým způsobem a s různou úspěšností. V mnoha případech se ale hledají různá zjednodušení, nebo úsporná řešení, která jsou někdy na hraně dodržování všech potřebných postupů, v krajním případě i za ní. V praxi tak byly zaznamenány případy, kdy došlo k obcházení standardních postupů v rámci požadovaných zkoušek, dokonce i případy, které vedly ke vzniku falzifikátů dokumentů, které dokladují provedení zkoušek výrobků či povrchových úprav a ochran, včetně jejich výsledků. Výskyt těchto falzifikátů je zřetelně čtenější právě v posledním období / letech, a týká se více objednatelů zkoušek, a také více zkušeben.

Protokoly o zkouškách, zprávy, certifikáty apod., bývají nejčastěji vydávány a distribuovány v papírové formě; v posledních letech však začínají převažovat elektronické verze těchto dokumentů, zejména pak ve formátu typu pdf. Tento formát je oblíben pro jednoduchou formu jeho vzniku a částečně i zabezpečení obsahu dokumentu, neboť se jedná o formát souboru, který není primárně určen k editaci. Editace pdf souborů není základními a běžnými nástroji proveditelná, přinejmenším ne v plné míře. Zkušebna tak často poskytuje výsledky provedených testů ve formě, která umožňuje jednoduchou a rychlou distribuci k zadavateli zkoušky a v případě potřeby umožňuje zadavateli získat i papírový výtisk (tisk z pdf). Dokumenty s výsledky zkoušek může zadavatel jednoduše dále používat k prezentačním výsledkům či jejich zasílání třetím stranám apod. V posledních letech se stala distribuce protokolů, zpráv a dalších výsledků zkoušek formou pdf naprosto běžnou formou, která celý proces distribuce zjednodušuje, zrychluje, a mnohdy je ze strany zadavatelů také explicitně vyžadována, a to i namísto původní papírové formy.

Bylo však zaznamenáno více případů, kdy tyto dokumenty, vydané např. před několika roky, byly prostřednictvím nástrojů a aplikací dostupných na internetu částečně pozměněny a editovány tak, že jim byly upraveny např. čísla či označení samotného protokolu, data provedení testů, případně pozměněny výsledky testů či dokonce vyměněny některé fotografie a obrázky, a zbytek byl ponechán mnohdy i s podpisy autorů protokolu, razítky atd. Některé z těchto případů jsou v obecné rovině předmětem související prezentace.

Zachycení těchto protokolů, nebo jiných podobných případů, je zpravidla dílem náhody, neboť ten, kdo protokoly či jiné dokumenty upravuje, toto z logiky věci nijak prezentovat nebude. Samotná zkušebna nemá šanci sledovat, jak žadatel s protokolem v pdf, jehož zpracování a vydání v rámci provedené zkoušky zaplatil, a který je tedy jeho majetkem, nakládá. Další případné subjekty, kterým byl protokol či jeho části předán nebo prezentován, nemají zpravidla jakoukoliv povědomost o existujícím falzu a nemají tedy potřebu znevěrohodnit dokument dodaný svým partnerem a tento prověřovat.

Výsledkem tak může v krajním případě být stav, že do výroby, či následně na trh, je uveden produkt, který nebude mít odpovídající či deklarované vlastnosti, i když v rámci nastavených procesů řízení a kontroly kvality v rámci výroby se může jevit vše jako naprosto v pořádku. Dopady tohoto stavu ale mohou být poměrně zásadní, a to jak na koncového uživatele, tak i na subjekt, u kterého falzum vzniklo.

V této souvislosti je vhodné odkázat na existující zákon na zákon č.40/2009 Sb. Trestní zákoník, zejména pak §209 – Podvod, a dále i na Zákon o trestní odpovědnosti právnických osob a řízení proti nim č. 418/2011 Sb., podle kterého je mj. možno právnické osobě lze přičítat spáchání trestného činu i tehdy, pokud neprovedla povinnou nebo potřebnou kontrolu nad činností zaměstnanců nebo jiných osob, jimž jsou nadřizeny, anebo neučinily nezbytná opatření k zamezení nebo odvrácení následků spáchaného trestného činu. Zjednodušeně je tedy možno vycházet z toho, že pokud neprovede společnost opatření k zamezení spáchání trestného činu, tak zodpovídá plně i za činnosti prováděné každým zaměstnancem. Důsledky pak mohou být pro subjekt různé, včetně např. zákazu dotací, zákazu činnosti, nebo i zrušení právnické osoby.

Existují ale i další možné dopady, které mohou být pro subjekty odpovídající za vznik falzů velmi bolestné. Osobně považuji za zásadní ztrátu důvěryhodnosti společnosti, což se může reálně projevit na zrušení kontraktu, či spolupráce ze strany odběratele, a v extrémním případě to může být pro subjekt i likvidační z důvodu ztráty odbytu. V úvahu samozřejmě může připadat i náhrada škody, přičemž objem této náhrady může být opět, dle okolností, i likvidační. V porovnání např. s cenou zkoušek se jedná zřejmě o nesrovnatelné částky.

Nabízí se samozřejmě i otázka, zdali sám subjekt (např. zkušebna), který dokumenty (např. protokoly) vystavuje, nemůže sám přijmout opatření, vedoucí k odstranění možnosti nebo snížení rizika vzniku falzifikátů, včetně zabezpečení dokumentů ve formátu pdf. V případě tradičních „papírových“ dokumentů existuje řada možností snížení rizika jejich padělání či falšování, včetně použití průsvitky, bezpečnostní holografické samolepky apod. Také u elektronicky vydávaných dokumentů existují některé nástroje, které mohou stupeň zabezpečení zvýšit. Jedná se např. o zaheslování dokumentu proti editaci, nebo opatření dokumentu elektronickým certifikátem, který v sobě přímo nese datum provedení podpisu = poslední úpravy dokumentu.

Veškeré tyto úpravy a zabezpečení vždy budou mít svá omezení. Stoprocentní zabezpečení bohužel není možno zajistit ani v případě papírových, ani v případě elektronických dokumentů. I přes sebevětší snahu vystavovatele dokumentu nebude tak zřejmě možno zneužití dokumentů a jejich padělání nikdy zcela zabránit. S ohledem na možnou závažnost důsledků související s vznikem falšovaných či padělaných protokolů a zpráv z ověřování výrobků a povrchových úprav je ale třeba snažit se jejich vznik minimalizovat všemi možnými způsoby.

Korozní komory Q-FOG s novou generací G4 zase o kus dál v simulaci reálného korozního prostředí

Ing. Jan Kolačný, Dr. Ing. Milan Pražák

LABIMEX CZ s.r.o., Počernická 96, 108 00 Praha 10 – Malešice

www.labimexczech.cz, kolacny@labimex.cz, +420 727 835 669

Dnešní doba nás učí být šetrnými k životnímu prostředí, všimnout si změn ve svém okolí a snažit se je co nejméně zatěžovat svou činností. Nejedná se pouze o snižování emisí CO₂, ale také o stále menší množství odpadu a to nejen na poli omezování plastů. Návrat k papírovým a dřevěným obalům můžeme podpořit také kvalitními kovovými výrobky s dostatečnou protikorozní ochranou. Čím vyšší bude jejich životnost, tím méně zatížíme naši planetu nejen samotným odpadem z již nepoužitelných výrobků, ale zároveň uspoříme energie na jejich výrobu i na samotné získávání vstupních materiálů. Nejen, že ušetříme vlastní finanční zdroje, ale zároveň sami sobě ušetříme naši planetu.

Korozní komora je nástroj vývojářů, designérů, technologů, metrologů a všech ostatních pracovníků, kteří se zabývají aktivní i pasivní ochranou výrobků před celou řadou typů koroze. Jedná se o pomocníka, který umí simulovat základní korozní děje. Ideálně dokáže simulovat jejich kombinaci v jednotlivých cyklech, které pak díky vhodnému zvolení napodobí reálné podmínky, kterým bude daný výrobek během své životnosti nejen vystaven, ale zároveň jim pokud možno odolá.

Celosvětová výroba si žádá standardizaci jednotlivých výrobních značení, postupů i zkoušek. Jinak tomu není ani u korozních testů. Základní zkušební normou v neutrální solné mlze je pro Evropu ISO 9227 (u nás ČSN EN ISO 9227), zatímco především pro Ameriku je to ASTM B117 a například pro Japonsko JSA-JIS Z 2371. Přes různá označení pro jednotlivé kontinenty a státy platí přes 100 let stále stejné podmínky. Korozní zkoušky v neutrální solné mlze (NSS) se realizují při 35°C s 5% roztokem chloridu sodného při neutrálním pH 7. Solná mlha se vytváří pomocí trysky, která ji vytváří pomocí stlačeného vzduchu a rovnoměrně distribuuje po celém zkušebním prostoru a zajišťuje tak správnou homogenitu tohoto korozního prostředí v dané korozní komoře.

Není potřeba být korozním expertem, abychom se dověděli, že nežijeme v prostředí čisté solné mlhy. Také proto časem došlo k rozšíření jednotlivých zkušebních postupů o kroky s dalšími zkušebními podmínkami. Jejich vhodnou kombinací pak dochází k právě co nejbližší simulaci skutečných venkovních podmínek. Jedná se o regulaci teplot, regulaci relativní vlhkosti, vytváření kondenzačního prostředí (100% relativní vlhkosti simulující rosu), sušení vzorků za různých teplot, udržování standardního laboratorního klimatu či namáhání vzorků slaným postřikem (deštěm - nejčastěji 1% roztokem NaCl) místo samotnou solnou mlhou.

Společnost Q-Lab Corporation je celosvětovým hráčem na trhu se zkušebními přístroji na testování odolnosti materiálů. Od roku 1956 ušla dlouhou cestu a díky svému zodpovědnému přístupu i inovacím se dostala na špičku dnes ve světě nabízených zkušebních komor. Q-Lab původně s názvem Q-Panel byl zaměřen hlavně na výrobu zkušebních ocelových a hliníkových panelů- standardních testovacích podložek. Tento směr si drží do dnešní doby a jeho zkušební panely jsou díky své kvalitě vyhledávaným spolehlivým podkladem pro ověřování kvality povrchových úprav. Dalším sortimentem jsou UV testery (QUV) a xenonové komory (Q-SUN) sloužící pro zkoušky odolnosti materiálů vůči slunečnímu záření a jeho UV složce. Právě i tato kombinace testů s použitím korozních komor dotváří skutečné reálné podmínky, jak předepisuje například norma ČSN EN ISO 11997-2, která pro přiblížení ke skutečným podmínkám kombinuje právě UV záření s kondenzační zkouškou a solnou mlhou.

Expertí společnosti Q-Lab zapojení v normalizačních komisích ASTM, ISO a dalších se dále věnují vývoji nových zkušebních postupů a norem, které budou simulovat reálnější korozní prostředí.

Firma Q-Lab nabízí zkoušky vzorků v reálném exteriéru v podmínkách horké, suché a slunečné Arizony a teplé, vlhké a slunečné Floridy. V akreditovaných laboratořích (ISO 17 025) v USA, Německu a Číně pak

komerčně provádí testy ve zkušebních komorách včetně vyhodnocení mnoha parametrů a zpracování komplexního vyhodnocení testu.

Korozní komory Q-FOG jsou léty prověřená zařízení, která na první pohled zaujmou svojí robustní sklolaminátovou konstrukcí a jasným uspořádáním. Komora je uspořádán tak, že vlevo je nádrž na solný roztok o objemu 120 litrů, který umožňuje komoře týdenní zkoušku v solné mlze bez nutnosti jejího doplnění. Uprostřed je samotný pracovní prostor nabízející 640 nebo 1100 litrů objemu v závislosti na zvoleném modelu. Na pravé straně je ovládání komory, o které se starají 2 barevné dotykové displeje o velikosti 7" komunikující i v českém jazyce. Jednodušší modely komory SSP a CCT neregulují relativní vlhkost, a tak nejsou vybaveny klimatizační jednotkou (na obr. 1 vpravo), tak jako model CRH. Klimatizační jednotka se nejčastěji umísťuje vpravo od komory, se kterou je spojena dostatečně dlouhou hadicí, což umožňuje posunutí klimatické jednotky případně na jiné místo při nedostatku prostoru, většinou pak za vlastní komoru.



Obr. 1. Korozní komora Q-FOG – model CRH s klimatizační jednotkou a systémem postřiku vzorů z víka komory

Funkce	Rozsah teplot [°C]
Solná mlha	20°C až 50°C
Sušení	20°C až 70°C
Regulace relativní vlhkost/kondenzace	20°C až 60°C
Postřik vzorů	20°C až 50°C

Tab. 1. Funkce a jejich rozsahy korozní komory Q-FOG - model CRH

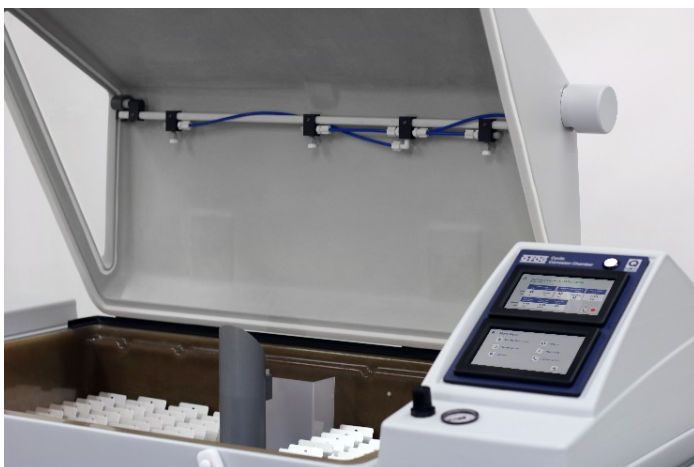
Korozní komory Q-FOG CRH nabízí možnost skládat programy do jednotlivých cyklů z funkcí solné mlhy, 100% relativní vlhkosti/kondenzace, sušení vzorků při definované teplotě, regulace teploty i relativní vlhkosti a postřiku vzorků solným roztokem. Až 10 samostatných programů je pak možno ukládat do paměti komory. Programy je možno kdykoliv následně spustit, editovat nebo vymazat a nahradit jinými zkušebními postupy. Součástí programování je také nastavení tzv. rampových funkcí. Jedná se o často vyžadované časově omezené přechody mezi jednotlivými změnami teplot nebo vlhkostí v daném čase. Komora umožňuje 3 režimy tohoto nastavení. Režim AUTO, kdy komora dosahuje dané teploty a vlhkosti v co nejkratší době. Režim LINEAR, kdy komora lineárně, v zadaném kroku, dosáhne požadovaných hodnot. Režim LESS THAN, kdy komora dosáhne potřebných podmínek v přesně definovaném čase bez linearity.

Samotné programování probíhá na panelu komory. Velikost displejů 7" a jejich barevné provedení usnadňuje práci obsluze. Velkou výhodou dvou displejů je možnost stále vidět nastavené i aktuální hodnoty jednotlivých parametrů probíhajícího testu a zároveň možnost dalšího programování nebo jiné práce na ovládání korozní komory. Součástí komory je také LED dioda vpravo nad displejem, která na první pohled informuje obsluhu o aktuálním stavu komory. Například, pokud svítí zeleně, tak v komoře probíhá bez problémů test. Naopak pokud svítí červeně, pak došlo k nějaké chybě a test je zastaven. Žluté podsvícení upozorňuje na systémové hlášení komory, například, že dochází solný roztok v nádrži a bude třeba ho doplnit. Každé hlášení komory se zároveň zobrazuje na jejím displeji. Komora nabízí Ethernet přípojku pro propojení s PC a stažení naměřených dat, s komorou je vždy dodáván software Virtual Stripchart. Komora je vybavena USB portem pro stažení servisních dat, případně pro instalaci nového sw.



Obr. 2. Ovládání korozních komor Q-FOG pomocí dvou barevných 7" dotykových displejů

Při otevírání korozní komory uživatel potěší snadná manipulace s víkem pomocí plynových vzpěr. Komoru lze otevřít pohodlně i při výpadku proudu nebo stlačeného vzduchu. Víko je možno otevřít až do svislé polohy-úhlu 90°, tedy je možné do komory vkládat i těžké vzorky např. pomocí jeřábu. Součástí víka je na



levé boční straně průzor trojúhelníkového tvaru - okno do osvětleného pracovního prostoru. Model komory s postřikovým systémem obsahuje výkyvnou tyč s tryskami ve vrcholu víka. Tryska na solnou mlhu je umístěna ve spodní části uprostřed pracovního prostoru, aby byla zajištěna homogenita prostředí v celé komoře. Po levé a pravé straně od trysky je základní rošt, který kryje topná tělesa pod nimi. Topná tělesa jsou na rozdíl od technických řešení jiných výrobců zde přímo součástí pracovního prostoru. Díky této technické odlišnosti a výkonnosti topného systému dosahuje komora i při 100% naplnění vzorky požadovaných časů pro změny teploty a vlhkosti i u norem s nejnáročnějšími požadavky, jako je například standard JASO M 609.

Obr. 3. Pohled do korozní komory Q-FOG a do jejího víka

Při umístění zkušebních vzorků je možno využít tyčí, držáků vzorků nebo roštů. Komora dle své velikosti nabízí k zavěšení vzorků 6 až 8 tyčí, které se umísťují do drážek v kolmém směru k šířce komory. Nosnost jednotlivé tyče je 45kg. Dále je možno využít držáků vzorků/zkušebních panelů a to v počtu 8 až 12 kusů, což představuje umístění 160 až 240 ks zkušebních panelů o rozměrech 75 x 150 mm. Nosnost každého držáku vzorků je 113 kg. Při umístění velkých těžkých vzorků je vhodné využít roštů, které dokáží rozložit váhu, díky čemuž komora dokáže pojmout až úctyhodných 544 kg vzorků. Dá se využít kombinace všech těchto možností, ovšem je nutno mít na paměti, že korozní produkty/roztoky nesmí stékat z jednoho vzorku na druhý. Zde se ukazuje, že velký půdorys komor Q- FOG často vítězí počtem umísťitelných vzorků nad větším objemem jiné komory získaným velkou hloubkou pracovního prostoru.



Obr. 4. Možnost umístění vzorků do korozní komory Q-FOG

Komora je vybavena suchým zatěsněním víka pomocí gumového těsnění, které brání úniku korozní atmosféry do okolí. Součástí komory může být průchodka o průměru 100 mm na čelní straně pracovního prostoru, která slouží např. pro vstup kabelů pro připojení vzorků při funkčních testech, vstup pneumatického ovládání či hadic s plnicími kapalinami nebo slouží pro externí měřidla. Měření spadu solné mlhy zajišťují sběrné válce umístěné v korozní komoře. Komoru je možno dodat i s externím sběrem spadů a kontrolovat spady bez otevírání komory. Na pravé straně komory je průtokoměr pro vizuální kontrolu průtoku solného roztoku na trysku uvnitř komory. Bezproblémový, dostatečný a stále přesný přísun solného roztoku na trysku zajišťuje čerpadlo solanky. Roztok je dvoustupňově filtrován, čímž se eliminuje ucpání trysky a přerušení testu. Přesto doporučuji používat pouze chemicky čistou sůl bez nerozpustného podílu, která neohrožuje ani zanesení systému svými nečistotami, ani ovlivnění testu nepovolenými nečistotami a případně protispěkovými přísadami.



Pod ovládacím panelem se nachází strojovna korozní komory. Její dominantní část tvoří transparentní systém pro regulaci relativní vlhkosti vzduchu u modelů CRH, dávkovací čerpadlo a také transparentní zvlhčovač. Díky tomuto uspořádání a průhlednosti jednotlivých komponent má obsluha možnost na první pohled ověřit čistotu médií a správnou funkci celého systému. Strojovna je stavebnicově uspořádána, tedy případná výměna nebo čištění jednotlivých dílů jsou velmi snadné operace. Přístup k jednotlivým dílům je uživatelsky příjemný bez nutnosti demontáže jiných částí komory, čímž odpadá možné poškození jiných systémů a především šetří čas servisního zásahu.

Obr. 5. Transparentní zvlhčovač vzduchu korozních komor Q-FOG

K modelům korozních komor Q-FOG CRH je zprava připojena klimatizační jednotka (prekondicionér), viz obr.1. Její funkcí je zajišťovat komoře dostatečné množství vzduchu požadované teploty a vlhkosti. Komora sama dokáže regulovat relativní vlhkost pomocí zvlhčujících trysek v kombinaci s ohřevem vnitřního prostoru. Ovšem až právě díky klimatizační jednotce dosahuje větších rychlostí změn podmínek a zároveň umožňuje komoře pracovat ve větších teplotních rozsazích, především pak v podmínkách nižších teplot a relativních vlhkostí, než jsou v místě instalace. Veškeré řízení spolupráce tohoto systému obstarává programátor komory automaticky, uživatel pouze zadá komoře požadované parametry teplot a relativních vlhkostí při vytváření programu. Také díky tomu dokáží korozní komory Q-FOG plnit celou řadu norem a to od těch základních, např. ČSN EN ISO 9227 nebo ČSN EN ISO 6270-2, až po ty nejnáročnější normy typu GMW 14872, VOLVO 1027-149, PV 1210, JASO M609, NISSAN CCT-I, CCT-IV, RENAULT D17-2028 (ECC1), FORD CETP:00.00-L-467 a mnoho dalších.

Základní technická data / model	Q-FOG CRH 600	Q-FOG CRH 1100
Pracovní objem vč. víka [l]	640 litrů	1103 litrů
Vnější rozměry š x h x v [mm]	2750 x 1020 x 1 220	3110 x 1190 x 1270
Vnitřní rozměry š x h x v [mm]	1090 x 650 x 460	1460 x 820 x 460
Kapacita vzorků 75 x 150 mm	160	240
Nosnost [kg]	544	544

Tab. 2. Technické parametry korozních komor Q-FOG CRH, rozměry včetně prekondicionéru

Korozní komora Q-FOG je vybavena výškově nastavitelnými kolečky s brzdičkami, tedy je možné komoru převézt na požadované místo, ustavit do vodorovné polohy a následně zabrzdit. V případě nutnosti posunutí (servisní přístup nebo změna uspořádání laboratoře) stačí komoru odbrzdit a snadno přesunout.

Korozní komory Q-FOG spadají do kategorie přístrojů s životností cca 20 let. Samozřejmě záleží na pracovním prostředí, kde je komora umístěna, a na péči samotné obsluhy. Pokud ovšem korozní komoru umístíme do standardního laboratorního prostředí, komora se odmění roky bezproblémovým provozem. Součástí dodávky je kompletní a názorná technická dokumentace pro její zapojení i následné ovládání a servisní obsluhu. Firma Q-Lab počítá s tím, že její zařízení budou umístěna po celém světě a někde nebude snadná jejich dostupnost vlastními technikami, proto jsou podklady komplexní a vždy plné obrázků a přesných popisů. Po registraci komory na internetových stránkách www.q-lab.com uživatel získává přístup k dalším pokladům a informacím ze strany výrobce Q-Lab a to včetně možné spolupráce při diagnostice zařízení na dálku pomocí USB portu a servisních údajů.

Firmu Q-Lab Corporation v České republice a na Slovensku zastupuje společnost LABIMEX CZ. Jejím úkolem je zajištění přenosu informací, poradenství, prodej zkušebních komor a zkušebních panelů a komplexní starost o finálního uživatele. Myslím tím pomoc s výběrem vhodného typu komory, její vybavenosti, dodávkou, instalací, zaškolením, manuály, kalibracemi s akreditací dle ISO 17 025, údržbou a s případnými opravami záručními i po letech provozu.

Věřím, že právě díky osobnímu a profesionálnímu přístupu, zkušenostem, poctivosti a empatii jsme našim uživatelům obchodními partnery, o které se mohou v této oblasti s důvěrou dlouhodobě opřít.

Kyanidové havárie na tocích

Ing. Jaroslav Růžička, Praha

Obecná charakteristika kyanidového znečištění

Hlavním zdrojem jsou odpadní vody z povrchových úprav, kde se kyanidy vyskytují v jednoduché formě (CN^- , HCN), popř. jako komplexy s řadou těžkých kovů s rozdílnou mírou disociace. Nejstabilnější jsou komplexy s Fe a Co. Analyticky rozlišujeme celkové a snadno uvolnitelné kyanidy, jejich koncentrace ve vypouštěných odpadních vodách je dána mírou výnosu lázní do oplachových vod, výrazně vyšší obsahy vznikají při čištění nebo obměně funkčních lázní.

K jejich zneškodnění se používají oxidační postupy (sloučeniny chloru, peroxid vodíku, ozon apod.) za podmínek co nejdůslednější segregace od ostatních odpadních vod.

Případy mimořádného znečištění povrchových vod kyanidy z provozů povrchových vod v průběhu uplynulých desetiletí byly vždy podrobně vyhodnocovány. Jejich příčinami bylo v zásadě buď selhání stavebního zabezpečení provozních či manipulačních ploch nebo selhání zneškodňovacích postupů, zejména při vypouštění odpadních koncentrátů. V druhém případě hrálo vždy roli selhání obsluhy, analytické kontroly apod.

Indikátorem úniků kyanidů do povrchových vod jsou vždy hromadné nebo částečné úhyny ryb dle výše koncentrací. Úhyn nastává v důsledku poruchy jejich nervového systému, poruchou dýchacího ústrojí s následnou delší dobou agonie. Dostanou-li se zasažené ryby do prostředí čisté vody nastává jejich zotavení. Variabilitu toxických účinků, zejména nižších koncentrací kyanidů ovlivňuje i druhová odolnost ryb a zejména další možné doprovodné faktory (hodnota pH, teplota) a zejména deficit kyslíku. Toxicita jednoduchých a volných kyanidů se pohybuje v rozmezí 0,05–1,0 mg/l, pro povrchové vody platí v současnosti limit pro snadno uvolnitelné kyanidy ve výši 0,005 mg/l.

U vlivu kyanidů nelze dále vyloučit souběh účinků dalších toxických látek. Nejběžnější je přítomnost těžkých kovů, z nichž některé (Co, Fe) tvoří s kyanidy stabilní komplexy, které jsou málo toxické. Avšak jejich disociace může být zdrojem sekundárně se projevující toxicity na ryby. Toxicita samotných kovů na ryby je ve srovnání s kyanidy výrazně nižší, to však neplatí, pokud jde o širší spektrum ostatní vodní biomasy.

Neopomenutelná je však přítomnost reziduí použitých oxidačních činidel pro detoxikaci kyanidů. Závažná je zejména přítomnost sloučenin na bázi aktivního chloru, která ve vypouštěném znečištění indikuje absenci dechlorace odpadních vod (koncová operace detoxikace kyanidů). Toxicita chloru na ryby se pohybuje v rozmezí 0,04–0,2 mg/l a jeho souběžný výskyt s kyanidy může výrazně zvýšit především bezprostřední rozsah otravy ryb.

Dále je důležitý mechanismus odbourání kyanidů v toku, který je prioritně závislý na jejich disociaci na HCN (v závislosti na pH). Ta díky své těkavosti podléhá odvětrávání. Souběžně dochází též k biochemické degradaci. Obvyklý průběh otravy ryb v důsledku úniku kyanidů spočívá v přechodu od rozsáhlejšího úhynu k projevům omezenějšího napadení s následnou částečnou regenerací. Ze zkušeností z hodnocení kyanidových havárií vyplývá, že hydraulické podmínky příčné a podélné disperze a projevy toxických účinků na ryby nebývají s ohledem na popsané faktory přímočaré.

Poznátky z kyanidových havárií

Zkušenosti z následků kyanidových havárií byly získávány postupně z jednotlivých případů, které početně kulminovaly v období 1980–1981.

Jako příklad je uveden stručný popis kyanidové havárie na Jizeře (1976):

V Šroubárnách Turnov došlo k úniku asi 3000l alkalicko-kyanidové lázně ze zásobní nádrže. Uniklý koncentrát se dostal kabelovým kanálem do dešťové kanalizace a dále do místní vodoteče. Pracovníci místní MOČRS Svijany zjistili hromadný úhyn ryb na Jizeře a poté bylo zahájeno šetření orgány státní správy na místě havárie. Bylo zjištěno, že k úniku došlo unikem netěsností na spodní části nádrže a bylo vyčísleno, že během poruchy unikalo CN 4,3g/s. Byly dále varováni níže položení odběratelé vody a u významného odběru Pražských vodáren v Káraném byl krátkodobě přerušen odběr vody.

Kvalitativní monitoring na toku zjistil následující koncentrační vývoj v povrchové vody Jizery:

Obsah volných kyanidů bezprostředně ovlivněném úseku se pohyboval v rozmezí desetin mg/l, po jedenácti kilometrech nastal pokles na hodnoty kolem 0,1 mg/l.

V dalších úsecích Jizery v profilech Bakov n. Jizerou – Vinec byly zjišťovány pouze celkové kyanidy v koncentracích 0,2-0,4 mg/l.

Z údajů o počátku úniku a z hodnot laboratorní kontroly bylo odvozeno, že koncentrační vlna kyanidů se pohybovala v rozmezí kolem 0,46 m/s.

Situace se však zkomplikovala tím, že se zpožděním čtyř dnů došlo na Jizeře v úseku Malá Bělá – Josefův Důl k dalšímu úhynu ryb. Výsledky pitvy těchto ryb zjistily příčinu ve společném působení kyanidů a nedostatku kyslíku. Tato anomálie byla vysvětlena tím, že byl způsoben výplachem kyanidů v důsledku srážek a zvýšeným průtokem vody v Jizeře. Dalo se také předpokládat, že ryby intoxikované kyanidy se dostaly do úseku s deficitem kyslíku.

Další série kyanidových havárií byla způsobena především nezvládnutelnou detoxikací vypouštěných koncentrovaných lázní na neutralizační stanice (Alba Hořovice, Velamos Loučná, LOM Praha Malešice a další). Příčiny byly následující:

Neznalost parametrů likvidace kyanidových kapalných koncentrátů ve vztahu k obvyklému režimu pro oplachové vody.

Absence koordinace mezi producentem odpadních koncentrátů (galvanizovnou) a provozovatelem neutralizační stanice, pokud jde o režim jejich vypouštění.

Nespolehlivé zjištění výchozí kvality kyanidových koncentrátů a zejména sledování průběhu zneškodnění včetně bezpečného dosažení zbytkové koncentrace.

Situace byla dále komplikovaná neúplností provozní dokumentace, pokud šlo o zvládání nárazového úniku kyanidových koncentrátů.

Uvedené případy byly podrobně analyzovány a postupně byly vypracovány organizační a legislativní opatření, kterými byl další vývoj kyanidových havárií zcela zastaven.

Kyanidová havárie na Bečvě

Uvedený případ se stal v září 2020 a je po dlouhé době zatím zcela ojedinělý. V současnosti je vyšetřován, jak orgány státní správy, tak Policií ČR s klasifikací podezření na trestný čin. Dále se touto havárií i zabývala zvláštní komise Poslanecké sněmovny, která vydala v září 2021 závěrečnou zprávu. Komise se nezabývala zdrojem ani příčinami úniku kyanidů, zaměřila se prioritně na činnost jednotlivých orgánů a zejména na návrhy dalších organizačně-legislativní opatření.

Z dostupných údajů lze vlastní průběh havárie shrnout takto:

Únik kyanidů do toku (tehdy neznámé toxické látky) projevující se úhynem ryb byl zjištěn rybáři dne 20.9.2020 v dopoledních hodinách v profilu Choryně.

Po ohlášení se do šetření havárie postupně zapojily příslušné úřady, Záchraná služba, Povodí Moravy aj. Byly provedeny odběry vzorků vody a uhynulých ryb a toto vzorkování se postupně rozšířilo na celý podélný profil Bečvy, v kterém byly zaznamenány průkazné projevy otravy ryb. Důležité bylo zjištění, že toxická vlna na toku byla krátkodobá, což potvrdil stav v profilu Choryně, kde v 17:20 hod byly již zjištěny ryby bez příznaků otravy.

Jako aktivní opatření k snížení dopadu havárie v jejím počátku bylo provedeno nadlepšení průtoku v Bečvě intervenčním vypouštěním vody z přehrady Bystřička.

Zpráva dále kriticky hodnotí počáteční pomalý postup šetření, malý přehled o všech výpustích odpadních vod v daném úseku a zejména neprovedení rozboru vzorků z těchto vyústí. Na základě rozboru stávajících předpisů byly dále navrženy doplňující organizačně-právní opatření. Podle autorů zprávy je třeba „aby se podobná havárie na Bečvě, ani na jiném místě již neopakovala“.

Souhrn hodnocení, obsažený ve zprávě nelze zcela bez výhrad přijmout. Jde zejména o následující:

Hodnocení ekologické havárie bez zjištění příčin a zejména okolností, za kterých došlo k úniku kyanidů nedává dostatečnou záruku kompletnosti opatření, která by měla mít vysoký preventivní efekt.

Metodicky je zavádějící hodnocení činností jednotlivých organizací, aniž by byl k dispozici přesný časový průběh havárie, včetně doprovodných opatření. K tomu lze podotknout, že velmi účelné by bylo navázat na dřívější zkušenosti se zvládáním a vyhodnocováním podobných havárií.

Pozdní zjištění kyanidů jako příčiny hromadné otravy ryb zcela zpochybňuje potřebu široce pojaté laboratorní kontroly všech vyústí v počáteční fázi prováděných opatření. K tomu lze poznamenat, že u havárií podobného typu lze i následně identifikovat zdroj znečištění pomocí metod ekologicko-forenzní analýzy.

Subjektivní výpovědi některých svědků (zejména z řad rybářů) vyžadují korekturu z hlediska věcného přínosu pro vyšetřování celé havárie.

Popsaný průběh kyanidové havárie na Bečvě ukazuje, že je účelné pro objektivní vyhodnocení daného případu vycházet z výsledků celého probíhajícího šetření a také využívat zkušenosti z dřívějších případů.

Seznam použitých podkladů

- 1) Zpráva o problematice kyanidových havárií, býv. ÚSVI Praha, 1981
- 2) Zásady pro likvidaci kapalných kyanidových koncentrátů, vznikajících v provozech povrchových úprav kovů, býv. ÚSVI Praha, 1982
- 3) Kyanidová havárie na Jizeře, soukromý archiv, 1976
- 4) Lubomír Hanel, Ochrana ryb a mihulí, 1995
- 5) Svobodová Z., Účinky kyanidů na ryby, Veterinářství, 09/2000
- 6) Nabělková J., Těžké kovy v drobných městských tocích a jejich význam, Vodní hospodářství č. 6/2009
- 7) Pitter P., Hydrochemie, 2009
- 8) Závěrečná zpráva vyšetřovací komise k ekologické katastrofě na řece Bečva, Sněmovní dokument 9016, 09/2021
- 9) ČSN 75 6505, Zneškodňování odpadních vod z povrchových úprav kovů a plastů, 1991
- 10) Nařízení vlády č. 401/15 Sb. o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění povrchových a odpadních vod.

Přednášky k problematice vodního hospodářství

V seznamu níže uvádíme přehled příspěvků z oblasti vodního hospodářství prezentovaných na Aktivech galvanizérů v Jihlavě za posledních 15 let. V případě zájmu lze si plné texty těchto příspěvků vyžádat v sekretariátu ČSPÚ v elektronické podobě.

J. Růžička: **Kyanidová havárie na Labi** (40. ročník – 2007)

J. Růžička: **Problematika kinetiky rekomplexace kovů** (43. ročník – 2010)

J. Růžička: **Vliv komplexotvorných látek na srážení hydroxidů těžkých kovů** (44. ročník – 2011)

T. Fuka a spol.: **Zpracování odpadních vod z procesů předpravy** (46. ročník – 2013)

P. Szelag: **Specifika odmašťovacích lázní čištěných mikrofiltrací** (46. ročník – 2013)

J. Růžička: **Závažné havárie v galvanizovnách** (46. ročník – 2013)

J. Růžička: **Těžké kovy v jednotné kanalizaci** (47. ročník – 2014)

J. Kuběna: **Vliv mechanické filtrace na jakost vyčištěných odpadních vod** (48. ročník – 2015)

J. Růžička: **Toxicita vybraných těžkých kovů na vodní biocenu** (48. ročník – 2015)

T. Fuka a spol.: **Oplachová technika a zpracování odpadních vod** (49. ročník – 2016)

J. Růžička: **Ekologické důsledky velkého požáru galvanizovny** (49. ročník – 216)

- J. Růžička: **Ekologicko-forenzní průzkum galvanizoven** (50. ročník – 2017)
- T. Fuka a spol.: **Voda jako limitující prvek v procesech povrchových úprav** (51. ročník – 2018)
- T. Fuka : **Voda- limitující faktor provozoven povrchových úprav** (52. ročník – 2019)
- J. Růžička: **Těžké kovy v říčních sedimentech** (53. ročník – 2020)
- T. Fuka: **Alternativní zdroje povrchových vod** (54. ročník - 2021)

Odolnost niklových povlaků na sanitárních zařízeních

Kateřina Kreislová, Markéta Vlachová, Anna Píšková, Libor Turek
SVÚOM s.r.o., U Měšťanského pivovaru 934/4, 170 00 Praha 7 - Holešovice,

Úvod

Vodovodní baterie a související příslušenství sanitární techniky patří mezi velmi často používaná zařízení. Uvedení vodovodních baterií na trh se v České republice řídí zákonem č. 22/1997 Sb., o technických požadavcích na výrobky, a nařízením vlády č. 163/2002 Sb. Vodovodní baterie a další příslušenství sanitární techniky jsou vyráběny z celé řady materiálů, ale nejrozšířenějším materiálovým provedením je mosaz, na jejímž povrchu je vytvořen povlak niklu a/nebo nikl-chromu, který zajišťuje vysokou odolnost proti opotřebení a dlouhou životnost (Obrázek 1). Povrchová úprava komerčně označovaná jako broušený nikl vytváří povrch s matným kovovým vzhledem, představuje jeden z nejodolnějších povlaků a zvláště dobře odolává otiskům prstů a skvrnám po zaschlé vodě.



Obrázek 1: Příklady sanitární techniky

1 Specifikace materiálového provedení

Fungování baterií může ovlivnit spousta faktorů, z nichž některé souvisí s kvalitou provedení samotného výrobku, některé ale může způsobit i uživatel.

Většina technických norem týkající se vodovodních armatur určuje jejich rozměry. Technická norma ČSN EN 200 *Zdravotnětechnické armatury - Výtokové ventily a ventilové směšovací baterie pro vnitřní vodovody typu 1 a 2 - Všeobecná technická specifikace* platí pro zdravotnětechnické armatury o jmenovité světlosti 1/2 a 3/4 (PN 10) (výtokové ventily nebo směšovací baterie) pro použití v místnostech, určených pro osobní hygienu (toalety, koupelny atd.) a v kuchyních, tzn. pro použití u van, umyvadel, bidetů, sprch a dřezů. Zkoušky popsané v této normě jsou zkouškami typu (životnost, rozměrové, těsnostní, tlakové, hydraulické, mechanické a akustické parametry) a nenahrazují zkoušky kvality, prováděné v průběhu výroby.

Série ČSN EN 1074 *Armatury pro zásobování vodou - Požadavky na použitelnost a jejich ověření zkouškami* zahrnuje i tyto parametry:

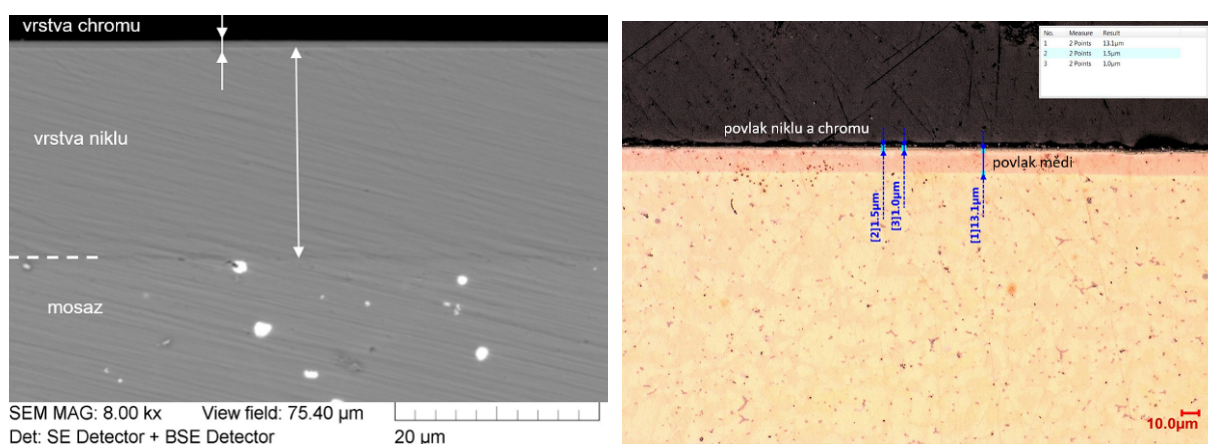
- odolnost proti vnitřní korozi a stárnutí,
- odolnost proti vnější korozi a stárnutí,
- odolnost proti desinfekčním prostředkům,
- životnost.

Norma ČSN EN 248 *Zdravotnětechnické armatury. Všeobecné technické požadavky pro elektrolytické povlaky Ni-Cr* stanovuje provedení viditelných povrchových ploch armatur; požadované charakteristiky

(odolnost proti korozi, přilnavost) pro tyto povlaky a zkoušky, kterými lze tyto charakteristiky ověřit:

- specifikace vizuálních defektů povlaku,
- zkouška korozní odolnosti povlaku – min. 200 h NSS podle ČSN EN ISO 9227 – defekty max. 0,1 % plochy,
- zkouška přilnavosti povlaku – tepelný šok,
- žádné doporučení tloušťek jednotlivých vrstev.

Elektrolyticky vyloučené povlaky nikl-chrom specifikované normou ČSN EN ISO 1456 *Kovové a jiné anorganické povlaky – Elektrolyticky vyloučené povlaky niklu, nikl-chrom, měď-nikl a měď-nikl-chrom* se používají ke zlepšení vzhledu a korozní odolnosti výrobků. Korozní odolnost závisí na typu a tloušťce povlaků. Obvyklá skladba povrchové úpravy sanitární techniky je dokumentována na Obrázku 2 (elektronový rastrovací mikroskop Tescan Vega II a 3D optický mikroskop Keyence VHX-500). Vrchní vrstva chromu je velmi tenká cca 1 µm, tloušťka vrstvy niklu se může pohybovat od 1 do 20 µm podle toho, zda je ještě na základním materiálu mosazi nanесena vrstva mědi. Kombinovaná povrchová úprava tvořená niklem a matným chromem je označována jako satinox.



Obrázek 2: Příklady skladby povrchových úprav sanitární techniky
(a – případová studie 1, b – případová studie 2)

Podle ČSN EN ISO 27830 *Kovové a jiné anorganické povlaky - Směrnice pro specifikaci kovových a anorganických povlaků* se stanoví stupně provozních podmínek (Tabulka 1) stupeň ochrany vztahující se k náročnosti podmínek, kterým má být výrobek vystaven, a následně i typ a tloušťka povrchové úpravy včetně vhodných korozních zkoušek k ověření. Provoz v koupelnách je obecně zařazen do stupně provozních podmínek 2, ale v budovách s intenzivnějším provozem lze předpokládat stupeň provozních podmínek 3.

Tabulka 1 – Stupně provozních podmínek

Stupeň provozních podmínek		Charakterizace
1	Mírné	Provoz v budovách v teplé suché atmosféře (např. v kancelářích)
2	Střední	Provoz v budovách na místech s možným výskytem kondenzace (např. v koupelnách, kuchyních)
3	Náročné	Provoz na venkovní atmosféře, při němž může dojít k nahodilému nebo častému ovlhčení (např. venkovní nábytek, jízdní kola, nemocniční zařízení)
4	Velmi náročné	Provoz na venkovní atmosféře ve velmi náročných podmínkách (např. součásti automobilů, zařízení člunů)
5	Mimořádně náročné	Provoz na venkovní atmosféře v mimořádně náročných podmínkách, kdy se požaduje dlouhodobá ochrana podkladu po dobu déle než 10 let (např. součásti vozidel – nárazníky, kola)

Pro tyto podmínky jsou pak normou ČSN EN ISO 1456 doporučovány povlaky nikl-chrom podle typu povlaku niklu a povlaku chromu na slitinách mědi (mosazi):

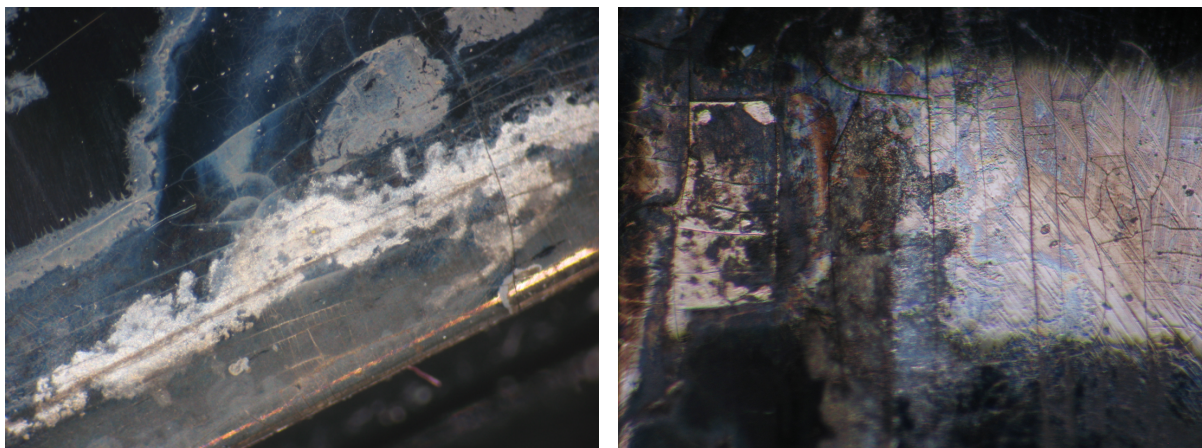
- tzv. lesklý nikl - Cu/Ni20p/Crr, Cu/Ni15p/Crmc, Cu/Ni15p/Crmp, Cu/Ni15p/Crb;
- tzv. saténový nikl - Cu/Ni20s/Crr, Cu/Ni15s/Crmc, Cu/Ni15s/Crmp, Cu/Ni15s/Crb;
- Cu/Ni20b/Crr, Cu/Ni15b/Crmc, Cu/Ni15b/Crmp, Cu/Ni15b/Crb;
- Cu/Ni15d/Crr, Cu/Ni12d/Crmc, Cu/Ni12d/Crmp, Cu/Ni12d/Crb.

2 Případová studie 1

Vodovodní baterie byly instalovány v průběhu rekonstrukce společenské budovy. Po 9 měsících provozu bylo v některých místnostech zjištěno poškození povrchové úpravy na ploše cca 20 mm od spodní hrany, resp. od hrany umístění na umyvadle (Obrázek 3 a 4), kde se vyskytuje několik typů poškození povlaku – skvrny, nepokovená místa, projevy korozního napadení niklového povlaku – tyrkysově modře zbarvené body a skvrny. Dále jsou patrné rýhy po mechanickém poškození povlaku, a to i na dalších plochách baterie – Obrázek 4. Na povrchu povlaku jsou i vrstvy úsad, většinou bíle zbarvených, tvořící pás cca 1 – 2 mm široký okolo tělesa baterie v místě upevnění. Stav okolo výtoku baterie je obdobný, ale s vyšším množstvím úsad – vodní kámen. Na spodní ploše výtokového ramene vykazuje povlak výrazné projevy mechanického poškození – rýhy v povlaku, odloupenutí části povlaku od podkladu.

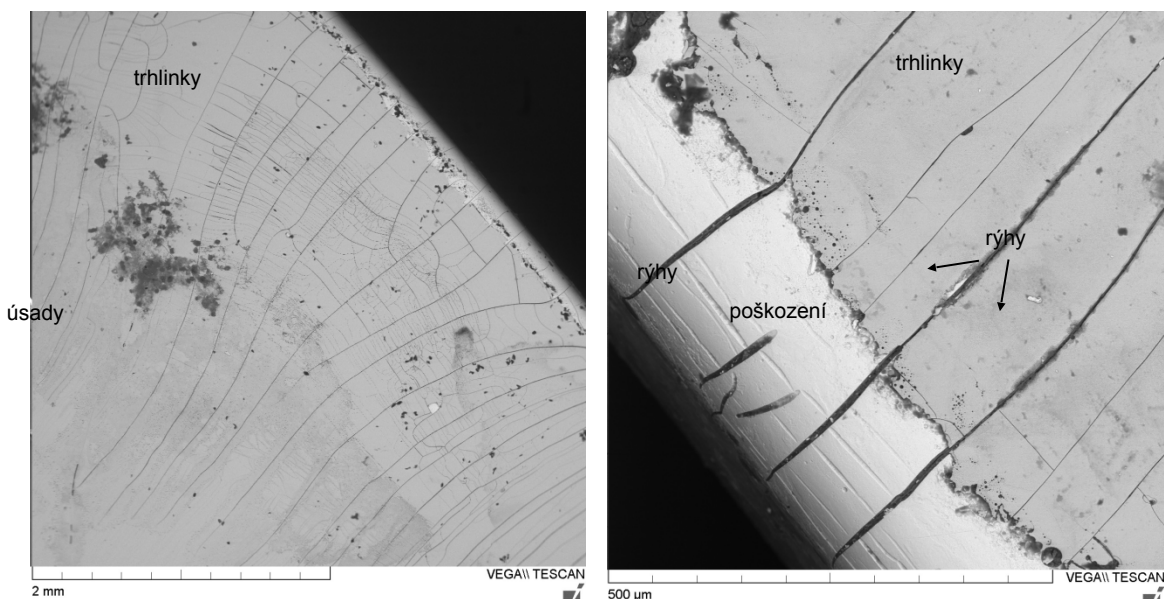


Obrázek 3: Poškozené baterie



Obrázek 4: Detaily poškození baterie (20x a 50x zvětšení)

Na detailních snímcích z elektronového mikroskopu Tescan Vega II jsou patrné jak trhlinky a póry v povlaku chromu, což patří k typickým znakům toho typu povlaku, tak i rýhy po mechanickém poškození povlaku (Obrázek 5). Ze snímků je patrné, že původní trhlínková struktura povlaku chromu je rozšířena mechanickým působením a v rýhách se vyskytují částice úsad vodního kamene a čisticích prostředků.



Obrázek 5: BE snímky povlaku s trhlínkovou strukturou chromového povlaku a rýhami

Na povrchu baterie byla provedena EDX analýza na různých plochách (Tabulka 2):

- nepoškozený povlak (referenční) – dominantní obsah Cr a nižší obsah Ni,
- poškozený povlak chromu – dominantní obsah Ni a zbytkový obsah Cr,
- poškozený povlak chromu i niklu – dominantní obsah Cu a Zn (základní materiál mosaz),
- úsady rýhy – významný podíl Si, S a Cl – vliv čisticího prostředku.

V objektu jsou používány 2 typy čisticích prostředků:

Čisticí prostředek 1 je antibakteriální, antistatický prostředek na běžné mytí povrchů a sanitárního zařízení. Účinně odstraňuje rez, vodní kámen, mastnou špínu, vápenaté a mýdlové sedimenty usazující se na *skle a glazurách*. Zvláště se doporučuje pro mytí *kování* koupelen, *skleněných* sprchových koutů, koupelnových van, *keramických a porcelánových povrchů*. Moderní technologie nanočástiček **křemíku** umožňuje, že čištěné povrchy jsou chráněné před dalším usazováním nečistot a tím se snadněji udržuje jejich čistota. Podle bezpečnostního listu obsahuje prostředek organické sloučeniny ethoxyl-isotridekanol, kyselinu glykolovou a didecyl(dimethyl)amonium-**chlorid**.

Čisticí prostředek 2 je prostředkem určeným k důkladnému čištění sanitárních zařízení. Účinně odstraňuje rez, vodní kámen, minerální, vápenné a močové usazeniny a zbytky mýdla. Zejména se doporučuje na mytí záchodových mís, pisoárů, bidetů a umyvadel. Podle bezpečnostního listu obsahuje prostředek kyselinu fosforečnou, kyselinu **amidosírovou**, etoxyl-isotridekanol, neiontovní povrchově aktivní látky, glykoly, benzalkonium **chlorid**.

Podle doporučeného ředění se pohybuje pH čisticích roztoků od 3,0 do 5,5.

K poškození došlo na bateriích umístěných na toaletách, které jsou nejvíce využívány, a tedy i nejčastěji a nejintenzivněji čištěny. Lokální defekty typu úsad nečistot a korozních produktů niklu se vyskytují na plochách, kde došlo k mechanickému poškození povlaku chromu. Místa a charakter poškození ukazují na intenzivní mechanické čištění nevhodnými čisticími prostředky (sloučeniny síry jsou složkou čisticího prostředku 2, který není určen pro kovové povrchy), poškození povlaku chromu a následné korozní napadení spodní vrstvy povlaku niklu. Při hodnotě pH čisticího prostředku nemá nikl dostatečnou korozní

odolnost. Pokud došlo k mechanickému poškození povlaku chromu a byl odkryt povrch niklu, pak působením čistícího prostředku došlo ke vzniku jeho korozního napadení.

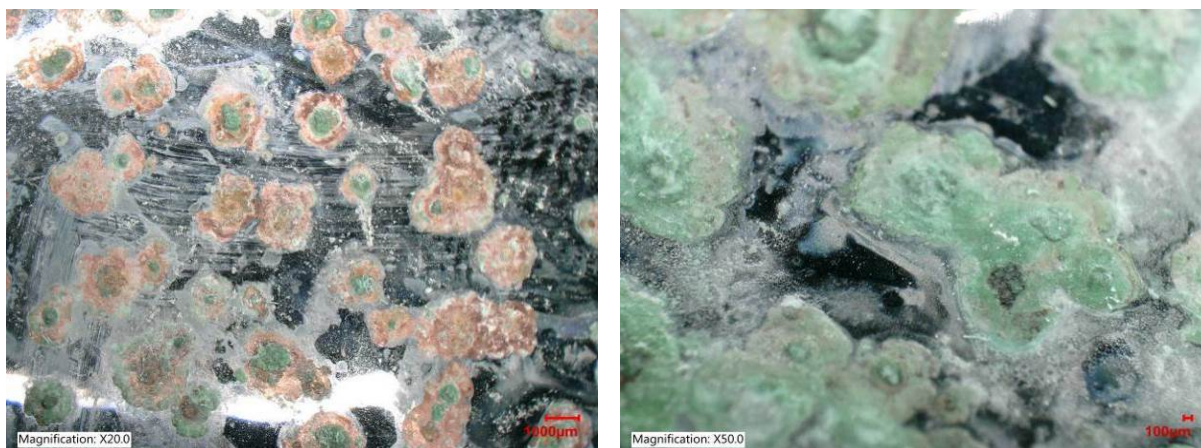
3 Případová studie 2

Poškozené prvky sanitární techniky byly umístěny v sociálním zařízení (WC muži i ženy) a úklidových místnostech v prostorách průmyslového podniku. Na dodaném dílu sifonu byla povrchová úprava základního materiálu mosazi zhotovena elektrolyticky vyloučeným povlakem Cu+Ni+Cr s tloušťkou cca 10 μm povlaku Cu a cca 1 μm povlaku Ni, tloušťka povlaku Cr je nižší než 0,5 μm . Trojvrstvý povlak Cu+Ni+Cr na mosazi neodpovídá doporučením normy ČSN EN ISO 1456. Na mosazi není nutný povlak mědi, ale povlak niklu by měl mít tloušťku minimálně 10 μm . Výrobci sanitární techniky nahrazují tloušťku povlaku niklu, který je nákladný, povlakem mědi. Z korozního hlediska toto nemá smysl, protože korozní odolnost mědi a mosazi je relativně obdobná, ale pokud není dosaženo dostatečné tloušťky povlaku niklu, bude vždy docházet ke vzniku korozních produktů mědi.

Korozní napadení se na prvcích vyskytuje rovnoměrně na celém povrchu ve formě bodů – Obrázek 6. Na části bodů se vytvořila objemná vrstva zeleně zbarvených korozních produktů – Obrázek 7. Na dalších plochách jsou vrchní vrstvy chromu a niklu odkorodované, resp. delaminované, a je odhalen povrch vrstvy mědi. Vzniklé korozní napadení odpovídá mechanismu, kdy působením agresivního prostředí došlo k průniku tohoto prostředí pod povrch Ni+Cr o tloušťce 1 μm , což je lze předpokládat jako velmi rychlý děj. Následně korodovala vrstva mědi i podkladové mosazi.



Obrázek 6: Příklad poškozených sanitárních prvků



Obrázek 7: Detaily korozního napadení

Tabulka 2 – Případová studie 1 - EDX analýza povrchu baterie (hmot. %)

plochy baterie	C	O	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Cr	Fe	Ni	Cu	Zn
Povlak	9,21	1,97	0,19	0,06	0,41	0,12	-	0,07	0,10	0,02	0,03	81,26	-	6,73	-	-
degradovaný povlak Cr	7,48	1,09	-	-	0,40	0,37	-	0,27	0,03	-	-	3,59	-	86,80	-	-
degradovaný povlak Cr a Ni	12,98	1,95	2,22	-	0,73	0,14	-	-	-	-	0,27	0,40	0,12	0,91	50,3	26,94
úsady a korozní napadení	43,03	30,86	1,73	0,28	0,36	3,83	0,07	1,89	1,81	1,73	8,27	1,79	0,47	2,29	0,90	0,72
plochy s extrémním znečištěním a/nebo úsadami	22,71	31,92	0,61	0,16	0,05	2,82	0,02	9,34	0,36	0,53	14,89	12,44	0,18	2,94	0,47	0,54
	14,93	15,40	0,89	0,14	0,41	8,26	0,49	0,38	0,39	0,87	0,97	11,58	0,21	44,27	0,35	0,46

Tabulka 4 – Případová studie 2 - AAS analýza korozních produktů (hmot. %)

Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ca	Cr	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Sn	Pb
0,085	0,130	0,329	7,385	0,541	14,897	0,589	1,172	0,507	0,093	24,528	35,981	12,990	0,215	0,558

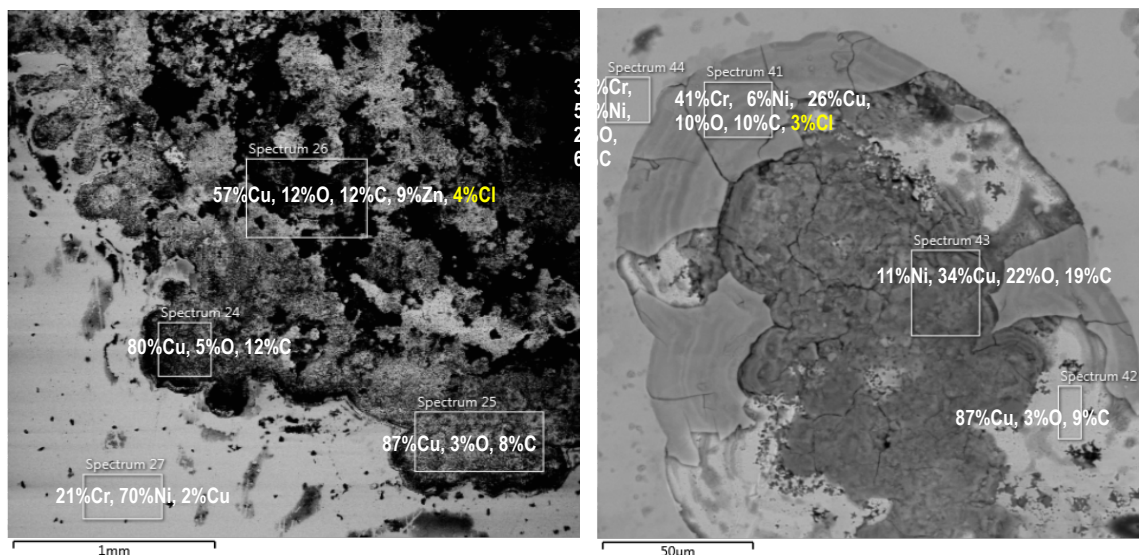
Tabulka 5 – Případová studie 2 - EDX analýza korozně napadeného povlaku (hmot. %)

Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Cr	Fe	Ni	Cu	Zn	Sn	Pb
2,9	0,69	0,34	0,23	1,91	0,44	8,68	0,39	0,3	14,4	0,28	20,3	53,8	3,93	1,24	1,6

Korozní produkty vytvořily dostatečně objemnou vrstvu, kterou bylo možné odebrat pro difrakční a prvkovou analýzu. Výsledky jsou uvedeny v Tabulkách 3 a 4. V korozních produktech se vyskytují sloučeniny na bázi chloridů a fosforečnanů. Obdobné výsledky byly zjištěny i EDX analýzou – Obrázek 8 a Tabulka 5.

Tabulka 3 – Difrakční fázová analýza korozních produktů

sloučenina	minerál	chemický vzorec	podíl (%)
hydroxid-chlorid měďnato-zinečnatý	herbertsmithit	$\text{Cu}_3\text{Zn}(\text{OH})_6\text{Cl}_2$	55
fosforečnan zinečnatý	hopeit	$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4$	10
hydroxid-chlorid měďnato-nikelnatý		$\text{Cu}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{Cl}(\text{OH})_3$	30
hydroxid-chlorid zinečnatý	simonkoleit	$\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})$	3
fosforečnan železitý	metavivianit	$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_8$	<1
hydroxid-fosforečnan železitý	beraunit	$\text{Fe}_6(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_5(\text{H}_2\text{O})_6$	<1



Obrázek 8: BE snímky povlaku s korozními produkty

Běžné čisticí prostředky mohou obsahovat chemikálie, které mohou způsobovat korozní napadení kovových materiálů a povlaků. Běžnou složkou jsou oxidační činidla na bázi sloučenin chloru, fosfáty (< 5%), tenzidy, apod. Poškození může nastat v případě použití čisticích nebo desinfekčních prostředků především pokud obsahují sloučeniny chloru (chlornany, chlorečnany, apod.). Korozní působení takovýchto prostředků je velmi agresivní:

- fosforečnany jsou schopny kvalitně vyčistit např. zašlé spáry mezi kachličkami, pomáhají změkčovat vodu, odstranit mastnotu a předcházet vzniku skvrn, proto jsou hojně přidávány do koupelňových čističů.
- sloučeniny chlóru lze najít ve WC čističích, bělidlech nebo v prostředcích na odstranění plísní. Např. chlornany, které jsou hlavní součástí čisticích prostředků (viz SAVO), jsou velmi silná oxidační činidla. Důsledkem oxidačního působení těchto chemikálií dochází k jejich vlastní redukci na chloridy, které jsou následně identifikovány ve vrstvách korozních produktů. Řada z těchto produktů je i relativně dobře těkavá a ovlivňuje i povrchy, které nejsou přímo ve styku s těmito prostředky.

Ke koroznímu poškození v případové studii 2 došlo působením zvýšeného korozního namáhání, s největší pravděpodobností podle identifikovaných korozních produktů na bázi fosforečnanů a chloridů čisticími a/ nebo desinfekčními prostředky obsahujícími tyto sloučeniny. Vzniklé korozní napadení odpovídá mechanismu, kdy působením agresivního prostředí došlo k průniku tohoto prostředí pod povrch povlaku Ni+Cr o tloušťce 1 µm, což je lze předpokládat jako velmi rychlý děj. Následně korodovala vrstva mědi i podkladové mosazi.

Závěr

Dlouhodobé zkušenosti ukazují, že povrchové úpravy na koupelňových sanitárních výrobcích zajišťují dlouhodobou protikorozní ochranu včetně dekorativních (estetických) vlastností povlaků. V normě ČSN EN 248 je korozní odolnost povrchové úpravy Ni+Cr vodovodních armatur specifikována požadavkem na max. 0,1 % poškození plochy po 200 h expozice v urychlené korozní zkoušce NSS podle ČSN EN ISO 9227. Tento požadavek výrazně převyšuje požadavky normy ČSN EN ISO 1456 a povrchová úpravy splňující tento požadavek by měla dlouhodobou životnost.

V řadě případů neodpovídá složení vrstev a jejich tloušťka doporučením normy ČSN EN ISO 1456. Výrobci sanitární techniky nahrazují tloušťku povlaku niklu (min. 10 µm) který je nákladný, povlakem mědi. Z korozního hlediska toto provedení nemá smysl, protože korozní odolnost mědi a mosazi je relativně obdobná, ale pokud není dosaženo dostatečné tloušťky povlaku niklu, bude vždy docházet k průniku korozně agresivních sloučenin přes tenké vrstvy Ni+Cr a ke vzniku korozních produktů mědi z povlaku nebo ze základního materiálu na povrchu armatur. Pokud by byly důsledně prováděny zkoušky korozní odolnosti podle ČSN EN 248 řada z armatur by nehověla z hlediska korozní odolnosti povrchové úpravy.

Povrch výrobků vyžaduje pravidelné čištění. K čištění armatur nelze používat nevhodné čisticí prostředky obsahující agresivní složky. Odolnost proti dezinfekčním přípravkům je zásadním předpokladem dlouhodobé odolnosti každé vodovodní baterie a dalšího sanitárního příslušenství bez ohledu na její umístění. V současné době probíhá v ISO/TC 156 příprava norem pro korozní zkoušky působení desinfekčních prostředků.

Průmysl 4.0 a jeho reálné nasazení v galvanickém průmyslu

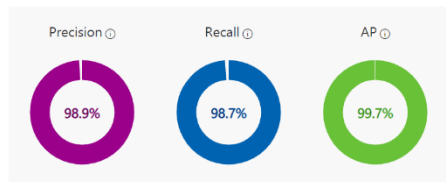
Jaromír Vrbata a Ing. Pavel Klápště,
Neurogal s. r. o.

Minulý rok jsem na tomto místě shrnul historii IT a poté představil základní pilíře, které jsou důležité pro snadnou integraci nových nástrojů do našeho průmyslu. Dnes se pokusím představit některé důležité prvky, které se nám podařilo integrovat u našich zákazníků.

1. Automatické zpracování obrazových dat

V galvanickém průmyslu jde velmi často o vzhled, speciálně u dekorativní výroby. Technologové se učí číst vzhled vyloučených povlaků. Jako pomůcka se používá Hullova komůrka. Tato tradiční zkouška elektrochemické lázně je důležitým pomocníkem pro rychlou analýzu stavu lázně. V důsledku nedostatku kvalitních technologů v ČR (platí v celé EU) postupně ubývá lidí, kteří umějí správně číst panely z hullových komůrek. Proto jsme věnovali 2 roky intenzivnímu výzkumu na strojové zpracování plechů z hullových komůrek. Cílem bylo vytvořit systém, který:

- Z obrázku plechu identifikuje vady povlaku.
- Vytvoří archiv plechů z hullových komůrek s jasnou identifikací.
- Bude jednoduchý pro obsluhu.
- Bude integrovat data z laboratoře – popřípadě výstupy z linky a kvality.

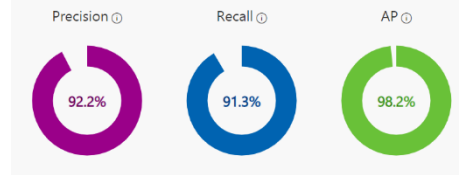


Performance Per Tag

Tag	Precision	Recall	A.P.	Image count
Strana-A	100.0%	100.0%	100.0%	556
stav-reject	100.0%	100.0%	100.0%	27
Strana-B	99.1%	100.0%	100.0%	552
citoceni-0	98.6%	99.9%	100.0%	1029
citoceni-100	87.5%	58.3%	80.5%	59

Začali jsme na funkčním pokovení ZnNi. Pro začátek jsme rozhodli vytvořit vstupní detekci plechů, která by umožnila jednoduchou obsluhu zařízení. Ze sady oskenovaných plechů bylo cílem naučit neuronovou síť detekovat přední, zadní stranu, otočení plechu o 180° a zmetek. Třetí iteraci této neuronové sítě máme nasazenou u dvou zákazníků a dosahujeme následujících výsledků viz obrázek vlevo.

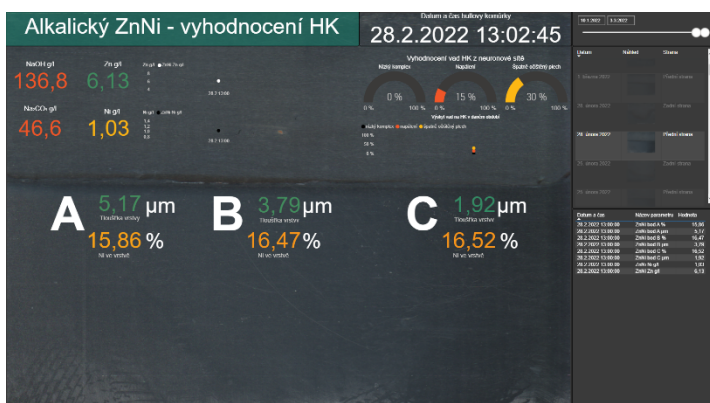
Pro potřeby rozpoznávání vad jsme vytvořili novou neuronovou síť, která má za úkol identifikovat vady pokoveného povlaku. Její třetí iterace funguje u dvou našich zákazníků v plném provozu s těmito výsledky viz obrázek



Performance Per Tag

Tag	Precision	Recall	A.P.	Image count
vada3- dullness	97.7%	97.7%	99.9%	218
vada2- lowcomplex	91.8%	97.8%	98.7%	231
vada1- badcleaning	70.0%	50.0%	73.8%	69

vpravo. Celý systém obrázkových neuronových sítí je nastaven, aby se neustále zlepšoval.

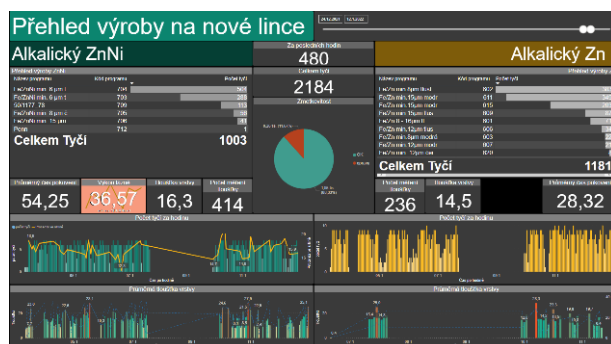
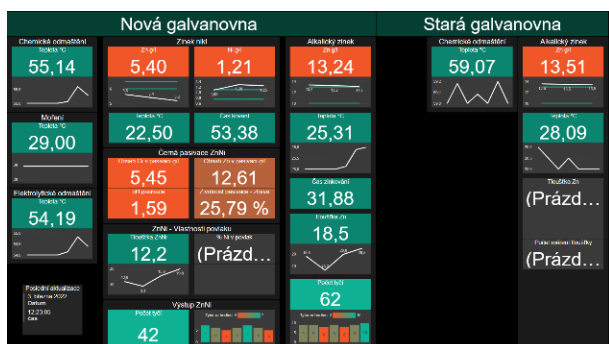


Finální výstup pro zákazníky vypadá následovně: V reportu jsou integrovány informace z analytické laboratoře vztahované k vybranému plechu z hullových komůrek. Zároveň jsou v reportu integrovány informace z měření daného plechu na xray. V neposlední řadě jsou zde i výsledky analýz z neuronové sítě. Tento report je zároveň i archívem plechů z hullových komůrek se všemi potřebnými informacemi. Procházení archivu je velice snadné a intuitivní. Vzhled reportu a počet informací lze bez

problému upravit podle potřeb zákazníka. Celý tento report je přístupný i pro dodavatele chemie, který má možnost se svým zákazníkem efektivněji spolupracovat, a to i vzdálenou formou. Momentálně pracujeme na verzi pro dekorativní pokovování, která se pro takovou formu analýzy přímo nabízí.

2. Vizualizace dat na jednom místě.

U našich zákazníků probíhá sběr důležitých dat, které jsou automaticky zpracovány do jednoho přehledného reportu, který slouží k rychlému přehledu momentálního stavu výroby, technologie a kvality. Nad těmito výstupy je prováděna pravidelná analýza a výstupy jsou upravovány podle potřeb příslušných pracovníků. Veškeré reporty jsou interaktivní a pomáhají při hledání úspor nebo při analýze vad. Zároveň tato data používáme ke strojnímu zpracování, které slouží ke strojovému učení (machine learning). To má v blízké budoucnosti sloužit k vybudování samostatného systému, který bude na základě aktuálních údajů (výroba, technologie, kvalita) schopný radit a v poslední iteraci i rozhodovat. Reporty mohou nést jednoduché informace pro obsluhu a údržbu linky nebo komplexnější informace o stavu linky viz příklady reportů:



Vyhodnocováním a analýzou dat postupně přistupujeme k automatizaci rutinních úkolů. Momentálně pracujeme na automatizaci zinkového generátoru. Naš systém vyhodnocuje zatíženost ZnNi lázně podle plochy zboží a A/hod. Zároveň vyhodnocuje poslední měření na xray a podle toho upravuje ponořenost košů do zinkového generátoru.

3. Vyhodnocování zboží na vstupu a detekce tvarů dílů na závěsu.

Zákazník nás požádal, zda bychom dokázali zpracovávat obrázky ze vstupů na linku funkčního pokovování ZnNi a alkalického zinku. Jeho požadavek byl na automatické rozeznávání pokoveného zboží od surového. Pro nás bylo zároveň důležité si na tomto úkolu vyzkoušet, zda zvládneme rozeznávat i jednotlivé tvary zboží. Obrázky vstupu do linky jsou pořizovány běžnou průmyslovou kamerou. Tyto fotky jsou po vytvoření posílány do naší neuronové sítě, ve které proběhne analýza. Běžný sortiment našeho zákazníka obsahuje 80 druhů zboží. Naše neuronová síť dokáže rozpoznat, zda do linky jede zboží surové nebo pokovené (online je tak vidět kolik a jaké zboží se opravuje).

Náš pokročilý systém pro zpracování průmyslových dat (výroba, technologie, kvalita) se osvědčil v reálném provozu. Důslednou analýzou dat se zpřesňuje nastavení klíčových ukazatelů – výroba se stává mnohem plynulejší a mnohem efektivněji reaguje na různé změny. Výstupní informace pro kontrolu kvality a auditu (interní/externí) mají mnohem větší vypovídající hodnotu. Díky zasazení všech informací na jednu časovou osu dokážeme ke každému závěsu (po průchodu linkou) přidat informace o technologickém stavu linky, výrobních procesech a výstupní kvalitě.

PosiTector – modulární systém pro kontrolu povrchových úprav

Libor Keller
TSI System s.r.o.

Přístroje PosiTector amerického výrobce DeFelsko představují ucelený modulární systém pro kontrolu kvality povrchových úprav. Tento systém sestává ze základní jednotky ve dvou provedeních, ke které se připojují sondy pro jednotlivé měřicí metody: pro měření tloušťky povlaků na všech kovech sondy řady 6000, pro měření povlaků na nekovových materiálech sondy řady 200, pro měření profilu povrchu sondy SPG a RTR, pro měření klimatických podmínek sondy DPM a IRT, pro měření koncentrace povrchových solí sondu SST, pro měření tloušťky podkladových materiálů sondy UTG a pro měření tvrdosti sondy SHD a BHI. Výsledky měření lze dokumentovat a archivovat počítačovým programem PosiSoft nebo prostřednictvím internetového úložiště PosSoft.net.

PosiTector – základní jednotka

Základní jednotka PosiTector upoutá na první pohled velkým dotykovým displejem, který je odolný nárazům a umožňuje ovládání v rukavicích. Zobrazuje přehlednou a intuitivní nabídku funkcí, kterou podporuje pět funkčních tlačítek. Jednoduchost obsluhy je dále usnadněna nápovědou na displeji přístroje v lokálních jazycích. Základní jednotka má vodotěsné a prachotěsné provedení IP65 a může být doplněna ochranným gumovým návlekem. Standardní provedení má USB rozhraní a paměť pro 1 000 měření. Pokročilé provedení umožňuje uložit 250 000 měření do 1 000 soborů a má navíc bezdrátová rozhraní WiFi a Bluetooth. Lze jej také připojit do jiných programových řešení, což umožňuje integraci této měřicí jednotky do průmyslových kontrolérů a robotických systémů.



PosiTector 6000 – měření povlaků na všech kovech



Pro měření suchých povlaků na feromagnetických (železo, ocel, litina ...) i neferomagnetických (hliník, měď, mosaz, titan ...) kovech slouží magnetické a vířivoproudé sondy řady 6000. Jsou k dispozici v integrovaném provedení, kdy je sonda součástí celého přístroje, nebo v provedení s kabelem, které umožňuje větší variabilitu konstrukce sondy i jejího použití. Sonden označené F umožňují měření na feromagnetických kovech, sondy N pak na kovech neferomagnetických. Některé sondy umožňují měření na všech kovech a jsou označeny FN. Pro duplexní povlakové systémy je určena sonda FNDS, která současně vyhodnotí tloušťku obou vrstev. Standardní sondy v přímém a úhlovém provedení měří do 1500 μm . Pro tenké povlakové vrstvy jsou určeny přímé a úhlové mikrosondy s rozsahy do 625 a 1150 μm . Pokud jsou tloušťky povlaků větší, lze použít vysokorozsahové sondy do 6, 13, 24, 38 a dokonce 63 mm. Pro extrémní měřicí podmínky jsou určeny sondy FXS a FHXS, které odolávají drsným povrchům a teplotám do 250 °C, přičemž měří do 2 a 10 mm. Většina sond je hermeticky utěsněna a lze je vybavit kabelem až do délky 75 m.

PosiTector 200 – měření povlaků na nekovových materiálech

Tloušťku povlakové vrstvy na nekovových podkladech, jako je beton, dřevo, plast, sklo a mnohé další, lze měřit sondami řady 200, které jsou založeny na ultrazvukové metodě. Vyhodnocováním odrazů ultrazvuku od jednotlivých vrstev povlaku lze změřit jejich celkovou i individuální tloušťku. Sonda s rozsahem do 1 mm je vhodná pro měření povlaků na dřevě a plastu, sonda s rozsahem do 3,8 mm se používá zejména na měření povlaků betonu a kompozitních materiálů a sonda do 7,6 mm najde využití při měření polyuretanových a asfaltových povlaků a tlustých polymerových vrstev.



PosiTector SPG a RTR – měření profilu povrchu



Profil povrchu je důležitý parametr pro stanovení správné tloušťky povlaku, zejména u abrazivně upravovaných podkladů. Pro přímé dotykové měření slouží sondy SPG, které umožní vyhodnotit profil tryskané oceli do rozsahu 500 μm , profil texturovaného povlaku do rozsahu 1500 μm a profil betonového povrchu do 6 mm. Pro plošné měření profilu povrchu pomocí replikačních pásek, které poskytuje komplexnější vyhodnocení stavu povrchu a umožňuje tak lépe optimalizovat provedení povrchové úpravy, se používají sondy RTR. Sonda RTR H umožňuje přesné zjištění výškového profilu z replikační pásky do 115 μm při hodnocení tryskaného ocelového povrchu a texturovaného povlaku. Pokročilá sonda RTR 2D/3D umožní pomocí kamery vyhodnotit z replikační pásky plošnou hustotu vrcholů a údolí profilu v rozsahu do 115 μm .

PosiTector DPM a IRT – měření klimatických podmínek

Klimatické podmínky výrazně ovlivňují kvalitu povrchových úprav. Sonda DPM umožňuje stanovení teploty povrchu povlakovaného dílu, teploty a vlhkosti okolního vzduchu a rosného bodu. Sonda může být integrovaná nebo na kabelu. Měření teploty povrchu je kontaktní, nebo bezkontaktní. Jedno provedení sondy DPM umožňuje také zjišťování rychlosti větru. Při spojení sond DPM s pokročilou základní jednotkou je možné zjistit teplotu vlhkého teploměru. Sonda IRT představuje plnohodnotný bezkontaktní teploměr s rozsahem do 380 $^{\circ}\text{C}$, s optickou charakteristikou 5,7:1 a s plně nastavitelnou emisivitou.



PosiTector SST – měření koncentrace solí



Součástí přípravy ocelových povrchů před aplikací nátěrových hmot je vyhodnocení čistoty povrchů měřením koncentrace rozpustných solí Breslovou metodou. Sonda SST určuje měrnou vodivost v $\mu\text{S}/\text{cm}$ roztoku odebraného vzorku, jeho teplotu a dobu trvání testu. Ze známého objemu vzorku se vypočítá plošná hustota solí v mg/m^2 . Uživatelské rozhraní na displeji jednotky zobrazuje průběžně celý postup měření, a tak přístroj poskytuje návod na správné provedení zkoušky. K sondě SST je dostupné celé příslušenství potřebné pro přípravu vzorku: magnetické komůrky PosiPatch, samolepicí komůrky, deionizovaná voda, plnicí hroty, injekční jehly a stříkačky.

PosiTector UTG – měření tloušťky materiálu

Zjištění tloušťky podkladu ultrazvukovou metodou před povrchovou úpravou ověří, zda nedošlo k nežádoucímu úbytku materiálu korozí nebo erozí. Také se lze tímto měřením ubezpečit, že má použitý materiál předepsanou tloušťku. Sonda C s dvojítm ultrazvukovým měničem může mít integrované nebo kabelové provedení a měří do 125 mm tloušťky materiálu. Sonda M s jednoduchým měničem umožňuje měřit tloušťku podkladu až do 60 mm přes vrstvu povlaku, přičemž povlak není zahrnutý do naměřené tloušťky. Pro přesná měření je určena sonda P s předsádkou, která měří s rozlišením 2 μm tloušťku oceli do 12 mm a plastu do 4,5 mm.



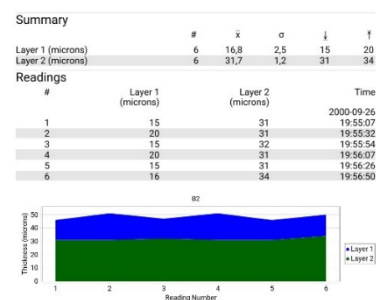
PosiTector SHD a BHI – měření tvrdosti



Doplňkovou zkouškou speciálních povlaků může být měření jejich tvrdosti. Sondy SHD realizují metodu měření tvrdosti ve dvou stupnicích Shore. Stupnice A je určena pro měkké až tvrdé materiály, jako jsou měkké pryže, elastomery, neopreny a silikon. Stupnice D je určena pro středně až více tvrdé materiály, jako jsou tvrdé pryže, epoxidové vrstvy a tvrdé plasty. Se sondou SHD je možné přímé ruční měření, pro měření na vzorcích lze použít měřicí stativ. Sonda BHI je určena pro stanovení tvrdosti podle stupnice Barcol a využívá se pro měření měkkých kovů, tvrdších plastů a kompozitních materiálů.

PosiSoft – program pro dokumentaci a archivaci

Výkonný počítačový program PosiSoft slouží pro ukládání, dokumentování a archivování naměřených hodnot na vlastních výpočetních prostředcích. Naměřené hodnoty lze zobrazovat jednotlivě s časovým razítkem, sumárně se statistickým zpracováním a také názorně graficky. Měření přístroji PosiTector lze rovněž sdílet na chytrých zařízeních s instalovanou aplikací PosiTector. Uživatelům přístrojů PosiTector je k dispozici zabezpečené internetové úložiště PosiSoft.net, které umožňuje globální dostupnost naměřených dat.



Závěr

Modulární systém PosiTector poskytuje nejen komplexní měření tloušťky suchých povlakových vrstev na kovových i nekovových podkladech, ale umožňuje také kontrolovat, zda jsou splněny podmínky pro správnou aplikaci těchto povlakových vrstev. Výrobce systém PosiTector neustále rozvíjí a doplňuje, přitom však zachovává zpětnou kompatibilitu základních jednotek a sond v rozsahu jejich původní funkčnosti. Pro nejnovější aplikační informace a detailní technické parametry se obraťte na autorizovaného distributora, společnost TSI System.

Pasivace povrchových zinko-niklových vrstev: Optimální řízení procesu je nezbytné pro dosažení vysoké protikorozi ochrany a dekorativního vzhledu

Peter Hülser, Sabine Sengl, Václav Kříž

Abstrakt

Zásadní vliv na dosaženou protikorozi ochranu má přesné řízení procesu pasivací na zinko-niklových površích. Přesná kontrola pasivačních parametrů, jako je koncentrace, teplota, čas a hodnota pH, má značný vliv na tvorbu pasivační vrstvy, která je důležitá pro vysokou korozi ochranu zinko-niklových povrchů.

Tvorba pasivačních vrstev může být transparentní, iridescentní, černá nebo modrá. Velmi agresivní pasivace i samotná zinko-niklová vrstva může vést k silnému snížení korozi ochrany (brzká červená koroze), pokud je koncentrace niklu v zinko-niklové vrstvě příliš vysoká.

Jak je již známo u zinkových pasivací, tak i nečistoty v zinko-niklových pasivacích, jako je železo nebo vysoká koncentrace zinku, mají negativní vliv na proces tvorby vrstvy. Tyto pasivace by měly být řízeny v úzkém rozsahu (iontová výměna). K dosažení homogenního vzhledu je zapotřebí dobrá technika oplachování a také dobrý pohyb dílů nebo pasivace.

Tento článek popisuje nejdůležitější parametry řízení procesu a jejich vliv na schopnost pasivace. Zohledňují se ekonomické i ekologické aspekty.

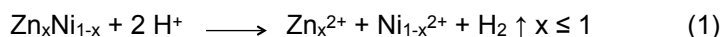
1. Úvod

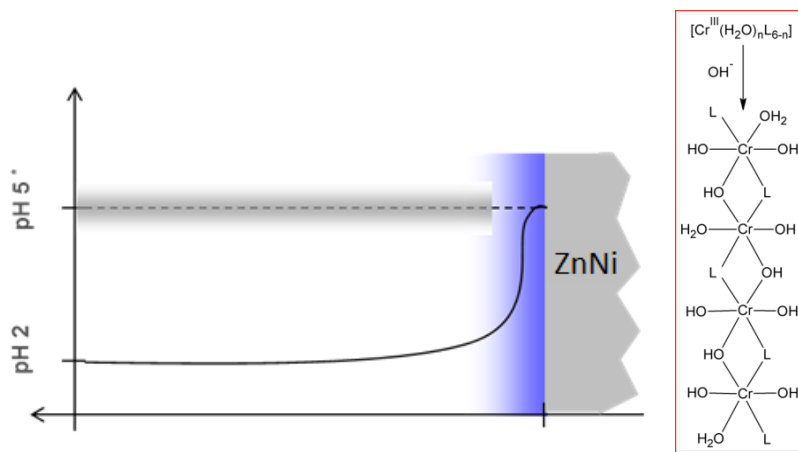
Vytvoření ochranné vrstvy na kovovém materiálu se nazývá pasivace. Tato konverzní vrstva zabraňuje nebo inhibuje korozi základního materiálu. V současné době jsou pasivace založeny na komplexovaných chromitých iontech, a dále pak na kobaltových, dusičnanových a komplexních iontech (fluoridy, organické kyseliny atd.).

Používání chromanů obsahujících šestimocný chrom, které se používaly v automobilovém průmyslu v dřívějších dobách, se stalo nezákonným po zavedení a implementaci Směrnice Evropského parlamentu a Rady 2000/53/ES ze dne 1. července 2000 o vozidlech s ukončenou životností. Pasivace založené na komplexech trojmocného chromu se však objevily mnohem dříve a tento dokument popisovat pouze tyto pasivace (neobsahující šestimocný chrom).

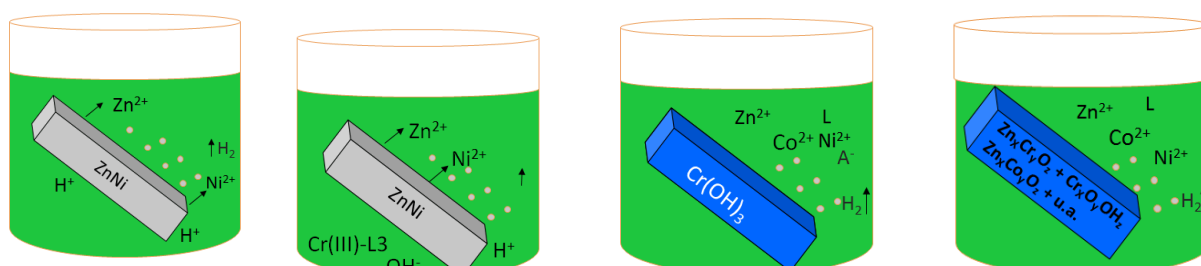
Vytvoření konverzní vrstvy lze popsat v následujících třech reakčních krocích:

V prvním kroku kyselý pasivační roztok (hodnota pH obvykle mezi 1,8 - 2,2, ale i roztoky s hodnotou pH do 4,5) napadá zinko-niklovou vrstvu za tvorby vodíku (Rov. 1). Reakcí vodíkových iontů stoupá pH na povrchu kovu (obr. 1 a 2a).





Obr. 1: Hodnota pH na povrchu kovu stoupá, vytváří se struktura polymeru oxidu chromitého [1]



Obr. 2a

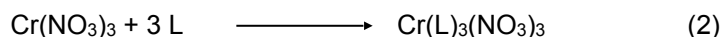
Obr. 2b

Obr. 2c

Obr. 2d

Obr. 2: Vznik pasivační vrstvy, schematický popis a) kyselého napadení zinko-niklového povrchu dle rov. 1, rozpouštění zinku a niklu a také vývoj vodíku, b) spotřeba kyseliny na povrchu zinko-niklové vrstvy vedoucí ke zvýšení hodnoty pH, c) vysrážení hydroxidu chromitého d) paralelní depozice iontů zinku a niklu stejně jako dalších kationtů a aniontů z roztoku [2]

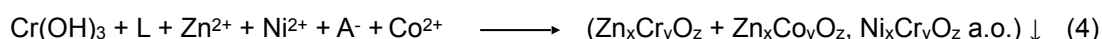
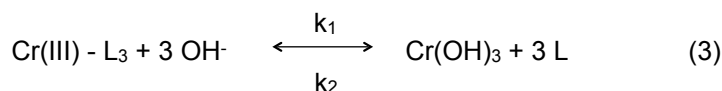
V pasivacích na bázi trojmocného chromu je ion chromu v komplexu (Rov. 2):



Je známa široká škála komplexů. V nejjednodušším případě se tvoří komplexy s molekulami vody a také s fluoridovými ionty nebo organickými kyselinami.

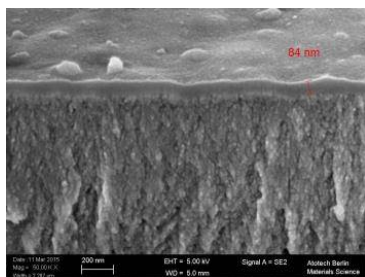
Komplexotvorné činidlo má významný vliv na tvorbu pasivační vrstvy (k1, rovnice 3). Slabé komplexy (voda) reagují velmi rychle, což vede k práškové a snadno stíratelné vrstvě. Silné komplexy (fluorid) reagují pomalu, což vede k tenčí a kompaktní pasivační vrstvě.

V důsledku zvýšení pH na povrchu kovové vrstvy se sráží komplex trojmocného chromu. Kromě toho jsou naneseny také další aktivní složky, které mají rovněž vliv na vlastnosti vrstvy (rov. 4, obr. 2d).

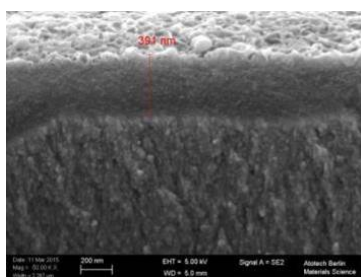


Během sušení se tvoří polymerní struktury oxidu chromitého, hydroxidu chromitého, oxidu zinečnatochromitého a také oxidu nikelnato-chromitého.

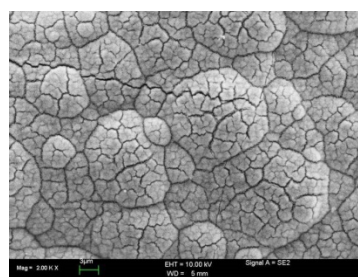
Nanesené amorfnní pasivační vrstvy mají v závislosti na typu pasivace tloušťku vrstev mezi 50 nm (transparentní až modrá, obr. 3a) a 400 nm (iridescentní až černá, obr. 3b) a více či méně popraskanou povrchovou strukturu (obr. 3c).



Obr. 3a



Obr. 3b



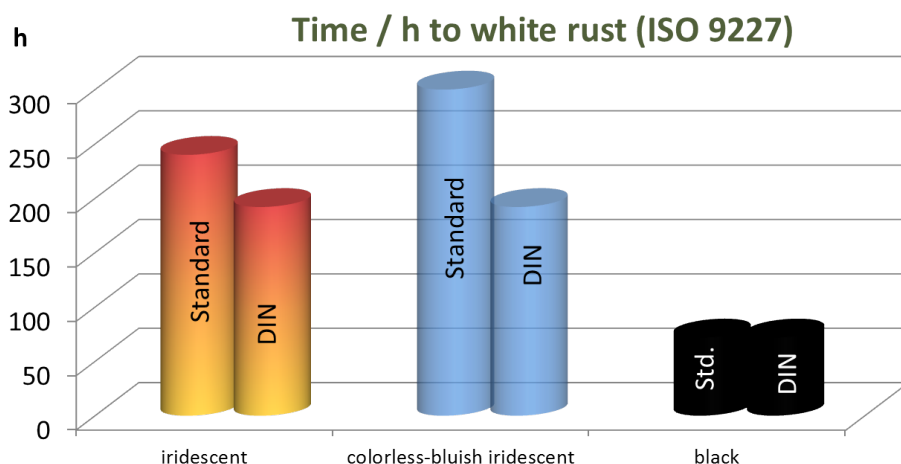
Obr. 3c

Obr. 3: Tloušťka a struktura pasivační vrstvy, a = modrá pasivace, b = iridescentní pasivace (silnovrstvá pasivace, c = typický drsný povrch černé pasivace

Do roztoku pasivace může být přidána koloidní suspenze křemíkových částic (< 50 nm). Tyto částice jsou zabudovány do vrstvy a uzavírají póry a praskliny, což vede ke zvýšení funkce této bariérové vrstvy.

2. Korozní vlastnosti

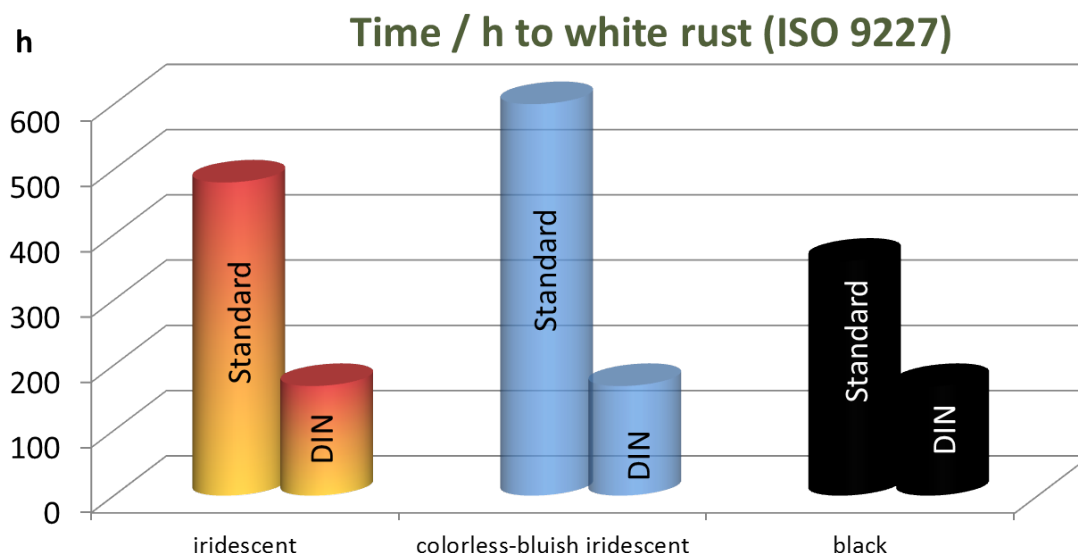
V závislosti na tloušťce vrstvy a integraci kovových kationtů lze dosáhnout transparentních, modrých, iridescentních (zvětšující se tloušťka vrstvy) nebo černých pasivačních vrstev (černé oxidy kovů, silná difúze světla na drsném povrchu). Pro korozní ochranu je důležitá nejen tloušťka vrstvy, ale také popraskání povrchu. Modrá pasivace s menší tloušťkou vrstvy 50 – 100 nm (viz obr. 3a), ale kompaktním a méně popraskaným povrchem může vést ke stejné korozní ochraně jako iridescentní (také nazývaná silnovrstvá) pasivace s tloušťkou vrstvy 250 – 400 nm, (obr. 3b). Korozní požadavky na vrstvy dané normou DIN EN ISO 19598 [3] jsou v praxi dosahovány a dokonce překračovány (Obr. 4).



Obr. 4: Požadavky na ochranu proti bílé korozi podle DIN EN ISO 19598:2017-04 na zinko-niklových vrstvách u zavěsových dílů

Pro transparentní vrstvy (transparentní až namodralé) je požadavek na korozi dle DIN EN ISO 19598 pro bubnové zboží 120 hodin a pro závěs 192 hodin bez tvorby bílé koroze (DIN EN ISO 9227), pro iridescentní vrstvy 120 hodin (buben) a 192 hodin (závěs). Pro tloušťku zinko-niklové vrstvy ≥ 8 nebo $\geq 12 \mu\text{m}$ lze dosáhnout korozní ochrany základního materiálu >720 hodin (ISO 9227). To je v souladu s normou DIN EN ISO 19598. Aby byly splněny korozní požadavky na černou pasivaci pro korozi základního materiálu a tvorbu bílé koroze, měl by být použit post dip nebo sealer.

Černé pasivace mají obvykle drsný a vysoce popraskaný povrch, který vede k silnému rozptylu odraženého světla. Tím se zvýrazňuje silně preferovaný povrch, který je bez duhového zbarvení a lze jej ještě vylepšit použitím dodatečného sealeru (obr. 5).

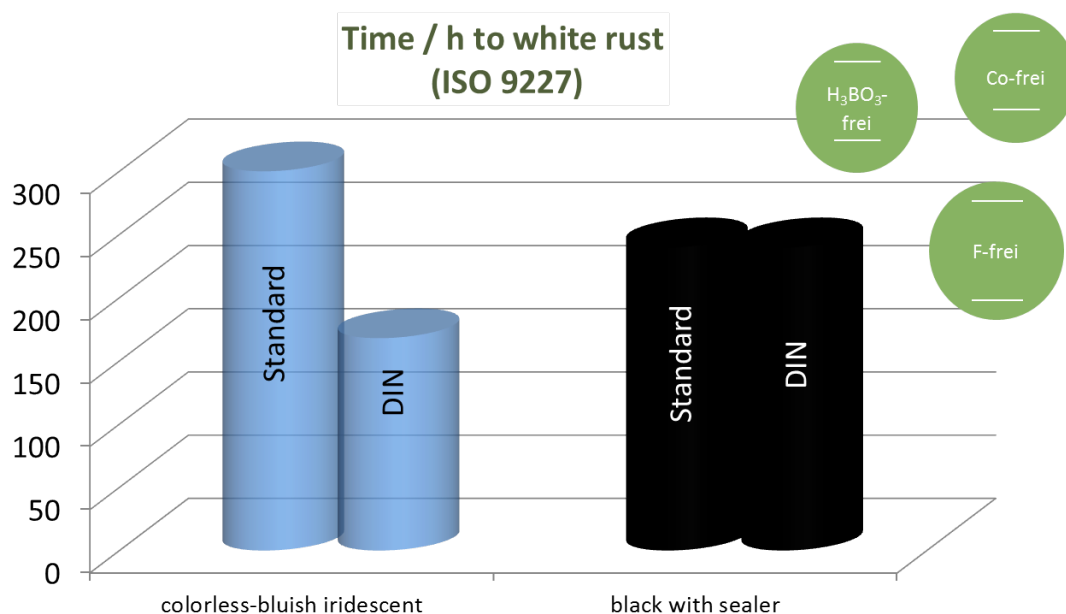


Obr. 5: Požadavky na ochranu proti bílé korozi podle DIN EN ISO 19598:2017-04 na pasivovaných zinko-niklových vrstvách s aplikovaným sealerem u bubnového zboží

Požadavky na ochranu proti bílé korozi na černých pasivacích s aplikovaným sealerem a iridescentních pasivacích na zinko-niklových vrstvách jsou 168 h (podle ISO 9227) pro bubnové zboží a pro závěsové zboží 240 hodin pro černé pasivace se sealerem a 360 hodin pro iridescentní pasivace (ISO 9227).

3. Ekologické a ekonomické aspekty

Několik složek dnešních pasivací je sledováno z ekologického hlediska. Některé jsou celosvětově zakázány, jako například kyselina boritá a kobalt, jiné, jako například fluoridy, jsou sledovány v různých zemích kvůli problémům při čištění odpadních vod. Již několik let jsou k dispozici náhradní produkty se stejnými nebo dokonce lepšími korozními vlastnostmi (viz obr. 6).



Obr. 6: Pasivace bez kobaltu, kyseliny borité a/nebo fluoridů pro závěsovou technologii, černá pasivace s aplikovaným sealerem

Nové pasivace využívají mnohem nižší koncentraci trojmocného chromu, nižší aplikační teplotu a vyšší hodnoty pH ve srovnání s první generací tlustovrstvých pasivací. To vše vede k úspornějšímu čištění odpadních vod (tabulka 1).

	Thick layer Passivation 1. Generation	Blueish Passivation	Colorless Passivation
Make up [kg/100 l]	17.1	11.2	12.8
Cr(III) [g/l]	9.6	1.5	4.2
Fluoride	No	No	Yes
Cobalt	Yes	No	No
Temperature °C	60 – 70 °C	20 – 35 °C	20 – 30 °C
pH	1.8 – 2.5	4.0 – 4.5	3.0 – 3.8

Tabulka 1: Procesní parametry různých pasivací

Při zpracování kalených dílů (např. šroubů s jakostní třídou 10.9) je nezbytný krok vypalování, aby se zabránilo vodíkovému zkrěhnutí. Ve většině případů se to provádí mimo pokovovací linku. Díly pokovené slitinou zinku a niklu je nutné vysušit, vyjmout z procesu a po vypálení znovu vložit do pokovovací linky. Aby se tomu zabránilo, jsou dnes na trhu dostupné pasivace odolné proti vysokým teplotám při vypalování. Po pasivaci a vypálení povrch vykazuje pouze nepatrné nebo žádné změny zbarvení a žádné snížení protikoroze ochrany (obr. 7, 8). Vypalování lze tak provést na konci procesu, čímž se šetří výrobní náklady.

Bez vypalování

24 h / 200°C vypalování



Obr. 7: Žádná změna vzhledu po vypalování

Bez vypalování

24 h / 200°C vypalování



Obr. 8: Změna vzhledu po vypalování

4. Nárůst koncentrace niklu ve vrstvě při pasivaci a možný dopad

Během kyselého ataku pasivace (rov. 1) se rozpustí o něco více zinku než niklu, což vede ke zvýšení koncentrace niklu ve vrstvě zinku a niklu (tabulka 2, obr. 9).



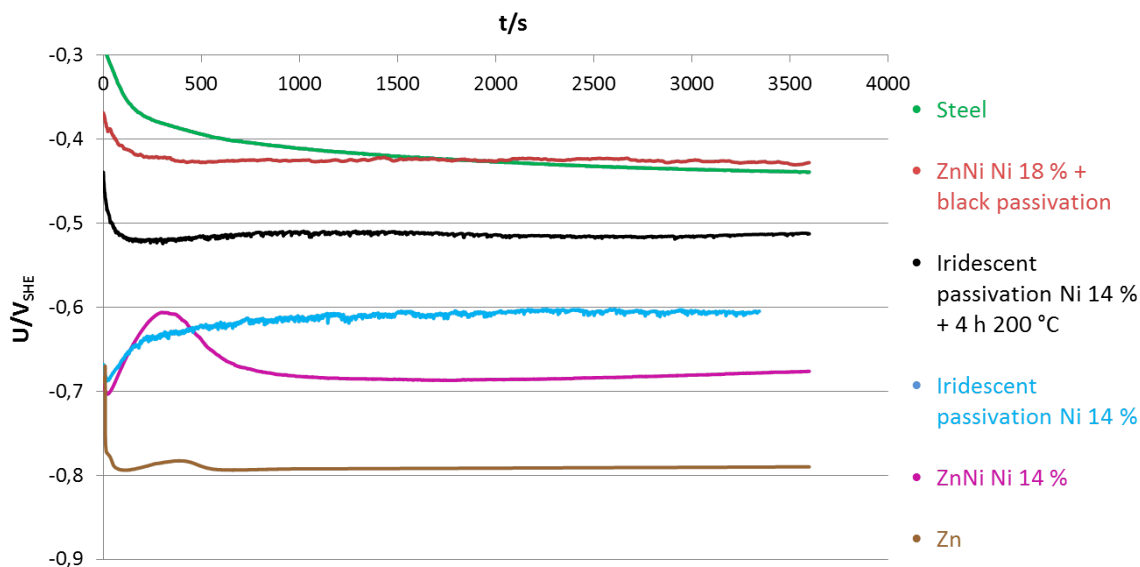
Obr. 9: Zvýšení koncentrace niklu ve vrstvě a snížení tloušťky vrstvy během pasivace

Elektrolyte	Change of layer thickness during passivation	Change of nickel install rate
Layer before passivation	14 μm	14 %
Layer after passivation	12 – 13.5 μm	14.5 – 16 %
Change	Reduction: 0.5-2.0 μm	Increase: 0.5-2 %

Tabulka 2: Zvýšení koncentrace niklu ve vrstvě a snížení tloušťky vrstvy během pasivace (koncentrace niklu je vyjádřena v hmotnostních procentech)

To může silně ovlivnit korozní vlastnosti.

Měření potenciálu otevřeného obvodu (open circuit potential - OCP) v 5 hmot% roztocích chloridu sodného při 35 °C ukazují, že potenciál může být posunut k pozitivnějším hodnotám v závislosti na následné úpravě a koncentraci niklu uvnitř zinko-niklové vrstvy, což může ve vzácných případech vést k potenciálu pozitivnějšímu než má ocel (obr. 10).



Obr. 10: OCP na železe a vrstvách zinku a zinku-niklu po 1 hodině v 5 hmot% roztoku chloridu sodného při 35 °C. Vybavení: PGSTAT302N Potenciostat (GPES-Software) plochý článek EL-F-001 od Metrohm, pracovní elektroda 0,882 cm², referenční standartní kalomelová elektroda - SCE (0,2412 V vs. Standardní vodíkové elektroda -SHE při 25 °C)

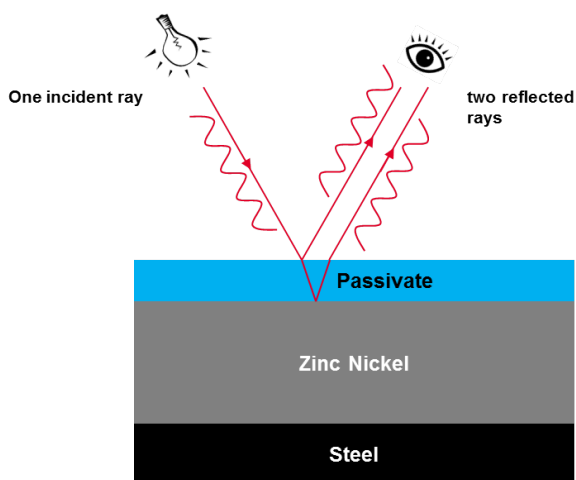
Zatímco vrstva čistého zinku (-0,79 V_{SHE}) vykazuje mnohem negativnější potenciál než vrstva čistého železa (-0,44 V_{SHE}), vrstva zinku-niklu (Ni 14 %) je mezi nimi (-0,68 V_{SHE}). Vrstva zink-niklu je ušlechtlejší než vrstva zinku, ale stále vykazuje katodickou ochranu proti korozi proti železu. Iridescentní pasivace vede k malému pozitivnímu posunu OCP na -0,60 V_{SHE} . Po vypálení (4 h/200 °C) je opět pozitivní posun přibližně 90 mV na -0,51 V_{SHE} .

Jak bylo uvedeno výše, koncentrace niklu v zinko-niklové vrstvě se během pasivace zvyšuje. Některé černé pasivace vykazují silné kyselé napadání, které může po pasivaci vést ke koncentraci niklu ve vrstvě >17 %. K napadení kyselinou dochází na povrchu zinko-niklové vrstvy a nikl je tak obohacován pouze na povrchu místo v celé vrstvě. Agresivní pasivace může vést k OCP téměř $-0,43 V_{SHE}$, což znamená hodnotu pozitivnější než ocel (viz obr. 10 tmavě červená čára). Taková vrstva nevykazuje žádnou katodickou antikorozi ochranu a v případě defektů povede k časně tvorbě červené koroze.

Z tohoto důvodu je velmi důležité přesné řízení procesu, jako je doba ponoru, teplota a hodnota pH.

5. Vliv parametru pasivace

Jak je u pasivací zinku již dlouhou dobu dobře známo, procesní parametry, jako je doba ponoru, teplota a hodnota pH, mají významný vliv na korozní vlastnosti a vzhled pasivační vrstvy. Všechny tři parametry ovlivňují tloušťku pasivační vrstvy. Pokud je vrstva příliš tenká, bariérový efekt není dostatečně účinný. Velmi silná vrstva však popraská a lze ji snadno setřít. Protože pasivace bez šestimocného chromu jsou bezbarvé (kromě černých pasivací, které mohou obsahovat oxidy kovů), existuje přímý vztah mezi vzhledem a tloušťkou pasivační vrstvy v důsledku difrakce a interference světla (obr. 11).



Obr. 11: Difrakce a interference světla na pasivační vrstvě

Namodralá vrstva má typicky tloušťku povlaku 50 – 100 nm, duhová (nažloutlá, nazelenalá, načervenalá) 250 – 400 nm.

Vyšší teplota a delší doba ponoření vede k silnější pasivační vrstvě. To však nutně neznamená vyšší ochranu proti korozi (obr. 12).



35 s

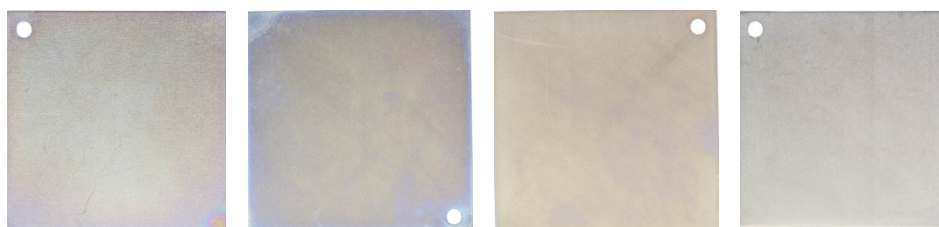
75 s

180 s

Obr. 12: Vliv doby ponoření při konstantní teplotě a hodnotě pH

Po 35 s ponoření se pasivační vrstva jeví jako bezbarvá (cca 50 nm), po 75 s žlutavě duhová (tloušťka vrstvy 150 – 200 nm) a po 180 s fialově načervenalá (>200 nm).

Nízké hodnoty pH (v tomto případě pH 1,6, optimální pH 2,5) vedou k silnému napadení zinko-niklové vrstvy a snížení tvorby pasivační vrstvy (zpětná reakce). Při pH 3,5 je napadení kyselinou příliš pomalé a nevytváří se žádná účinná vrstva. Optimum je v tomto případě pH 2,1 a 2,5 (obr. 13).



pH 1.6

pH 2.1

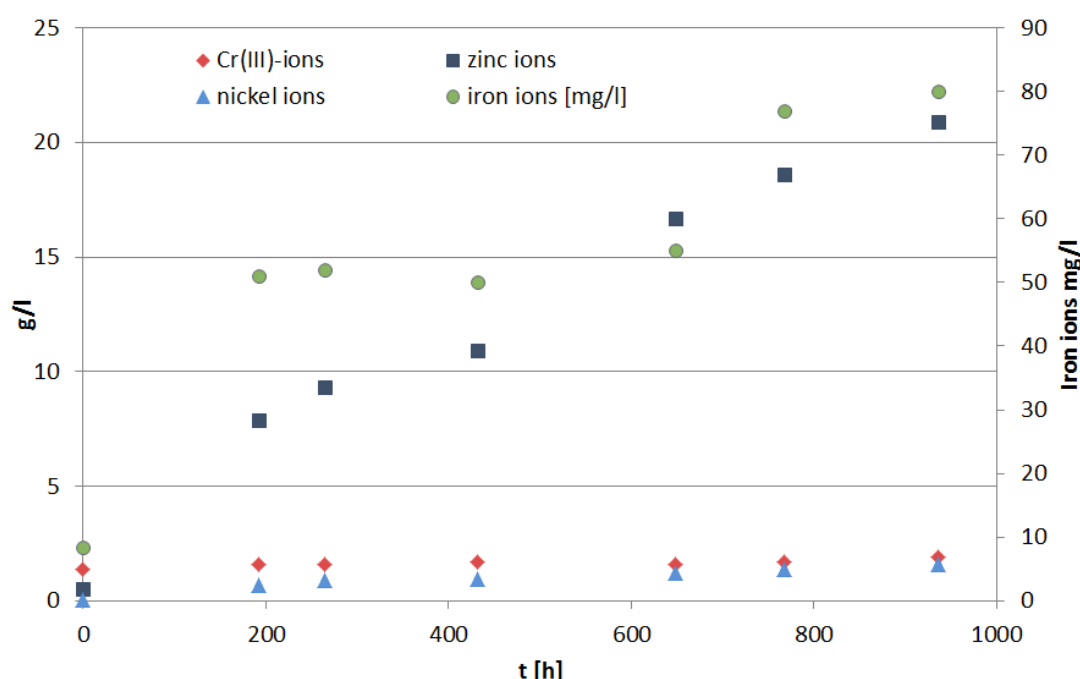
pH 2.5

pH 3.5

Obr. 13: Vliv hodnoty pH při konstantní době ponoření a konstantní teplotě. Optimální hodnota pH pro daný příklad: pH 2,5

6. Vliv nečistot

Rozpouštění iontů zinku a niklu do pasivace nelze zabránit, protože je součástí reakčního mechanismu (viz rovnice 1). Rozpouštění železitých iontů lze zabránit, pokud jsou díly kompletně pokoveny slitinou zinku niklu (žádné dutiny nebo nepokovené plochy) a pokud díly, které spadnou do lázně, jsou ihned odstraněny.



Obr. 14: Přírůstek nečistot (Zn^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+}) do pasivačního roztoku

Obr. 14 ukazuje typický nárůst iontů zinku, železa a niklu v průběhu času v neupravovaném pasivačním roztoku s konstantním výrobním vstupem. Koncentrace niklu je cca. 10 % z celkového kovového vstupu. V závislosti na pasivaci vede koncentrace zinku >15 g/l k výrazné změně vzhledu (zamlžení) a výraznému snížení protikorozi ochrany (obr. 15). Ionty železa jsou ještě kritičtější. Již 50 ppm vede ke žlutavému zbarvení a silnému poklesu antikorozi ochrany (viz obr. 16).

Při dosažení kritické koncentrace zinku nebo železa je tedy nutné pasivace naředit nebo dokonce nově nasadit. Použitím iontoměníčové pryskyřice, která přednostně odstraňuje ionty zinku a železa z pasivačního roztoku, lze koncentraci zinku a železa udržet pod kritickou hranicí, což má za následek „nekonečnou“ životnost (viz obr. 18). Oblast použití lze udržovat v mnohem menším rozsahu (obr. 19).



0 g/l Zn^{2+}

15 g/l Zn^{2+}

15 g/l Zn^{2+} + 300 ppm Fe^{2+}

Obr. 15: Vliv kovových nečistot na ochranu proti korozi, 192 h ISO 9227



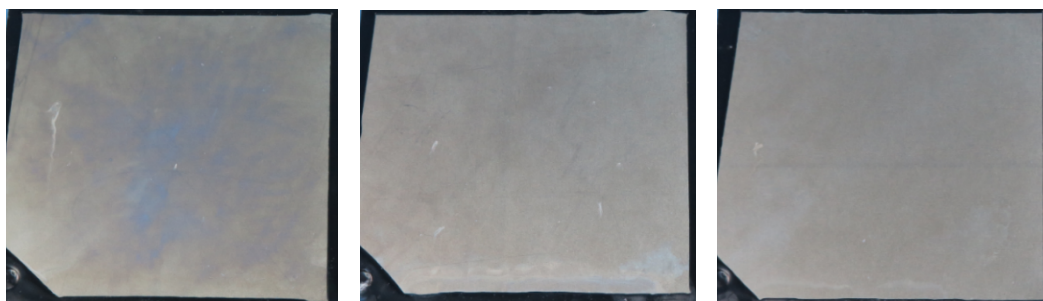
0 ppm Fe^{2+}

50 ppm Fe^{2+}

150 ppm Fe^{2+}

Obr. 16: Vliv kovových nečistot na ochranu proti korozi, 192 h ISO 9227

Jak bylo možné prokázat v několika testovacích sériích, ionty niklu nemají negativní vliv na ochranu proti korozi, obr. 17.



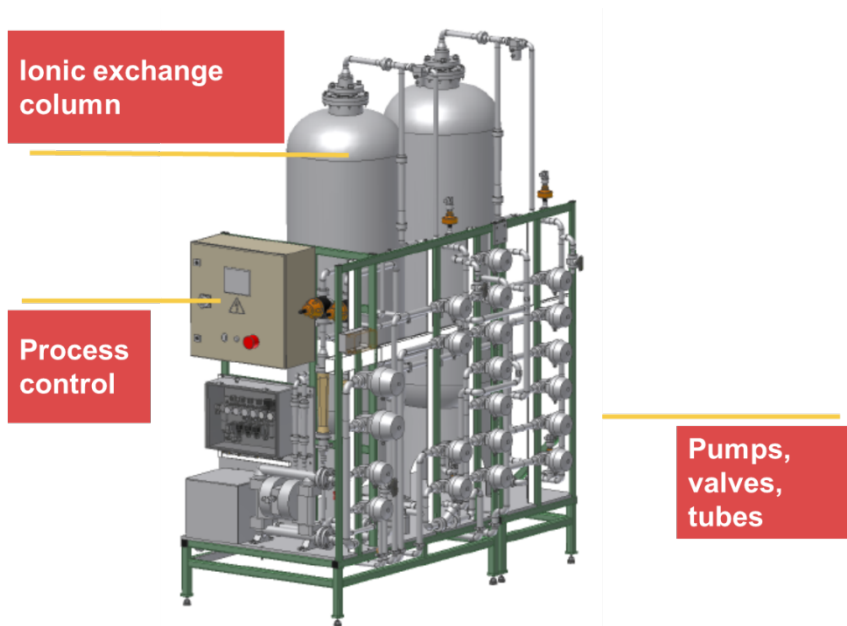
0 g/l Ni^{2+}

1,0 g/l Ni^{2+}

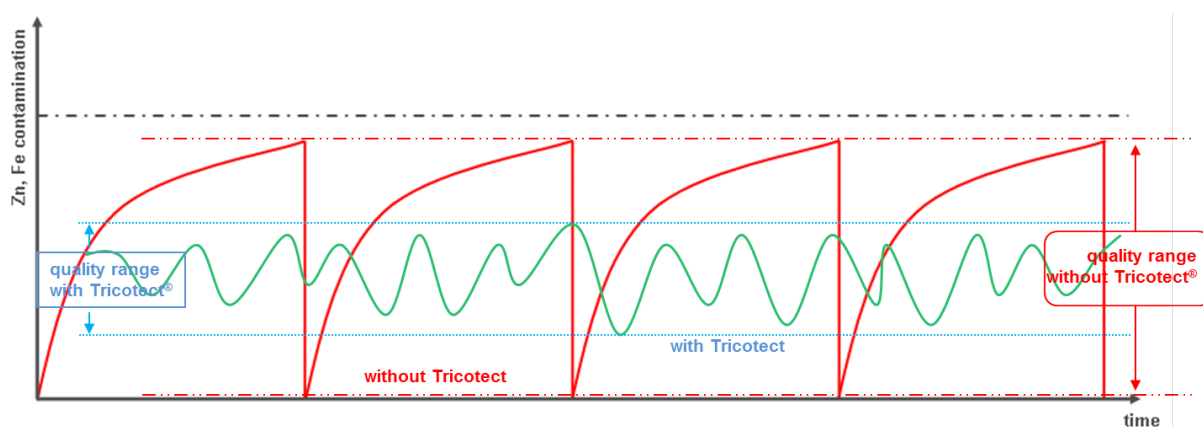
2,0 g/l Ni^{2+}

Obr. 17: Vliv kovových nečistot na ochranu proti korozi, 192 h ISO 9227

Obr. 18 ukazuje instalaci zařízení se dvěma samostatnými kolonami pro výměnu iontů. Zatímco jedna kolona se používá k regeneraci iontoměničové pryskyřice, druhá kolona se používá k odstranění iontů zinku a železa z pasivace. Při nasycení iontoměničové pryskyřice se kolony odčerpají a vymění. Při dodržení tohoto postupu je možné plynule odstraňovat zinek a železo z roztoku.



Obr. 18: Náskres zařízení pro výměnu iontů



Obr. 19: Výrobní oblast s (zelená čára) a bez (červená čára) iontové výměny

7. Vliv instalací

Nejen efektivní oplach má vliv na tvorbu pasivační vrstvy, ale také parametry linky, jako jsou díly a pohyb pasivace. Jak bylo ukázáno na Obr. 1 dochází zde ke zvýšení hodnoty pH v difúzní vrstvě na povrchu zinko-niklové povlaku, což vede k vysrážení chromitých iontů (rov. 3). Tloušťka difúzní vrstvy (a tedy gradient změny hodnoty pH) závisí na dílech a pohybu pasivace. Zejména nehomogenní pohyb při závěsové aplikaci vede k indierentní tvorbě pasivační vrstvy. Obr. 20 jasně ukazuje, že části ve středu stojanu nejsou černé kvůli nehomogenitě pohybu pasivace vzduchem.



Obr. 20: Nehomogenní vznik pasivační vrstvy vlivem nehomogenního pohybu roztoku pasivace

8. Závěr

Na trhu dostupné komerční pasivace na bázi trojmocného chromu jsou klíčovým prvkem pro vynikající protikorozi ochranu zinko-niklových vrstev. Tyto pasivace na zinko-niklových vrstvách překračují požadavky normy DIN EN ISO 19598 výrazně nižší koncentrací chromu, nižší teplotou a vyšší hodnotou pH ve srovnání se tlustovrstvými pasivacemi první generace. Z ekologického hlediska jsou dostupné pasivace, které nepotřebují kobalt, kyselinu boritou ani fluoridy. Několik pasivací je odolných vůči teplu (vypalování), což zjednodušuje proces a vede tak ke snížení nákladů.

Přesné řízení procesu je klíčové zejména u agresivních černých pasivací, aby se zabránilo silnému nárůstu koncentrace niklu v zinko-niklové vrstvě. To může vést k volnému koroznímu potenciálu pozitivnějšímu než u oceli. Taková vrstva nevykazuje žádnou katodickou protikorozi ochranu a v případě defektů povede k časně tvorbě červené koroze.

Nečistoty zinku a železa mají negativní vliv na vzhled a korozní odolnost pasivační vrstvy a musí být často kontrolovány. Zařízení pro výměnu iontů může tyto kovy z pasivace odstranit, což vede k „nekonečné“ životnosti. Ionty niklu nevykazují negativní vliv. Vhodné díly nebo homogenní pohyb pasivace je důležitý zejména u černých pasivací, aby se dosáhlo konzistentního černého vzhledu.

9. Literatura

1. R. Sarmaitis et al., Transt. Inst. Metal Finishing, 86(7), 53(1999)
2. E. Karapinar et al., Interne Schulungsunterlagen Atotech 2015
3. DIN EN ISO 19598, Metallische Überzüge- Galvanische Zink- und Zinklegierungsüberzüge auf Eisenwerkstoffen mit zusätzlicher Cr(VI)-freien Behandlung (ISO 19598:2016)

Zkoumání mechanismu koroze vrchních vrstev (TopCoat) na zinku a slitinách zinku

Verane Possi Levermann, Peter Hülser, Václav Kříž

Kombinace galvanického pokovu a zinkových lamel vyžaduje nejen důkladný výběr základních vrstev (zinek, zinek-nikl atd.), pasivací a TopCoatu, ale i parametrů procesu. U daných systémů se pro dosažení nejlepší korozní odolnosti doporučuje nanášet TopCoat do 24 hodin po galvanickém pokovu. Tepelná úprava vrstvy za účelem odstranění vodíkové křehkosti před nanesením TopCoatu vede zejména u zinko-niklových vrstev ke zvýšení korozní odolnosti. Také rozsah pH použité pasivace musí být užší, pokud se aplikuje TopCoat. U daných TopCoatů nebyl pozorován žádný vliv složek, např. hliníkových lamel nebo pigmentů, na korozní odolnost. Obecně platí, že TopCoaty na bázi polyesterů poskytují lepší korozní vlastnosti než systémy na bázi epoxidů. Bariérový efekt a propustnost vykazují významný vliv na korozní chování. Vysoký bariérový efekt a nízká propustnost TopCoatu může vést k pasivnímu zinkovému, zinko-niklovému povrchu. Koroze bude probíhat pouze na poškozených místech (póry, trhliny atd.). Existence poměru málo aktivního a vysoce pasivního povrchu může vést k důlkové (lokální) korozi v chloridovém prostředí. Následuje zrychlené korozní napadení zinkového / zinko-niklového povrchu a bodová tvorba červené koroze. Optimální poměr aktivního a pasivního povrchu zabraňuje důlkové korozi a vede k vysoké protikorozi ochraně.

1. Úvod

TopCoaty a utěsnění jsou v galvanických procesech základní. Při galvanickém pokovu na závěsu se TopCoat nanáší přímo po pasivaci. V bubnových procesech se poměrně často využívá samostatná linka, kde se používá jednoduchá vyhřívaná odstředivka. V těchto odstředivkách se TopCoaty a utěsnění suší, pouze v několika případech dochází k polymeraci. Bariérový účinek TopCoatů vede k silné ochraně proti korozi v kombinaci s optickými aspekty a tribologickými vlastnostmi (např. koeficient tření). V posledních letech se uplatňují stále sofistikovanější odstředivky používané pro povlaky zinkových lamel [1]. Tyto odstředivky poskytují tzv. naklápěcí mechanismus nebo planetární systém. Díky tomu je vrstva, nanesená na povrch, homogennější a tloušťka vrstvy může být větší. Následné vypálení TopCoatů v pecích při teplotách 180-250 °C vede k polymeraci a umožňuje použití polyesterových, epoxidových a akrylátových pryskyřic.

V rámci této publikace jsou popisovány pouze vrstvy TopCoat, které se aplikují v odstředivkách pro nanášení zinkových lamel s následnou polymerací v peci.

Pro dosažení nejlepších výsledků je třeba optimálně sladit celý systém pokovu zinkem či slitinou zinku, pasivace a vrstev TopCoat. Pokud jde o TopCoat, je třeba se zabývat otázkou, který systém poskytuje nejlepší kombinaci a jak různé složky TopCoatu a různých pryskyřic ovlivní korozní vlastnosti celého systému. Za účelem zkoumání této otázky byly na galvanicky pokovený zinek a zinkové slitiny aplikovány různé modelové systémy v transparentní, stříbrné a černé barvě (obr. 1) na bázi akrylátových, epoxidových a polyesterových pryskyřic. Kromě toho byl studován vliv předúpravy (pasivace galvanické vrstvy) s ohledem na korozní vlastnosti.

K charakterizaci různých systémů povlaků byla použita elektrochemická měření (impedanční spektroskopie, měření potenciálu), zavedené korozní testy (DIN EN ISO 9227 NSST, ACT II podle Volvo VCS 1027, 1449) a skenovací elektronová mikroskopie.

2. Experimenty

Ocelové panely (10 x 20 cm) byly odmaštěny a poté opatřeny následujícími systémy:

Galvanický pokov alkalickým systémem zinek-nikl (Ni = 12-15 %, 10 µm) + tlustovrstvá pasivace (bez kobaltu) + nástřik:

- a. Transparentní TopCoat na bázi polyesteru
- b. Transparentní TopCoat na bázi epoxidu

- c. Černý TopCoat na bázi polyesteru
- d. Černý TopCoat na bázi epoxidu
- e. Stříbrný TopCoat na bázi polyesteru
- f. Stříbrný TopCoat na bázi epoxidu

Šrouby se šestihrannou hlavou (M10-1,5 x 65) byly pokoveny zinkem či slitinou zinek-nikl (Ni = 12-15 %) (10 µm) a pasivovány tlustovrstvou pasivací bez fluoridů v odstředivce Sidasa ZT3:

- g. Černý TopCoat na bázi akrylátu, ve vodě
- h. Stříbrný TopCoat na bázi epoxidu

Všechny TopCoaty jsou na bázi rozpouštědel (kromě TopCoat g.) a po aplikaci byly vytvrzovány 30 minut při 210 °C (kromě TopCoatů a. a g. při 150 °C).

Elektrochemická měření

Kromě toho byl použit potenciostat PGSTAT302N se softwarem GPES od společnosti Metrohm s plochou vzorkovací kyvetou a tři elektrodovou konfigurací. Pracovní elektroda má plochu 10,17 cm², jako referenční elektroda byla použita SCE (0,2412 V vs. NHE 25 °C). Všechny potenciály použité ve studii byly převedeny do stupnice standardní vodíkové elektrody (SHE). Jako protielektroda byla použita platinová síťka. Měření se prováděla v elektrolytu používaném pro testy neutrální solnou mlhou (NSST) podle normy ISO 9227: Tento roztok byl připraven rozpuštěním 50 g/l chloridu sodného (p.a.) ve vodě DI (<10 µS/cm). Vodivost roztoku je 70 mS/cm (21 °C), pH 6,9, teplota 35 °C.

Hodnoty potenciálu otevřeného obvodu (OCP) byly měřeny po dobu jedné hodiny a následně byla provedena imedanční spektroskopie:

Počáteční potenciál: OCP, amplituda potenciálu: 5 mV, frekvence: 100 kHz - 10 mHz

Na stejném měřicím místě bylo měření opakováno po 1 h, 24 h, 48 h, 72 h, 144 h a 168 h. Každé měření bylo opakováno pro kontrolu reprodukovatelnosti. Během měření OCP a impedance byla teplota elektrolytu 35 °C, mezitím byla snížena na pokojovou teplotu (22 °C). Vyhodnocení měření impedance bylo provedeno pomocí Bodeho diagramu, celková impedance byla měřena při 500 mHz. Před prvním a po posledním měření impedance byla provedena analýza hustoty pórů optickým mikroskopem.

Měření korozní odolnosti

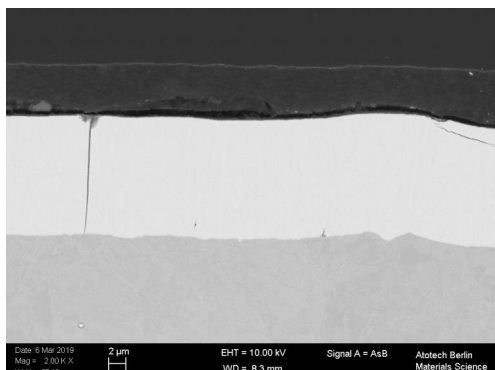
Měření korozní odolnosti bylo provedeno pomocí zkoušky neutrální solnou mlhou (NSST podle normy DIN EN ISO 9227) a cyklických korozních zkoušek (ACT II podle normy Volvo VCS 1027, 1449). Pro NSST byl vždy jeden panel poškrábán (až na základní materiál).

Skenovací elektronový mikroskop

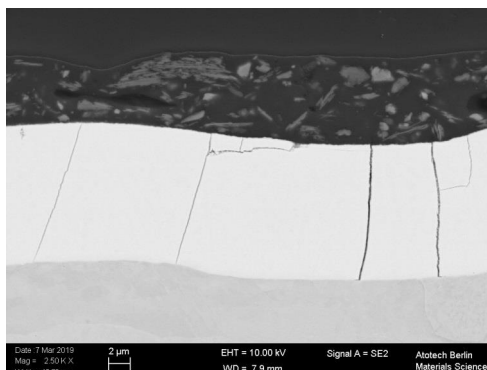
Zinko-niklované panely byly potaženy vrstvou TopCoat a testovány v elektrolytu pro NSST po dobu 0 h, 144 h a 312 h při 22 °C. Po uplynutí doby byly panely opláchnuty vodou DI a vysušeny. Poté byly připraveny výbrusy a analyzovány pomocí SEM/EDX. Ve středu panelů byla vyznačena měřicí místa. Tloušťky vrstev byly měřeny magnetickou indukční technikou 10krát před a 10krát po ponoru.

3. Během skladování vykazují různé nátěrové systémy výrazné rozdíly

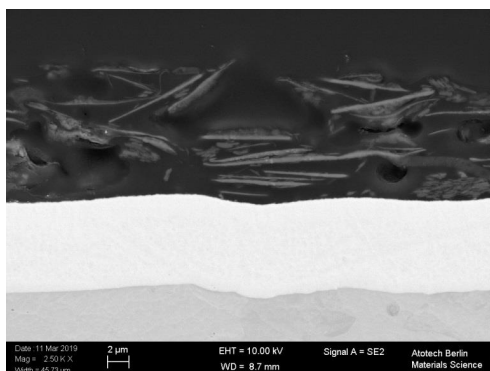
Zkoušky byly provedeny na různých modelových systémech v transparentní, stříbrné a černé barvě. Tyto systémy vykazují výrazné rozdíly (obr. 1). V černém TopCoatu jsou vidět různé pigmenty, ve stříbrném TopCoatu jsou viditelné hliníkové lamely, v transparentním TopCoatu je čistá pryskyřice.



Obr. 1a. transparentní TopCoat



Obr. 1b: černý TopCoat



Obr. 1c: stříbrný TopCoat

Obr. 1: Řez transparentním (Obr. 1a), černým (Obr. 1b) a stříbrným (Obr. 1c) TopCoatem na zinko-niklovém podkladu s pasivací.

Během ponoru pasivovaných zinko-niklových panelů s vrstvami TopCoatů (a-f) po dobu 312 h v roztoku 5 % chloridu sodného (viz tabulka 1) bylo možné pozorovat výrazné změny povrchu a nárůst tloušťky vrstvy. S výjimkou stříbrného TopCoatu na bázi polyesteru vykazují všechny ostatní TopCoaty nárůst tloušťky vrstvy o 0,5-0,8 µm. Pokud by do vrstvy TopCoatu difundovala pouze voda, očekávalo by se zvýšení tloušťky o 0,1 - 0,15 µm /5/, což vede k závěru, že i u panelů bez povrchových změn dochází k difúzi iontů do vrstvy a k začátku koroze na rozhraní zinek-nikl / Top Coat. Na rozdíl od NSST a cyklického korozního testu bylo možné pozorovat delaminaci vrstvy. Důvodem je položení panelu v elektrolytu, což vede k nízkému transportu korozních produktů (např. hydroxidových iontů). Je známo, že zejména hydroxidové ionty vedou k delaminaci nátěrového systému /6/. Podobné panely byly použity pro impedanční spektroskopii a byly ponořeny do 5 % roztoku chloridu sodného při 22 °C. Měření byla provedena při teplotě 35 °C na stejném místě. Na začátku pokusu a na jeho konci (168 h) bylo provedeno pozorování hustoty pórů mikroskopem (tabulka 2). V místě měření nebyla pozorována tvorba bílé koroze nebo odlupování.

Tabulka 1: Nárůst tloušťky vrstvy a změny povrchu po 312h v 5 % roztoku chloridu sodného při 22 °C

Vrchní vrstva	0 h μm	312 h μm	Navýšení tloušťky vrstvy μm	Poznámky
Polyester transparentní	6.0	6.5	0.5	Žádná změna povrchu
Epoxid transparentní	7.1	7.9	0.8	Bílá koroze
Polyester černý	5.7	6.5	0.8	Delaminace
Epoxid černý	4.1	4.8	0.7	Delaminace
Polyester stříbrný	5.7	5.8	0.1	Žádná změna povrchu
Epoxid stříbrný	5.3	5.9	0.6	Delaminace

Vrstva: zinek-nikl (Ni: 14 %) + transparentní/iridiscentní tlustovrstvá pasivace bez Co

Tabulka 2: Změna hustoty pórů během stárnutí v 5 % elektrolytu chloridu sodného při 22 °C

Vrchní vrstva	Hustota pórů / 2,1 mm ²	
	0 h	168 h
Polyester transparentní	1	0
Epoxid transparentní	30	53
Polyester černý	78	55
Epoxid černý	16	54
Polyester stříbrný	35	24
Epoxid stříbrný	14	24

5 % roztok chloridu sodného, 22 °C

U všech TopCoatů na bázi epoxidu bylo možné pozorovat zvýšení hustoty pórů, zatímco u TopCoatů na bázi polyesteru nebylo navýšení pozorováno. Na začátku každého měření impedanční spektroskopie byl po dobu jedné hodiny měřen i volný korozní potenciál (OCP). V tabulce 3 jsou uvedeny hodnoty potenciálu v závislosti na době ponoru.

Všechny pasivované zinko-niklové vrstvy v kombinaci s TopCoatem vykazují pozitivnější OCP (s výjimkou polyester stříbrný) než u vrstev bez TopCoatu. Volné korozní potenciály jsou zápornější než u železa. S délkou ponoru se potenciály stávají mírně pozitivnějšími nebo se blíží OCP železa. Vzhledem k vysokému izolačnímu účinku TopCoatu není možné provést měření potenciálu v neaktivní oblasti /5/. Zinko-niklová vrstva se v této oblasti chová pasivně. Potenciály souvisejí s defekty a poškozením. I když je potenciál blízko železa, tak víceméně nelze pozorovat korozi. Zatímco voda rychle difunduje do pryskyřice, difúze iontů (chloridů) je silně ztížena (M. Stratmann a kol.), což povede k rozsáhlé difúzní dvoj-vrstvě na rozhraní zinek-nikl / Top Coat a bylo zjištěno, že je hlavní příčinou nízké korozní rychlosti /5/.

Tabulka 3: Volný korozní potenciál (OCP) v závislosti na době ponoru

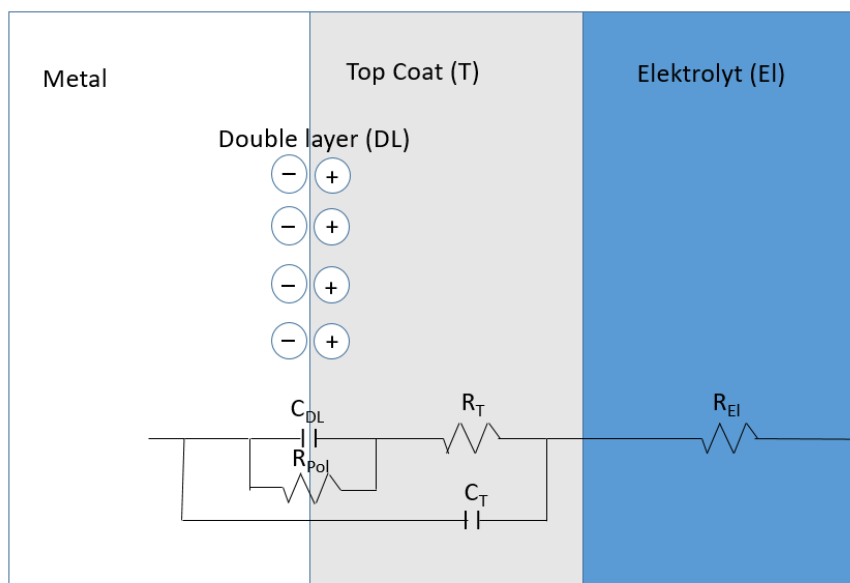
Nátěry	OCP / V _{SHE}		
	1 h	72 h	168 h
Železo	-0.43*		
Polyester transparentní	-0.52	-0.45	-0.44
Epoxid transparentní	-0.49	-0.35	-0.36
Polyester černý	-0.46	-0.48	-0.51
Epoxid černý	-0.47	-0.49	-0.44

Polyester stříbrný	-0.69	-0.47	-0.49
Epoxid stříbrný	-0.48	-0.48	-0.47

*viz /1/, ponor v 5 % roztoku NaCl při 22 °C, měření při 35 °C

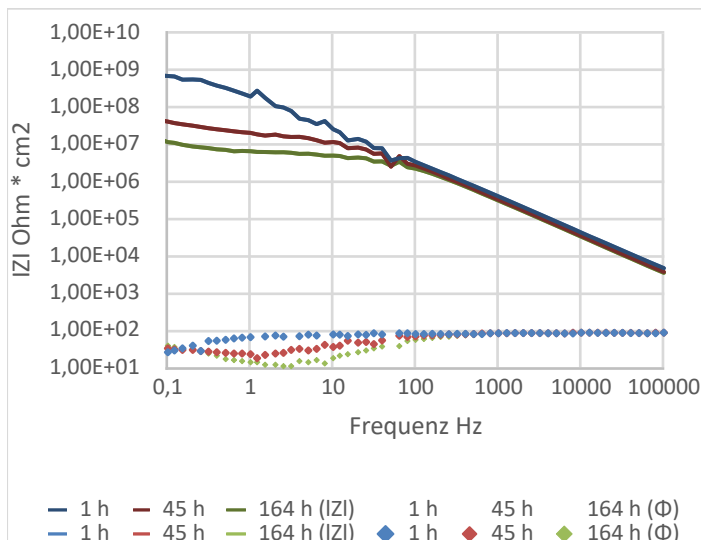
4. Poměr bariérového účinku / propustnosti vrchního nátěru má silný vliv na korozní chování

Pro pochopení vlivu bariérového efektu a propustnosti TopCoatu bylo provedeno měření pomocí impedanční spektroskopie. Na obr. 2 je popsán ekvivalentní obvod pro kov pokrytý málo vodivou porézní vrstvou. Naměřená impedance je součtem odporu elektrolytu, vrstvy TopCoatu s póry a poškozením. Paralelně k odporu vrstvy je kapacita vrstvy TopCoatu a polarizační odpor paralelně ke kapacitě dvoj-vrstvy. Odpor elektrolytu je pro celý systém zanedbatelný. Odpor pórů a Top Coatů nelze rozlišit, stejně jako polarizační odpor.



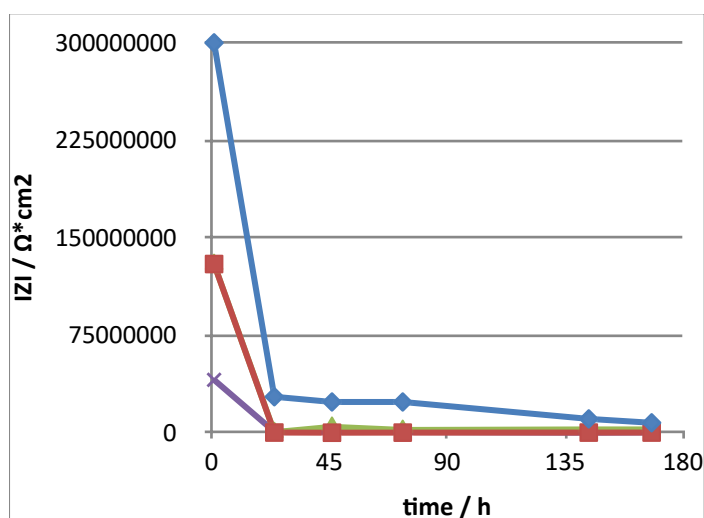
Obr. 2.: Schematický náčrtek obvodu kovu a TopCoatu s nízkou vodivostí /7/.

Celková impedance v závislosti na frekvenci je znázorněna v Bodeho diagramu. Pro porovnání hodnot celkové impedance různých systémů TopCoat byla použita frekvence 500 mHz. Obrázek 3 ukazuje typický Bodeho diagram pro transparentní TopCoat na bázi epoxidu při třech různých dobách ponoru. Po každém měření impedance následovalo bezprostředně i druhé měření. Výsledky byly téměř totožné, systém vykazuje pouze nízkou reaktivitu a je v rovnováze.

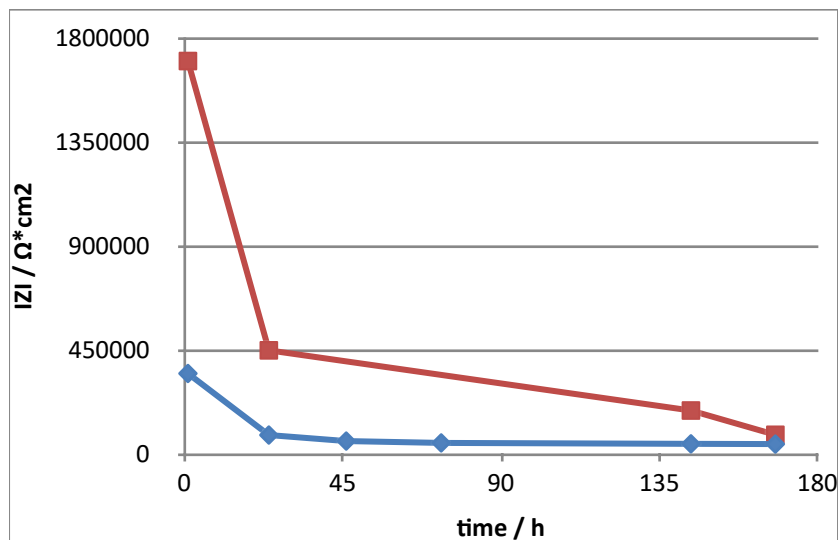


Obr. 3: Bodeho diagram při třech různých dobách ponoru v 5 % roztoku NaCl při 35 °C. Složení vrstvy: zinek-nikl (Ni: 14 %) + tlustovrstvá pasivace bez obsahu Co + transparentní TopCoat na bázi epoxidu.

Celková impedance během prvních 24 hodin silně klesá nezávisle na použitém systému. Poté zůstává na stejně nízké úrovni nebo dokonce ještě mírně klesá (viz obr. 4 a 5). Protože pokles impedance je nezávislý na hustotě pórů a dokonce i transparentní TopCoat na bázi polyesteru s rovněž nízkou hustotou pórů vykazuje stejný efekt, lze předpokládat, že pokles impedance souvisí se zvýšením vodivosti vrchní vrstvy. Vliv různých složek transparentních, stříbrných nebo černých (pigmenty, hliníkové lamely) Top Coatů na difuzi iontů se nepodařilo pozorovat v daném časovém rozmezí, na rozdíl od práce S. Palray a kol. /2/. Je však třeba vzít v úvahu, že testované TopCoaty byly optimalizovány z hlediska jejich korozních vlastností. V podobných nátěrových systémech (alkydové pryskyřice) popisují Stratmann a kol. /5/ nasycení pryskyřice vodou během deseti minut. Protože nasycení vodou nevede k výraznému zvýšení vodivosti, může být příčinou pouze inkorporace chloridových iontů. Měření naznačují, že po 24 hodinách bude dosaženo stabilního nasycení ionty. Systémy na bázi epoxidů vykazují mezi 24 h a 168 h další mírný pokles odporu vrstvy, zatímco u systémů na bázi polyesterů byl pokles menší. To souvisí se změnou hustoty pórů obou systémů pryskyřic. Hustota pórů pryskyřic na bázi epoxidů se výrazně zvyšuje, zatímco u pryskyřic na bázi polyesterů zůstává konstantní. Příky pozorované v Bodeho diagramu při středních a nízkých frekvencích souvisejí s důlkovou korozí.



Obr. 4. Změna celkové impedance v závislosti na čase ponoru při 500 mHz, alk. zinek-nikl + tlustovrstvá pasivace bez Co + epoxid transparentní, polyester černý, epoxid černý, polyester stříbrný



Obr. 5. Změna celkové impedance v závislosti na čase ponoru při 500 mHz, alk. zinek-nikl + tlustovrstvá pasivace bez Co + polyester transparentní, epoxid stříbrný

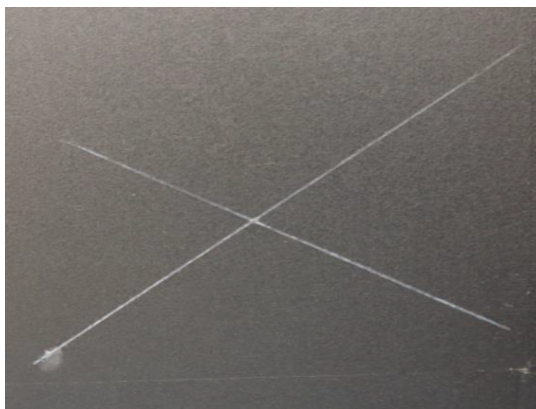
Porovnáním celkové impedance různých systémů s výsledky koroze při neutrální zkoušce solnou mlhou a cyklické korozní zkoušce ACT II (tabulka 4, obr. 6 a 7) se zvláštním zřetelem na řez je patrné, že nejlepší

korozní vlastnosti a katodickou ochranu vykazuje TopCoat s nejvyšší propustností (nejnižším odporem). Ani po 2232 h při zkoušce neutrální solnou mlhou nebo po 15 cyklech při zkoušce ACT II nebylo možné na transparentním TopCoatu na bázi polyesteru pozorovat červenou korozi (ani v řezu) (viz obr. 6).

Tabulka 4. **Výsledky zkoušek celkové impedance a koroze**

Vrstva	IZI Ohm*cm ²		ISO 9227 NSST		ACT II Ford L467	
	1 h	168 h	Červená koroze / h	Červená koroze (%) v řezu po 2232 h	Cykly do červené koroze	Cykly do červené koroze v řezu
Polyester transparentní	0.35*10 ⁶	0.045*10 ⁶	>2232	0	>15	>15
Epoxid transparentní	300*10 ⁶	8.0*10 ⁶	2232	100	>15	8
Polyester černý	130*10 ⁶	0.5*10 ⁶	>2232	0	11	2
Epoxid černý	130*10 ⁶	2.9*10 ⁶	>2232	0	>15	5
Polyester stříbrný	34*10 ⁶	0.6*10 ⁶	>2232	0	>15	5
Epoxid stříbrný	1.7*10 ⁶	0.085*10 ⁶	>2232	10	>15	3

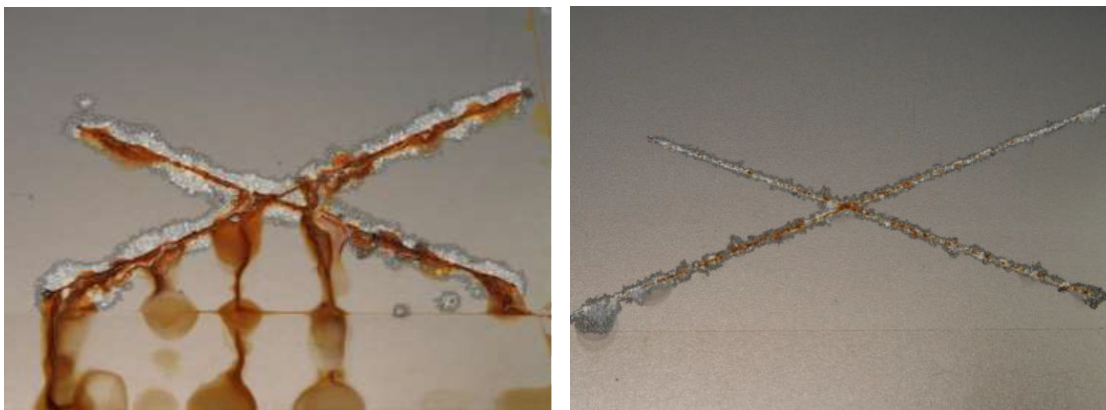
Základní vrstva: alkalický zinek-nikl (Ni 14 %) + tlustovrstvá pasivace bez Co, celková impedance vyhodnocena při 500 mHz



2232 h (DIN EN ISO 9227 NSST)

15 cyklů (ACT II dle Ford L467)

Obr. 6: Vrchní vrstva s nejvyšší permeabilitou (nejnižší celková impedance)



2232 h (DIN EN ISO 9227 NSST)

15 cyklů (ACT II nach Ford L467)

Obr. 7: Vrchní vrstva s nejnižší permeabilitou (nejvyšší celková impedance)

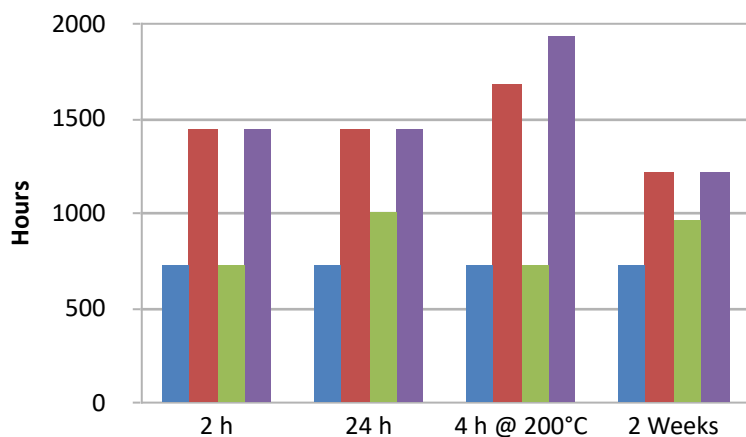
Celková impedance $45000 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}^2$ je vzhledem k bariérovému efektu vysoká hodnota /4/. Pozorované korozní jevy tedy souvisejí s defekty (póry, trhliny) a zabudováním vody a iontů do pryskyřice. Ty vznikají ponorem TopCoatu do roztoku chloridu sodného. Skutečnost, že pryskyřice s nejvyšší propustností (nejnižší impedancí) vykazuje nejlepší korozní vlastnosti, souvisí s větším aktivním povrchem. Pryskyřice s nízkou propustností mají velký pasivní povrch, koroze probíhá pouze v poškozeních (trhlinách, pórech), což se podobá důlkové korozi. Katodická ochrana proti korozi je silně snížena /5/.

Další zkoušky jsou zajímavé pro nalezení nejlepšího poměru pasivního a aktivního povrchu ve vztahu k vlastnostem bílé a červené koroze!

Časná tvorba červené koroze při korozních zkouškách na černě pasivovaných zinko-niklových dílech s povlakem TopCoat, kterou lze čas od času pozorovat /8/, souvisí nejen s posunem potenciálu (OCP) této vrstvy k OCP železa nebo ještě pozitivnějšímu potenciálu, ale také s pasivním zinko-niklovým povrchem (díky izolační vrstvě TopCoat), kde dochází ke zrychlené korozi na defektech.

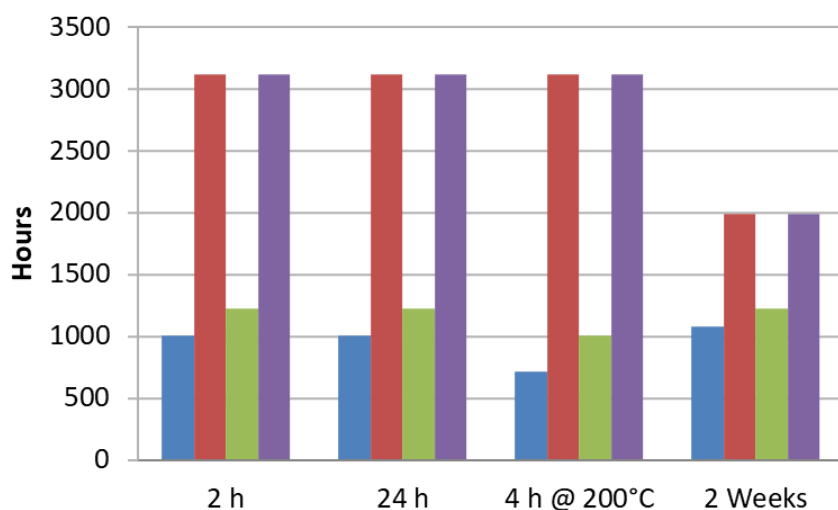
5. Vrstva TopCoatu by měla být nanесena nejpozději 24 hodin po zinkovo-niklovém pokovu, tepelné zpracování zvyšuje ochranu proti korozi.

Pro studii vlivu předúpravy celého povlakového systému před nanесením TopCoatu byly pasivované a galvanicky pokovené šrouby různě dlouho skladovány nebo tepelně zpracovány (vodíkové odstranění křehkosti). Poté byly šrouby jednou nebo dvakrát opatřeny TopCoatem na bázi vody nebo rozpouštědla. Cílem bylo zjistit, zda stárnutí pasivovaného povrchu bude mít vliv na celý systém. Nezávisle na podmínkách stárnutí a aplikovaných TopCoatů poskytly všechny systémy vynikající přilnavost podle testu přilnavosti páskou nebo křížovým testem. Na obr. 8 a 9 jsou uvedeny výsledky korozních testů v neutrální solné mlze obou systémů TopCoat na zinkovém a zinko-niklovém povrchu. Byla použita tlustovrstvá pasivace bez fluoridů pH 2,2. Pokud se TopCoat nanáší dva týdny po pasivaci zinko-niklové vrstvy, lze pozorovat silný pokles protikorozní ochrany. To bylo zjištěno u obou systémů TopCoat. Tento jev nebylo možné pozorovat na pasivovaném zinkovém povrchu. Na druhou stranu, při temperování pokoveného povrchu (pro vodíkové odstranění křehkosti) se korozní ochrana zvýšila u zinko-niklové základní vrstvy, u zinkové vrstvy to nebylo pozorováno. Tento jev byl již diskutován v literatuře /8/. Pasivovaný zinko-niklový podklad vykazuje obecně pro oba TopCoaty lepší korozní vlastnosti než pasivovaný zinkový základ. Cyklická korozní zkouška (ACT II) poskytuje stejné výsledky jako zkouška neutrální solnou mlhou při použití stříbrného TopCoatu na bázi epoxidu (obr. 10). Pozitivní účinek pasivovaného zinko-niklového podkladu je však mnohem nižší. Opět lze prokázat, že tepelné zpracování před nanесením vrchního nátěru nevykazuje žádný negativní vliv na korozní vlastnosti. Při použití TopCoatu na bázi akrylátu nebylo možné pozorovat žádný významný rozdíl v cyklickém korozním testu mezi pasivovaným zinko-niklovým nebo zinkovým podkladem (viz obr. 11). Nejlepší výsledky byly opět pozorovány, pokud bylo před nanесením TopCoatu provedeno tepelné zpracování.



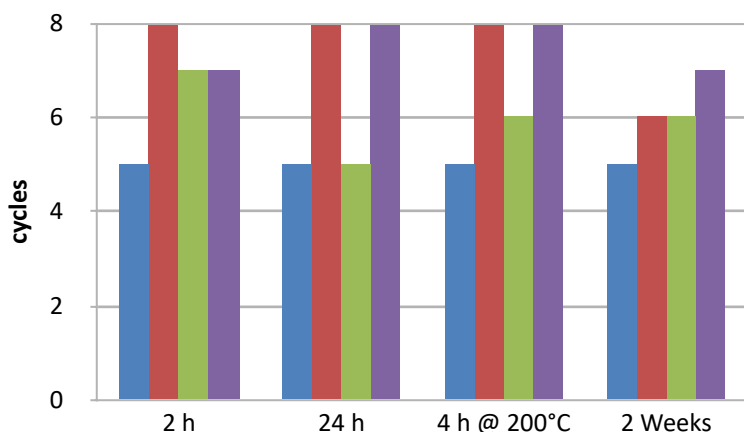
Obr. 8: Výsledky koroze podle DIN EN ISO 9227 NNST na pasivovaných zinkových a zinko-niklových podkladech po různých dobách skladování před nanesením TopCoatu, TopCoat: stříbrný na bázi epoxidu, do červené koroze

Zinek + 1x vrchní nátěr; zinek-nikl + 1x vrchní nátěr; zinek + 2x vrchní nátěr; zinek-nikl + 2x vrchní nátěr



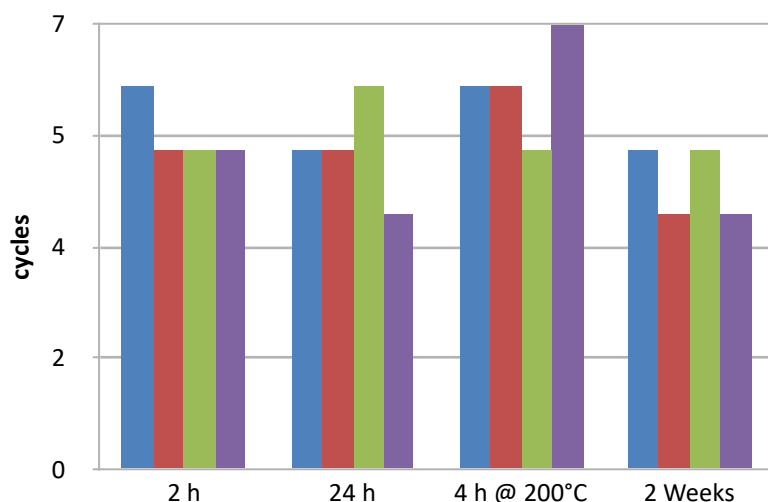
Obr. 9: Výsledky koroze podle DIN EN ISO 9227 NNST na pasivovaných zinkových a zinko-niklových podkladech po různých dobách skladování před nanesením TopCoatu, TopCoat: černý na bázi akrylátu, do červené koroze

Zinek + 1x vrchní nátěr; zinek-nikl + 1x vrchní nátěr; zinek + 2x vrchní nátěr; zinek-nikl + 2x vrchní nátěr



Obr. 10: Výsledky koroze ACT II podle Ford L467 na zinkových a zinko-niklových podkladech po různých dobách skladování před nanesením TopCoatu, TopCoat: stříbrný na bázi epoxidů, do červené koroze

Zinek + 1x vrchní nátěr; zinek-nikl + 1x vrchní nátěr; zinek + 2x vrchní nátěr; zinek-nikl + 2x vrchní nátěr



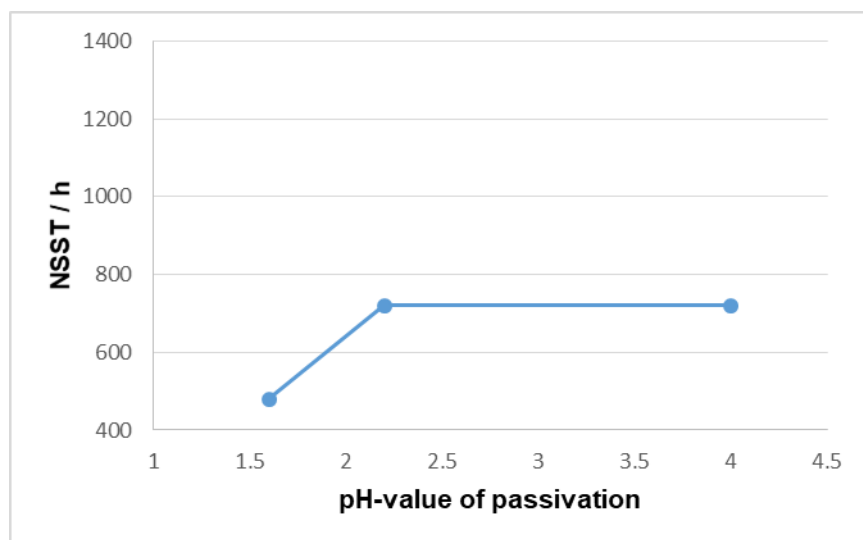
Obr. 11: Výsledky koroze ACT II podle Ford L467 na zinkovém a zinko-niklovém podkladu po různých dobách skladování před nanesením TopCoatu, TopCoat: černý na akrylátové bázi, až do červené koroze.

Zinek + 1x vrchní nátěr; zinek-nikl + 1x vrchní nátěr; zinek + 2x vrchní nátěr; zinek-nikl + 2x vrchní nátěr

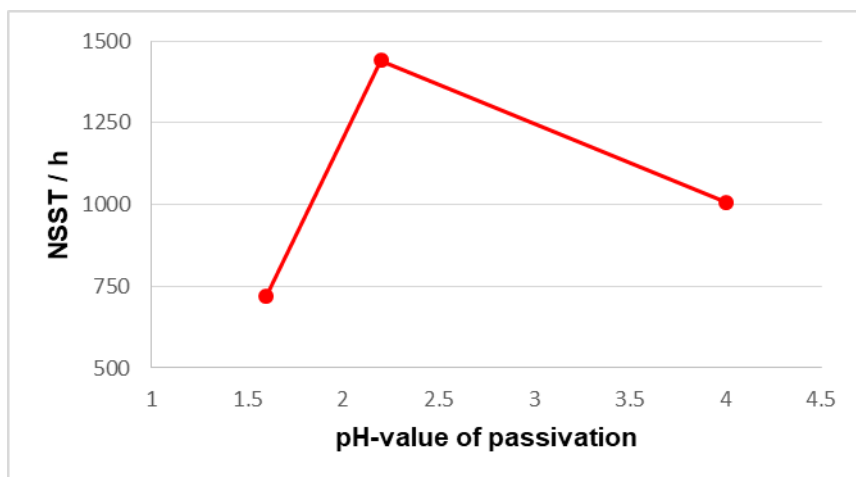
Druhá vrstva TopCoatu neprokázala zlepšení korozní odolnosti. To souvisí pravděpodobně s malou laboratorní odstředivkou, kde byl TopCoat na šrouby aplikován. Mechanické nárazy jsou zde menší. U větších odstředivek je druhá vrstva TopCoatu rozumná pro opravu poškození způsobeného prvním nanášením.

6. Při použití TopCoatu po galvanickém pokovu musí být hodnota pH pasivace v mnohem menším rozpětí než obvykle.

Při použití stejné tlustovrstvé pasivace bez fluoridů při různých hodnotách pH na zinkových a zinko-niklových vrstvách bylo možné pozorovat vliv korozních vlastností celého systému (viz obr. 12 a 13).



Obr. 12. Alkalický zinek + bezfluoridová tlustovrstvá pasivace při různých hodnotách pH + TopCoat na bázi epoxidu stříbrný, do červené koroze, DIN EN ISO 9227 NSST



Obr. 13. Alkalický zinek-nikl + bezfluoridová tlustovrstvá pasivace při různých hodnotách pH + TopCoat na bázi epoxidu, stříbrný, do červené koroze, DIN EN ISO 9227 NSST

Při hodnotě pH 1,6 lze pozorovat výrazný pokles korozní odolnosti. Příčinou nemůže být změna drsnosti povrchu. Bezfluoridová tlustovrstvá pasivace nezajišťuje žádnou změnu drsnosti povrchu, rovněž přilnavost byla vynikající /3/. Hodnota pH má silný vliv na tloušťku a složení pasivační vrstvy /8/. Při nízkém pH dochází k opětovnému rozpouštění pasivační vrstvy a při vysokém pH se silně snižuje rychlost vytváření vrstvy. Do jaké míry to může ovlivnit vlastnosti TopCoatů, je třeba dále zkoumat. V zásadě lze konstatovat, že čím je systém složitější, tím důležitější je vzájemné sladění různých povlaků, zinku, zinko-niklu, pasivace včetně parametrů lázně a TopCoatů. Pokud pasivace vykazuje stejné korozní chování v rozmezí pH 1,6 - 2,5, neznamená to, že v kombinaci s TopCoatem lze pozorovat stejné korozní chování, jak je vidět na uvedeném příkladu.

7. Závěr

Kombinace galvanického pokovu a zinkových lamel umožňuje dosáhnout nejvyšších požadavků automobilového průmyslu. V této souvislosti lze dosáhnout výsledků koroze (> 2000 h do červené koroze), které jsou mnohem vyšší než běžné specifikace v současnosti (1000 h do červené koroze). Použité systémy vyžadují důkladný výběr základních vrstev, pasivací a TopCoatů, jakož i procesních parametrů. V daných systémech by se například TopCoat měl nanášet nejpozději 24 h po galvanickém pokovu zinkem-niklem. Tepelné zpracování před nanášením vrchní vrstvy vede zejména u zinko-niklových povlaků ke zvýšení korozní odolnosti. Také rozsah pH dané pasivace měl mnohem větší vliv na korozní odolnost, pokud se TopCoat nanese později. Tloušťka a složení pasivace má významný vliv na přilnavost TopCoatu, a tedy na korozní odolnost celého systému.

U daných TopCoatů nebyl pozorován žádný vliv složek, např. hliníkových lamel nebo pigmentů, na korozní chování. Jedním z důvodů je, že dané TopCoaty byly optimalizovány z hlediska korozních vlastností. Obecně platí, že TopCoaty na bázi polyesterů mají lepší korozní vlastnosti než systémy na bázi epoxidů. Při ponoru do roztoku chloridu sodného vykazují TopCoaty na bázi epoxidů nárůst hustoty pórů, který nebylo možné pozorovat u TopCoatů na bázi polyesterů. Při nanášení povlaků na šrouby v laboratorní odstředivce většina pokusů neprokázala významný rozdíl v ochraně proti korozi při použití jedné nebo dvou vrstev TopCoatu. Důvodem jsou malé mechanické nárazy v laboratorní odstředivce, ve větších odstředivkách jsou nárazy mnohem vyšší a druhé nanesení je vhodné. Vysoký bariérový účinek a nízká propustnost vrstvy TopCoat může vést k pasivnímu zinko-, zinko-niklovému povrchu. Koroze bude probíhat pouze na poškozených místech (póry, trhliny atd.). Existence poměru málo aktivního a vysoce pasivního povrchu může vést k důlkové (lokální) korozi v prostředí s chloridy. Následuje zrychlené korozní napadení zinkového / zinko-niklového povrchu a bodová tvorba červené koroze. Optimální poměr aktivního a pasivního povrchu zabráňuje důlkové korozi a vede k vysoké protikorozi ochraně.

8. Literatura

/1/ P. Hülser, Galvanotechnik, 10 (2018), 1964

/2/ S. Palraj, Progress in Organic Coatings, 67 (2010), 399

/3/ V. Levermann, Master Thesis, Investigation of Corrosion Properties of Electrolytic Zinc and Zinc Alloys in Combination with Zinc Flake Coatings, Fachhochschule Südwestfalen, 2019

- /4/ P. Hülser, Galvanotechnik, 9 (2014), 1872
- /5/ M. Stratmann et al farbe + lack 100, 2 (1994), 93
- /6/ J. Sander et al Korrosionsschutz durch Beschichtungen, Hannover, Vincentz Network, 2011, farbe + lack Edition
- /7/ Knoblauch, wotech-media.de, womag Ausgabe (2015) 09/31
- /8/ Sengl, Hülser, Galvanotechnik 4 (2018) 655

Autokatalyticky vyloučený povlak niklu

Ing. Xenie Ševčíková, Ph.D.
HYDRAX s.r.o. | Praha

Hospodárnost výroby je podmíněna správnou volbou povrchové úpravy a procesu v návaznosti na využití, expozici, základním materiálu a požadovaných fyzikálně mechanických vlastnostech součástí. Při pokovování je pro daný kov možné volit mezi několika technologiemi, procesy a typy lázní, případně aplikovat kontinuální kombinace.

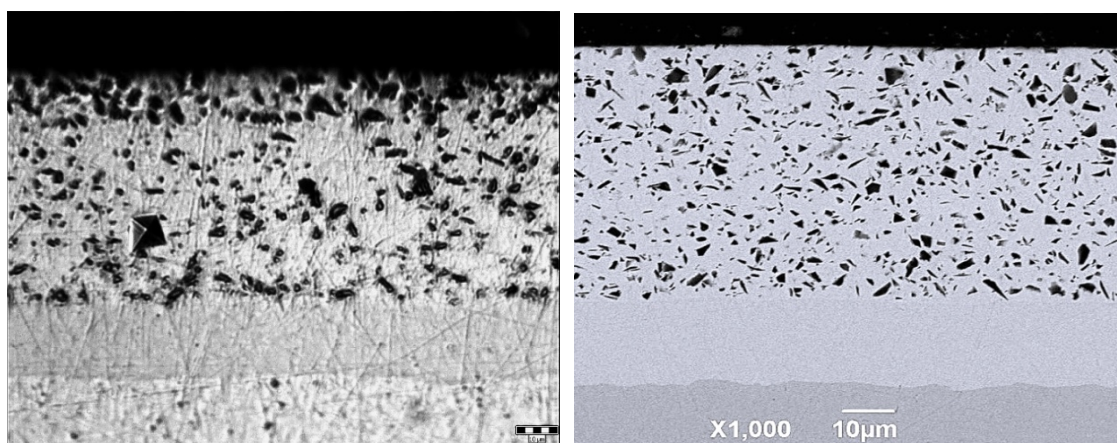
Úvod

Příspěvek je zaměřen na povlakování a hodnocení současného stavu preferenční varianty autokatalytického niklování. Povlaky niklu vylučované elektrochemickými a chemickými procesy se výrazně odlišují, jak ve svých fyzikálně mechanických vlastnostech, tak také ekonomickou provozně obslužnou náročností.

Elektrochemicky (galvanicky) vylučované tenké vrstvy Ni povlaků, lesklé, pololesklé a matné jsou priorizovány v oblastech vícevrstvých dekorativních povlakových systémů, jako korozně ochranná a dekorativní vrstva, dále pak jako nosná vrstva pro funkční povlaky chromu. Elektrochemický proces vylučování Ni umožňuje vytváření tlustých vrstev v řádu mm, kterého se využívá pro technické účely výroby průmyslových forem, dezénových povrchů uměleckých předmětů a děl. Povlaky dosahují tvrdosti v rozmezí 220–250 HV bez přidání leskutvorných přísad v případě galvanicky vyloučeného lesklého niklu 350–500 HV.

Chemicky (autokatalyticky) vylučované povlaky Ni považujeme za funkční úpravy povrchu. Povlaky nelze vylučovat v tlustých vrstvách. Nižší pórovitost souvisí s vyšší korozní odolností, odolností proti otěru

a tvrdostí vrstvy. Povlaky nové generace heterogenního charakteru Ni matrice a disperze mikročástic, např. kompozitní povlaky Ni-SiC, zvyšují tvrdost a ořezuvzdornost povrchu, snižují tření a zvyšují adhezi na oceli, hliníku, slitinách mědi. Povlaky vyloučené na slitinách hořčíku se aplikují v automobilovém a leteckém průmyslu, také v oblastech pokovování skla, keramiky a polovodičů.



Obr. 1 vlevo: autokatalyticky vyloučený dvouvrstvý povlak NiP, NiP-SiC, dokumentace světelnou mikroskopií, měření HV 0,05
vpravo: EDS analysis INCA x-act NiP, dispergované částice SiC

Tabulka č. 1

NiP povlak s nízkým obsahem fosforu s dispergovanou částicí SiC	
Měření mikrotvrdosti	Ø HV 0,05
Bez tepelného zpracování	957
Tepelné zpracování do 4 hod.	1189
Tepelné zpracování po 48 hod. od vyloučení povlaku.	1002

Nejrozšířenější aplikací autokatalyticky vyloučených povlaků Ni je binární slitina NiP. Povlaky lze vylučovat z lázní kyselých a alkalických. Mechanické a chemické vlastnosti vyloučeného NiP povlaku jsou ovlivněny obsahem fosforu, bezproudá depozice termodynamicky přesyceného tuhého roztoku fosforu v niklu dosahuje úrovně 14 % hmotnostního podílu fosforu v povlaku. Povlaky s velmi nízkým obsahem fosforu, vylučované z kyselých lázní, 1–4 % se vyznačují vysokou tvrdostí, dále rozlišujeme povlaky se středním obsahem fosforu 5–9 % a vysoce-fosforové s 10–14 % hmotnostního podílu fosforu v povlaku. Alkalické niklovací lázně pracují při nižších teplotách využívají se na vytváření mezivrstvy u povlakových systémů. Korozní vlastnosti se zvyšují od <8 % P, porezita se nevyskytuje, tyto povlaky se stávají nemagnetickými.

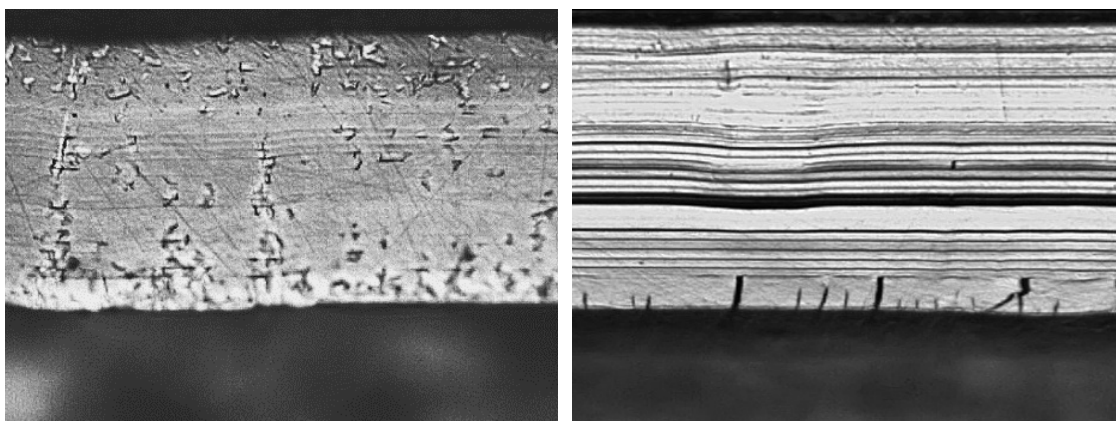
Tepelným zpracováním, lze dosáhnout tvrdostí srovnatelných s funkčními povlaky chromu (cca 900 HV). Tvrdost lze zvýšit z původních 500–750 HV na 850–1100 HV. Výhodou je úspěšné pokovování dutin. Nízkouhlíkové oceli budou náchylné v důsledku tepelného zpracování povlaku ke změnám fyzikálně mechanických vlastností základního materiálu, která se projeví ztrátou tvrdosti, difuzí atomů povlaku a základního materiálu, je tedy zřejmé že proces tepelného zpracování lze aplikovat pouze na základní materiál u kterého nebude probíhat překrystalizace.

Tepelná zpracování povlaku za účelem zvýšení tvrdosti a odolnosti proti otěru se doporučuje provádět před mechanickou úpravou povrchu při 350–400 °C, kdy dochází k fázové přeměně mikrostruktury povlaku po dobu min. 1hod. nejlépe bezprostředně do 1hod. od vyloučení vrstvy. Tvrdost po tepelném zpracování roste se snižujícím se množstvím obsahu fosforu. Změnu vzhledu projevující se barevnou iridescencí povlaku lze omezit volbou tepelného zpracování v inertní, redukční atmosféře případně vakuu.

Potřeby kooperace a související nezbytná manipulace s výrobky v některých případech znemožňuje výše uvedená doporučení akceptovat. Pro tyto případy bylo provedeno šetření vlivu časové prodlevy v rozsahu

4 – 48hod. tepelného zpracování po dobu min. 4 hod. při teplotní expozici 400°C. *Předpokladem pro návrh režimu bylo, že ke stabilizaci mikrostruktury povlaku dochází po 8 hodinách od vyloučení vrstvy.*

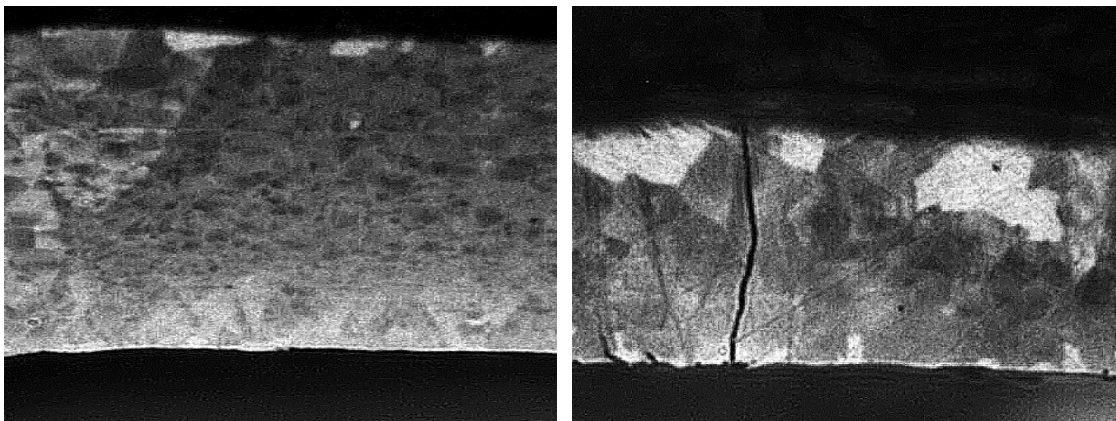
Vliv návrhu změny na mikrostrukturu slitinového povlaku NiP a související fyzikálně mechanické vlastnosti dokumentují obr. 1-3 a tab. 1-3.



Obr. 2 vlevo: mikrostruktura jemnozrnná lupínkového charakteru, rekrystalizace základu, TZ do 4hod., vpravo: mikrostruktura lamelární, degradační trhliny, TZ po 48hodinách od vyloučení povlaku (M 200:1)

Tabulka č. 2

NiP povlak s nízkým obsahem fosforu <5 %	
Měření mikrotvrdosti	Ø HV 0,05
Bez tepelného zpracování	711
Tepelné zpracování do 4 hod.	1058
Tepelné zpracování po 48 hod. od vyloučení NiP vrstvy.	995



Obr. 3 vlevo: mikrostruktura lupínkového charakteru důsledkem rekystalizace, TZ do 4hod., vpravo: mikrostruktura hrubozrnná, degradační trhliny, TZ po 48hod. (M 500:1)

Tabulka č. 3

NiP povlak s obsahem fosforu >10 %	
Měření mikrotvrdosti	ØHV 0,05
Bez tepelného zpracování	548
Tepelné zpracování do 4 hod.	973
Tepelné zpracování po 48 hod. od vyloučení NiP vrstvy.	912

Závěr

Vzhled povrchu, mikrostruktura a fyzikálně mechanické vlastnosti povlaků, které byly testovány v režimu tepelného zpracování expozice do 4.hod. /400 °C/ TZ 4 hodiny, nevykazovaly známky degradace významných abnormalit. Hodnoty tvrdosti byly v souladu s referenčními experimenty na vzorcích exponovaných do 1hod. /400 °C/ TZ 1 hodina. Referenční hodnoty tvrdosti, nízko-fosforové 1000-1050 HV_{0,05}, středně-fosforové 900-950 HV_{0,05}, vysoce-fosforové povlaky 850-900 HV_{0,05} a povlaky nové generace NiP-SiC 1100-1150 HV_{0,05}. V důsledku tepelného zpracování došlo ke tvorbě barevných oxidů na povrchu vzorku, změně vzhledu.

Vzorky exponované v režimu po 48hod./400 °C/ TZ 4 hodiny podlely degradačním vlivům povlaku, trhliny ztráta přilnavosti, jako důsledek vnitřních napětí základního materiálu a povlaku. U těchto vzorků již byla stabilizovaná mikrostruktura téměř shodného vzhledu se vzorky před tepelným zpracováním, vyšší hodnoty tvrdosti jsou tedy zavádějící, příčina nebyla dále šetřena.

- [1] Nové poznatky v technologii chemického niklování. In: OBR, Ladislav. *Nové poznatky v technologii chemického niklování* [online]. [2010] [cit. 2013-02-24]. Dostupné z: http://www.atotech.com/data/cz/chemicky_nikl.pdf
- [2] MOLLA, H. R., H. MODARRESS a M. ABDOUSS. Electroless nickel–phosphorus deposition on carbon steel CK-75 and study of the effects of some parameters on properties of the deposits. *Journal of Coatings Technology and Research*. 2012, 9(2), 183- 188. DOI: 10.1007/s11998-009-9231-z. ISSN 1547-0091. Dostupné také z: <http://link.springer.com/10.1007/s11998-009-9231-z>

Transformace energetiky - příležitost nebo hrozba?

Doc. Ing. Martin Paidar, Ph.D.,

VŠCHT Praha, Ústav anorganické technologie, paidarm@vscht.cz

Evropská komise v rámci svých dokumentů mj. Zelené dohody pro Evropu, (Green deal)¹ deklaruje výrazný zájem na tzv. dekarbonizaci celé společnosti včetně energetiky i průmyslu. Hlavním cílem těchto snah byla ochrana klimatu a zabránění oteplování planety. Změny klimatu jsou zjevné i v České republice, ať již se jedná o častý výskyt přívalových povodní, extrémního sucha a vichřice. Méně jisté je, zda za dané změny může prokazatelně lidská činnost a zda snahy o dekarbonizaci Evropy mohou bez většího zapojení Číny a rozvojových zemí vést k reálnému zpomalení klimatické změny. Na druhou stranu závěry Konference na o klimatických změnách konané 2021 v Glasgow² ukazují, že i státy jako Čína a Indie plánují odklon od fosilních paliv s cílem dosažení uhlíkové neutrality. Vnímání Green deal v České republice bylo většinou značně skeptické. Hlavním důvodem bylo neustálé zvyšování cílů bez jejich reálného naplňování. V tomto ohledu představuje ČR jeden z mála států, který své závazky zatím zvládá naplňovat. Nicméně opatření ke snižování emisí, jako je zavedení emisních povolenek (systém ETS), podpora obnovitelných zdrojů energie, dotovaná změna vytápění jsou hlavními nástroji pro dosažení snížení spotřeby fosilních paliv a tedy i produkce CO₂. Hlavním cílem Evropské unie je dosažení uhlíkové neutrality v roce 2050 a tomu jsou přizpůsobené i národní politiky členských států. Ačkoliv lze polemizovat nad dosažitelností tohoto cíle, tak nelze očekávat zásadní odklon od nastaveného trendu.

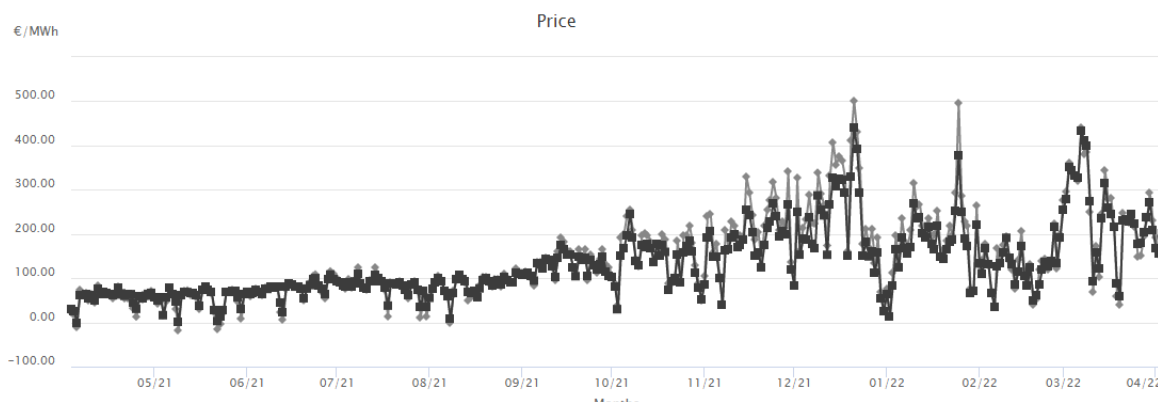
S invazí Ruska na Ukrajinu a s tím spojené přehodnocení rizik spojených s dovozem levných fosilních paliv však nedochází k odklonu od závazků Zelené dohody, ale naopak dochází k výrazné akceleraci transformace energetiky. Přejít na obnovitelné zdroje tak získal zcela nový význam, především ve snaze snížit závislost EU na dovozu fosilních paliv z politicky nepřátelských zemí. To vše vede k nestabilitě trhu s energiemi a značným oscilacím, jak ukazuje obrázek 1. vývoje ceny elektrické energie na burze v Lipsku.

Continuous > 60min > DE > 03 April 2022

Last update: 04 April 2022 (01:01:00 CET/CEST)

Time Range Year

Price



Obr. 1.: Vývoj ceny elektrické energie na burze v Lipsku. (zdroj. <https://www.epexspot.com/>)

Jen objem energie ve spotřebovaném plynu do ČR byl za rok 2019 dle statistiky ERÚ 91 397 634 MWh (8,56 mld m³). Přes 80% z tohoto množství pochází z Ruské federace. Uvedené hodnoty ilustrují, o jak velký objem energie se jedná a co představuje zamýšlená transformace energetiky. Hlavní podíl spotřeby připadá na velkoodběratele, tj. teplárny a elektrárny, ale přes 23 % připadá na maloodběratele a střední odběratele z průmyslových podniků (bez domácností). Nahrazení uvedeného množství z jiných zdrojů je velmi obtížné a je zcela zřejmé, že bude doprovázeno nárůstem ceny energií. Cena elektrické energie bude do značné míry

¹ Evropská komise, Zelená dohoda pro Evropu 2019 <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/CS/TXT/HTML/?uri=CELEX:52019DC0640&from=CS>

² COP26 <https://ukcop26.org/the-glasgow-climate-pact/>

kopírovat vývoj cen na trhu s teplem. Z toho plyne několik zcela zásadních výzev pro stávající průmyslové podniky v ČR. Na rozdíl od domácností jsou podniky v případě nedostatku omezovány v dodávkách energie mnohem dříve.

Jedním ze současných směrů, řešení nastalé situace je masivní podpora výstavby obnovitelných zdrojů. Obnovitelné zdroje však mají proměnlivý výkon v závislosti na aktuální meteorologické situaci. Tudíž lze očekávat značné výkyvy v množství elektrické energie v rozvodné síti. S tím souvisí i výrazné rozdíly v ceně dle aktuální situace. Není tajemstvím, že v Německé spolkové republice jsou okamžiky s negativní cenou elektrické energie, tj. že spotřebitel dostane zapláceno, za odběr energie ze sítě (to se však týká pouze společností zapojených do energetické burzy).

Za hlavní výzvu lze považovat očekávaný nárůst ceny energií, a to jak elektrické, tak i tepelné. Pokud pro stávající podniky nejen působící v oblasti povrchových úprav byla energie relativně malou položkou v celkových vstupech a hlavní část nákladů představovaly osobní náklady a vstupní suroviny, tak nově se energie mohou stát položkou zcela zásadní, i v procesech s vysokou přidanou hodnotou.

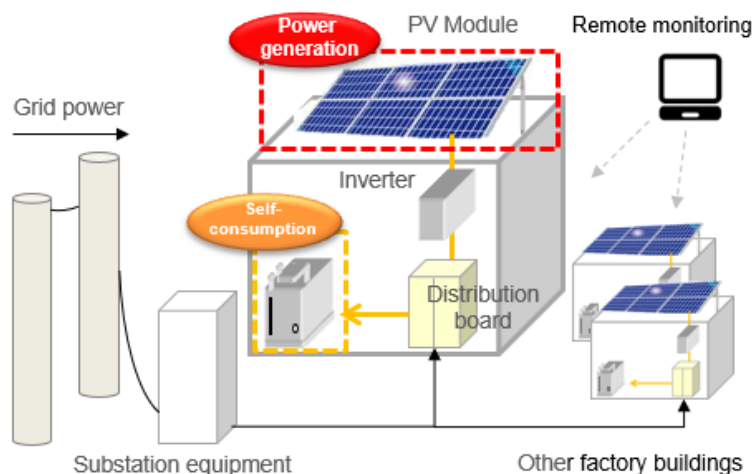
Další výzvu představuje již uvedené kolísání množství dostupné energie. S masivní instalací obnovitelných zdrojů a odstavování uhelných elektráren klesá spolehlivost sítě. Společně s extrémními klimatickými jevy tak vzrůstá riziko výpadku dodávky elektrické energie.

Schopnost podniků adaptovat se na novou situaci je tak zásadní pro hospodářský úspěch. Do značné míry závisí i na státní správě, zda dokáže vytvořit regulační právní prostředí na podporu nových technologií i postupů. Jako je například složitost řízení, pokud se podnik chce stát výrobcem elektrické energie nebo získat dotaci na úspory energií.

Jaké jsou současné možnosti?

V první řadě je vhodné provést energetický audit s cílem popsat energetické toky ve výrobě. V oblasti povrchových úprav je velmi obtížné hledat cesty ke snížení energetické náročnosti samotného procesu pokovení. Nicméně největší potenciál má optimalizace zacházení s teplem, kdy je možné uvažovat o omezení úniku tepla z vyhřívaných lázní apod. Nejsnazší je omezení úniků tepla ze samotného provozu izolací budovy a zavedením rekuperace. Náročnější pak je změna způsobu vytápění například přechodem na tepelná čerpadla.

Mnohem komplexnější řešení pak představuje schopnost reagovat na výkyvy v cenách elektrické energie a v krajním případě i výpadku dodávky. Pokud není možné upravit režim výroby tak, aby byl schopen reflektovat změny cen elektrické energie bez dopadu na kvalitu výroby, tak zbývají dvě možná řešení. Prvním je přerušení výroby na období s nevýhodnou cenou energií. Což se ve velkokapacitních výrobních halách již reálně děje. To je však spojeno se snížením kapacity výroby a nemožností plánování produkce. Druhé řešení je náročné, jak z finančního, tak i organizačního hlediska a spočívá v zajištění vlastních zdrojů energie. Zde se nabízí celá řada řešení. Některé společnosti již instalovaly na střechy výrobních hal solární panely, kterými je možné částečně pokrýt spotřebu energie (Obr. 2.). Pro zajištění rovnoměrné dodávky elektrické energie je však nutné solární systém doplnit i o akumulaci. Je však nutné zvážit, jak velká kapacita akumulátoru je schopna zajistit alespoň základní provoz na dostatečně dlouhou dobu. Při větších objemech energie je pak vhodné zvážit i jiné formy akumulace např. průtočné vanadové baterie nebo vodík. Při současných cenách všech uvedených možností je akumulace stále nejdražším nákladem. Je tak některými dodavateli doporučována varianta s přímou spotřebou čistě za účelem snížení objemu elektrické energie odebírané ze sítě.



Obr. 2: Schéma střešní instalace fotovoltaické elektrárny napojené na rozvodnou síť (zdroj: https://gec.jp/jcm/projects/20pro_tha_01/)

Další možností je přejít na vlastní produkci tepla s využitím kogenerační jednotky. Kogenerační jednotky menších výkonů dnes zpravidla pracují na principu spalovacího motoru na plyn, kdy vzniká současně teplo a elektrická energie. Opět je hlavní výhodou vlastní výroba elektrické energie, ale především vyšší účinnost využití energie v odebraném plynu. Dalším přínosem je, že elektrárny do výkonu 20 MW nejsou zahrnuty do systému emisních povolenek ETS, což menší instalace zvýhodňuje.

Možnost vlastní výroby elektrické energie i v omezeném měřítku dává provozovateli větší jistotu zabezpečení provozu i v domě možného výpadku dodávek elektrické energie. Paradoxně je dnes možné čerpat ze zkušeností především v oblastech s nestabilní dodávkou elektrické energie, jako je například východní Asie.

Pozitivní zprávou je možnost čerpání řady dotačních titulů na úspory energie, ale i na výstavbu nových instalací obnovitelných zdrojů nebo změny vytápění na technologie s vysokou účinností, jako jsou tepelná čerpadla nebo kogenerační jednotky. Druhou pozitivní zprávou je, že současné společnosti aktivní v oblasti energetiky nabízejí řešení tzv. na klíč, případně jsou ochotné energetická zařízení u zákazníků přímo provozovat.

Tento příspěvek si neklade za cíl přinést universální řešení problematické situace na trhu s energiemi v blízké budoucnosti, ale chce upozornit na nutnost adaptovat se na zcela nové podmínky zásobování energiemi ať již po technické nebo ekonomické stránce. Nemalá část úspěchu transformace celého energetického sektoru v ČR leží na státní správě, která musí implementací evropských směrnic i zaváděním vlastních systémů regulačních opatření nastavit takové podmínky, aby pro podniky bylo schůdné tyto změny provést.

Nové trendy ve vybarvování eloxové vrstvy

Ing. David Jemelík, IDEAL–Trade Service spol. s r.o.

Při adsorpčním barvení organickými barvivy se oxidické vrstvy hliníku barví ve vodném roztoku máčením dílů v organických komplexních barvivech za dosažení širokého spektra barev. Molekuly barviva (nebo pigmenty) se ukládají do pórů oxidické vrstvy. Výsledný barevný tón závisí na specifických vlastnostech oxidické vrstvy a disperzním stupni barviva. Po předúpravě a anodické oxidaci dílů se provede důkladné opláchnutí ve vodě, následuje barvení a opětovný oplach dílů. Koncentrace barviva v lázni by měla být udržována přidávkou barviva konstantní, protože stálost zbarvení se při poklesu koncentrace snižuje. Je nutno udržovat hodnotu pH barvicí lázně, předepsanou teplotu a čas vybarvování. Kratší doby barvení snižují stálost stejně jako nižší teploty. Pro nasazení by měla být použita demineralizovaná voda. Barviva musí vniknout co nehlouběji do pórovité struktury vrstvy a ukotvit se v pórech adhezními a/nebo chemickými vazebními silami. Naše firma IDEAL-Trade Service, spol. s r.o. dnes nabízí řadu Alumino organických barviv pro velmi širokou paletu barevných odstínů. Pro tato barviva jsou v příslušných informacích o výrobku definovány parametry pro konkrétní způsoby použití. V následujícím textu jsou uvedeny podrobnější informace, parametry a pracovní podmínky pro vybarvování organickými barvivy Alumino.

Organická barviva Alumino .

Nové barevné možnosti pro eloxování hliníku.

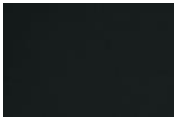
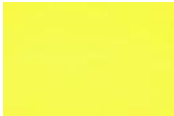
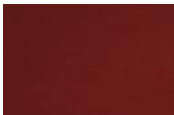
Možnosti použití Alumino barviv.

Organická Alumino barviva jsou k dispozici v práškové formě, v široké škále odstínů a široké škále hodnot světlostálosti. Barvy byly původně vyvinuty a optimalizovány tak, aby byly vhodné pro vybarvování eloxovaného hliníku, lze je používat i pro kožedělný, textilní a papírenský průmysl. Alumino barviva nabízejí nové barevné odstíny pro vnitřní i venkovní aplikace. Proces barvení se provádí jako obvykle, po eloxování a oplachu.

Výhody

- ✓ Je k dispozici mnoho barevných odstínů
- ✓ Praktické zkušenosti s používáním Alumino barviv pro eloxovaný hliník
- ✓ V mnoha případech je možné zkrátit dobu vybarvování
- ✓ Úpravou parametrů lázně lze dosáhnout různých odstínů od světlé po tmavou
- ✓ Alumino barviva vytvářejí intenzivní barevné odstíny
- ✓ Je možné dosahovat různých stupňů světlostálosti v závislosti na uvažovaném použití vybarvených dílů (vnitřní/venkovní)
- ✓ Ekonomický provoz vzhledem k nízkým nasazovacím koncentracím barviv
- ✓ Fotometrické stanovení koncentrace barviv v průběhu celé životnosti lázně



Alumino barvivo	Odstín	Barva (orientačně)
Alumino HF Navy Black 200 %	Modro černá	
Alumino HF Black 2 F	Zeleno černá	
Alumino HF Black B	Světle modro černá	
Alumino HF Red	Intenzivní červená	
Alumino Brilliant Lemon Yellow BF	Intenzivní neonově žlutá	
Alumino HF Blue HR	Intenzivní modrá	
Alumino Green H	Lesní zelená	
Alumino Olive Brown HR	Olivově hnědá	
Alumino Brown H	Červeno hnědá	

Barvy uvedené výše představují pouze část z aktuálně dostupné řady barviv.

Uvedená barevná zobrazení jsou pouze orientační a závisí na provozních parametrech eloxování a typu hliníkového materiálu.

Typické parametry lázně pro vybarvování eloxovaných hliníkových dílů na černo.

Alumino HF Black 2F pro černé vybarvení povrchu :

Koncentrace	5 -7 g/l Alumino HF Black 2F
pH	5.0 – 6.0
Teplota lázně	45 - 60°C
Čas vybarvování	1 - 10 minutes
Světlostálost	stupeň > 8 (ISO 2135, černý odstín)

Praktické poznámky pro zlepšení provozu galvanických zařízení

Ing. Pavel Čepelák
Ekomaziva s.r.o. Cheznovice

Je známo, že významná část galvanických závodů v České republice a na Slovensku provozuje linky starší výroby, v některých případech lze dokonce hovořit o technických památkách z této oblasti povrchových úprav.

V tomto článku bychom rádi poskytli některé poznatky, zkušenosti a praktické rady, které by mohly přispět ke zlepšení provozních schopností linek a kvality povrchových úprav. Zároveň mohou být vodítkem pro nové instalace.

Problémy se špatnými proudovými podmínkami a dalšími elektrickými parametry:

Propojení kabelů, pružné katodové kontakty.: Zde je velmi důležité správné dimenzování průřezu vodiče. Pro životnost kabelu je pak velmi významná správná volba materiálu izolace kabelu (PUR, guma, silikon) i materiál a způsob lisování kontaktní smyčky, katodového kontaktu



Elektrovodná lůžka na vaně jsou vystavena působení agresivních chemikálií a proto je vhodné investovat do jejich kvality. Kromě použitých materiálů je důležitá jejich konstrukce, která musí zajišťovat co nejlepší kontakt pro vedení proudu. Je doporučeno aby vlastní konstrukce lůžka byla z chemicky odolné nerezové oceli, stejně tak jako další funkční části, např. pružiny, které zajišťují správný přitlak. Kromě pravidelného čištění je důležitá také včasná výměna kontaktních částí.

Pro linku podle úrovně automatizace a požadavků na proces pak mohou být volena lůžka flexibilní, pneumatická nebo prstová.

Pro správné podmínky vedení proudu je důležitá čistota kontaktních ploch katodové tyče. Toho lze dosáhnout pravidelnou údržbou, ale vhodnější je použití čisticích lůžek pro průběžné čištění katodové tyče během provozu linky. Tato lůžka jsou vybavena nerezovými kartáčky, kterými je katodová tyč při každém průchodu očištěna. Čisticí lůžka se umísťují na ty části procesu, kde se nepoužívá proud, např. na oplachy.



Elektrické kontakty a spoje je vhodné ještě ošetřit vhodnou kontaktní vazelínou. Ta zlepšuje podmínky vedení proudu a chrání otevřené vodivé části před korozí a znečištěním. Kontaktní vazelína musí mít vhodné složení, aby nedocházelo k nežádoucímu znečištění lázní nebo zboží.

Provozní teplota lázně je dalším parametrem, kterému je potřeba věnovat zvýšenou pozornost. S ohledem na to, že vyhřívání

lázně je značně energeticky náročné, je důležité volit vhodnou velikost, tvar, výkon a materiál topných těles.

Doporučuje se také topení vybavit automatickou regulací teploty a hlídáním výšky hladiny, případně dalších parametrů. U velmi teplých lázní pak lze ušetřit na vytápění pokrytím hladiny PP koulemi, které uzavřou hladinu ale umožní pohyb závěsů se zbožím.



Při řešení kvalitativních problémů, zejména kosmetických vad povrchů, je nutné volit správný

způsob čištění zboží před vlastním pokovením. Aby odmašťovací proces správně fungoval, je kromě vhodně zvolené chemie důležité udržování vlastní odmašťovací lázně v dobré kondici. Většina zboží je z předchozích výrobních kroků znečištěna procesními nebo konzervačními oleji, prachem a pilinami a pod. Pro prodloužení životnosti lázně s jejímu správnému fungování je vhodné řešit účinnou separaci oleje a případně mechanických nečistot. K tomuto účelu slouží zařízení Suparator. Špatně připravený povrch na začátku procesu už pak nelze správně pokovit.

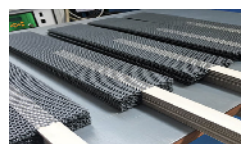


Další problémy se mohou vyskytovat při nedostatečné péči o funkční lázně. Jedná se zejména o filtraci lázní, kdy se odstraňují mechanické nečistoty o velikosti větší než 1 μm a případně organické nečistoty sorpcí na aktivním uhlí, kterým lze nasytit filtry filtračního čerpadla. Filtrační čerpadlo v lázni musí být vhodně dimenzované. Doporučuje se u funkčních povlaků přefiltrovat celý objem lázně 3x, u dekorativních pak 5x.

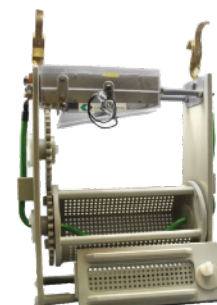
Zejména ze zinkovacích lázní je pak důležité odstraňovat uhličitany. To se provádí zchlazením lázně za účelem vyloučení krystalů a dekantací. Vzhledem k nutnosti provádět toto čištění i v období, kdy jsou venkovní teploty vysoko nad bodem mrazu, je vhodné využít kontinuální nebo dávkové vymrazovací zařízení (Carnolux, Carbojet).



Pro správný a efektivní proces je nutné používat vhodný materiál a tvar anod, zvolit dostatečnou anodovou plochu a správný kontakt na anodové tyči. K omezení vzniku nečistot v lázni kromě kvalitních titanových košů je doporučeno používat anodové sáčky.



Samostatnou kapitolu pak tvoří závěsová technika a bubnové agregáty. Vhodný tvar, kontaktní plochy, materiál (ocel, měď, nerezová ocel, mosaz, Ti...), správná izolace, to je výčet těch nejzákladnějších parametrů, které je potřeba při konstrukci a výrobě závěsů zohlednit. Důležitý je pak způsob zavěšení na katodovou tyč s ohledem na dobrý kontakt pro přenos proudu a jednoduchou manipulaci. Důležité je také kvalitní nanesení plastové ochrany závěsu aby nedocházelo k odlepování, praskání a podtékání. To potom může zapříčinit krátkou životnost závěsu a zvýšené náklady na údržbu.



Bubnové pokovovací agregáty jsou velmi efektivní pro hromadné pokovení, ale je nutné zvolit správný rozměr, konstrukci a perforaci pro zamýšlenou výrobu. Pokud je nutná vyšší variabilita agregátu je možné buben vybavit vnitřní odnímatelnou přepážkou nebo výměnnými síťovými zátkami s variabilní perforací. Zajímavou možností je elektronická regulace rychlosti nebo směru otáčení.

Se závěsovou technikou úzce souvisí maskování těch částí zboží, které nemají být pokoveny. Za tímto účelem je k dispozici velký sortiment standardních maskovacích přípravků (krytky, zátky) z různých materiálů (silikon, EPDM, neopren, viton). Kromě těchto standardních výrobků nabízíme vývoj a výrobu maskování přímo určeného pro specifický účel.

Samostatnou speciální kapitolou jsou maskovací pásy, kde s ohledem na mokré procesy hrozí nebezpečí podtékání. Proto je nutné zvolit vhodnou kombinaci materiálu pásky, kvality a síly lepidla. Zvláště u eloxování je výběr pásky velmi kritickou záležitostí, kterou Vám rádi pomůžeme řešit.

Posledním bodem je použitá chemie a aditiva odpovídající legislativním požadavkům. I v těchto oblastech Vám umíme nabídnout a navrhnout vhodné produkty a procesy. Jako alternativu například nabízíme eloxovací proces bez kyseliny dusičné nebo bezkvanidové zinkování.

Všechny zde uvedené vlivy, ať už jednotlivě, nebo v kombinaci, mohou vést k menším i větším problémům ve výrobě a kvalitě provozu galvanizovny/eloxovny.

Ve všech výše uvedených případech Vám nabízíme pomoc při hledání vhodného řešení pro Váš provoz.



Slitinová lázeň zinek-nikl nové generace SLOTOLoy ZN 2700 VX

Ing. Petr Goliáš, Ing. Vladislav Vomáčka
Schlötter Galvanotechnik

1. ÚVOD

Současným trendem i nutností je ve všech oblastech nejen průmyslu zavádění úsporných technologií, postupů a výrob. I v oblasti galvanotechniky mají vývojové týmy plné ruce práce. Nové požadavky zákazníků přicházejí stále a nevyhnuly se ani v současné době jedné z nejvíce používaných technologií povrchových úprav, slitinového pokovení zinek-nikl.

2. CÍLE PROJEKTU

Souhrnně lze požadavky na nový typ lázně pro vylučování slitinového povlaku zinek-nikl shrnout do následujících bodů:

- nízký obsah kovů
- nízká spotřeba elektrické energie
- vyšší proudový výtěžek
- nižší spotřeba energie na chlazení/ohřev
- nižší náklady na zpracování odpadních vod

Nízký obsah zinku a niklu má přímý dopad na náklady potřebné pro nasazení lázně a snižuje také ztráty způsobené provozním výnosem. Požadavek na provozní katodickou proudovou hustotu byl v rozsahu 1,3 až 1,7 A/dm² s tím, že reálný proudový výtěžek by měl ležet v okolí hodnoty 60 %. Použití takto nízkých provozních katodických proudových hustot také směřuje k tomu, že ohřev lázně průchodem proudu nebude velký. Nižší koncentrace kovů současně také sníží náklady na odstranění odpadů ze zpracování odpadních vod.

3. NÁVRH LÁZNĚ

Pro návrh nového typu slitinové lázně zinek-nikl byla jako výchozí systém použita slitinová lázeň pro hromadné pokovení SLOTOLOY ZN 210 VX. Hlavním důvodem byly předpokládané požadavky na řízení vylučování slitiny s požadovanými vlastnostmi, které zásadně ovlivňuje použitý systém aminů v organických přísadách. Základní navržené parametry:

- zinek: 4,5 – 5,5 g/l
- nikl: 0,5 – 0,6 g/l
- teplota: 24 – 26 °C
- anody: SLOTANODE VX a ocelové niklované anody v poměru 3:1

Základní konstrukce organických přísad byla s mírnými úpravami převzata z lázně SLOTOLOY ZN 210 VX.

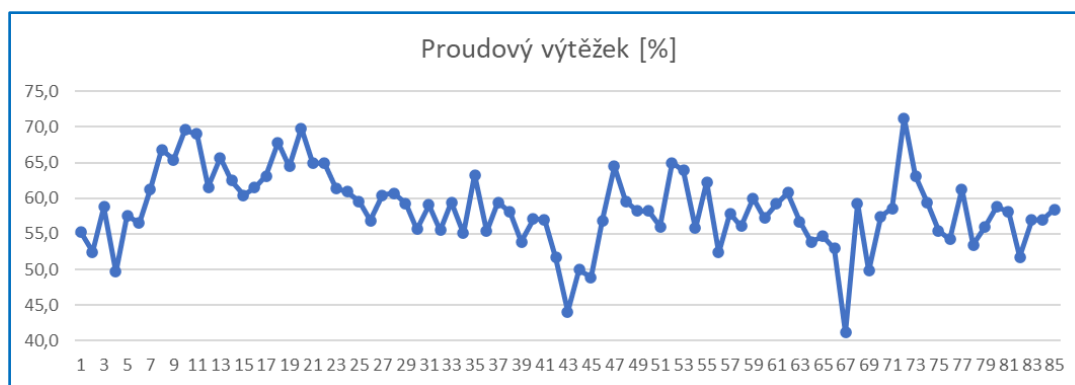
Vývojové oddělení firmy provedlo laboratorní zátěžové testy (0 až 100 Ah/l), na základě kterých byl nový typ lázně nasazen ke zkušebnímu provozu u zákazníka. Souhrnné výsledky zátěžových testů jsou uvedeny v následujících tabulkách. Důležitými parametry byly obsah niklu ve slitině a proudový výtěžek a jejich závislost na katodické proudové hustotě.

Proudová hustota (A/dm ²)	Podíl Ni (%)			Proudový výtěžek (%)		
	0 Ah/l	50 Ah/l	100 Ah/l	0 Ah/l	50 Ah/l	100 Ah/l
Zn (g/l)	5,2	5,2	6,2	5,2	5	6,2
Ni (g/l)	0,55	0,6	0,67	0,55	0,6	0,67
0,5	12,6	14,4	13,3	84	71,4	75,8
1	13,2	14,5	13,2	65	57,6	61
2	13,8	14,2	12,6	46	43,7	46
4	14,7	14,4	12,9	30	30,1	31,8

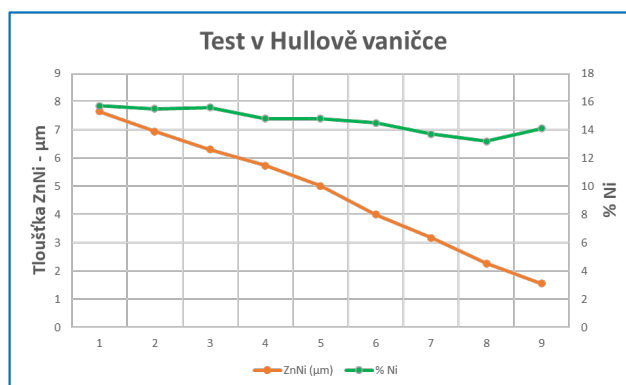
4. ZKUŠEBNÍ A STANDARDNÍ PROVOZ

Na základě výsledků vývoje byla lázeň nasazena ke zkušebnímu provozu. Nejprve v objemu 8.000 litrů a následně byla doplněna na konečný objem 16.000 litrů. Nasazení bylo provedeno z provozní lázně pro hromadné pokovení SLOTOLOY ZN 210 VX. Během zkušebního provozu byly na běžných dílech ověřeny provozní vlastnosti lázně a následně byla lázeň „překlopena“ do běžného standardního provozu. Všechny díly pokovené během provozních zkoušek byly oddělením kvality uvolněny jako shodné výrobky. I během standardního provozu probíhalo detailní sledování jak lázně, tak i kvality pokovení. Standardní analýzy v provozní laboratoři byly doplňovány i detailními v laboratoři firmy Schlötter Galvanotechnik, byly prováděny testy v Hullově vaničce i vaničce Yamamoto, sledován proudový výtěžek lázně i korozní odolnost pokovených dílů při testu v neutrální solné mlze podle ČSN EN ISO 9227.

Jako příklad uvádíme průběh sledovaných proudových výtěžků (průměrná hodnota 59 %) – obrázek 1 a výsledek měření tloušťky povlaku a procenta niklu ve slitině na plechu z Hullově vaničky (Zn = 4,9 g/l, Ni = 0,6 g/l, I = 1 A, T = 25 °C) – obrázek 2.



Obrázek 1



Obrázek 2

5. VYHODNOCENÍ

Nasazení lázně ovlivňuje požadovaná tloušťka povlaku a tím daná potřebná délka pokovení v automatu. Při porovnání s lázní SLOTOLOY ZN 80 VX lze uvést následující výhody a nevýhody:

Výhody lázně

- nízký obsah kovů v lázni → úspora surovin, menší výnos
- nižší katodická proudová hustota → nižší spotřeba elektrické energie
- nižší provozní teplota, provoz při pokojové teplotě → úspora energie na topení a chlazení
- nižší provozní náklady
- vysoká efektivita → při 8 μm pokovená plocha až 125 $\text{m}^2/10 \text{ kAh}$
- rozložení tlouštěk s menším rozptylem
- kompatibilita s lázní SLOTOLOY ZN 210 VX
- velmi nízká tvorba kyanidů → SLOTANODE VX, malý úbytek materiálu anod

Nevýhody lázně:

- užší pracovní okno pro kovy, je potřebná častější kontrola složení lázně
- tendence k vytváření amorfni vrstvy při nízké koncentraci kovů
- možné problematické naskakování vysoce legovaných ocelí

LITERATURA

Materiály firmy SCHLÖTTER GALVANOTECHNIK, Geislingen, Německo

Pozinkovaná ocel – řešení pro cirkulární ekonomiku

European General Galvanizers Association (EGGA), Ing. Petr Strzyž
Asociace českých a slovenských zinkoven, z.s.

ÚVOD

EGGA (European General Galvanizers Association) je oborová organizace pro odvětví žárového zinkování v Evropě. Sdružuje 14 národních asociací, které v Evropě toto odvětví zastupují.

EGGA staví výhody udržitelnosti oceli s žárovým povlakem zinku do popředí své komunikace a usilovně pracuje na tom, aby doložila tvrzení, že se jedná o nejudržitelnější řešení staveb. Evropská iniciativa pro zinkování v udržitelné výstavbě byla zahájena na počátku druhého tisíciletí komplexní analýzou, která v roce 2008 vyústila ve vydání publikace Zinkování a udržitelná výstavba: Příručka pro uživatele. V dubnu 2021 vydala EGGA novou publikaci Pozinkovaná ocel a udržitelná výstavba: Řešení pro cirkulární ekonomiku. Jedná se o 80stránkovou knihu, kterou vytvořila malá pracovní skupina členů EGGA a která se věnuje rozvoji odvětví zinkování, přičemž pozinkovaná ocel nadále zůstává základem řešení pro boj se změnou klimatu a pro vybudování cirkulární ekonomiky, která se stala připravovaným cílem i již realizovaným východiskem.

Pozinkovaná ocel nabízí celou škálu inovativních řešení, jež optimalizují životnost ocelových konstrukcí a komponent a umožňují jejich využití v rámci cirkulární ekonomiky.

POZINKOVANÁ OCEL V CIRKULÁRNÍ EKONOMICE

Abychom nemuseli čelit negativním vlivům klimatické změny, doporučil Mezivládní panel o změně klimatu (IPCC) snížit emise skleníkových plynů, z nichž nejzásadnější je CO₂, a dosáhnout do roku 2050 uhlíkové neutrality. Cílem je udržet globální oteplování na maximu 1,5 °C oproti teplotě v předindustriální době.

Obavy z důsledků změny klimatu se stále stupňují. S rostoucí populací ve světě a s následně stoupající spotřebou vyráběného zboží je bezpochyby zapotřebí nového přístupu, který spočívá v maximálním možném zužitkování hodnoty nerostných surovin tím, že budeme budovy, infrastrukturu, zdroje i materiály užívat co nejdéle.

První evropský právní předpis o klimatu, který v roce 2020 předložila Evropská komise, navrhuje jako součást Zelené dohody pro Evropu povinný cíl dosáhnout do roku 2050 nulových emisí skleníkových plynů. Nedílnou součástí těchto ambiciózních záměrů je transformace průmyslu směrem k udržitelnému modelu, založenému na principech cirkulární ekonomiky.

Odvětví zinkování vítá sílící snahy o vybudování cirkulární ekonomiky, neboť je nositelem konstrukčních řešení nabízejících dlouhou životnost i flexibilitu a možnost demontáže, opětovného užívání či renovace a recyklace materiálů. Pozinkované ocelové konstrukce a jejich součásti jsou ideálním oběhovým materiálem pro nízkouhlíkové budovy.

Ocel je a nadále zůstane zásadním materiálem pro technologie a řešení, jež plní každodenní potřeby společnosti. Je obecně považována za stálou součást cirkulární ekonomiky, ať se jedná o dopravní systémy, infrastrukturu, bydlení, výrobu, zemědělství nebo energetiku.

Poznání, že koncept cirkulární ekonomiky je pro dosažení optimální udržitelnosti materiálů zásadní, opět staví do popředí udržitelných konstrukčních řešení jednoduchost, odolnost, dlouhou životnost a také přirozenou recyklovatelnost kovových konstrukcí a jejich součástí. Dokonalým příkladem je zde ocel s žárovým povlakem zinku:

- žárové zinkování poskytuje finálním ocelovým výrobkům nejvyšší možnou protikorozi ochranu – ocelové konstrukce či součásti se tak často stanou na celou dobu jejich životnosti bezúdržbovými;
- povlak zinku zůstává součástí ocelové konstrukce po dobu mnoha cyklů opakovaného použití;
- povlak zinku je přirozeně odolný proti povětrnostním podmínkám, protože jeho ochranné schopnosti jsou vůči změnám teploty i jiným povětrnostním vlivům z velké části imunní;
- povlak zinku má dokonalou přilnavost k oceli, díky čemuž lze ocelový výrobek opakovaně používat s původním povlakem, aniž by bylo potřeba povlak znovu nanášet (jako příklad poslouží třeba lešeňové trubky, které se u našich budov neustále montují a zase rozmontovávají);
- pozinkované ocelové součásti tvořící konstrukci, která již dosloužila, nebo které se demontují z jiného důvodu, lze opět pozinkovat a navrátit jejich původnímu účelu;

– jakmile jsou cykly opakovaného použití u konce, ocel i zinek se recyklují společně již zavedeným procesem recyklace oceli – zinek se poté vrací do zinkových hutí a nakonec zpět do procesu zinkování, aniž by ztratil cokoli ze svých kvalit.

Pokud by se využití materiálu v projektech navrhovalo v souladu s principy cirkulární ekonomiky, žárové zinkování by bylo dokonalým řešením. Žárové zinkování však slouží už dnes a tyto principy naplňuje v praxi po mnoho desetiletí.

KONSTRUKČNÍ ŘEŠENÍ PRO OPĚTOVNÉ POUŽITÍ POZINKOVANÉ OCELI

Budovy a konstrukce oceli s žárovým povlakem zinku lze projektovat s maximální flexibilitou a s ohledem na to, aby konstrukční materiály bylo možno využít v několika životních cyklech. Budoucí řešení pro ocelové konstrukce se stanou více modulární. Budou využívat šroubových spojů, čímž se usnadní demontáž, a jejich součásti budou vhodnější pro široké opakované použití. Zinkování zvyšuje hodnotu těchto znovu používaných součástí, protože díky němu nevyžadují další povrchovou úpravu a v době dalšího použití budou v dobrém stavu.

Jednopatrové průmyslové a víceúčelové budovy využívají výhod pozinkované oceli již dlouhodobě. Budoucí optimalizace spojů a dalších součástí konstrukčních řešení ještě

více posílí propojení zinkování a oceli ve stavebnictví. Například využití nosníků se šroubovými spoji místo svařovaných poskytuje dvojnásobnou výhodu v podobě zvýšení šancí na opakované použití a také možnosti zvětšení rozměrů konstrukcí, které lze ponořit do lázně žárového zinku.

Schopnost pozinkované oceli vydržet několik životních cyklů opětovně používané konstrukce dokládá rostoucí obliba provizorních parkovacích systémů. Ty nabízejí flexibilní řešení, která lze promptně měnit, je-li zapotřebí zvýšit kapacitu parkování.

Provizorní parkovací systémy je možno rozmontovat a okamžitě znovu použít, nebo uschovat pro použití v budoucnu. Stejný přístup se dá aplikovat i na další ocelové konstrukce, pokud jsou také projektovány pro opětovné použití a mají výhodu zinkového povlaku, který je pevný, odolný vůči otěru a má dlouhou životnost a který doprovází ocelové součásti po celou dobu jejich mnoha životních cyklů.

Houževnatost a odolnost pozinkované oceli proti otěru se prokázala v široké škále aplikací, od lešení, používaného znovu a znovu, až po provizorně-permanentní mosty, projektované pro rychlou instalaci v místech přírodních katastrof, které se ale často stávají nezbytnou součástí místní infrastruktury a mohou sloužit i řadu desetiletí, než se přesunou na jiné místo.

Principy a zkušenosti s provizorními konstrukcemi a opětovně použitelnými součástmi se nyní využívají k projektování složitějších konstrukcí, které vyžadují flexibilní řešení pro cirkulární ekonomiku.

Důležitou novou studií pro EGGA je PROGRESS (PROvisions for GREater reuse of Steel Structures), tedy opatření pro širší opětovné využití ocelových konstrukcí, která byla financována z výzkumného fondu EU pro uhlí a ocel a soustředila se na opětovné využití jednopatrových budov. Studie a její doporučení se stala dalším impulzem k budoucímu používání pozinkované oceli s cílem maximalizovat příležitosti k opětovnému využití (www.steelconstruct.com/eu-projects/progress).

Studie dává doporučení a podrobné praktické informace k výrobě jednopatrových budov z již použité oceli a navrhuje konstrukční řešení budov, které lze v budoucnu rozmontovat a materiál znovu využít.

Součástí závěrů studie je toto zásadní výroky:

„Pozinkovaná ocel je preferovaným řešením pro konstrukce s potenciálem množství cyklů smontování a rozmontování“

Budoucí optimalizace spojů a dalších součástí konstrukčních řešení ještě více posílí propojení zinkování a oceli ve výstavbě. Například využití šroubových spojů poskytuje dvojnásobnou výhodu v podobě zvýšení šancí na opětovné použití a také možnosti zvětšení rozměrů konstrukcí, které lze ponořit do lázně žárového zinku.

OPĚTOVNÉ ZINKOVÁNÍ U INFRASTRUKTURY Z POZINKOVANÉ OCELI

Ocel s žárovým povlakem zinku se hojně využívá v infrastruktuře, kde slouží řadu desetiletí bez nutnosti údržby. Při hledání vhodných řešení pro cirkulární ekonomiku byly zjištěny zajímavé možnosti renovace a opětovného použití těchto všudypřítomných ocelových součástí s povlakem zinku.

ZÁVĚR

V tomto materiálu je uvedena pouze část rozsáhlých závěrů týkajících se důležitosti oceli s žárovým povlakem zinku v budování cirkulární ekonomiky, kde zásadním způsobem omezuje plýtvání zdroji a eliminuje nutnost vynakládat vysoké poplatky za emise. Více informací najdete na www.galvanizingeurope.org.

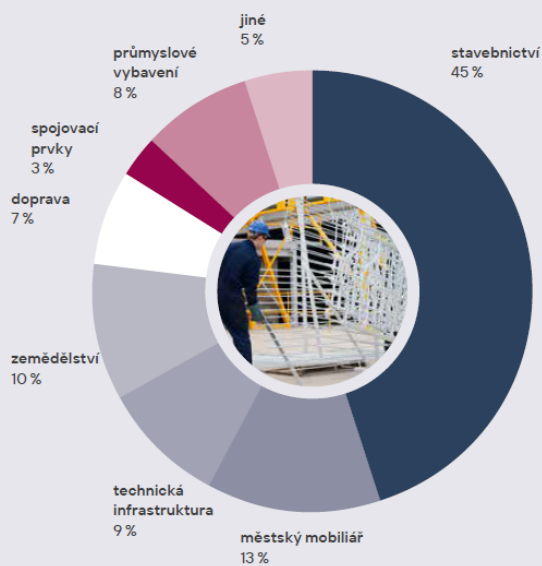


POZINKOVANÁ OCEL A UDRŽITELNÁ VÝSTAVBA

ŘEŠENÍ PRO CIRKULÁRNÍ
EKONOMIKU



Žárové zinkování podle ČSN ISO 1461 má široké použití ve stavebnictví, infrastruktuře a průmyslové výrobě



Zdroj: EGGA

62 POZINKOVANÁ OCEL A UDRŽITELNÁ VÝSTAVBA

1836

první průmyslové patenty
pro proces žárového zinkování

~22,500

přímých zaměstnanců

8 milionů

tun ocelových výrobků
každoročně pozinkováno

700

zinkoven zajišťujících místní
dostupnost zinkování v Evropě



zejména malé a střední podniky
zajišťující lokální zaměstnanost a
společenskou hodnotu



lze aplikovat na vše od drobného
spojovacího materiálu po velké
nosníky s délkou přes 20 metrů

Inzertní příloha