

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOGICKÁ
ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE
MAKROMOLEULÁRNÍCH LÁTEK

Oddělení organických povlaků a nátěrových hmot.

POVRCHOVÁ ÚPRAVA POZINKOVANÝCH OCELOVÝCH
PODKLADŮ

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Autor práce: Bc. Jan Zdráhal

Vedoucí práce: Ing. David Veselý, Ph.D.

2017

UNIVERSITY OF PARDUBICE
FACULTY OF CHEMICAL TECHNOLOGY
INSTITUT OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF
MACROMOLECULAR COMPOUNDS

Department of paints and organic coatings

SURFACE TREATMENT OF ZINC STEEL PLATES

MASTER THESIS

Author: Bc. Jan Zdráhal

Supervisor. Ing. David Veselý, Ph.D.

2017

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Jan Zdráhal**
Osobní číslo: **C15600**
Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Organické povlaky a nátěrové hmoty**
Název tématu: **Povrchová úprava pozinkovaných ocelových podkladů.**
Zadávající katedra: **Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek**

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Zpracujte literární rešerši na dané téma.
2. Elektrochemickou metodou připravte zinkové povlaky na ocelových substrátech. Pro srovnání připravte povlaky na bázi cínu a niklu.
3. Na zinkový povlak aplikujte vybrané pasivní vrstvy v proměnlivých tloušťkách.
4. U připravených vzorků proveďte testy v následujících korozních atmosférách s obsahem SO₂, mlhy NaCl a povšechné kondenzaci vody.
5. Vyhodnoťte korozní změny na vzorcích dle platných norem. Výsledky diskutujte dle typu povrchové úpravy, eventuálně i tloušťky ochranné vrstvy.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

Vedoucí diplomové práce:

Ing. David Veselý, Ph.D.

Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek


Datum zadání diplomové práce: **2. prosince 2016**

Termín odevzdání diplomové práce: **12. května 2017**



prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

L.S.



Ing. David Veselý, Ph.D.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 28. února 2017

Prohlašuji:

Tuto práci jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Souhlasím s prezenčním zpřístupněním své práce v Univerzitní knihovně Univerzity Pardubice

V Pardubicích dne 13. 5. 2017

.....
Jan Zdráhal

Poděkování:

Rád bych poděkoval Ing. Davidu Veselému, Ph.D. za ochotu, věnovaný čas, pomoc a odborné vedení, které mi poskytoval v průběhu celého studia a při vypracování diplomové práce. Poděkování také patří Mgr. Vojtěchu Řezníčkovi Ph.D. a celému kolektivu za poskytnutou možnost zhotovení vzorků v galvanovně PBS Velká Bíteš.

Souhrn

Těžištěm předložené diplomové práce je výzkum v oblasti ochrany ocelových konstrukcí před korozí pomocí kovových povlaků. Práce je zaměřena na antikorozi účinnost zinkových povlaků opatřených pasivační vrstvou na bázi troj a šestimocného chromu. Jejich vlastnosti byly porovnávány s cínovými, niklovými povlaky a dekorativním povlakem na bázi Fe_3O_4 . Antikorozi účinnost jednotlivých povlaků byla stanovována na základě zrychlených korozních zkoušek v atmosféře s obsahem SO_2 , mlhy 5% roztoku NaCl, kondenzované vlhkosti a ponorové zkoušky dle Machu a Schiffmana.

Klíčová slova

Korozní napadení, kovový povlak, zinek, nikl, cín, pasivační vrstvy

Summary

The goal of the presented master's dissertation is the research, which deals with protection of iron construction against corrosion by using of metal coating. The dissertation is focused on anti-corrosive effectiveness of zinc coating with passive layer based on three and six- states chromium. Their properties were compared to tin, nickel coating and decorative coating based on Fe_3O_4 . The Anti-corrosive effectiveness of each coating was determined on the basis of accelerated corrosive tests in atmosphere filled with SO_2 , mist of 5% NaCl solution, condensed moisture and the submerged test according to Machu and Schiffman.

Key words

Corrosive attack, metal coating, zinc, nickel, tin, passive layers

Obsah

1 Úvod.....	14
2 Koroze	15
2.1 Chemická koroze	15
2.2 Elektrochemická koroze.....	16
2.2.1 Standardní potenciál kovu	16
2.2.2 Kyslíková depolarizace	17
2.2.3 Vodíková depolarizace.....	18
2.2.4 Smíšená depolarizace	19
2.2.5 Elektrochemická ochrana	20
2.2.6 Pasivita	20
2.3 Biologická koroze.....	21
2.4 Rozdělení koroze podle druhu korozního prostředí.....	21
2.4.1 Koroze v kapalinách	21
2.4.2 Atmosférická koroze	21
2.4.3 Půdní koroze.....	22
2.5 Protikorozní opatření	23
2.6 Ochranné povlaky.....	24
2.6.1 Dělení ochranných povlaků.....	24
2.6.2 Kovové povlaky	24
2.6.2.1 Elektrochemické povlaky	25
2.6.2.2 Katodické povlaky	25
2.6.2.3 Anodické povlaky	25
2.7 Anorganické nekovové povlaky.....	26
2.8 Organické povlaky.....	26
2.9 Předúpravy povrchu.....	27
2.9.1 Mechanické předúpravy povrchu	27
2.9.2 Chemické předúpravy povrchu	28
2.9.2.1 Odmašťování.....	28

2.9.2.2 Moření.....	30
2.9.2.3 Dekapování.....	30
2.10 Galvanické pokovování a princip elektrolytického vylučování kovů	31
2.10.1.1 Polarizace.....	32
2.10.1.2 Proudová hustota	33
2.10.1.3 Proudový výtěžek.....	33
2.10.1.4 Rozkladné napětí.....	33
2.10.1.5 Hloubková účinnost	33
2.10.2 Zinkové povlaky	34
2.10.2.1 Elektrolytické zinkování.....	34
2.10.2.2 Alkalické nekyanidové.....	35
2.10.2.3 Slabě kyselá lázně.....	37
2.10.2.4 Alkalické kyanidové lázně.....	38
2.10.2.5 Slitinové lázně zinek-železo, zinek-nikl	38
2.10.3 Niklové povlaky	39
2.10.3.1 Mechanismus elektrolytického vylučování niklu	39
2.10.3.2 Složení niklovacích elektrolytů	40
2.10.3.3 Chloridové lázně.....	40
2.10.4 Cínové povlaky	42
2.10.4.1 Složení kyselých cínovacích lázní	43
2.10.5 Černění.....	45
2.10.6 Konverzní vrstvy	46
2.10.6.1 Vrstvy s obsahem chromu	47
2.10.6.2 Modré vrstvy s obsahem chromu	47
2.10.6.3 Žluté vrstvy s obsahem chromu	48
2.10.6.4 Černé vrstvy s obsahem chromu	48
2.10.6.5 Olivové vrstvy s obsahem chromu.....	48

2.10.6.6 Pasivace pomocí trojmocného chromu	49
2.10.6.7 Vznik vrstvy za přítomnosti šestimocného chromu	50
3 Experimentální část.....	52
3.1 Použité suroviny na výrobu lázní.....	52
3.1.1 Suroviny na přípravu zinkové lázně	52
3.1.2 Suroviny na přípravu lesklé cínovací lázně	52
3.1.3 Suroviny na přípravu niklovací lázně	53
3.1.4 Suroviny na přípravu černicí lázně	53
3.1.5 Suroviny na přípravu pasivační modré chromátovací lázně.	53
3.1.6 Suroviny na přípravu pasivační žluté chromátovací lázně.	53
3.1.7 Suroviny na přípravu odmašťovací lázně	54
3.1.8 Suroviny na přípravu elektrolytické odmašťovací lázně	54
3.1.9 Suroviny pro přípravu mořicí lázně.....	54
3.1.10 Suroviny pro přípravu dekapovací lázně	54
3.1.11 Suroviny na přípravu zrychlené ponorové zkoušky nátěru proti podkorodování podle Machu a Schiffmana.....	54
3.2 Povrchové předúpravy před nanášením povlaků.....	55
3.2.1 Chemické odmaštění.....	55
3.2.2 Moření.....	56
3.2.3 Elektrolytické odmaštění.....	57
3.2.4 Dekapovací lázeň.....	57
3.2.5 Příprava zinkových povlaků	58
3.2.6 Vyjasňování zinkových povlaků	60
3.2.7 Příprava konverzních vrstev s obsahem chromu.....	60
3.2.7.1 Příprava vrstvy s obsahem trivalentního chromu	60
3.2.7.2 Příprava konverzních vrstev s obsahem šestimocného chromu	62
3.2.8 Příprava cínových povlaků	63
3.2.9 Příprava niklových povlaků.....	64

3.2.10	Příprava povlaků na bázi oxidu železnato-železitého	65
3.3	Zrychlené korozní zkoušky	66
3.3.1	Korozní zkoušky v atmosféře s obsahem solné mlhy	66
3.3.2	Korozní zkouška v atmosféře s obsahem SO ₂	67
3.3.3	Korozní zkouška v atmosféře s kondenzovanou vlhkostí.....	67
3.3.4	Zrychlená ponorová zkouška nátěru proti podkorodování podle Machu a Schiffmana	68
4	Vyhodnocení výsledků a jejich následná diskuze.....	69
4.1	Vyhodnocení zrychlené korozní zkoušky v kondenzační atmosféře za přítomnosti SO ₂	69
4.2	Vyhodnocení zrychlené korozní zkoušky v atmosféře s obsahem solné mlhy	72
4.3	Vyhodnocení zrychlené ponorové zkoušky nátěru proti podkorodování podle Machu a Schiffmana.....	75
4.4	Vyhodnocení zrychlené korozní zkoušky v atmosféře s kondenzovanou vlhkostí	79
5	Závěr.....	82
6	Přílohy	87

1 Úvod

S korozí se lidstvo potýká již po staletí, protože všechny materiály, které používáme k výrobě, nejsou stálé vůči vnějšímu prostředí. Ve styku s okolním prostředím podléhají více či méně rychlému rozrušování. Toto rozrušování je způsobeno jednak chemickým vlivem prostředí na materiál, tak vlivy fyzikálními nebo biologickými. Pod pojmem koroze materiálu, shrnujeme děje, které vedou díky chemickým, či fyzikálně chemickým pochodům ke změně vlastností materiálu.

Lidé od dávné doby hledali způsoby, jak korozi předcházet nebo její účinky omezovat. Postupně byly objeveny metody, jak vyrábět různé slitiny, později nátěry a povlaky. Jejich vlastnosti se z hlediska koroze jevíly jako dobré, ale výroba byla velmi drahá. Zhruba od 17. století docházelo pozvolna k rozvoji vědy a techniky. Největší rozvoj nastává v 19. století spolu s průmyslovou revolucí. Souběžně s budováním těžkého průmyslu se zvyšovala poptávka po výrobcích z kovů. A tím i nároky na jejich odolnost a dobu životnosti.

Jako jeden z nejdůležitějších vývojových trendů se jeví používání povrchové úpravy pomocí pozinkování, které zaznamenává velký rozvoj v posledním několikaletém období. K nejrozšířenějšímu galvanickému pozinkování se začíná hojně prosazovat i žárové pozinkování a další nové technologie.

Celkově zinkové povlaky patří k nejrozšířenějším anodickým ochranám ocelových a litinových materiálů. Tyto povlaky jsou často ještě dále pasivovány, nejčastěji pomocí konverzních vrstev s obsahem tří nebo šestimocného chromu, anebo utěsňovány. Tyto následné úpravy několikanásobně zvyšují korozní odolnost, mohou zlepšovat mechanické vlastnosti povrchu a jeho vzhled.

Největším podporovatelem, který stojí za používáním a neustálým zlepšováním technologie zinkování je automobilový průmysl a to díky velmi vysokým nárokům na korozní odolnost a pokud možno, co nejmenší ekologickou závadnost celého procesu.

U pasivace pomocí konverzních vrstev s obsahem chromu se také za posledních několik let událo spoustu změn. Díky tlaku na ekologičnost celého procesu se upouští od sloučenin s obsahem šestimocného chromu a přešlo se na ekologicky výhodnější trojmocný chrom.

Mezi dalšími prvky, které se používají jako kovové povlaky, nejčastěji najdeme měď, cín, nikl, chrom, ale také drahé kovy jako je stříbro, zlato a rhodium.

2 Koroze

Koroze je samovolně probíhající proces, který je definován jako fyzikálně-chemická reakce mezi materiálem a jeho okolním prostředím. Může probíhat v různých prostředích, v plynech, kapalinách, zeminách a látkách různé chemické povahy, které jsou s materiálem ve styku. Koroze má obvykle za následek poškození funkčních vlastností kovů, které může vést k poškození okolního prostředí nebo narušení technického systému zahrnujícího oba tyto subjekty. Korozi podléhají nejen kovy, ale i polymerní hmoty a další materiály. [1]

Většina kovů a jejich slitin je nestálá a samovolně přechází do oxidovaného stavu, ve kterém se vyskytují v přírodě tj., na oxidy, uhličitany, hydroxidy atd. A to z důvodu, že při výrobě z rudy je nutno vynaložit určité množství energie a tím kov představuje vyšší energetický stav než ruda. V průběhu korozních pochodů se kov snaží tuto energii uvolnit a vrátit se do původního výchozího stavu, proto vzniklé korozní produkty mají podobné složení jako sloučeniny, ze kterých byl kov vyroben. Při výrobě kovů se vlastně jedná o porušování přírodní rovnováhy původních nerostů a koroze představuje pochod, kterým se vrací do původní rovnováhy. Samotný vyšší energetický stav však ke vzniku korozního napadení nestačí. Je zapotřebí dostatečného obsahu vody a kyslíku v korozivním prostředí.

Korozi můžeme dělit na tři hlavní skupiny podle mechanismu působení a to na chemickou, fyzikálně chemickou a biologickou. [2,3]

2.1 Chemická koroze

Chemická koroze probíhá většinou v elektricky nevodivých kapalinách a v plynných prostředích za zvýšených teplot. Je to tedy znehodnocení materiálu vznikající vzájemným působením kovu a okolního prostředí. Následkem toho vznikají silné oxidové vrstvy. Dalším příkladem může být jev, zvaný vodíková křehkost. Největší výskyt tohoto typu koroze je při tepelném zpracování kovů, např. tvorba okují při tváření oceli za tepla nebo při žíhání a kalení výrobků. Tento typ koroze není tak častý jako koroze elektrochemická.

Chemickou korozi lze dělit též podle charakteru prostředí, v němž probíhá. Je to koroze probíhající v oxidačně působících plynech a koroze probíhající v redukčně působících plynech. [2,3]

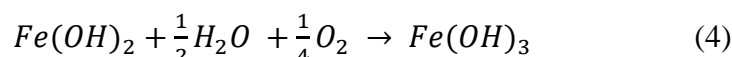
2.2 Elektrochemická koroze

Tento typ koroze kovů je vůbec nejrozšířenějším a setkáváme se s ním ve všech odvětvích průmyslové výroby. Elektrochemická koroze zahrnuje případy koroze kovů v elektrolytech, tedy ve vodivém prostředí. Podmínkou vzniku elektrochemické koroze je přítomnost tří základních faktorů: elektrolytu, katody a anody. Tato koroze tedy může probíhat všude tam, kde se stýkají různé kovy v elektricky vodivém prostředí, postačuje i vzdušná a kondenzační vlhkost. Čím je elektrolyt více vodivý, tím více se podporuje postup koroze.

Elektrochemická koroze v sobě zahrnuje dvě dílčí reakce – anodickou a katodickou. Ty jsou na sobě závislé podobně jako v galvanickém článku. V ideálním případě probíhá elektrochemická reakce oxidačního typu podle rovnice (1).



Nejčastěji korodujícím materiálem je železo, jeho reakce probíhá podle rovnic (2),(3),(4).



Elektrochemická koroze je oxidačně – redukčním procesem. Tyto dvě reakce jsou na sobě závislé a samostatně nemohou probíhat. Zdrojem elektronů je anodická (oxidační) reakce, naopak katodická (redukční) reakce stejné množství elektronů spotřebovává, a to redukcí kyslíku rozpuštěného v elektrolytu, anebo vybíjením iontů vodíkem. Pro tyto dvě reakce se také používají termíny depolarizace kyslíková a depolarizace vodíková. Průběh těchto dějů ovlivňuje elektrodový potenciál, pasivita kovů a soubor vnějších a vnitřních faktorů, jako je chemická odolnost kovů, jejich struktura nebo okolní teplota. [2,4,5]

2.2.1 Standardní potenciál kovu

Mezi kovovou elektrodou ponořenou do vodného roztoku a samotným roztokem, dochází k výměně iontů dle chemické rovnice (5).



a ustaví se tzv. rovnovážný potenciál E_r , charakterizující rovnováhu reakce. Reakce běží oběma směry stejnou rychlostí. Rovnovážný potenciál E_r závisí jednak na povaze kovu, tj. elektrochemické (termodynamické) ušlechtilosti vyjádřené standardním potenciálem E^0 , jednak na aktivitě jeho iontů $a_{Me^{n+}}$ v roztoku podle Nernstovy rovnice (6).

$$E_r = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{Me^{n+}} \quad (6)$$

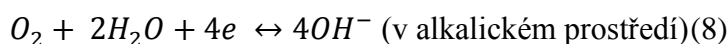
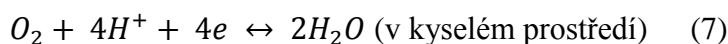
Za standardních podmínek je logaritmický člen roven nule a rovnovážný potenciál elektrody E_r , je roven standardnímu potenciálu E^0 ; ten charakterizuje elektrochemickou ušlechtilost kovu, tj. snahu uvolňovat elektrony a přecházet do iontového (oxidovaného) stavu. Tuto tendenci mají ušlechtilé kovy nižší a hodnoty jejich standardních potenciálů jsou pozitivnější, naopak hodnota standardních potenciálů neušlechtilých kovů je negativnější, ve srovnání s hodnotou standardního potenciálu vodíku, stanoveného konvencí jako nulový. Celková stupnice korozní odolnosti ovšem neodpovídá pořadí elektrochemické ušlechtilosti kovů dle standardního potenciálu (viz. obrázek 1). Je nutné brát v potaz i rychlost – kinetiku korozních reakcí, která je dána jednak hodnotou standardního potenciálu kovu, přepětím, ale zejména schopností kovu přecházet do pasivovaného stavu. [2,4,5]

Elektrochemická ušlechtilost	Korozní odolnost
Pt	Pt
Au	Au
Ag	Zr
Cu	Ti
Pb	Ag
Sn	Cr
Ni	Cu
Cd	Ni
Fe	Pb
Cr	Al
Zn	Sn
Mn	Fe
Zr	Cd
Ti	Zn
Al	Mg
Mg	Mn

Obrázek 1: Stupnice korozní odolnosti vybraných kovů

2.2.2 Kyslíková depolarizace

Jde o nejběžnější depolarizační reakci v elektrolytech, které jsou v kontaktu se vzdušnou atmosférou. K redukci kyslíku dochází dle reakcí (7), (8).



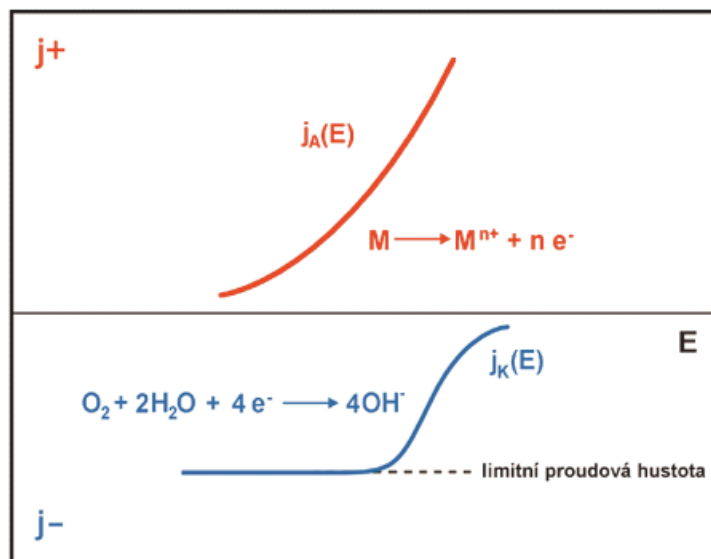
Rovnovážný potenciál pro rovnici v kyselém prostředí nabývá pro Nernstovy rovnice vztahu (9).

$$E_r = E^0 + \frac{RT}{4F} \ln \frac{p_{O_2} (a_{H^+})^4}{(a_{H_2O})^2} \quad (9)$$

Za předpokladu, že aktivita vody je rovna jedné a teplota je 25°C, lze vztah přepsat (10).

$$E_r = E^o + \frac{0,059}{4} \log p_{O_2} - 0,059 pH \quad (10)$$

Je zřejmé, že potenciál kyslíkové elektrody závisí na pH roztoku (aktivitě H^+) a na parciálním tlaku kyslíku nad roztokem, resp. jemu odpovídající koncentraci kyslíku rozpuštěného v objemu. Vzhledem k malé rozpustnosti kyslíku ve vodném prostředí dochází při korozi v aktivním stavu často k omezení korozní rychlosti limitní proudovou hustotou redukce kyslíku (obr 2)

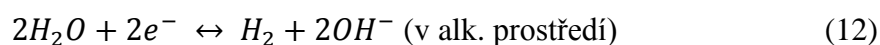
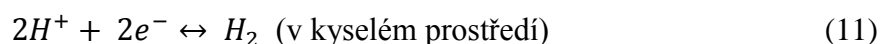


Obrázek 2: limitní proudová hustota

Kyslíková depolarizace může probíhat i v oblasti stability vody a může tak doprovázet korozi i ušlechtilých kovů. Vzhledem k tomu, že se nejčastější korozní systém skládá z kombinace železa a neutrálního vodného roztoku, napomáhá kyslíková depolarizace přeměně největších objemů kovového materiálu na korozní produkty. [2,4,5]

2.2.3 Vodíková depolarizace

Depolarizátory nejsou jen látky typicky oxidačního charakteru rozpuštěné ve vodných roztocích. Jako oxidační činidlo může vůči některým kovům vystupovat samotná voda, resp. její H^+ ionty, protony; proto se někdy nazývá vodíková depolarizace oprávněněji protonovou depolarizací. Redukce iontů H^+ probíhá dle sumární reakce (11), (12)



Rovnovážný potenciál pro rovnici v kyselém prostředí nabývá dle Nernstovy rovnice vztahu (13)

$$E_r = E^o + \frac{RT}{2F} \ln \frac{(a_{H^+})^2}{p_{H_2}} \quad (13)$$

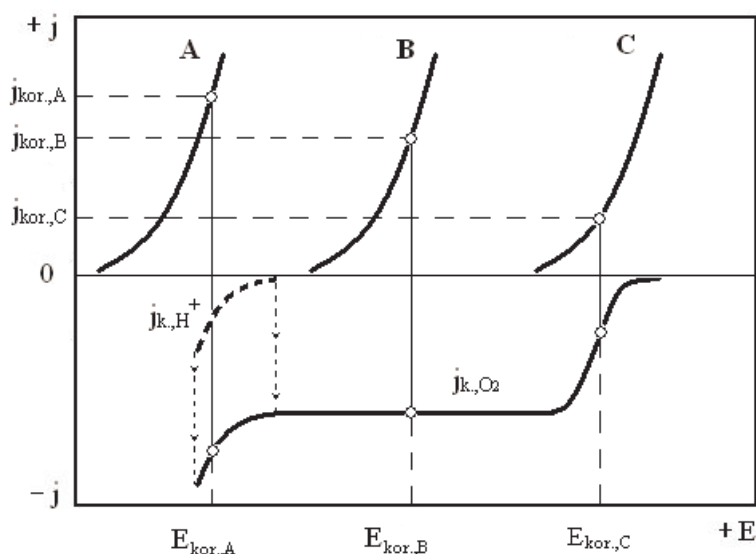
Jelikož standardní potenciál vodíkové elektrody je nulový, lze rovnici dosazením teploty 25°C přepsat (14):

$$E_r = -0,059pH - \frac{0,059}{2} \log p_{H_2} \quad (14)$$

Rovnovážný potenciál vodíkové elektrody závisí na pH a na parciálním tlaku plynného vodíku nad roztokem, resp. jemu odpovídající koncentraci rozpuštěného vodíku v roztoku. [1,3,14]

2.2.4 Smíšená depolarizace

V roztocích s rozpuštěným kyslíkem může docházet podle povahy korodujícího kovu k průběhu kyslíkové i vodíkové depolarizace současně (obr. 3). Polarizační křivka katodické reakce se pak skládá ze součtu dílčích křivek každé depolarizační reakce. Kovy korodující s vodíkovou depolarizací budou za přítomnosti kyslíku korodovat rychleji, právě o podíl kyslíkové depolarizace např. železo (kov typu A). Kovy typu B na obrázku nemohou korodovat s vodíkovou depolarizací a řídicí je pro ně rychlost kyslíkové depolarizace (měď, cín). Kovy typu C korodují jen zvolna s kyslíkovou depolarizací a k rychlejšímu průběhu anodického rozpouštění by bylo možné způsobit pouze silnějším oxidačním činidlem s pozitivnějším redox potenciálem (stříbro). [2,4,5]



Obrázek 3: Závislost proudových hustot na potenciálu prvků korodujících pomocí smíšené depolarizace

2.2.5 Elektrochemická ochrana

Korozní pochod v elektrolytu je charakterizován určitým potenciálem, který přísluší reakci kovu v daném prostředí za daných podmínek. Korozní reakce může probíhat při zachování stejného chemismu elektrodových dějů jen v jistém potenciálovém rozmezí. Toto rozmezí závisí především na vlastnostech elektrolytu. Při polarizaci kovu směrem k zápornějším hodnotám potenciálu je zastavení koroze dáno dosažením jeho imunity. To znamená dosažením podmínek, kdy je průběh reakce termodynamicky nemožný. Anodickou polarizací se dá u některých kovů snížit koroze na zanedbatelné hodnoty.

Způsoby, jimiž se využívá poznatků o snižování koroze vhodnou polarizací kovu, jsou souhrnně označovány jako "elektrochemické ochrany". Rozeznáváme dvě základní skupiny, a to ochranu katodickou a anodickou.

Ochrana elektrochemická záleží na aplikaci vnější anodové nebo katodové polarizace chráněného předmětu, popřípadě v použití protektorů, označovaných jako obětované anody, vodivě spojených s chráněným předmětem. Protektory jsou zhotovovány z méně ušlechtilého kovu, než je chráněný předmět, a proto se přednostně rozpouštějí.

Anodické ochrany se dosahuje stejnosměrným elektrickým proudem, přičemž chráněný kov je zapojen jako anoda na kladný pól zdroje.

U katodické ochrany je nejběžnějším typem tzv. protektorová ochrana nebo ochrana obětovanou anodou. Katodu tvoří chráněný kov, materiál s dostatečně zápornějším potenciálem tvoří anodu, nazývanou protektor nebo obětovaná anoda. [2,4,6]

2.2.6 Pasivita

Pasivita kovu je pozitivní jev, kdy dojde na povrchu kovu k vytvoření tenké vrstvičky elektrochemicky ušlechtilých vlastností. Tato vrstvička má za následek posun anodické rychlosti koroze kovu k velmi nízkým hodnotám. Teorie popisující mechanismus vzniku pasivní vrstvy se mohou u různých kovů lišit. U některých kovů je předpokládána tzv. adsorpčně bariérová teorie, popisující blokování aktivních center koroze tenkými filmy kyslíku. U řady kovů však byla dokázána tvorba oxidických vrstev amfoterního charakteru, tzv. teorií bariérově pasivačních vrstev. [4,7]

2.3 Biologická koroze

Biologická koroze je vyvolaná působením živých organismů. Probíhá za přítomnosti bakterií, řas a plísní. Tyto organismy způsobují elektrochemické a chemické změny na povrchu kovu, napadá však i organické materiály jako jsou plastické hmoty a dřevo. S tímto typem koroze se lze nejčastěji setkat na kovových částech lodí a přístavních mol. V našich podmínkách se vyskytuje hlavně v různých skladech zemědělských produktů. Biologická koroze může postupovat velmi rychle, korozní rychlost byla pozorována i vyšší než 1 mm za rok [2,7]

2.4 Rozdělení koroze podle druhu korozního prostředí

Elektrochemickou korozi můžeme dělit na tři hlavní skupiny podle druhu korozního prostředí. A to na korozi v kapalinách, atmosférickou a půdní.

2.4.1 Koroze v kapalinách

Především jde o korozi ve vodách, pod pojmem voda ve smyslu korozního prostředí zahrnujeme kromě chemicky čisté vody i nejrůznější slabě koncentrované vodné roztoky. Velikost a rychlost korozního poškození závisí především na agresivitě vody, ta je ovlivňována několika faktory. Je to především chemické složení vody, její teplota a případné proudění, zásadní je také přítomnost kyslíku. Vody přírodní lze rozdělit na vody sladké, mořské, minerální a na vody brakické, což je směs vody sladké a mořské. Vody mořské jsou kvůli velkému obsahu solí velmi agresivní.

Dále je tu rozdělení na vody měkké a vody tvrdé. Nejméně agresivní jsou vody tvrdé, způsobuje to usazování uhličitanu vápenatého na exponovaných částech, tvoří se tak na povrchu kovu ochranná bariéra. Dešťové a měkké vody mohou být velice agresivní a to zejména v případě, že jsou znečištěny rozpuštěnými solemi. [3,7,8]

2.4.2 Atmosférická koroze

Atmosférická koroze je nejrozšířenější formou koroze. Jedná se o elektrochemickou korozi probíhající s kyslíkovou depolarizací. Vysoký podíl atmosférické koroze je způsoben tím, že většina kovových prvků plní svou funkci v atmosféře. Proto se tento druh koroze vyskytuje v největším rozsahu. Její vznik ovlivňuje především vlhkost atmosféry a její znečištění, okolní teplota, dešťové srážky, sluneční záření, vítr a biologičtí činitelé. Atmosférická koroze má podobně jako koroze v elektrolytech elektrochemický mechanismus,

tedy za předpokladu, že probíhá za běžných teplot. Korozní děj velice urychluje přítomnost řady látek, v našich podmínkách je významným stimulantem koroze kovů oxid siřičitý. Se vzrůstající koncentrací, vzrůstá i rychlost postupu koroze.

Dalšími složkami atmosféry negativně působícími na průběh koroze, jsou hlavně oxid uhelnatý, amoniak a oxidy dusíku. Nelze opomenout také tuhé látky obsažené v atmosféře, ty usnadňují kondenzaci vzdušné vlhkosti a mají také korozně erozní účinky. Míra atmosférického napadení se významně mění mezi různými oblastmi. Atmosférická prostředí se dělí na venkovská, městská, průmyslová a mořská. Další možné typy vznikají kombinací těchto prostředí.

Jako venkovská atmosféra se obecně bere prostředí s nejnižší korozní agresivitou. Normálně neobsahují žádné znečišťující látky, ale obsahují organické nebo anorganické jemné pevné nebo kapalné částice. Hlavními složkami působící korozi jsou vlhkost, O_2 a CO_2 . Suchá a tropická prostředí jsou pak extrémy venkovské atmosféry.

Dalším typem je městská atmosféra. Tento typ atmosféry je podobný venkovskému typu. Navíc obsahuje znečišťující látky typu SO_x a NO_x jako produkt vozidel a domácností.

Dále lze mluvit o průmyslové atmosféře. Tato atmosféra je spojená s velkými průmyslovými výrobními komplexy a může obsahovat značné koncentrace oxidu siřičitého, chloridů, fosforečnanů, dusičnanů a dalších korozivních sloučenin.

Velmi specifickým typem je mořská atmosféra. Pro tuto atmosféru jsou typické jemné větrem roznášené chloridové částice, které se mohou usazovat na povrchu. Mořské atmosféry jsou obvykle vysoce korozivní a míra koroze je významně spjatá se směrem a rychlostí větru a vzdáleností od pobřeží. Ekvivalentní atmosféra je vytvářena solením silnic v mnoha oblastech s chladným podnebím.

V důsledku změny ročních období se pak agresivita jednotlivých atmosfér může měnit, zejména v zimě a období dešťů, změnou teploty a vlhkosti. [3,7,8]

2.4.3 Půdní koroze

Koroze v půdách patří mezi zvláštní případy koroze v roztocích elektrolytů, neboť půda je tvořena fází tuhou, plynnou i kapalnou. Z korozního hlediska má základní význam kapalná fáze představovaná vodným roztokem elektrolytů s různým množstvím rozpuštěných plynů. Průběh koroze v půdě závisí především na vlastním složení půdy. Její agresivita je určena jejím typem, soudružností, homogenitou, vlhkostí a chemickým složením půdního elektrolytu. Složení půdy je velmi variabilní, závisí i na aktuálním ročním období. Půdy se schopností

propouštět vodu (písečné) nejsou tak agresivní jako půdy, které vodu vážou (jílovité). U písčitých půd převládá koroze rovnoměrná, naopak u jílovitých půd převahuje koroze nerovnoměrná, zvláště důlková. [3,7,8]

2.5 Protikorozní opatření

Existuje několik způsobů jak zamezit zrychlené korozi materiálů, při jejichž dodržování se výrazně snižuje riziko vzniku korozního napadení a jeho následná rychlost.

Základem je zamezit kontaktu dvou kovů o různém elektrochemickém potenciálu, aby v daném prostředí nemohl vzniknout makročlánek. Určité nebezpečí přináší i použití některých nekovových materiálů, např. tepelně nebo elektricky izolačních, v kombinaci s materiály kovovými. Některé materiály, jako jsou např. azbest, dřevo i některé plasty, mohou uvolňovat korozně aktivní látky, které vyvolávají korozi kovových materiálů.

Dále je důležité zamezit hromadění vody a vlhkosti v některých částech nevhodně navržené konstrukce. Vede to obvykle ke vzniku korozních článků. Podobně je nutno se vyvarovat přítomnosti štěrbin, švů apod., které mohou být příčinou vzniku štěrbinové koroze.

Pokud lze, je velmi důležité zabránit vzniku turbulentního proudění prostředí, především tehdy, je-li součást vystavena současně korozi a erozi. Nebezpečné je i vyšlehávání materiálů rychlým prouděním média.

Na znehodnocování konstrukčních materiálů mají vliv i technologické postupy, především svařování a tepelné zpracování, které mohou často významně přispět k vyvolání citlivosti ke korozi. Například není-li možno svařenec pro jeho rozměrnost tepelně zpracovat k odstranění pnutí, je nutno volit materiál, který tepelné zpracování nevyžaduje (tj. použít stabilizované korozivzdorné oceli místo oceli nestabilizované). [2,9]

2.6 Ochranné povlaky

Nejrozsáhlejší skupinou metod protikoroziční ochrany je vytváření různých typů ochranných povlaků. Jedná se o povlaky typů kovových, anorganických i organických nekovových. Nanášení probíhá nejrozmanitějšími způsoby. Funkce ochranných povlaků není založena pouze na izolaci chráněného kovu od korozního prostředí. Z hlediska korozní odolnosti jsou pro jednotlivé kovy rozhodující vlastnosti jejich povrchu. Tato skutečnost nám umožňuje nahrazovat hlavně drahé konstrukční materiály s vysokou korozní odolností, materiály s menší korozní odolností opatřené vhodnou povrchovou úpravou, nanesenou různými metodami. Jako jsou elektrochemické nebo chemické pokovení, plátování, různé nástříky, difúze atd. [10,11]

2.6.1 Dělení ochranných povlaků

Povlaky lze dělit na podle druhu složení ochranné vrstvy na kovové, anorganické nekovové a organické

2.6.2 Kovové povlaky

Jedná se o nejrozšířenější povlaky, jak u kovů, tak slitin. Pro vytváření kovových povlaků se používá řada kovů od velmi ušlechtilých až po kovy, vzhledem k železu, méně ušlechtilé. Nejvíce jsou používány povlaky zinkové, měděné, cínové, chromové, niklové a z ušlechtilých kovů. V současné době se používá řada ochranných povlaků, vytvářených buď čistými kovy (Zn, Sn, Ni, Cu...), nebo slitinami (Mg-Zn, Cu-Zn apod.), i povlaků složených z několika vrstev, např. povlak měď-nikl-chrom.

Povlaky se vytvářejí zejména galvanickým vylučováním, což je nejběžnější metoda. Dále povrchovou difuzí některých kovů (Cr, Al, Si apod.), ponorem do roztavené kovové lázně (Pb, Zn, Sn aj.).

Mezi méně časté a novější metody patří nanášení rozprášeného kovu elektrickým obloukem, nanášení povlaků kyslíko-acetylenovým plamenem - metalizací (Zn, Al, Pb, Cu, Ni, oceli aj.), za pomoci vakuového napařování nebo napařování (většina kovů, popř. i nekovové materiály) anebo vytváření povlaků laserem.

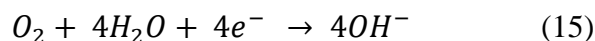
Specifickou metodou je plátování základního materiálu vrstvou korozně odolného materiálu (např. uhlíková ocel plátovaná korozivzdornou ocelí). [10,11]

2.6.2.1 Elektrochemické povlaky

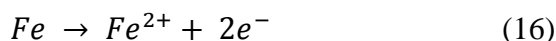
Jedná se o kovové povlaky nanášené různými technikami a složené z různých kovů. Podle způsobu ochrany základního materiálu je můžeme rozdělit na dvě hlavní skupiny. Jedná se o katodické a anodické povlaky.

2.6.2.2 Katodické povlaky

Kovy jako jsou měď, nikl, stříbro aj. mají kladnější elektrochemický potenciál než základní kov, kterým je ve většině případů ocel, a proto chrání kov v běžných podmínkách především mechanicky tím, že jej oddělují od korozního prostředí. Podmínkou dobré ochrany je bezporéznost a homogenita povlaku. Při porušení povlakové vrstvy se stávají korozní katodou a základní materiál tak korozní anodou. Například nikl je ušlechtlejší než ocel a tak na něm probíhá katodická depolarizační reakce (15):



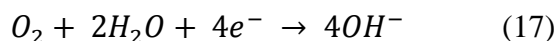
tudíž v místě porušení dochází k rozpouštění základního ocelového materiálu (16).



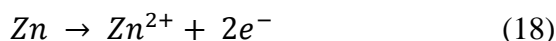
Koroze se soustředí na malou část povrchu základního materiálu a tak vzniká bodové korozní napadení. (obr. 4b) Vznik korozních zplodin může zpomalit nebo i úplně zastavit průběh koroze. [4,5]

2.6.2.3 Anodické povlaky

Kovy jako jsou zinek, kadmium apod., chrání kov, kterým je v převážné většině případů ocel, nejen mechanicky, ale zejména elektrochemicky. Při vystavení působení korozního prostředí se stanou korozní anodou a chráněný kov korozní katodou (obr.4a). Jako je to v systému ocel chráněná zinkovým povlakem. Na korozní katodě probíhá katodická depolarizační reakce - kyslíková depolarizace (17):



Zinkový povlak se rozpouští plošnou korozí za anodické reakce (18):



Zinek tedy působí jako anoda a poskytuje základnímu ocelovému materiálu katodickou ochranu, tak že zpolarizuje ocel do katodické oblasti potenciálu, kde nedochází k rozpouštění železa.

Poréznost a homogenita povlaku není významná. Povlak sám o sobě je schopen utěsnit póry a zacelit nerovnosti v ochranné vrstvě za pomoci svých korozních zplodin. Korozní odolnost je úměrná tloušťce povlaku. Anodické povlaky se ještě často upravují konverzními povlaky pro dodatečné zlepšení vlastností, jako jsou prodloužení doby do vzniku první koroze, zlepšení mechanických vlastností povrchové vrstvy anebo aby se umožnila další povrchová úprava (pro lepší zakotvení nátěrů). [4,5]



Obrázek 4: Schéma korozního napadení anodického (a) a katodického (b) povlaku

2.7 Anorganické nekovové povlaky

Jedná se o povlaky z keramických smaltů, různé fosforečnanové vrstvy, pasivační povlaky. Vytvářejí se mnoha způsoby. Jako nekovových povlaků lze použít povlaků vytvářených chemickou nebo elektrochemickou oxidací povrchu (např. eloxování hliníku a jeho slitin) nebo povlaků na bázi fosforečnanů, vytvořených těžkorozpustnými fosforečnany manganu, železa a zinku. Keramické smalty jako vhodná protikorozní ochrana se používají např. na kuchyňské a sanitární předměty. [12,13]

2.8 Organické povlaky

Jedním z tradičních postupů protikorozních ochran jsou povlaky vytvářené nátěrovými hmotami obsahujícími organickou filmotvornou složku (pojivo), dále anorganickou složku, která zahrnuje pigmenty, plniva, rovněž četná aditiva zajišťující požadované vlastnosti nátěrové hmoty a nakonec pravá a nepravá rozpouštědla. Jejich zasychání je dané druhem pojiva a může být chemické, fyzikální nebo jejich vzájemnou kombinací. Důležitým faktorem ovlivňující kvalitu a životnost nátěru je volba nanášecí technologie, stav nanášecího zařízení a kvalita předúpravy povrchu pod nátěrem. [13]

2.9 Předúpravy povrchu

Jedná se o první, nedílnou a velmi důležitou operaci při povrchové úpravě kovů. Jejím cílem je očistit a připravit povrch tak, aby následná povrchová úprava mohla dosáhnout požadovaných vlastností a aby správně plnila svoji funkci. Na povrchu kovů se mohou nacházet různé nečistoty. Jednak vlastní, mezi ty řadíme korozní produkty, okuje a různé reakční produkty. Také můžeme nalézt nečistoty cizího charakteru, mezi které patří například oleje, tuky, staré laky, prach a další. Tyto nečistoty při nesprávném odstranění mohou způsobit špatné uchycení povrchové úpravy k podkladu, vznik vizuální nehomogenity produktu, nebo snížení korozní odolnosti. Volba nejvhodnější předúpravy povrchu závisí na stavu podkladu a rozsahu korozního napadení. Předúpravy povrchu dělíme na dvě velké skupiny. První jsou mechanické předúpravy a druhou jsou chemické předúpravy povrchu. [12]

2.9.1 Mechanické předúpravy povrchu

Mechanickými předúpravami povrchu se upravuje především drsnost povrchu předmětu. Mezi nejběžněji používané mechanické předúpravy patří broušení, leštění, kartáčování, omílání a otryskávání.

Při broušení nastává odběr materiálu tvrdým nástrojem, nejčastěji se jedná o brusný kotouč přitlačený k povrchu předmětu. Tak je materiál z povrchu vytrháván nebo vytlačován zrnem brusiva, který je z tvrdšího materiálu než broušený kov.

Při kartáčování se snižuje drsnost broušeného povrchu. Kartáče bývají nejčastěji zhotoveny z ocelových drátů. Kartáčování může probíhat jak ručně tak strojně.

Leštění je technologická operace, při které dochází k vyrovnání nerovností a rýh, ale nedochází k odběru materiálu z povrchu.

Omílání je způsob úpravy, při které dochází k obrušování, leštění a zároveň i k zaoblování zpravidla menších předmětů hromadným způsobem brusnými tělisky, lešticími suspenzemi, často za přítomnosti chemických přípravků na zlepšení kvality povrchu nebo urychlení procesu. Dle způsobu vzájemného pohybu obrušovaného materiálu a brusiva rozeznáváme rotační omílání v horizontálních bubnech nebo šikmých zvonech, vibrační omílání v žlabech nebo kruhových nádobách, odstředivé omílání a různé speciální způsoby omílání. [12,14]

Otryskávání neboli abrazivní čištění spočívá v opracovávání kovu volným proudem brusiva, které je vrhané velkou rychlostí na povrch. Používá se ve slévárnách, kalírnách, hutnických provozovnách k čištění povrchu a k úpravě povrchu před metalizací, nanášením nátěrových látek, vytvářením povlaků z plastů a gumy apod.

Na abrazivní čištění se používá křemičitý písek, korund a karbid křemíku. Na pneumatické čištění se používá korund a karbid křemíku. Ty jsou totiž trvanlivější než písek a mají rovnoměrnější zrnitost. Čištění je s nimi hygieničtější a méně prašnější. Dále se používá ocelový a litinový granulát, hlavně při čištění tryskacími koly, také sekaný drát, který patří mezi nejtvrdší tryskací materiál mající neomezenou životnost, neštěpí se, nedrolí, jen se otupuje a je minimálně prašný. U kombinovaného abrazivního čištění se používají leštící nebo brousící suspenze, které se skládají z brusiva (syntetický korund, karbid křemíku), vody a inhibitoru koroze, který zabraňuje zkorodování součástek. Výhodou je bezprašnost takového provozu[12,14]

2.9.2 Chemické předúpravy povrchu

Zahrnuje způsoby úpravy, které chemicky reagují s nečistotami na povrchu čištěného materiálu, které jsou k němu přilnuté nebo chemicky vázané. Různé zplodiny, mastnoty a cizí nečistoty na povrchu zhoršují přilnavost povlaků. Vzhledem k jejich nestálosti mohou vyvolávat vhodné prostředí pro vznik koroze. Vysoká pozornost se zvláště musí věnovat přípravě povrchu před galvanickým pokovením. [12]

2.9.2.1 Odmašťování

Jde o první fázi chemické předúpravy povrchu. Jedná se o děj, při kterém se z povrchu kovu odstraňují mastnoty různého původu. Většina povrchů se znečistí již při své výrobě, nebo při styku s okolním prostředím. Elektrochemickou nebo chemickou reakcí kovu s okolím se mění povrchové vrstvy kovu na oxidy, hydroxidy a další různé sloučeniny. Z vnějšího prostředí se na povrchu kovu usazuje prach a mastnota jak v kapalné, tak tuhé podobě. Při stárnutí materiálu může na povrchu vzniknout tvrdá, těžko odstranitelná vrstva směsi nečistot různého druhu. Množství nečistot a jejich charakter je velmi proměnný a proto existují různé odmašťovací prostředky. Mezi dva nejpoužívanější odmašťovací systémy patří organická rozpouštědla a vodné odmašťovací prostředky. [2,12]

Organická rozpouštědla

Rozpouštějí mastnoty různého původu. Základem organických rozpouštědel jsou uhlovodíky (např.: benzín, petrolej), substituované uhlovodíky (diétyleneter, aceton), anebo chlorované uhlovodíky (trichlóretylén...). Odmašťování v organických rozpouštědlech se z povrchu kovů odstraňují mastné látky a s nimi i ostatní vázané nečistoty. Odmašťování je rychlé, ale může se stát, že na povrchu kovu zůstane tenká vrstva rozpouštědla. Proto povrch odmaštěný v organických rozpouštědlech není vhodný pro galvanické pokovení. Rychlost odmašťování je závislá na přísunu rozpouštědla k povrchu kovu a odsunu nasyceného roztoku mastnoty z rozpouštědla.

Mezi hořlavá rozpouštědla patří benzín, petrolej, nafta. K nehořlavým řadíme chlorované uhlovodíky. Ty jsou však jedovaté a působí velmi narkoticky. Proto se k nim přidávají nejrůznější stabilizátory. Jako jsou aminy, fenoly a jiné. Odmašťovat povrch můžeme jak ponorem, postříkem, tak pomocí par rozpouštědla. [12,15]

Vodné odmašťovací prostředky

Jedná se o čisticí prostředek na bázi anorganické soli ve vodném roztoku spolu s organickými povrchově aktivními látkami, jako jsou tenzidy nebo smáčedla a další přísady. Ve většině případů se používají alkalicky reagující anorganické soli, v menší míře se používají prostředky neutrální až slabě kyselé.

Alkalické odmašťovače jsou založeny na bázi alkalických fosfátů, hydroxidů, křemičitanů.

Kyselé odmašťovače jsou založeny na bázi vodných roztoků kyseliny sírové, chromsírové, chlorovodíkové a jiných.

Neutrální odmašťovače se skládají ze smáčedel a emulze z organického rozpouštědla, emulgátoru, stabilizátoru a vody.

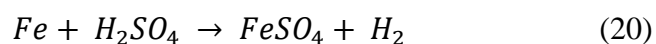
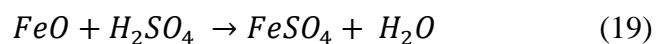
Vodné roztoky se vyznačují poměrně velkou odmašťovací schopností, jsou zdraví neškodné a nekorozivní. Používají se výhradně na odstraňování leštících past, vápna, prachu, lehkých živočišných tuků a minerálních olejů z povrchu kovů. Účinnost lze podpořit stejnosměrným proudem anebo ultrazvukem. Princip působení spočívá v tom, že snižují povrchové napětí mastnot přilnutých na povrchu kovu a rozptýlí je do roztoku. Vodné roztoky se používají hlavně před galvanickým pokovením s následným oplachem v čisté vodě.

Z hlediska nanášení můžeme použít několik metod. Nejčastější metody jsou ponorem, postříkem, odmašťování v parách rozpouštědla a ultrazvukové odmašťování.

Odmaštění postřikem se provádí u velkých hladkých předmětů bez závitů, slepých otvorů atd. Nezaručuje dokonalou čistotu povrchu. Z hlediska účinnosti se dá zařadit mezi ponorovou metodu a ultrazvuk. Ponorová metoda je nejběžnější a nejlacinější způsob odmašťování. Využívá se hlavně u málo znečištěných předmětů. Při středním znečištění nastupuje postřik a při nejtěžším znečištění nastupuje ultrazvukové odmaštění. [2,12]

2.9.2.2 Moření

Děj, při kterém se odstraňují anorganické nečistoty z povrchu kovu. Jedná se hlavně o oxidy, okuje, různé korozní zplodiny, které se chemicky rozpouští v roztocích anorganických kyselin. Nejčastěji se používají HCl, H₂SO₄, H₃PO₄, HF. Okuje se kyselinou částečně rozpouští, jsou pórovité. V místě necelistvosti, kde se kyselina dostane až k podkladovému kovu, dochází k poměrně intenzivnímu rozpouštění ocele podle rovnic (19),(20):



Vodík vzniká při rozpouštění vrstev okují, které jsou nejbohatší na železo, tedy nejvíce se rozpouští FeO, potom Fe₃O₄ a nejméně Fe₂O₃. Vodík se tvoří v atomární formě, slučuje se v molekuly a zvětšuje svůj objem, přitom mechanicky působí na okuje a ulehčuje jejich odstranění. Interakce ocele s vodíkem vede ke vzniku vodíkové křehkosti a možné tvorbě trhlin v materiálu, což je negativní reakce. Díky uvolňování vodíku při ponoření předmětu do mořící lázně, lázeň začne bublat. Podle tohoto děje lze do jisté míry poznat, že je předmět mechanicky očištěn, protože lázeň již nebude tak agresivně probublávat. [3,12]

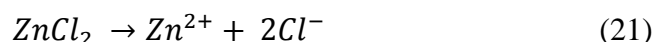
2.9.2.3 Dekapování

Jedná se o druh krátkého moření, jehož cílem je odstranit tenké vrstvy oxidů, aktivovat, naleptat a tím zdrsňit povrch tak, aby se na něm následně pevně zakotvil určený povlak. Jedná se o krátkodobé ponoření do vhodného roztoku. Tím je například kyselina sírová při normální teplotě, anebo kyselina chlorovodíková. Tento postup ovšem není vhodný pro ocele s vyšším obsahem uhlíku nebo pro litiny, protože při kontaktu s kyselinou se z ocele uvolňuje grafit, který pak zůstává na povrchu a tím snižuje přilnavost následně aplikovaných povlaků. [12]

2.10 Galvanické pokovování a princip elektrolytického vylučování kovů

Při galvanickém pokovování se vylučují relativně tenké vrstvy kovu (přibližně 10 mikrometrů) na díly z ocelových materiálů. Nejrozšířenější oblastí použití galvanicky vyloučených kovových povlaků je ochrana proti korozi. Protože jde většinou o výrobky spotřebního charakteru, je velice důležitý vzhled těchto povlaků. Obecný požadavek je, aby povlaky byly lesklé a dekorativní. Musí mít samozřejmě dobré ochranné vlastnosti, aby byl výrobek současně dostatečně chráněn proti korozi.

Anorganické soli ve vodném prostředí mají částice rozděleny na kladné a záporné ionty (21). Rozpouštěním anorganické soli ve vodě se ionty uvolňují a v roztoku se pohybují volně.



Jelikož je počet záporných a kladných částic stejný, roztok se jeví navenek neutrálně. Zavedeme-li do takového roztoku pomocí kovových elektrod stejnosměrný elektrický proud, začnou se kladné a záporné částice pohybovat. Ke katodě jsou přitahovány kladné ionty - kationty a k anodě jsou přitahovány záporné ionty - anionty. Dotykem s elektrodou ionty ztrácí svůj náboj. Z kationtů se na katodě stává neutrální kov (22). Katodou jsou v našem případě pokovované dílce.



Anionty na anodě podléhají různým reakcím. Anodou může být třeba zinkový plát 1 až 2 cm silný. Výsledek reakce je rozpouštění anody (23).



Lázeň jako elektrolyt slouží k převedení kovu z anody na katodu. Na katodě se iont kovu redukuje a vylučuje a z anody se kov rozpouští.

Galvanické pokovování se řídí Faradayovým zákonem, který zní:

Hmotnost m vyloučené látky je přímo úměrná součinu stejnosměrného proudu I a času t , po který proud elektrolytem procházel (24)

$$m = A * I * t \quad (24)$$

Konstanta A je pro danou látku charakteristická a nazývá se elektrochemický ekvivalent látky, tj. množství vyloučené látky 1 coulombem [$A \cdot s^{-1}$] (Pro zinek je $A = 0,339$).

Množství látky vyloučené na elektrodách stejným elektrickým množstvím ($I \cdot t$) je přímo úměrné jejich elektrochemickému ekvivalentu A_c (25). Na uvolnění jednoho 1 gramkvivalentu je potřeba 96500C, což se rovná 1 Farad.

$$A_c = \frac{M_a}{u \cdot F} \quad (25)$$

M_a je atomová nebo molekulová hmotnost.

F je Faradayovo číslo 96500C.

u je mocenství kovu.

V galvanice se používá jako jednotka elektrického množství ampérhodina (Ah). Na jeden gramkvivalent kovu je potřeba (26):

$$\frac{96500C}{3600s} = 26,8 Ah \quad (26)$$

Oproti procesům elektrolýzy působí ale koncentrační a chemická polarizace elektrod. [12,16]

2.10.1.1 Polarizace

Polarizace jako taková značí vznik sekundárního článku při elektrolýze. Napětí tohoto článku působí proti primárnímu stejnosměrnému proudu a tím dochází ke ztrátám energie.

Galvanická polarizace vzniká kvůli působení pevných nebo plyných látek vyloučených na elektrodách.

Koncentrační polarizace vzniká změnou koncentrace iontů na elektrodách a jejich okolí. Tento děj nastává vlivem pomalé difuze kovových iontů z elektrolytu do pokovované vrstvy.

Chemická polarizace je způsobena nedostatečnou rychlostí vybíjení iontů na elektrodách a jejich přeměnou v elektricky neutrální atomy.

Uvedené děje se odstraňují působením depolarizátorů. Velký depolarizační účinek má teplota a míchání lázně. Dále existují také chemické depolarizátory. Tyto depolarizátory zmenšují koncentraci látek způsobujících polarizaci. Polarizace je při určitém materiálu elektrody a teplotě závislá na proudové hustotě. Větší proudová hustota způsobuje větší polarizaci. [12]

2.10.1.2 Proudová hustota

Jedná se o množství proudu, které připadá na jednotku plochy [$A \cdot dm^{-2}$]. Je to poměr množství elektrického proudu na velikosti plochy elektrody. Proudová hustota je různá pro různé procesy. Při její nesprávné volbě se vylučují povlaky s horšími vlastnostmi. Jako jsou drsné povrchy, práškovité, matné, spálené, jedná se o značné snížení kvality povrchové vrstvy vyloučeného kovu, a to jak vzhledové tak ochranné funkce. V některých případech může vést vysoká proudová hustota až k pasivaci anod. [12]

2.10.1.3 Proudový výtěžek

Je to množství elektrického proudu, které je zapotřebí k rozpuštění nebo vyloučení kovu. Může být jak katodický tak anodický. Definiuje se jako poměr hmotnosti skutečně vyloučeného kovu k hmotnosti kovu, které bylo vypočteno, že se rozpustí. Proudový výtěžek může být také stanoven jako poměr anodického ke katodickému výtěžku (27)

$$\eta = \frac{X_A}{X_K} \quad (27)$$

X_A = množství kovu rozpuštěného na anodě

X_K = množství kovu vyloučeného na katodě

Katodický a anodický výtěžek může kolísat v širokém rozmezí od pár procent až do 100. Průměrný anodický výtěžek pro většinu lázní se pohybuje mezi 70 - 100%. [9]

2.10.1.4 Rozkladné napětí

Jde o minimální napětí, potřebné pro nepřetržité vybíjení iontů stejnosměrným proudem a dosažení nepřetržitého rozkladu elektrolytu. Musí překonávat opačně polarizované napětí článku, které vzniká zplodinami elektrolýzy na katodě a anodě. Skutečné napětí na svorkách elektrod je vyšší a to o takzvané přepětí, které udává rozdíl mezi rovnovážným potenciálem, který vzniká na kovové elektrodě ponořené do roztoku svých iontů a minimálním napětím potřebným k vylučování kovu na katodě. [12]

2.10.1.5 Hloubková účinnost

Vyplývá z nerovnoměrného rozdělení proudových křivek mezi anodu a katodu. Vlivem toho se povlak nevylučuje rovnoměrně. Hloubková účinnost je definována jako schopnost galvanické lázně nanášet kov v rovnoměrné vrstvě po celém povrchu pokovovaného předmětu. U předmětů se složitým tvarem je tento požadavek těžko splnitelný. A to z důvodu, že v místech, které jsou blíže k anodě, je větší hustota proudu, než v místech více vzdálených. Proto se u složitých předmětů pro vytvoření rovnoměrného povrchu používají pomocné anody

anebo katody. Ty jsou rozmístěny tak, aby jejich vzdálenost od každého místa katody nebo anody byla stejná. [12]

2.10.2 Zinkové povlaky

Zinek je značně reaktivní kov a z toho plynou pro jeho využívání v galvanotechnice významné charakteristické vlastnosti. Jeho postavení v řadě napětí kovů vzhledem k železu je z hlediska ochrany ocelového povrchu velmi výhodné. Jeho nevýhodou je díky této vlastnosti malá odolnost proti korozi. Koroduje již ve vlhké atmosféře za vzniku korozních produktů, ty ovšem významně zpomalují další korozi. Další nevýhodou zinku je jeho poměrně malá tvrdost. [5,16]

2.10.2.1 Elektrolytické zinkování

Patří mezi nejrozšířenější způsoby povrchové úpravy materiálů. Tyto povlaky používáme hlavně pro ochranu oceli proti atmosférickým vlivům. Zinek jako takový je typický představitel anodického povlaku. Při působení koroze poskytuje základnímu materiálu katodickou ochranu. Korozní odolnost elektrolytického zinkování je podobná jako u ostatních druhů zinkových povlaků. V počátečním stádiu koroze funguje zinek jako obětovaný kov a chrání mechanicky poškozená místa na povrchu oceli.

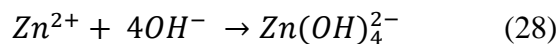
V průběhu doby je zaznamenán prudký vývoj, změna směru u galvanického zinkování. Do popředí se dostávaly hlavně bezkyanidové lázně a to z důvodu ochrany životního prostředí. Historický vývoj technologie zinkování na českém trhu uveden v tabulce 1. V současné době se technicky nejvíce využívají dva druhy zinkových elektrolytů a to alkalické bezkyanidové lázně a slabě kyselé lázně. Dále je možné narazit také na různé další typy lázní, které ovšem nejsou tak rozšířeny. Jedná se především o slitinové a alkalické kyanidové lázně.

Tabulka 1: Zastoupení technologií zinkování na českém trhu v letech 1970, 1990 a 2008

Technologie zinkování	Podíl v % / rok		
	1970	1990	2008
Slabě kyselé	3	50	45
Alkalická bezkyanidová	4	30	30
ostatní	93	20	25

2.10.2.2 Alkalické nekyanidové

Na světovém trhu se první generace prakticky použitelných alkalických nekyanidových lázní objevila v roce 1965. Základem těchto elektrolytů je hydroxyzinečnanový komplex $[Zn(OH)_4]^{2-}$. Další možností je použití zinku nebo zinečnaté soli v alkalickém hydroxidu. Lze vyjádřit rovnicí (28):



První generace alkalických nekyanidových lázní používala systém leskutvorných přísad, který dává povlaku vysoký lesk a zobrazivost. Vyrovnávací schopnost je malá, prakticky dochází jen ke geometrickému vyrovnání. Lázně mají dobrou krycí schopnost, a výbornou hloubkovou účinnost. Ta zajišťuje rovnoměrné rozložení tloušťky zinkového povlaku. K výhodám patří snadná a levná likvidace odpadních vod a možnost náhrady kyanidového elektrolytu beze změn v technologickém zařízení. Lázeň není jedovatá, vysoký obsah louhu však může způsobit poleptání. K nevýhodám patří snadná pasivace anod při překročení maximální anodové proudové hustoty. Povlaky také trpěly řadou problémů, byly náchylné na vznik puchýřů, poskytovaly relativně malý proudový výtěžek.

Nová generace alkalických nekyanidových elektrolytů vyřešila předchozí problémy první generace lázní. Lázeň nové generace obsahuje slabé komplexotvorné a leskutvorné přísady, které odstraňují nevýhody lázní první generace při zachování jejich výhodných ekologických vlastností. Vlastnosti a složení lázní uvedeno v tabulkách 2 a 3. Lázně lze použít jak pro závěsové, tak pro bubnové pokovení. Vytvořené zinkové povlaky jsou pasivovatelné všemi druhy běžně používaných přípravků s obsahem jak třívalentního, tak šestivalentního chromu.

Výhodou lázní nové generace je jednoduchá příprava, snadná obsluha a nenáročnost na technologické zařízení. Další výhodou je široký rozsah použitelných proudových hustot a velmi dobrá hloubková účinnost. Snižuje se zároveň i koncentrace základních solí pro přípravu elektrolytů, takže koncentrace zinku v lázni se pohybuje mezi 9-11 g/l a hydroxidu sodného kolem 120 g/l. Jedná se o nejnižší obsah zinku ve všech zinkových lázních.

Nevýhodou těchto lázní jsou horší mechanické vlastnosti povlaků a větší tvrdost při srovnání s kyanidovými lázněmi.

Tyto lázně postupně vytlačují kyanidové lázně ze všech zbývajících oblastí použití. [5,16]

Tabulka 2: Složení alkalických bezkyanidových lázní

Parametr	jednotka	závěs	buben
Zn	g/l	10 - 15	10 - 15
NaOH	g/l	120 - 150	120 - 150
Optimální poměr NaOH: Zn	--	10:1	10:1

Tabulka 3: Pracovní podmínky alkalických bezkyanidových lázní

Parametr	jednotka	závěs	buben
Katodová proudová hustota	A/dm ²	1 - 4	0,5 - 2
Anodová proudová hustota	A/dm ²	< 2	< 2
Teplota	°C	18 - 28	18 - 28
Pohyb	--	žádoucí	Rotací bubnu
Odsávání	--	potřebné	potřebné

Jednou z hlavních přísad pro alkalické bezkyanidové lázně je nosič lesku. Tato přísada zaručuje rovnoměrnost pokovení povrchu a je zodpovědná za výtečnou hloubkovou účinnost. Nedostatek této přísady se projeví nerovnoměrným vzhledem povlaku, nebo jeho případnou drsností. Předávkování vede ke snížení rychlosti nanášení zinkového povlaku.

Další přísadou je leskutvorná přísada. Její nedostatek se projevuje snížením brilance povlaku. Při vysokém předávkování může dojít ke křehkosti vyloučení zinkové vrstvy. Může také dojít ke snížení hloubkové účinnosti.

Další je čistící přísada. Tato přísada eliminuje vliv nečistot, které se do lázně dostávají. Jedná se například o přídavky hydroxidu sodného. Její nedostatek se projevuje sníženým leskem, eventuálně bělavými fleky na povrchu. Přebytek této přísady nemá negativní vliv.

Poslední přísadou je korekční přísada, která zabraňuje vzniku matného povlaku. Nedostatek této přísady se projeví právě matnými povlaky v hloubkách. Přebytek přísady nemá žádný negativní vliv. Tabulka 4 obsahuje přibližné spotřeby přísad na 10 000Ah. [16,17]

Tabulka 4: Spotřeba přísad na 10 000Ah

Parametr	jednotka	závěs	buben
Lesk	l	1,2 - 1,8	1,2 - 1,8
Nosič lesku	l	0,7 - 1,3	0,1 - 1,3
Čistící přísada	l	0,7 - 1,3	0,2 - 0,4
Korekční přísada	l	*	*

* Řídí se dle doplňování hydroxidu sodného. Spotřebovává se pouze výnosem. na každých 5kg NaOH se přidává cca 1litr korekční přísady. hrubý průměr tak činí cca 0,4l na 10 000Ah.

K přípravě lázně se doporučuje použít pracovní vanu z polymerní hmoty (PP, PVC) nebo ocelovou vyztuženou tvrzenou pryží. Vzhledem k doporučenému teplotnímu rozmezí je vhodné mít k lázni tepelný výměník, který umožní eventuální chlazení při vysokém pracovním zatížení. Jedná se hlavně o letní měsíce a hromadné pokovy velkých sérii. Pro tepelný výměník se doporučuje jako nejběžnější a nejlevnější varianta ocel.

Anody jsou doporučeny zinkové, čistoty 99,995% Zn. Lze je používat zavěšené nebo v ocelových koších. Jestliže při takovémto obsazení lázně koncentrace zinku trvale stoupá a nepomáhá ani vyjímání anod po skončení směny, je vhodné nahradit zinkové anody ocelovými a pokovovat je do té doby, než koncentrace zinku opět poklesne na žádanou hodnotu. [16,17]

2.10.2.3 Slabě kyselá lázně

U kyselých zinkových lázní je třeba rozlišovat silně kyselá a slabě kyselá elektrolyty. Silně kyselá lázně mohou pracovat při velkých hustotách elektrického proudu. Proto jsou vhodné pro zinkové automaty na pokovení pásů a drátů při velkých rychlostech posuvu. Pro běžné úpravy nelze prakticky silně kyselá lázně použít, neboť mají malou hloubkovou účinnost. Vyloučené povlaky jsou hrubší až houbovitě.

Slabě kyselá lázně patří mezi nejmodernější. Vyznačují se velkou rychlostí vylučování, tažností povlaku i dobrou hloubkovou účinností. Hodí se pro hromadné i závěsové pokovení. Téměř 100% účinnost lázně dovoluje pokovovat i zboží z šedé a temperované litiny bez nebezpečí navodíkování. Většinou jde o lázně na bázi chloridů nebo chlorido-síranových

elektrolytů. Z hlediska vzhledových vlastností poskytují slabě kyselé lázně nejdekorativnější povlaky ze všech zinkových elektrolytů. Skládají se z chloridu zinečnatého, chloridu sodného nebo draselného a kyseliny borité.

K nevýhodám patří citlivost lázně na znečištění ionty těžkých kovů (Pb,Cu, Fe) a větší nároky na čistotu povrchu u pokovovaného zboží. V těchto lázních na rozdíl od alkalických elektrolytů lze poměrně snadno pokovovat i litinu. [16]

2.10.2.4 Alkalické kyanidové lázně

Ještě na přelomu tisíciletí se jednalo o jednoznačně nejpoužívanější typ lázně. V rozvinutých zemích Evropy je na ústupu od konce 20. století, a to i přes její obrovské výhody jako jsou výborná hloubková účinnost a variabilita. Jde o silně alkalické roztoky, které se připravují z kyanidu nebo z oxidu zinečnatého, kyanidu sodného a z hydroxidu sodného. Vzhled povlaků lze zlepšit leskutvornými organickými přísadami. Jejich hlavní nevýhodou, která platí pro všechny galvanické lázně s kyanidy, je hygienická a ekologická nebezpečnost kyanidů a z ní vyplývající nákladná likvidace odpadních vod. A právě z tohoto důvodu se dnes již téměř nevyužívají. [16]

2.10.2.5 Slitinové lázně zinek-železo, zinek-nikl

Slitinové lázně Zn-Fe, Zn-Ni patří k nejmodernějším elektrolytům. Jejich předností je až několikanásobně vyšší korozní odolnost ve srovnání s čistým zinkovým povlakem. Z elektrolytu zinek-železo vylučujeme slitinový povlak, který obsahuje 0,4 – 0,8 % železa. Podobně z elektrolytu zinek-nikl vylučujeme slitinový povlak, který obsahuje 13 – 15 % niklu. Především povlak zinek-nikl je výrobcí automobilů velmi žádaný. Galvanický povlak zinek-nikl odolává cyklickým teplotním změnám, má minimálně 3x vyšší korozní odolnost než galvanický zinek, a proto je vhodný na ochranu součástek, které jsou umístěny v motorovém prostoru automobilu. [16]

2.10.3 Niklové povlaky

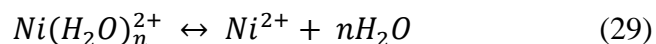
Používají se především lázně fluorboritanové a sulfamátové. Nositelem kovu je fluoroboritan nikelnatý nebo chlorid nikelnatý. Při niklování se používají vyšší proudové hustoty až $15 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ při teplotě lázně 50 - 70 °C.

Niklové povlaky mají velmi široké uplatnění. Splňují totiž jednak požadavky antikorozi ochrany a také mají velmi dekorativní vzhled. Antikorozi ochrana niklu jako elektropozitivního povlaku je úměrná tloušťce povlaku. Nikl výborně odolává korozi téměř ve všech typech prostředí. Niklovými povlaky se často obnovuje povrch opotřebovaných a zkorodovaných součástí a slouží také jako povlak pro provozní ochranu vybavení dílen.

Galvanické niklování vytváří na dílci vrstvy, pro které je charakteristický vysoký lesk i velká tvrdost povlaku. Využívají se jednak jako dekorativní vrstva, tak i jako úprava s vysokými nároky na korozi odolnost a mechanické opotřebení. [12,16]

2.10.3.1 Mechanismus elektrolytického vylučování niklu

Důležitou úlohu při vylučování niklu má polarizace. V tomto případě však nejde o koncentrační, ale o typickou chemickou polarizaci. Příčinou této chemické polarizace je zdržení v dodávce kovových iontů z hydratovaných iontů, tedy v ustanovení rovnováhy, neboť při vylučování se mohou uplatnit pouze dehydratované nikelnaté ionty (29). Přepětí vodíku na niklu je poměrně malé.



Proto se může zároveň s niklem vylučovat i vodík, zejména v kyselější lázni. Má-li lázeň velmi nízké pH nemusí se nikl vylučovat vůbec a vylučuje se pouze vodík. Při slabě kyselých až neutrálních pH se zase vylučují velmi nekvalitní povlaky. Z toho vyplývá že pH má značný vliv na rychlost vylučování i kvalitu výsledných povlaků. [16]

2.10.3.2 Složení niklovacích elektrolytů

Niklovací elektrolyty obsahují v podstatě tyto základní složky, kovovou sůl, vodivou sůl, tlumivou sůl, přísady zabraňující tvorbě pórů a přísady vyrovnávací a leskotvorné.

Základní kovová sůl se volí podle typu lázně. Většinou to bývá síran nikelnatý a chlorid nikelnatý, u sulfamátových lázní sulfamát, u fluoroboritanových lázní fluoroboritan. Úkolem základní kovové soli je zásobovat lázně nikelnatými ionty, nutnými pro vylučování kovu na katodě.

Vodivá sůl se přidává z důvodu zvýšení vodivosti lázně a přidává se také pro dosažení různých specifických účinků. Nejčastěji se jako vodící sůl používá chlorid nikelnatý. Chloridy zároveň zlepšují rozpustnost niklových anod.

Další složkou je tlumivá sůl, jejímž úkolem je udržovat pH v optimálních mezích. Při elektrolýze čisté nikelnaté soli se prudce zvyšuje pH v katodovém filmu, takže dochází k tvorbě bazických solí nebo hydroxidů. Tlumivá sůl tomuto efektu zabraňuje. Nejdůležitějším tlumivým roztokem je kyselina boritá, která disocijuje podle reakce (30):



Jako další přísady se do lázně dávají, přísady zabraňující tvorbě pórů. Tyto přísady jsou v moderních elektrolytech nepostradatelné. Jedná se prakticky o smáčedla např. alkalické soli arensulfonových kyselin. Tato smáčedla se používají zejména ve vzduchem čeřených niklovacích lázních. V nich nelze používat pěňivá smáčedla.

Poslední přísady jsou leskotvorné a vyrovnávací. Přidávají se v případě lesklého niklování. Jsou to většinou organické látky, jako jsou naftalensulfonové kyseliny, deriváty kumarilu, acetylenické alkoholy, ethery a aminy. [12,16]

2.10.3.3 Chloridové lázně

Výhodou chloridových lázní je hlavně jejich vysoká vodivost. Což znamená, že při stejném proudu mohou pracovat s nižším napětím, tím se spotřebuje méně elektrické energie. Také dochází k příznivějšímu rozdělení vylučovaného kovu na katodě. Rychleji se dosahuje minimální tloušťky ochranné vrstvy na značně profilovaných dílech. Analytické hodnoty lázně jsou zobrazeny v tabulce 5. Po přidavku leskutvorných a vyrovnávacích přísad se z chloridových lázní vylučují vysoce lesklé niklové povlaky. Samostatné chloridové lázně obsahují kyselinu boritou.

Chloridové lázně mají také několik nevýhod. Vylučované povlaky vykazují vyšší vnitřní pnutí, které lze snížit pomocí korekčních přísad. Lázně působí korozivněji na zařízení než síranové lázně. Chlorid nikelnatý je dražší surovina než síran nikelnatý.

Tabulka 5: Složení niklovací lázně

Látka	Jednotka	Množství	Optimum
Niklová sůl	g/l	60 - 90	75
Chlorid nikelnatý NiCl ₂ *6H ₂ O	g/l	15 -25	20
Kyselina boritá	g/l	45 -55	50
Podpora leskutvorné přísady	ml/l	3 - 8	5
Vyrovňovací přísada	ml/l	20 - 40	30
Leskutvorná přísada	ml/l	0,2 - 0,8	--
Smáčedlo, korekční přísada	ml/l	1 - 6	2

Vhodné zařízení se volí podle typu použité lázně. Pro moderní lázně se využívá pro vyložení van tvrdá pryž nebo polymerní hmota. Jako materiál pro topná tělesa se nejčastěji volí titan, keramika nebo sklo. K míchání elektrolytu slouží vzduchovod z plastu, umístěný asi 5 cm nad dnem vany pod katodovou tyčí. Při volbě zdroje stlačeného vzduchu se dává přednost dmychadlu před kompresorem. V případě použití kompresoru se musí zajistit dokonalé vyčištění tlakového vzduchu od oleje. Elektrolyt je filtrován přes zařízení, které je schopno přefiltrovat celý objem nádrže až třikrát za hodinu. Anody zavěšujeme na titanové háčky potažené pryží nebo do titanových anodových košů. Anody i anodové koše je nutno krýt anodovými sáčky, které odolávají kyselému prostředí lázně. [12,16]

Mezi nejčastější závady při niklování patří snížený lesk a špatné vyrovnání vrstvy. Možnou příčinou těchto potíží může být nízká hodnota pH nebo nedostatek leskutvorné přísady. Při odstranění se tedy musí dbát na kontrolu a úpravu pH na správné rozmezí hodnot, popřípadě přidání určitého množství leskutvorné přísady.

Když se objeví závady u otvorů nebo průrazů na materiálu, může to být způsobeno příliš vysokou dávkou leskutvorné přísady. K odstranění se musí zastavit dávkování přísady a lázeň propracovat při 0,5 A/dm².

Trpí-li vyloučená vrstva nedostatečným rozptylem lesku, může to znamenat nedostatek přísady podporující lesk. K odstranění problému postačí přidat přísadu pro podporu lesku v rozmezí 1-2ml na litr lázně.

Pokud jsou vyloučené povlaky křehké a nedostatečně přilnavé nejspíše to značí nedostatek vyrovnávací přísady v lázni. Problém se odstraní přidáním 5-10ml vyrovnávací přísady na litr lázně.

Je-li vyloučená vrstva na povrchu matná, může to indikovat znečištění lázně cizími kovy. Vyloučená vrstva bude matná při překročení hodnot u Cu od ca 30mg/l a u Zn od ca 20mg/l. Pokud se nachází v lázni nějaké zboží, musí být vyndáno. Poté může být lázeň vyelektřizovaná při ca 0,3-0,5 A/dm².

Poslední častou závadou jsou skvrny na vyloučeném povrchu nebo křehkost vrstvy se sníženým leskem. Tato vada může být způsobena organickým znečištěním. Je tedy potřeba lázeň přecistit aktivním uhlím a propracovat při nízké proudové hustotě ca 0,4 A/dm². [16,18]

2.10.4 Cínové povlaky

Cín je netoxický kov, má velmi dobrou korozní odolnost. K cínování se používají alkalické lázně, u kterých je nositelem kovu ciničitan sodný Na₂SnO₃ nebo ciničitan draselný K₂SnO₃. U kyselých lázní je hlavní složkou síran cínatý SnSO₄.

Mezi nejvýznamnější vlastnosti vrstev galvanického cínování patří hygienická nezávadnost, odolnost proti korozi vodou, atmosférickým vlivům, zředěným kyselinám a zásadám a nízká teplota tavení. Galvanické cínování se uplatňuje hlavně v potravinářství, chemickém průmyslu a elektrotechnice.

Největším uživatelem galvanického cínování je potravinářský průmysl, a to kvůli jeho hygienické nezávadnosti. Pocínovávají se vnitřky konzerv a plechovek. Cín a jeho slitiny se také hojně používají v případech, kdy je potřeba dobrá pájitelnost. A to zejména v elektrotechnickém průmyslu. Aby se dosáhlo optimální pájitelnosti, nanášejí se povlaky v tloušťce 5-7 μm. Příznačná jemnost, tažnost a kluznost cínových povlaků je využívána při speciálních aplikacích pro uložené součásti a písty. Cínové povlaky také zvyšují kluznost drátu při tažení. [12,16]

2.10.4.1 Složení kyselých cínovacích lázní

Vodící složkou v kyselých síranových lázních je kyselina sírová, která má i zabraňující funkci v hydrolyze cínatých solí. Nositel kovů je síran cínatý. Kvůli kvalitě lázně a výsledného povlaku se musí k lázni přidávat různé pomocné přísady. Fyzické složení cínovací lázně je zobrazeno v tabulce 6.

Obsah kyseliny sírové by měl být minimálně 80ml/l lázně a maximálně kolem 110ml/l, vyšší obsah způsobuje pasivaci anod.

Základní přísadou je cínovací sůl, která je potřebná pro vylučování povlaku. Doplnuje se různými přísadami pro doplnění lesku, které zajišťují lesk povlaku při velkém spektru proudových hustot. Nedostatek leskutvorné přísady se projevuje matnými pásy na povrchu vrstvy.

Tabulka 6: Složení cínovací lázně

Parametr	Jednotka	Závěs	Hromadné	Plošné spoje
Obsah cínu	g/l	30	15	20
Obsah volné kys. sírové	ml/l	85 - 108 (100)	65	85 - 108 (100)
	g/l	160 - 200 (185)	120	160 - 200 (185)
Obsah ostatních přísadků	ml/l	25 - 35		

* v závorce je uvedeno optimální množství

Zařízení pro cínování volíme podle typu použití lázně. Vany pro alkalické lázně mohou být ocelové se skleněnou vložkou nebo vyložené polymerním materiálem.

Pro kyselé lázně se používají vany vyložené tvrdou pryží nebo plastem. Jako chlazení je vhodné použít ocelové trubky potažené plastem. K filtraci lázně je zapotřebí filtrační zařízení, které je schopno provést výměnu lázně dvakrát až třikrát za hodinu. Anody se stále musí udržovat v polarizovaném stavu. Černání anod znamená překročení optimální hustoty proudu nebo nesprávný poměr složek v lázni. [12,16]

Při procesu cínování může dojít k mnoha závadám. Mezi jednu z nejčastějších závad patří stupňovité vylučování, tmavé kruhy kolem otvorů, v otvorech nevyločený cín tzv. (ledové květy) a silný vývoj vodíku na katodě. Všechny tyto vyjmenované závady mohou být způsobeny velmi vysokým obsahem leskutvorné přísady v lázni. K odstranění musí být použita korekční přísada a to v množství 1-5 ml/l lázně. Pokud se problémy nevyřeší, celý proces musí být znovu zopakován, popřípadě nasazena nová lázeň.

Další častou závadou je tvorba pórů, která se projevuje zvláště při vysokých proudových hustotách. Tato závada může značit drobný přebytek leskutvorné přísady. K odstranění použijeme stejný postup jako u předchozího odstavce.

Je-li vyloučený cínový povlak matný, projevuje se hlavně u nižších proudových hustot a teplota lázně se nachází v ideálním rozmezí, tak se nejspíše jedná o nedostatek leskutvorné přísady nebo je v lázni vysoký obsah cínu, popřípadě je lázeň znečištěna chloridy. V případě nedostatku leskutvorné přísady k odstranění problému stačí přidat tuto přísadu v množství 1-2 ml/l lázně. Je-li v lázni vysoký obsah cínu, tak musíme lázeň zředit na požadované hodnoty. Pokud je lázeň znečištěná chloridy do ca 300mg/l Cl⁻ Musí se aplikovat čistící přísada v množství 1ml na 1 litr lázně, při vyšším obsahu chloridů musí být lázeň vyměněna.

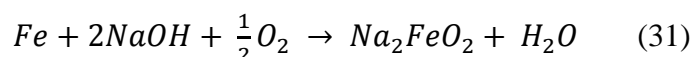
Jsou-li na vyloučeném povrchu patrné závoje s matným povlakem a to v celém rozsahu proudových hustot, nejspíše se jedná o nedostatek leskutvorné přísady. K odstranění problému tedy musí být tato přísada doplněna.

Dojde-li ke vzniku bílo-šedého povlaku na anodách, tak nejspíše došlo k pasivaci a to v důsledku vysoké anodické proudové hustoty $> 2,5 \text{ A/dm}^2$. Doporučuje se zvětšit plochu anod. Pokud se v anodách vytvoří díry nebo dochází k jejich nerovnoměrnému úbytku, jedná se nejspíše o vysoký obsah kyseliny sírové v lázni. K odstranění se musí analyzovat složení lázně a zlepšit výměnu elektrolytu na anodách. [16,18]

2.10.5 Černění

Při procesu černění, zvaném také brunýrování, dochází k vytváření černých oxidových povlaků a to především na oceli, ale také na neželezných kovech, např. na mědi. V nejobecnějším případě zahrnuje tato metoda ponor součásti do horkého (100°C až 150°C), vysoce alkalického vodného roztoku obsahujícího oxidační činidlo ke konverzi povrchu na černé oxidy Fe₃O₄, vytvářejících tenké vrstvy (cca 2μm). Pracovní podmínky a nasazení lázně uvedeno v tabulkách 7 a 8.

Při černění alkalickými brunýrovacími prostředky, se působí koncentrovaným hydroxidem sodným na kov za přítomnosti oxidační látky, probíhá reakce (31):



Pomocí NaNO₃ a NaNO₂ je Na₂FeO₂ částečně oxidován na NaFeO₂.

Při vzájemném působení železnaté a železité soli se vytváří přesycený roztok oxidu železnato-železitého, v podstatě jde o směsný oxid FeO•Fe₂O₃, který krystaluje na povrchu předmětu a vytváří tak černý povlak.

Černění výrobku je velmi rozšířené, přičemž je často požadováno nejen za účelem ochrany, ale i pro estetické účely. Konečný vzhled povrchu přitom závisí na typu provedené předúpravy. Pro řádné vytvoření povlaku musí být povrch v každém případě čistý, bez mastnot, okují či jiných nečistot. Pokud je daný povrch předem zdrsňen tryskáním, dochází k vytvoření matných povrchů neodrážejících světlo. V případě, že je povlakovaný povrch předběžně vyleštěn, vznikají povlaky, které jsou velmi korozně odolné a lesklé. Nerovnosti povrchu se černěním nezakryjí, ale naopak zvýrazní. [16,19]

Tabulka 7: Složení brunýrovací lázně na 100 litrů

Parametr	Jednotka	Množství
Přípravek na černění	kg	75
Demineralizovaná voda	l	75
Poměr přípravku : vodě	--	1 : 1

Tabulka 8 Pracovní podmínky používané pro brunýrovací lázně

Parametr	Jednotka	Množství
Pracovní teplota	°C	100 - 150
Doba povrchové úpravy	min	2*10

Při procesu brunýrování může dojít k řadě nechtěných chyb u povlaku. Nejzákladnější chyby jsou vypsány níže. Jestliže černicí lázeň nedostatečně zabarvuje povrch, jsou možné různé příčiny a jejich odstranění. Zaprvé bod varu lázně je příliš nízký, k odstranění závady je nutno doplnit černicí přípravek do lázně. Další příčinou nedostatečného zabarvení může být krátká doba ponoru, doporučuje se jí tedy prodloužit. Poslední příčinou může být nedostatečná kvalita povrchové předúpravy upravovaných předmětů nebo znečištění lázně lehkými kovy, jako jsou hliník a zinek. V prvním případě je důležité provést kvalitnější předúpravu, v druhém případě musí dojít na výměnu lázně.

Druhou výraznou chybou je, že lázeň zbarvuje povrch předmětů do zelené nebo až rezavě hnědé. V tomto případě má lázeň velmi vysokou teplotu varu. K odstranění je potřeba doplnit vodu, dokud se nedosáhne požadované teploty lázně. [16,20]

2.10.6 Konverzní vrstvy

Vznikají reakcí kovového povrchu materiálu s prostředím, ve kterém se nacházejí určitý čas. Vzniklý povrch je složený z chemických látek nacházející se v okolí, v chemické sloučenině a z látek, které na daný kov působily. Konverzní povlaky jsou charakteristické vysokou přilnavostí k povrchu kovu, velkým elektrickým odporem a nerozpustností ve vodě a jiných rozpouštědlech. Ke konverzním povlakům zařazujeme vrstvy na bázi fosforečnanů, vrstvy s obsahem chromu, které obsahují chemické látky na bázi chromu v oxidačním stavu III a VI. Dále böhmitové (oxid hliníku), eloxované, barevné, oxalátové a pasivní povlaky. Tyto povlaky patří mezi nejefektivnější systém protikorozní ochrany pro široké spektrum technicky významných kovů a slitin, zejména pro pozinkované oceli a slitiny hliníku. Jedním z důvodů jejich hojného využívání je kromě dosažení větší korozní odolnosti i dosažení lepší adheze mezi kovem a případnou další úpravou pomocí organických povlaků. [21,22]

2.10.6.1 Vrstvy s obsahem chromu

Každý galvanicky vyloučený zinkový nebo slitinový (ZnFe, ZnNi) povlak je velmi reaktivní a rychle oxiduje za vzniku tzv. bílé koroze. Aby se této korozi zinku zabránilo, je třeba vyloučit na povrchu galvanického povlaku ochrannou vrstvičku. Tato ochranná vrstvička se vytvoří tzv. chromátováním. Chemický proces chromátování je soubor oxidačně-redukčních reakcí, při němž vzniká na galvanickém povlaku anorganická ochranná vrstva hydroxidů kovů obsahující sloučeniny troj- a šestimocného chromu. Při chromátování, které probíhá při pH 1,8 – pH 2,2 je nutné počítat s tím, že se vyloučený zinkový povlak částečně rozpouští a dochází k malému odleptání vrstvy vyloučeného zinku do tloušťky asi 1 mikrometr. Tloušťka vytvořeného chromátového povlaku a obsah troj- a šestimocného chromu pak rozhodují o zbarvení a korozní odolnosti. [23]

Vrstvy s obsahem chromu se vytvářejí oxidačně - redukčními ději na povrchu neželezných kovů. Chemicky jsou tvořeny nejednoznačně definovanými chemickými sloučeninami, bazickými chromany zinku a chromu, popřípadě dalšími těžkými kovy, fluoridy a fosforečnany, vše v závislosti na složení lázně. [24]

Konverzní vrstvy s obsahem chromu se vyznačují dobrou vodivostí, čehož je široce využíváno u elektrolytických součástek. Při porovnání samotného zinkového povlaku a zinkového povlaku opatřeného vrstvou s obsahem chromu, bylo dále zjištěno také pozitivní snížení koeficientu tření. Vysoká ochranná účinnost pasivačních vrstev spočívá v inhibičním účinku tří nebo šestimocných iontů chromu, neporéznosti, a pevné vazbě se základním kovem. Pasivace za pomoci vrstev s obsahem chromu se nejčastěji provádí ponorem, méně často natíráním nebo stříkáním. Dále tyto vrstvy zlepšují vzhled výrobku a oddalují začátek korozního napadení. Široká různorodost přípravků může vytvořit na povrchu různá zbarvení. A to od zbarvení chromu, přes modré, žluté, olivové až po černé odstíny. Obecně platí, že čím tmavší je odstín, tím lepší korozní vlastnosti povlak má, ale také obsahuje vyšší koncentraci šestimocných iontů. [25]

2.10.6.2 Modré vrstvy s obsahem chromu

Přípravky pro modrou pasivaci jsou nejvíce používaným typem. Na upraveném zinkovém povlaku vytváří lesklou, dekorativní vrstvu, odolnou proti koroznímu napadení. Vzhledem k tomu, že zinkové povlaky jsou stříbřitě lesklé, lze na nich dosáhnout čistých barevných tónů. Korozní odolnost je oproti nechráněnému povlaku až 10krát vyšší. V praxi jsou používány dva typy přípravků pro modrou pasivaci, které se liší obsahem iontů. Jedná se o vrstvy buď s obsahem třímocného nebo šestimocného chromu. U třímocných vrstev se

minimalizují náklady na likvidaci odpadních vod a snižuje se nepříznivý dopad na životní prostředí. [12]

2.10.6.3 Žluté vrstvy s obsahem chromu

Tyto povlaky se vytvářejí hlavně za pomoci šestimocných iontů chromu. Přípravky na této bázi zvyšují korozní odolnost opět asi na trojnásobek oproti modrým pasivačním vrstvám. Výsledná barva může být od irizující světle žluté až po zelenožluté a hnědé. Ponorem čerstvě vytvořených silnějších žlutých vrstev do různě koncentrovaných roztoků hydroxidu sodného, je možné dosáhnout postupného odbarvení za vzniku jemně nažloutlých povlaků. [12]

2.10.6.4 Černé vrstvy s obsahem chromu

Černé pasivační vrstvy se převážně používají pro dekorativní účely. Z lázně lze získat sytě vybarvené černé povlaky s matným, pololesklým nebo lesklým povrchem. Těto vlastnosti se využívá především ve spotřebním a elektrotechnickém průmyslu. V technické praxi se využívá matných povlaků např. u chladicích elementů elektronických přístrojů pro jejich dobré vyzařování tepla.

Černá barva je způsobena přítomností solí stříbra. Z tohoto důvodu musí být odpadní vody a vyčerpané koncentráty upraveny takovým způsobem, aby byla zajištěna návratnost stříbra z odpadů. Na rozdíl od modrého a žlutého chromátování, kde je technologie hromadné úpravy v bubnech nebo koších bezproblémová, je tento postup v tomto případě možný pouze při dodržení základní podmínky, že předměty se nesmí intenzívně pohybovat. Silné vrstvy jsou v mokřém stavu značně náchylné k mechanickému poškození. Teprve po vysušení a vyzrání po dobu asi 24 h, je již i odolná proti omaku a relativně tvrdá. U dekorativních dílů se doporučuje používat závěsové techniky. [12]

2.10.6.5 Olivové vrstvy s obsahem chromu

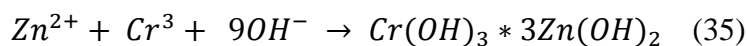
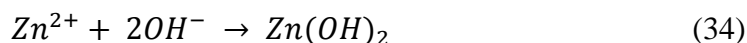
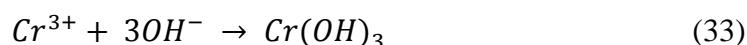
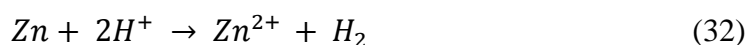
Olivově zelené pasivační vrstvy s obsahem chromu jsou nejsilnější a tím zajišťují největší protikorozní ochranu. Výhodou je zde ta skutečnost, že lázeň neobsahuje drahé kovy, nevýhodou je nutnost zařazení dalšího technologického stupně - vybarvování. Vzhledem ke značně silným vrstvám nelze použít hromadné úpravy. Aby bylo možné získat stejnoměrně vybarvené vrstvy, je nutné zajistit dostatečný pohyb lázně, např. stlačeným vzduchem. Chromátovací přípravek lze použít pro přípravu základní lázně, ze které je možno změnou pracovních podmínek získat buď lesklé, nebo matné olivově zelené až šedé vrstvy. Tyto povlaky se dají ve druhém stupni vybarvit na černý odstín např. v lázni s obsahem černého barviva. Sytost vybarvení je závislá na tloušťce povlaku a na době vybarvení.

Výše popsané přípravky lze prakticky použít pro povlaky vyloučené z elektrolytických zinkových nebo kadmiovacích lázní. Přestože je možné chromátovat i zinkové povlaky získané žárovým zinkováním, ale výsledné vrstvy nejsou vzhledově jednotné. Na povrchu dílů vytváří matnou šedou, až šedozelenou vrstvu, která podstatně zvyšuje odolnost proti koroznímu napadení. [12]

2.10.6.6 Pasivace pomocí trojmocného chromu

Tato metoda byla vyvinuta jako ekologicky přijatelná náhrada za povlaky na bázi šestimocného chromu, zejména pro konečné úpravy galvanicky vyloučených zinkových povrchů v automobilovém a lehkém strojírenském průmyslu. Z důvodu vysoké toxicity a tím způsobení možných zdravotních potíží či komplikací při dlouhodobém vystavení šestimocnému chromu. Sloučeniny založené na trojmocném chromu naopak nepředstavují žádná zdravotní ani ekologické rizika. Povlaky vyloučené pomocí trojmocného chromu jsou nejčastěji průhledné bezbarvé nebo zabarvené do modra. Přes jejich nespornou výhodu v netoxičnosti poskytují podstatně horší ochranu než povlaky, založené na šestimocném chromu a postrádají samouzdravovací schopnost. [26]

Při pasivování reaguje povrch zinku s pasivačním roztokem a vytváří se pevně lpící vrstvička špatně rozpustných chemických sloučenin. Tato vrstvička poskytuje ochranu povrchu zinkového povlaku před korozním napadením v málo a středně agresivních prostředích. Chemický mechanismus tvorby vrstvy spočívá v rozpouštění zinku za současného vzniku hydroxysloučenin třímocného chromu a zinku (35). Tento proces u třívalentního chromu lze popsat rovnicemi

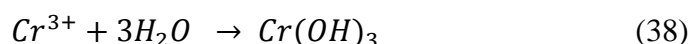
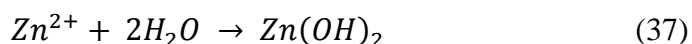
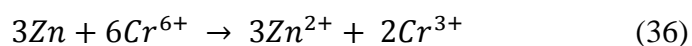


Roztoky pasivačních přípravku jsou kyselé, ale v blízkosti pasivovaného zinkového povlaku dochází ke spotřebování iontů (32) a tudíž zvýšení alkality v okolí, díky tomuto ději mohou proběhnout následující reakce. (33),(34) a (35)

2.10.6.7 Vznik vrstvy za přítomnosti šestimocného chromu

Mechanismus vzniku ochranné vrstvy je velmi podobný jako u trojmocného chromu, protože i ten je v této vrstvě obsažen. Navíc jsou v ochranné vrstvě zabudovány částice šestimocného chromu, ty z části mají gelovitý charakter a jsou tedy částečně pohyblivé. V případě porušení povlaku se na toto místo mohou přesunout.

Šestimocný chrom má významný podíl při tvorbě ochranné funkce povlaku. Při porušení ochranné vrstvy je schopen opět zacelit pasivační film. Tato schopnost vychází z existence pohyblivého iontu Cr^{VI} a minimálně rozpustné stabilní formy Cr^{III} . Při mechanickém porušení totiž dochází k přenosu Cr^{VI} na místo porušení, v místě se vytvoří opět pasivační film a to za částečné nebo kompletní redukce iontu na Cr^{III} . Trojmocný chrom dodává vrstvě také pevnost a tvrdost. Celý proces znázorněn v rovnicích (36), (37) a (38). [27]



Pasivace pomocí šestimocného chromu má daleko lepší antikoroziční účinky oproti pasivaci pomocí trojmocného chromu. Jeho nespornou výhodou je také to, že šestimocný chrom má schopnost "samouzdravení". Jeho značnou nevýhodou, díky které je v posledních letech v mnoha odvětvích nahrazován trojmocnou formou, jsou jeho prokázané karcinogenní účinky. [28] Komplexy s Cr^{VI+} , které proniknou do lidského těla, jsou velmi reaktivní, dokáží procházet přes buněčné membrány a při kontaktu s hydroxykarboxylovými kyselinami v těle vytváří volné OH radikály. [29,30]

U všech druhů vrstev s obsahem chromu může při výrobě dojít k různým chybám na jejich povrchu. Jednou z častých závad je zhoršená koroziční ochrana. To může mít za následek několik příčin, například, příliš vysokou teplotu sušení, příliš tlustou vrstvu nebo naopak tenkou vrstvu a také to může značit vyčerpání lázně. Při sušení by se neměla teplota překračovat $70^\circ C$. V případě tenkých nebo tlustých vrstev je potřeba prodloužit, respektive zkrátit čas expozice v lázni. V případě vyčerpání lázně je nutné jí zesílit nebo nasadit novou.

Další chybou může být výskyt tmavých skvrn na pasivační vrstvě. To může být způsobeno znečištěním zinkové lázně železem. K odstranění je zapotřebí vysrážet železo v zinkové lázni pomocí peroxidu vodíku nebo jiného srážedla.

Na povrchu pasivační vrstvy se také mohou objevit žluté skvrny. To indikuje znečištění samotné pasivační lázně železem. Důležité je přidat do lázně inhibitor, který železo vysráží.

Poslední nejčastější vadou je tvorba příliš světlých povlaků. To může být způsobeno velmi tenkou vrstvou chromátu nebo dlouhou dobou oplachu. Důležité je tedy zkrátit dobu oplachu a prodloužit čas expozice, zintenzivnit pohyb lázně a popřípadě snížit pH v lázni.

[31]

3 Experimentální část

3.1 Použité suroviny na výrobu lázní

3.1.1 Suroviny na přípravu zinkové lázně

ZINKOGAL 76	Alkalická bezkyanidová lázeň
Výrobce:	Atotech CZ a.s.
Suroviny:	Zinek
	Hydroxid sodný
	Zinkogal 761 - nosič lesku
	Zinkogal 762 (B*) - leskutvorná přísada
	Zinkogal 763 - korekční přísada
	Zinkogal 764 - přísada odstraňující matné povlaky v hloubkách mimořádně složitých artiklů.

* Zinkogal 762 B je leskutvorná přísada určená pro hromadné technologie.

3.1.2 Suroviny na přípravu lesklé cínovací lázně

CULMO 1	kyselá cínovací lázeň
Výrobce:	DR-Ing. Max Schlötter GmbH & Co.KG
Suroviny:	kyselina sírová chem. čistá
	Zinnsalz SU - cínovací sůl
	Grundzusatz CULMO 1 - základní přísada
	Glanzzusatz CULMO 2 - leskutvorná přísada
	CULMO AN 11 2 - úprava lázně
	CULMO IRA 1 - úprava lázně
	Korrekturlösung ACR - korekční roztok

3.1.3 Suroviny na přípravu niklovací lázně

SLOTONIK 20	Chloridová niklovací lázeň
Výrobce:	DR-Ing. Max Schlötter GmbH & Co.KG
Suroviny:	Nickelsalz HS - niklová sůl chlorid nikelnatý ($\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) kyselina boritá Nickelbadzusalz SLOTONIK 11 - podpora lesku Nickelbadzusalz BFL - vyrovnávací přísada Glanzzusalt SLOTONIK 22 - leskutvorná přísada Nickelbadzusalz SLOTONIK L - smáčedlo

3.1.4 Suroviny na přípravu černicí lázně

BRÜN 5501	dvoustupňové černění
Výrobce:	Chemo-phos cz s.r.o.
Suroviny:	Brün 5501 na bázi hydroxidu sodného DEWE Fluid - odvodňovací a konzervační přípravek Korrosin - Protikorozi ochrana - Vyvažovací olej Emulsin - Protikorozi ochrana -emulze

3.1.5 Suroviny na přípravu pasivační modré chromátovací lázně.

PERMAPASS immunox 3K modrá pasivace na zinek	
Výrobce:	Enthone Inc.
Suroviny:	Permapass immunox 3K Inhibitor 3K kyselina dusičná 53% k úpravě pH.

3.1.6 Suroviny na přípravu pasivační žluté chromátovací lázně.

ENTHOX 747	žlutá pasivace na zinek
Výrobce:	Enthone Inc.
Suroviny:	Enthox 747 Enthox 700 stabiliser

3.1.7 Suroviny na přípravu odmašťovací lázně

UNICLEAN 155 lázeň pro chemické odmaštění
Výrobce: Atotech
Suroviny: UniClean 155 - tenzidový systém
 demineralizovaná voda

3.1.8 Suroviny na přípravu elektrolytické odmašťovací lázně

UNICLEAN 298 (EU) lázeň pro elektrolytické odmaštění
Výrobce: Atotech
Suroviny: UniClean 298
 demineralizovaná voda

3.1.9 Suroviny pro přípravu mořící lázně

Suroviny: kyselina chlorovodíková
 Demineralizovaná voda

3.1.10 Suroviny pro přípravu dekapovací lázně

Suroviny: kyselina sírová
 Demineralizovaná voda

3.1.11 Suroviny na přípravu zrychlené ponorové zkoušky nátěru proti podkorodování podle Machu a Schiffmana.

Chlorid sodný
Peroxid vodíku
Destilovaná voda

3.2 Povrchové předúpravy před nanášením povlaků

Lázně byly připraveny podle výrobních návodů. Nasazení lázní probíhalo v souladu s pokyny dle technologického návodu od firmy, ve které byly chemikálie zakoupeny.

Pro zinkování, niklování a cínování byly provedeny stejné předúpravy povrchu a to v pořadí chemické odmaštění, moření, elektrolytické odmaštění a poslední operací byl ponor do dekapovací lázně. U dvojstupňového černění byla předúprava trošku odlišná. Byla složená pouze z chemického odmaštění a moření. Mezi každou operací u všech úprav následoval oplach.

3.2.1 Chemické odmaštění

K přípravě chemické odmašťovací lázně byl použit přípravek UniClean 155, který je vhodný jak pro mnou použitý závěsový galvanický pokov, tak i pro hromadný pokov v bubnech. Tento přípravek obsahuje tenzidový systém, který efektivně absorbuje oleje a další znečišťující látky. Složení přípravku zajišťuje dlouhou životnost a to i při extrémním zatížení. Díky své dlouhé životnosti se jedná o hospodárnou lázeň. Je snadno omyvatelná, šetří energii, je koncipována tak, aby fungovala od teploty 45°C. Díky svému složení má jednoduchou likvidaci odpadních vod.

Do umyté ocelové vany byla napuštěna demineralizovaná voda do 3/4 pracovního objemu. Za stálého míchání bylo přidáno vypočtené množství přípravku UniClean 155 v tomto případě bylo jako výchozí množství zvoleno 5kg přípravku na 100 litrů lázně. Po promíchání byla vana doplněna na pracovní objem. Vana byla opatřena mechanickým promícháváním. Teplota při pracovním procesu byla udržována na 80°C. Jako ohříváče k vytápění lázně bylo použito ocelové topení. [17]

Před zahájením chemického odmaštění byly zkontrolovány parametry lázně a to konkrétně koncentrace UniCleanu 155. Z lázně bylo odpipetováno 10ml vzorku do 250ml titrační baňky, přidáno 50ml demineralizované vody a 100μl bromfenolové modře. Takto vzniklá směs byla titrována 0,5M kyselinou chlorovodíkovou do barevné změny z purpurové na světle žlutou.

Koncentrace UniCleanu 155 byla vypočtena ze spotřeby 0,5M HCl při titraci*3,2. Výsledek odpovídal doporučené koncentraci lázně a tak mohla být lázeň použita bez dodatečných úprav.

Nařezané ocelové plechy třídy 11 320 o rozměrech 100*50*2mm byly navázány na konstrukci pomocí měděného drátu a za pomoci poloautomatického stroje dopraveny nad vanu s chemickým odmašťováním.

Vzhledem k tomu, že nařezané plechy byly nové, stále se stopou lehkého olejového filmu a nějakou dobu na skladě, tak se na malém procentu povrchu některých plechů objevila koroze. Doba čištění plechů byla tedy stanovena na 15 minut. Teplota lázně v době úpravy byla udržována na 80°C. Po uplynutí stanovené doby následoval krátký oplach v demineralizované vodě, ostřík demineralizovanou vodou a přemístění plechů do mořicí lázně.

3.2.2 Moření

Nasazení lázně probíhá velmi obdobně jako u chemického odmašťování. Do 3/4 pracovního objemu vany z PVC byla naplněna demineralizovaná voda. Za opatrného míchání bylo po malých dávkách přidáno vypočtené množství HCl 31% a to v množství 20kg na 100 litrů lázně. Po dostatečném promíchání byly přidány inhibitory a lázeň byla opět promíchána. V posledním kroku byla vana doplněna na pracovní objem demineralizovanou vodou. Mořicí lázeň byla vybavena odsáváním. [17]

Před zahájením moření bylo provedeno stanovení koncentrace kyseliny chlorovodíkové v mořicí lázni. Z lázně bylo odpipetováno 1 ml lázně, následně byl zředěn 50ml destilované vody a poté bylo přidáno pár kapek indikátoru methylčerveně. Takto vzniklá směs byla ztitrována za pomoci odměrného roztoku 0,1N NaOH z červené až do žluté barvy. Koncentraci HCl jsme vypočetli z rovnice spotřeby 0,1N NaOH* $f_{0,1N NaOH}$ (3,65). Výsledek vyšel v mezích, takže lázeň nebylo třeba upravovat.

Jedná se o druhou operaci v předúpravě plechů před galvanickým pokovením. Z oplachu po chemickém odmaštění byla konstrukce pomocí poloautomatického stroje přepravena nad vanu s mořicí lázní. Po vizuální kontrole stavu plechů byla konstrukce ponořena do mořicí lázně. Za vývinu značného množství vodíku, docházelo ke zbavení povrchu ocelových plechů rzi, která vznikla při skladování. Doba expozice ocelových plechů byla stanovena na 10minut, teplota lázně v době úpravy byla 25°C. Po uplynutí stanovené doby opět následoval oplach a ostřík v demineralizované vodě.

3.2.3 Elektrolytické odmaštění

Pro elektrolytické odmaštění byl použit přípravek firmy Atotech konkrétně UniClean 298. Jedná se o vysoce účinnou odmašťovací lázeň pro elektrolytické odmaštění. Lázeň je nepěňivá díky absenci tenzidů. Je velmi dobře odolná tvrdé vodě. Vyniká výbornou aktivací kovových povrchů, má výborné dezoxidační působení na ocel a ostatní kovy. Inhibuje korozi na železe. Má vysokou elektrickou vodivost a odmašťovací účinek. Přípravek také lze kombinovat s tenzidovými směsi.

Nasazení lázně pro elektrolytické odmaštění probíhalo následovně. Dobře očištěná vana z PVC byla naplněna do 3/4 pracovního objemu demineralizovanou vodou. Dále byla lázeň zahřáta na 40°C pomocí porcelánového ohřevu a za opatrného míchání bylo přidáno vypočtené množství přípravku UniClean 298. Dávkování přípravku bylo nastaveno na 7kg na 100litrů lázně. U této lázně není potřebná filtrace, ale její součástí je odsávání. Po přidání vypočteného množství přípravku UniClean 298 byla lázeň doplněna na pracovní objem, zahřáta na provozní teplotu 60°C a naposledy promíchána. [17]

Před samotným zahájením úpravy byl proveden analytický test koncentrace UniCleanu 298. Z připravené lázně bylo odpipetováno 5ml vzorku do 250ml titrační baňky, přidáno 50ml demineralizované vody a pár kapek bromfenolové modře. Takto vzniklý roztok byl ztitrován 0,5M kyselinou chlorovodíkovou do barevné změny z fialové na světle žlutou.

Koncentrace UniCleanu 298 byla vypočtena ze spotřeby 0,5M HCl*5,3. Výsledky bylo opět v normě, kterou stanovuje výrobce. Bylo tedy možné úpravu započít bez dodatečné změny složení lázně.

Před elektrolytickým odmaštěním opět následovala vizuální kontrola stavů zkušebních vzorků. Za pomoci poloautomatického stroje byla konstrukce ponořena do lázně a propracována proudem 5 A/dm². Doba trvání elektrolytického odmaštění byla 2 minuty. Teplota lázně v době expozice byla udržována při teplotě 60°C. Po uplynutí doby ponoření byla konstrukce opět za pomoci poloautomatického stroje vytažena a ponořena do oplachové demineralizované vody.

3.2.4 Dekapovací lázeň

Nasazení této lázně probíhalo do očištěné vany z PVC. Vana byla naplněna do 3/4 pracovního objemu demineralizovanou vodou a za opatrného míchání bylo přidáno předem vypočtené množství chemicky čisté kyseliny sírové. Množství kyseliny bylo stanoveno na 12,5kg na 100litrů lázně. Ideální doba expozice se pohybuje od 15 do 45 vteřin. Součástí lázně bylo její odsávání. [17]

V této lázni dochází pouze k velice krátkému ponoření v řádu několika až několika desítek sekund. Při ponoru dochází k lehkému naleptání povrchu a to je důležité kvůli úplnému odstranění i nejmenších zbytků nečistot a k lepšímu uchycení následné galvanické úpravy. Před samotným ponořením konstrukce s plechy opět došlo k ostříku demineralizovanou vodou. Následné ponoření poloautomatickým strojem bylo provedeno v délce 30 vteřin. Lázeň v průběhu testu byla udržována při pracovní teplotě 25°C. Po této operaci byly ocelové plechy plně připraveny na galvanický pokov. Jako první galvanickou operaci jsem zvolil zinkování.

3.2.5 Příprava zinkových povlaků

K přípravě zinkových povlaků byl použit systém Zinkogal 76, jedná se o alkalickou bezkyanidovou zinkovou lázeň. Její předností je především vynikající hloubková účinnost, která zajišťuje rovnoměrné rozložení tloušťky lesklého zinkového povlaku. Lázeň lze použít jak pro závěsové, tak pro hromadné technologie pokovu. Vytvořené zinkové vrstvy lze chromátovat všemi druhy chromátovacích přípravků. Složky lázně nemají komplexační schopnost a nepůsobí problémy v odpadních vodách.

Nasazení lázně probíhalo v následujícím sledu úkonů. Vana z PVC byla naplněna do 2/3 objemu demineralizovanou vodou. Bylo v ní rozpuštěno odpovídající množství hydroxidu sodného v dávce 14kg na 100litrů lázně a poté byla lázeň doplněna vodou na požadovaný objem. Následovalo dokonalé promíchání, po kterém byly do lázně zavěšeny ocelové koše se zinkovými anodami. Stoupající koncentraci zinku byla sledována analyticky. Po dosažení odpovídající koncentrace, která odpovídá 1,2kg na 100litrů lázně byl elektrolyt přefiltrován a doplněn zbývajícími přísadami.

Přísady byly doplněny v tomto pořadí. Jako první přísada byl dán nosič lesku Zinkogal 761 v množství 1,2 litrů na 100 litrů lázně, jako druhá přísada byla dána leskutvorná přísada Zinkogal 762 v množství 0,15 litrů na 100litrů lázně. Třetí přidanou přísadou byla korekční přísada Zinkogal 763 v množství 2,5 litru na 100 litrů lázně. Poslední přidanou přísadou byla přísada zabraňující vzniku matných povlaků Zinkogal 764 a to v koncentraci 0,2 litrů na 100 litrů lázně. Po každém přidavku byla lázeň dostatečně promíchána. Poté byla lázeň 4 hodiny propracována při proudovém zatížení 3 A/dm² jako v běžném provozu. Lázeň byla opatřena odsáváním, pohyb v lázni zajišťovalo míchadlo umístěné u dna. Pracovní teplota lázně se pohybovala v době úpravy okolo 25°C.

Při pracovním zatížení jsou spotřebovávány přísady z lázně. Spotřeba se měří na 10 000Ah. Po uplynutí této doby je nutno pro správnou funkci lázně doplnit přísady. Přísadu Zinkogal 761 v množství 1,5litru na 100litrů lázně. Přísadu Zinkogal 762 v množství 1litru na 100litrů lázně. U přísady Zinkogal 763 se doplňování řídí pomocí hydroxidu sodného, který se spotřebovává pouze výnosem z lázně. Na každých dodaných 5kg NaOH musí být přidán 1litru přísady Zinkogal 763. Průměr činní 0,4 litrů této přísady na 100litrů lázně. Poslední přísadou, která musí být doplněna je Zinkogal 764 a to v množství 1litru na 100litrů lázně. [30]

Před zahájením pozinkování zkušebních plechů byla v lázni provedena tato analytická stanovení: stanovení koncentrace zinku, koncentrace NaOH a koncentrace Na_2CO_3 . Tato stanovení byla provedena titračně dle následujících postupů.

Pro stanovení koncentrace zinku v lázni bylo odebráno 10ml lázně a následně zředěno do 100ml odměrky. Do titrační baňky bylo odpipetováno 20ml zředěného roztoku, následně bylo přidáno 50ml destilované vody, 20ml amoniakálního pufru a indikátor Erichromová čerň. Vzniklý roztok byl titrován pomocí 0,05M K III z fialové do modré. Koncentrace zinku byla vypočtena ze spotřeby 0,05M K III při titraci * 1,63. Hodnota koncentrace zinku v lázni se pohybovala v povoleném rozmezí, tak nebylo zapotřebí upravovat prostředí lázně.

Pro stanovení koncentrace NaOH v lázni bylo odebráno 10ml lázně a zředěno do 100ml odměrky. Do titrační baňky bylo z takto připravené odměrky odpipetováno 5 ml zředěného roztoku, přidáno 50ml destilované vody a 10ml roztoku BaCl_2 . Vzniklý roztok byl ztitrován 0,1N HCl pomocí fenolftaleinového indikátoru do odbarvení. Koncentrace NaOH byla vypočtena ze spotřeby 0,1N HCl při titraci * 8. Také toto analytické stanovení bylo v předepsaném rozmezí a lázeň tak nebylo třeba upravovat.

Pro stanovení koncentrace Na_2CO_3 v lázni bylo odebráno 10ml lázně a zředěno do 100ml odměrky. Do titrační baňky bylo odpipetováno 5 ml takto připraveného roztoku. Poté bylo přidáno 50ml destilované vody a směs byla ztitrována pomocí 0,1N HCl za přítomnosti indikátoru fenolftaleinu do odbarvení.

Koncentrace Na_2CO_3 byla vypočtena z rovnice = (spotřeba 0,1N HCl - spotřeba 0,1N HCl zjištěná při titraci NaOH) * 21,2. I toto analytické stanovení odpovídalo výrobcem předepsané normě.

V takto připravené a analyticky ověřené lázni byly připraveny všechny pozinkované vzorky. Po dokončení chemických předúprav byly ocelové plechy za pomoci poloautomatického stroje přemístěny nad zinkovou vanu. Cílem zinkování bylo dosažení ochranné vrstvy o tloušťce 10 μm . Na základě vlastností lázně a zvolené proudové hustoty 3 A/dm^2 byla stanovena doba expozice v lázni na 35 minut. Po uplynutí doby ponoření byl

proveden oplach demineralizovanou vodou a ostřík pomocí sprchy pro dokonalé očištění povrchu.

3.2.6 Vyjasňování zinkových povlaků

Nasazení vyjasňovací lázně probíhalo v následujících krocích. Vana z PVC byla naplněna demineralizovanou vodou do 3/4 pracovního objemu. Za stálého míchání bylo po malých dávkách dodáno potřebné množství kyseliny dusičné o koncentraci 65% a to v množství 300ml na 100 litrů lázně. Lázeň byla důkladně promíchána a následně doplněna na pracovní objem demineralizovanou vodou. V posledním kroku byla lázeň opět důkladně promíchána a připravena k použití. Lázeň pracuje za provozní teploty ca 25°C. U této lázně je potřebné odsávání. [17]

Tato lázeň se zapojuje pro podstatné zlepšení vzhledu zinkových povlaků, které jsou samy o sobě matně šedé a také slouží jako inhibitor koroze po krátký čas, protože prakticky ihned po vytažení plechů ze zinkové lázně začnou probíhat korozní pochody. Zamezení těchto pochodů a vylepšení vzhledu a lesku se dosáhne krátkým ponořením pozinkovaných plechů do 5% roztoku kyseliny dusičné. Doba ponoru byla 30 vteřin.

Po této operaci byly pozinkované plechy rozděleny na tři části. První třetina plechů byla sušena v sušárně při teplotě 70°C po dobu 15 minut. Na druhou část byla následně provedena konverzní úprava modrou pasivační vrstvou s obsahem trojmocného chromu. Třetí část byla upravena za pomoci žlutých vrstev s obsahem šestimocného chromu.

3.2.7 Příprava konverzních vrstev s obsahem chromu

K této povrchové úpravě zkušebních vzorků byly použity přípravky firmy Enthone Inc, konkrétně modrá pasivační vrstva s obsahem trojmocného chromu PERMAPASS IMMUNOX 3K a žlutá pasivace na zinek s obsahem šestimocného chromu ENTHOX 747.

3.2.7.1 Příprava vrstvy s obsahem třívalentního chromu

PERMAPASS IMMUNOX 3K je modrá pasivace na bázi trojmocného chromu, která je vhodná pro pasivaci zinkových povlaků vyloučených z kyselých, kyanidových i alkalických bezkyanidových lázní. Vytváří modré lesklé vrstvy, které mají vysokou tepelnou odolnost. Ochranná vrstva vyloučená na zinku je jasně modrá a odpovídá DIN 50961. Teplota sušení se pohybuje v rozmezí 70-120°C. Se stoupající teplotou sušení se zlepšuje korozní odolnost. [31]

Nasazení lázně probíhalo následovně. Vyčištěná vana z PVC byla naplněna do 3/4 pracovního objemu demineralizovanou vodou a pomalu za stálého míchání bylo přidáno vypočtené množství přísady PERMAPASS IMMUNOX 3K a to v množství 5 litrů na 100 litrů lázně. Po přísadě byla lázeň dokonale promíchána a doplněna demineralizovanou vodou na pracovní objem. Po té bylo přidáno stanovené množství INHIBITORU 3K v koncentraci 0,4 litru na 100 litrů lázně. Bylo zkontrolováno pH, které by mělo odpovídat přibližně hodnotě 1,8. Pro případnou úpravu sloužila kyselina dusičná 53%. Při pracovním zatížení stoupala hodnota pH proto bylo nutné korigovat pH pomocí kyseliny dusičné a doplňovat jak PERMAPASS IMMUNOX 3K tak INHIBITOR 3K. Lázeň byla míchána pomocí probublávání. [31]

Pro dosažení dobrých pracovních výsledků byla provedena analytická kontrola pasivační lázně před zahájením úpravy zkušebních vzorků na obsah PERMAPASS IMMUNOX 3K a hodnota pH před zahájením úpravy. Hodnota pH byla sledována pomocí indikátorových pH papírků. Koncentrace PERMAPASS IMMUNOX 3K byla zjištěna pomocí titrace. Bylo odpipetováno 25 ml pasivační lázně do Erlenmayerovy baňky o objemu 300 ml a zředěno 100 ml demineralizované vody. Poté byly přidány 3 ml 96% kyseliny sírové, několik varných kuliček, 2 g peroxodisíranu amonného a 25 ml dusičnanu stříbrného o koncentraci 0,1 mol/l. Baňka byla zahřívána k slabému varu při přikrytí hodinovým sklíčkem po dobu 15 - 20 minut až barva roztoku přešla do čistě žluté, bez modrých či zelených nádechů. Potom byla baňka ochlazená na teplotu místnosti, bylo přidáno 2 g hydrogenfluoridu amonného a 15 ml 10% roztoku jodidu draselného. Takto připravená směs byla ponechána přikrytá na 5 minut. Poté byla ztitrována pomocí thiosíranu sodného 0,1 mol/l do světle žlutého zabarvení. Následně byly přidány 3 ml škrobového roztoku v koncentraci 0,5% a zvolna byl roztok titrován až do světle zeleného zbarvení. Koncentrace PERMAPASS IMMUNOX 3K se vypočítá ze spotřeby thiosíranu sodného 0,1 mol/l * 2,4. Doporučená hodnota výrobcem je v rozmezí: 40 - 60 ml/l. I tato lázeň měla vyhovující parametry a proto mohla být použita bez úprav.

Pro účely mé diplomové práce byly vystaveny pozinkované plechy třem různým časovým intervalům ponoru. Jako první interval byla zvolena doba ponoru 30 vteřin. Druhá dávka vzorků byla ponořena na interval 2*30 vteřin. S tím, že mezi intervaly následoval krátký oplach ve studené demineralizované vodě. Třetí dávka vzorků byla ponořena na interval 3*45 vteřin a také mezi intervaly byl proveden oplach v demineralizované vodě. Teplota lázně v době přípravy plechů byla 25°C. Po dokončení úpravy následoval

dvojstupňový oplach. Nejprve byly vzorky opláchnuty ve studené demineralizované vodě a následně v demineralizované vodě o teplotě 60°C. Jako poslední krok před dokončením následovalo sušení plechů při teplotě 70°C po dobu 15 minut.

3.2.7.2 Příprava konverzních vrstev s obsahem šestimocného chromu

ENTHOX 747 je přípravek pro žluté chromátování galvanicky vyloučeného zinku. Tento přípravek obsahuje sloučeniny šestimocného chromu. Ochranné vlastnosti povlaku odpovídají normě DIN EN 12329.

Nasazení lázně proběhlo podle následujícího postupu. Do dobře vyčištěné vany z PVC byla napuštěna demineralizovaná voda do 3/4 pracovního objemu. Pomalu za stálého míchání bylo přidáno potřebné množství přípravku ENTHOX 747 a to v množství 0,8 litrů na 100 litrů lázně. Lázeň byla promíchána a po té bylo přidáno dostatečné množství ENTHOX 700 STABLESER v množství 1,5 litru na 100 litrů lázně. Roztok byl opět dobře promíchán a vana byla následně doplněna na pracovní objem. Bylo proměřeno pH lázně, které bylo udržováno v rozmezí 1,6-1,8. Pro případně zvýšení pH byl použit roztok 20% NaOH. [31]

Při používání lázně stoupá v lázni pH, proto musí být prováděna pravidelná kontrola a pH popřípadě upravováno buď pomocí NaOH, nebo za pomoci zředěné kyseliny dusičné. Lázeň byla též udržována pomocí pravidelných přídatků ENTHOX 747 na každých 50m² upravené plochy bylo přidáno ca 0,1-0,3 litru tohoto přídatku. Lázeň pracuje za provozní teploty 25°C. Promíchávání lázně je zajištěno pomocí probublávání.

Pro účely mé diplomové práce byly vystaveny pozinkované plechy čtyřem různým časovým intervalům ponoru. Jako první interval byla zvolena doba ponoru 20 vteřin. Druhá dávka vzorků byla ponořena na interval 30 vteřin. Třetí dávka vzorků byla ponořena na interval 2*20 vteřin a mezi intervaly byl proveden oplach v demineralizované vodě. Poslední interval ponoru byl 2*30 vteřin a také mezi intervaly následoval oplach ve studené demineralizované vodě.

Po dokončení úpravy následoval oplach ve studené demineralizované vodě. Jako poslední krok před dokončením následovalo sušení plechů při teplotě 70°C po dobu 15 minut.

3.2.8 Příprava cínových povlaků

Pro přípravu cínových povlaků byl použit cínovací systém CULMO 1. Cínovací lázeň CULMO 1 se používá hlavně pro cínování elektrotechnických a spotřebních předmětů jak závěsovým, tak i hromadným způsobem. Vytváří vysoce lesklé povlaky v širokém rozmezí proudových hustot. Vyznačuje se vysokou stabilitou a snadným udržováním lázně. Nejvýznamnějšími vlastnostmi této lázně postavené na kyselině sírové jsou dobré vyrovnávací schopnosti, vysoký lesk povlaků a možnost dosažení silné vrstvy. Povlaky jsou odolné vůči omaku a jsou dobře pájitelné i po delším skladování.

Postup při nasazení lázně se skládá z následujících operací. Vana z PVC byla naplněna do 3/4 pracovního objemu demineralizovanou vodou, poté bylo přidáno potřebné množství kyseliny sírové a to v množství 6,5 litrů na 100litrů lázně. Za stálého míchání při dodržování bezpečnostních předpisů bylo přidáno zvolené množství cínové soli Zinnsatz SU v množství 6kg na 100litrů lázně a lázeň byla opět důkladně promíchána až do rozpuštění soli. Poté byla lázeň ochlazená na pracovní teplotu 22°C a bylo přidáno základní množství přísady Grundzusatz CULMO 1 v množství 3 litry na 100litrů lázně a lázeň byla opět promíchána. Jako poslední krok byla vana doplněna demineralizovanou vodou na pracovní objem a opět promíchána. V závislosti na pracovním vytížení byly doplňovány potřebné přísady Glanzzusatz CULMO 2 v množství 2,5litrů na 10 000Ah, Zusatz CULMO AN 11 2 v množství 4ml na m² upravené plochy a Zusatz CULMO IRA 1 v množství 1ml na m² upravené plochy. Filtrace byla kontinuální, pomocí ní byla lázeň přefiltrována jednou za 3 hodiny. Lázeň byla opatřena chlazením, které zajišťovaly ocelové trubky opatřené plastovým pláštěm. [18]

Postup samotné úpravy zkušebních vzorků byl následující. Chemicky předupravené plechy zavěšené na konstrukci byly ponořeny za pomoci poloautomatického stroje do cínovací lázně. Teplota lázně v době cínování byla 22°C. Proudová hustota byla nastavena na 2A/dm² a cílem bylo dosažení 15 μm tloušťky vyloučené cínové vrstvy. Expozice v lázni byla tedy stanovena na 15 minut. Po uplynutí stanoveného času byly pocínované plechy opláchnuty ve studené demineralizované vodě, následně ostříkány sprchou a poté sušeny v sušárně za teploty 60°C po dobu 15 minut.

3.2.9 Příprava niklových povlaků

Pro přípravu niklových povlaků byl použit niklovací systém SLOTONIK 20. Niklovací lázeň Hochglanznickelbad SLOTONIK 20 se používá jako závěsová s pohybem zboží nebo mícháním vzduchem. Dosažení požadovaného lesku je možno řídit podle individuálních potřeb odděleným dávkováním základní leskutvorné přísady a vyrovnávací přísady do lázně. Lázeň splňuje všechny požadavky kladené na moderní leskle niklovací elektrolyt. Poskytuje světlé, vysoce lesklé, tažné a dobře pasivovatelné niklové povlaky. Lázeň má výbornou hloubkovou účinnost, vyrovnávací schopnost i u tenkých povlaků. Je jednoduchá na provoz a údržbu.

Nasazení lázně probíhalo podle následujícího postupu. Po očištění byla vana z pogumované oceli naplněna demineralizovanou vodou do 3/4 pracovního objemu a zahřáta na 70°C. Poté byla zvýšena hodnota pH přidávkem hydroxidu draselného v množství 15 gramů na 100 litrů lázně. Následovalo promíchání a po dokonalém rozpuštění bylo přidáno potřebné množství nasazovací soli Nickelsalz HS v množství 34 kg na 100 litrů lázně a opět byla lázeň promíchána. Po promíchání bylo zkontrolováno pH, jehož hodnota by se měla pohybovat od 3,8 do 4,8. V případě potřeby by bylo pH upraveno. Nacházelo se, ale v rozmezí a proto byla lázeň zfiltrována. Následně bylo přidáno 0,5 litru na 100 litrů lázně přísady Nickelbadzusatz SLOTONIK 11 a 3 litry na 100 litrů lázně přísady Nickelbadzusatz BFL a lázeň byla promíchána. Po promíchání bylo přidáno 0,5 litru na 100 litrů lázně přísady Nickelbadzusatz SLOTONIK L a 50 ml na 100 litrů lázně přísady Glanzzusatz SLOTONIK 22. Vzniklá směs byla dokonale promíchána, doplněna demineralizovanou vodou na pracovní objem a opět promíchána. Lázeň obsahovala kontinuální filtraci, přes kterou byla lázeň přefiltrována jednou za tři hodiny. Vytápění lázně zajišťovaly ponorné porcelánové ohříváče. U lázně bylo přítomno odsávání. [18]

Chemicky předupravené plechy byly za pomoci poloautomatického stroje dopraveny nad lázeň a následně do ní ponořeny. Teplota v době úpravy byla udržována na 60°C. Proudová hustota po čas ponoru byla nastavena na 5 A/dm². Cílem bylo dosažení ochranné vrstvy povlaku o tloušťce 30 μm. Vylučovací rychlost při námi nastavené proudové hustotě byla 1 μm/m, takže doba trvání úpravy byla stanovena na 30 minut. Po uplynutí doby ponoru byly plechy opláchnuty v demineralizované vodě, ostříkány sprchou s demineralizovanou vodou a sušeny v sušárně při teplotě 60°C po dobu 15 minut.

3.2.10 Příprava povlaků na bázi oxidu železnato-železitého

Pro přípravu lázni byl zvolen přípravek Brün 5501. Jedná se o práškový přípravek určený k černění kovových ploch. Jedná se o rychlou ponorovou technologii černění podle DIN 50938. Přípravek je vhodný pro ocel a karbonově nitridované materiály, který na povrchu vytvoří souvislé černé zbarvení. Vytvořená vrstva má silné dekorativní vlastnosti. Na leštěných površích zanechává velmi lesklou a sytě černou vrstvu. Navzdory tenké vrstvě v řádu několika mikrometrů významně vylepšuje nejen vzhled, ale i korozní vlastnosti. Vrstva má dobré vlastnosti proti otěru, je nelámavá a má hladký strukturovaný zevnějšek. Do lázně se nesmí ponořovat lehké kovy jako zinek nebo jeho slitiny. V lázni totiž nastává rozpouštění lehkých kovů a tvoří se vodík. Hrozí nebezpečí převaření lázně a její znehodnocení.

Při novém nasazení lázně do předem očištěné ocelové vany bylo ponořeno prázdné ponorné síto. Tím bylo eliminováno nebezpečí usazení chemikálie na dnu vany nebo mezi topnými tělesy. Vana byla naplněna zhruba asi do 2/3 pracovního objemu studenou vodou a byl do ní po částech vsypán přípravek Brün 5501 v množství 75kg na 100litrů lázně. Tento přípravek obsahuje hydroxid sodný, a tudíž při rozpouštění probíhá exotermická reakce. Proto musí být vzniklá směs promíchávána, například opakovaným vytahováním ponorného síta. Tím bylo docíleno dokonalého rozpuštění černícího přípravku. Poté byla lázeň doplněna vodou na předepsaný pracovní objem a opět promíchána. V posledním kroku byla lázeň zahřáta na pracovní teplotu 140°C. [20]

Dvojstupňové černění je odlišné od ostatních úprav použitých v mé diplomové práci tím, že se jedná o bezproudou úpravu. Před vlastním procesem černění byl použit jiný sled předúprav. Skládající se pouze z chemického odmaštění a následného moření, po obou úpravách následuje oplach v demineralizované vodě.

Takto předupravené plechy byly dopraveny pomocí poloautomatického stroje nad pracovní lázeň. Úprava byla složena ze dvou stupňů černění. Mezi každým stupněm byl proveden krátký oplach a ostřík demineralizovanou vodou. Pracovní teplota v lázni při černění byla 140°C, doba expozice plechů v lázni pro každý stupeň byla shodně stanovena na 10 minut. Po konci expozice u druhého stupně byl opět aplikován studený oplach v demineralizované vodě, po kterém následoval oplach v 60°C demineralizované vodě. Takto upravené plechy postoupily k závěrečné úpravě za pomoci vytěšňovací lázně FLUID II 5432.

FLUID II 5432 je vytěšňovací přípravek s výbornými vlastnostmi dočasné ochrany proti korozi. Je obzvláště vhodný pro díly, u kterých je požadován lesklý olejový povlak. Přípravek je velmi stabilní proti zanesení kyselých a alkalických složek a velmi dobře vytěšňuje vodu.

Díly, které prošly dvojestupňovým černěním, byly ponořeny do přípravku FLUID II 5432. Z povrchu dílu byla za pomoci přípravku FLUID II odstraněna veškerá voda. Při vytažení byly díly potaženy tenkou vrstvičkou, která se pomalu odpařovala. Tím byl vytvořen tenký pasivační povlak, který ulpěl na povrchu předmětu a tím mu poskytl dočasnou ochranu. Po této úpravě již nebyly výrobky oplachovány, pouze sušeny v sušárně při teplotě 40°C.

3.3 Zrychlené korozní zkoušky

Pokud potřebujeme informaci o korozi rychle, například z důvodu výběru vhodného konstrukčního materiálu či jeho povrchové úpravy, využijeme zrychlených korozních zkoušek. Principem korozních zkoušek je vyhodnocování korozních změn v podobě stupně napadení. V komorách jsou uměle vytvořené podmínky, které mají hlavní vliv na korozní proces. Pracujeme se zvýšenou teplotou, nebo koncentrací korozních látek v prostředí, tím je zvýšena korozní účinnost vlivů z prostředí. Zrychlené zkoušky mají srovnávací a předběžný charakter. Nelze je tedy brát jako zkoušky konečné, vybraný materiál je nutné před aplikací vyzkoušet v provozních podmínkách, neboť pouhé výsledky laboratorních zrychlených zkoušek nejsou postačující pro rozhodnutí o vhodném řešení provozního zařízení. Všechny připravené povlaky byly vystaveny různým atmosférám a vlivům při různých zrychlených korozních zkouškách.

3.3.1 Korozní zkoušky v atmosféře s obsahem solné mlhy.

Zrychlená korozní zkouška v mlze roztoku chloridu sodného se používá pro kovy a jejich slitiny, kovové povlaky, organické povlaky na kovových podkladech, konverzní povlaky a povlaky vytvořené anodickou oxidací.

Pro celý průběh zkoušky bylo důležité správné složení roztoku chloridu sodného, ten předepisuje norma ČSN ISO 9227. Připravené vzorky byly při této zkoušce vystaveny cyklickému působení 5% roztoku NaCl, kondenzací destilované vody a osychání. Na vzorky bylo střídavě působeno mlhou s obsahem NaCl při teplotě 35°C po dobu 6 hodin, kondenzací destilované vody při teplotě 40°C po dobu 2 hodin a osycháním při teplotě 23°C taktéž po dobu 2 hodin.

Vzorky byly sledovány v průběhu testu a hodnoty zaznamenávány do tabulky a to jako závislost procentuálního korozního napadení v čase, ať již šlo o bílou korozi zinkového povlaku, nebo červenou korozi základního ocelového materiálu. Doba trvání testu byla 288 hodin, po uplynutí tohoto času byl test ukončen s dostatkem informací pro vyhodnocení testu.

3.3.2 Korozní zkouška v atmosféře s obsahem SO₂

Tato zrychlená zkouška simulující průmyslovou atmosféru, je velmi agresivní a je předepisována pro zkoušení ochranných povlaků různých typů. Vlhký vzduch obsahující oxid siřičitý vyvolá snadno viditelné známky koroze. Tato zkouška je vhodná pro detekci porů nebo jiných zdrojů narušení ochranných povlaků a nedostatků korozní odolnosti spojených s nevhodným složením slitiny nebo nevhodnou úpravou.

Tato metoda je stanovena normou ČSN ISO 6988 pro zjišťování odolnosti materiálů nebo výrobků proti zkondenzované vlhkosti obsahující oxid siřičitý. V této zkoušce byly korozní děje urychlovány kondenzující vlhkostí s obsahem SO₂ ve speciální komoře. Dávkování SO₂ bylo po celou dobu testu 1 dm³ na 100 dm³ komory. Cyklus byl stanoven na 24 hodin, prvních 8 hodin působila na vzorky kondenzace destilované vody s obsahem SO₂ při teplotě 40°C, ve druhé části cyklu probíhalo osychání vzorků a to po dobu 16 hodin při teplotě 23°C.

Vzorky byly sledovány v průběhu testu a hodnoty zaznamenávány do tabulky a to jako závislost procentuálního korozního napadení v čase, ať již šlo o bílou korozi zinkového povlaku, nebo červenou korozi základního ocelového materiálu. Doba trvání testu byla 288 hodin, po uplynutí tohoto času byl test ukončen s dostatkem informací pro vyhodnocení testu.

3.3.3 Korozní zkouška v atmosféře s kondenzovanou vlhkostí.

Norma ČSN 03 8131 stanovuje pravidla pro laboratorní zkoušky atmosférické koroze kovů a ochranných povlaků v kondenzační komoře. V kondenzační komoře se zjišťuje odolnost proti atmosférické korozi materiálů, výrobků a jejich součástí zejména kovových, nechráněných nebo s povrchovou úpravou. Dále se zjišťuje ochranná účinnost protikorozních opatření. Zkouška v kondenzační komoře je vhodná zejména k posuzování odolnosti materiálů a povlaků ve vlhkých, čistých nebo průmyslově znečištěných atmosférách.

V kondenzační komoře byl při testu vzorek vystaven nepřetržitému působení rozhodujících činitelů atmosférické koroze, tj. kondenzaci vodních par za zvýšené teploty 38°C.

U této zkoušky byly vzorky sledovány v průběhu testu a do tabulky zaznamenávány časy, kdy došlo k následujícím dějům: počáteční bílá koroze zinkového povlaku, 50% bílá koroze zinkového povlaku, 100% bílá koroze zinkového povlaku a počáteční červená koroze základního ocelového plechu. Doba trvání testu byla stanovena na dobu 2000 hodin.

3.3.4 Zrychlená ponorová zkouška nátěru proti podkorodování podle Machu a Schiffmana

Zkouška byla prováděna dle ČSN 67 3087: pro kovové povlaky. Zkouška spočívá ve vystavení zkušebních vzorků působení roztoku chloridu sodného (NaCl) za přídavku peroxidu vodíku (H_2O_2). Zkouška byla prováděna ve 24 hodinových cyklech. Prvních 16 hodin byly vzorky ponořeny v roztoku a 8 hodin probíhalo sušení za laboratorní teploty $23^\circ C$. Vzdálenost mezi vzorky musí být minimálně 15mm.

Lázeň byla připravována na objem 3 litru. Jako první bylo odváženo 150g NaCl na analytických vahách. Poté byly odměřeny 3litry destilované vody, ve kterých bylo NaCl rozpuštěno. Dalším krokem bylo odměření 15ml peroxidu vodíku a jeho následné přimíchání do vzniklého roztoku. Takto připravený roztok byl přelit do 10litrové kádinky se zkoušenými vzorky. Po každém cyklu byla lázeň znovu připravena. Kádinka byla opatřena ponorným teploměrem, který byl přes termostat spojen s varnou podložkou umístěnou pod kádinkou.

Během zkoušky byla teplota udržována na $37^\circ C$. Po 16 hodinách byly vzorky vytaženy, následoval jejich oplach destilovanou vodou, poté byly vzorky ponechány na vzduchu a sušeny. Celý cyklus byl opakován ještě dvakrát.

Vyhodnocení probíhá vizuálním pozorováním změn na povrchu vzorků. Jedná se tedy o subjektivní posouzení. Do hodnocení jsem zahrnul procentuální napadení korozí, ať již červenou, která je způsobena podkladovým ocelovým materiálem, nebo bílou, která je způsobena zinkovou mezivstřevou, dále také korozní důlkové napadení povrchu.

4 Vyhodnocení výsledků a jejich následná diskuze

4.1 Vyhodnocení zrychlené korozní zkoušky v kondenzační atmosféře za přítomnosti SO₂

Zrychlená korozní zkouška s obsahem SO₂ byla provedena podle postupu uvedeného v kapitole 3.3.2. Výsledky byly hodnoceny vizuálně, jsou zaneseny v tabulce 9 a graficky znázorněny na obrázku 5. Rozdíly v korozním napadení u jednotlivých vzorků jsou též zdokumentovány v příloze.

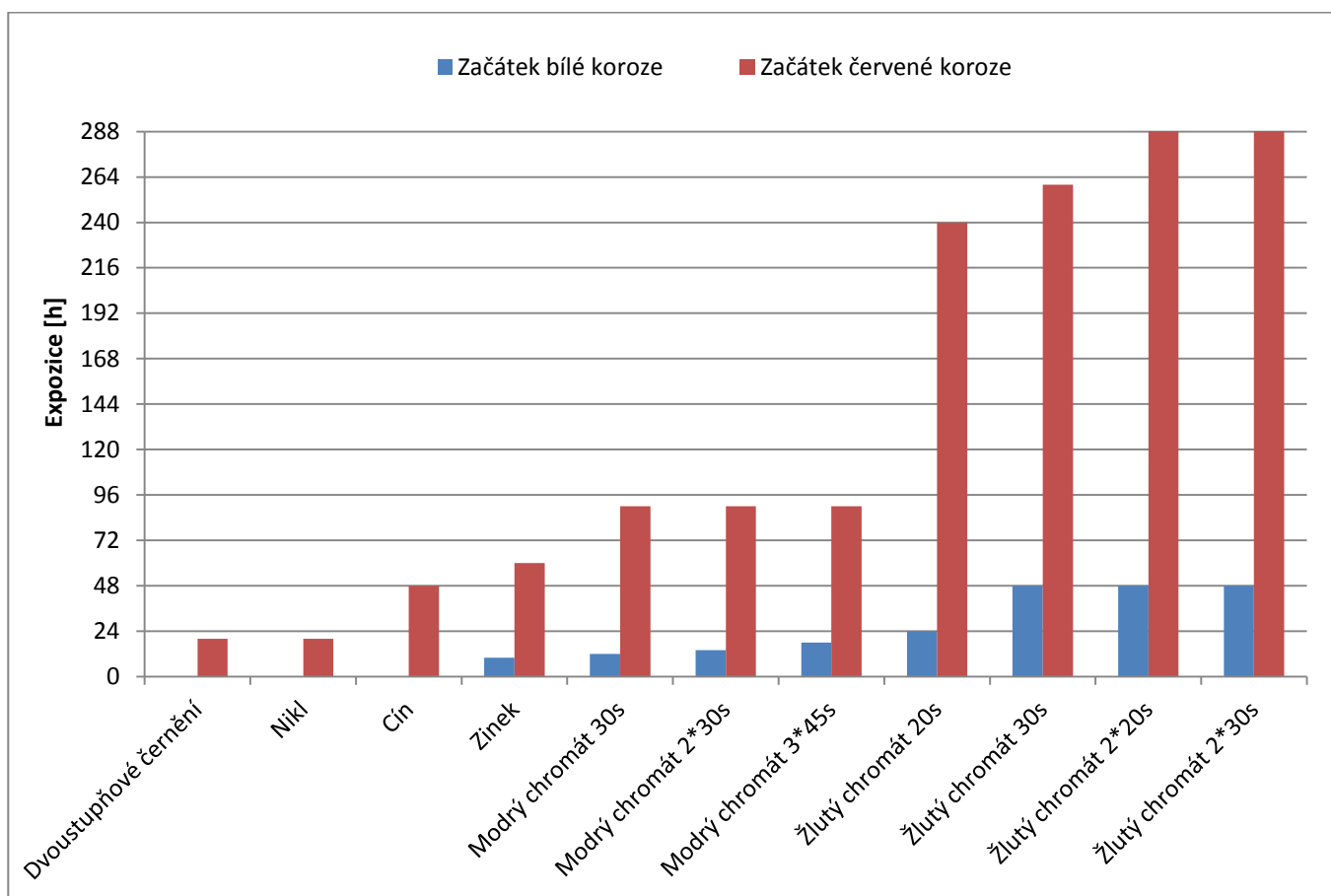
Tato zkouška probíhala ve výrazně kyselé atmosféře, což je velmi agresivní prostředí. S tím byl těsně spjatý rychlejší nástup a celkový postup korozního napadení. Tento předpoklad byl do jisté míry potvrzen a to u vzorků opatřených niklovým povlakem a povlakem na bázi Fe₃O₄. U těchto dvou vzorků byla pozorována 100% koroze v ploše již po 24 hodinách. Z toho vyplývá, že povlaky na bázi niklu a Fe₃O₄ neplní ve výrazně kyselém prostředí svoji ochrannou funkci.

U vzorků pasivovaných modrou vrstvou s obsahem trojmocného chromu byla pozorována bílá koroze po uplynutí 24 hodin minimálně na 50% plochy, a to u všech vzorků bez ohledu na délku ponoru a tím tloušťku ochranné vrstvy. Všechny tyto vzorky vykazovaly 100% bílé koroze v ploše po 48 hodinách. První známky červené koroze byly u nich zjištěny po 120 hodinách a jejich testování bylo ukončeno po 168 hodinách absolutní červenou korozi v ploše. Průběh koroze u všech vzorků opatřených modrou vrstvou s obsahem trojmocného chromu měl takřka lineární charakter bez větších odchylek u jednotlivých délek ponoru. Jejich odolnost v podstatě odpovídala odolnosti vzorku opatřeného pouze zinkovým povlakem. U tohoto vzorku bylo dosaženo 100% bílé koroze v ploše též po 48 hodinách expozice, ale 100% červená koroze v ploše byla u něho zjištěna již po 120 hodinách od začátku testu. Z uvedeného je patrné, že ochranná účinnost povlaků na bázi trojmocného chromu je v kyselém prostředí zanedbatelná.

U vzorků pasivovaných žlutou vrstvou s obsahem šestimocného chromu byla zjištěna počáteční bílá koroze v ploše zhruba po 24 hodinách, a to u povlaku s délkou ponoru 20 sekund. U vzorků opatřených silnější pasivační vrstvou byl počátek bílé koroze v ploše pozorován po 48 hodinách expozice. Nejvyšší ochranná účinnost byla pozorována u vzorků opatřených vrstvami připravenými ponorem do lázně ve dvou krocích s dobou ponoru 20 a 30 sekund. Jejich oblast zasažená bílou korozi byla při ukončení testu v čase 288 hodin na 30% plochy vzorku. Z uvedeného je patrné, že ani u jednoho vzorku na bázi šestimocného chromu připraveného dvou krokovým ponorem se během testu nevyskytla červená koroze podkladové

oceli, což ukazuje na dobrou ochrannou funkci těchto povlaků vůči silně kyselé atmosféře. U vzorků připravených za pomoci jednoho kroku s délkou ponoru 20 a 30 sekund byla po 188 hodinách expozice pozorována 100% bílá koroze v ploše. Červená koroze u těchto vzorků byla objevena v čase 240 hodin, a to u vzorku připraveného v délce ponoru 20 sekund a v čase 260 hodin u vzorku připraveného v délce ponoru 30 sekund. Tudíž je z výsledků také jasně patrné, že odolnost pasivačních povlaků lze zvýšit vícenásobným ponorem v pasivační lázni.

U cínového povlaku byly nalezeny první známky červené koroze po 48 hodinách. Při ukončení testování v čase 288 hodin byla zjištěna červená koroze cínového povlaku na přibližně 75% povrchu vzorku. Průběh koroze u cínového povlaku, od prvních známek červené koroze v ploše až po konec testu v čase 288 hodin, má lineární charakter. Tyto skutečnosti dělají z této povrchové úpravy druhou neúčinnější po povlacích s obsahem šestimocného chromu. Je však nutné zdůraznit, že rozdíl v ochranné účinnosti těchto dvou povrchových úprav je výrazný.



Obrázek 5: Doby výskytu prvních stop červené a bílé koroze u připravených povlaků exponovaných v atmosféře s obsahem SO₂.

Tabulka 9: Výsledky zrychlené korozní zkoušky v kondenzační atmosféře za přítomnosti SO₂.

Vzorek	Typ a rozsah koroze - expozice [h]					
	24h	48h	120h	168h	216h	288h
Dvoustupňové černění	50% Červená koroze	100% Červená koroze	--	--	--	--
nikl	50 % Červená koroze	100% Červená koroze	--	--	--	--
cín	0	10% Červené koroze	30% Červené koroze	50% Červené koroze	60% Červené koroze	75% Červené koroze
zinek	75% Bílá koroze	100% Bílá koroze	100% červené koroze	--	--	--
modrý chromát 30s	65% Bílá koroze	100% bílá koroze	50% Červené koroze	100% Červené koroze	--	--
modrý chromát 2*30s	60% Bílá koroze	100% Bílá koroze	50% Červené koroze	100% Červené koroze	--	--
modrý chromát 3*45s	50% Bílá koroze	100% Bílá koroze	50% Červené koroze	100% Červené koroze	--	--
Žlutý chromát 20s	10% Bílé koroze	20% Bílé koroze	35% Bílé koroze	50% Bílé koroze	75% Bílé koroze	100% Koroze
Žlutý chromát 30s	0	5% Bílé koroze	10% Bílé koroze	25% Bílé koroze	50% Bílé koroze	100% Koroze
Žlutý chromát 2*20s	0	10% Bílé koroze	10% Bílé koroze	10% Bílé koroze	20% Bílé koroze	30% Bílé koroze
Žlutý chromát 2*30s	0	5% Bílé koroze	10% Bílé koroze	10% Bílé koroze	20% Bílé koroze	30% Bílé koroze

4.2 Vyhodnocení zrychlené korozní zkoušky v atmosféře s obsahem solné mlhy

Zrychlená korozní zkouška v komoře se solnou mlhou byla provedena podle postupu, který je uveden v kapitole 3.3.1. Výsledky byly hodnoceny vizuálně a jsou uvedeny v tabulce 11 a graficky znázorněny na obrázku 6. U vzorků pasivovaných modrou vrstvou s obsahem trojmocného chromu a u vzorků se samotným zinkovým povlakem byly zaznamenány první známky bílé koroze v ploše po 24 hodinách od zahájení testování, ale v různé míře. U vzorku pasivovaného modrou vrstvou s obsahem trojmocného chromu připraveného v délce ponoru 30 sekund byla zaznamenána bílá koroze po 24 hodinách na 50% plochy. U vzorku s dobou ponoru 2*30sekund byla bílá koroze po 24 hodinách zaznamenána na 30% plochy a u vzorku s délkou ponoru 3*45sekund bylo bílou korozi zasaženo 20% plochy po 24 hodinách. U nepasivovaného zinkového povlaku byla po stejném časovém úseku zaznamenána 100% bílá koroze v ploše. Z uvedeného vyplývá, že antikorozi účinnost zinkových povlaků s pasivační vrstvou na bázi trojmocného chromu je srovnatelná se vzorkem bez pasivace, což znamená, že pasivace zinkových povlaků pomocí vrstev s obsahem trojmocného chromu významně nezlepšuje jejich ochrannou účinnost v atmosféře s obsahem chloridů.

Vyšší korozní odolnost v tomto prostředí prokázal povlak opatřený vrstvou Fe_3O_4 . Na jeho povrchu byla zpozorována první červená koroze v ploše sice již po 24 hodinách od začátku expozice, ale průběh korozního napadení byl velmi lineární a tak povlak dosáhl 100% červené koroze v ploše až při ukončení testování po 288 hodinách. Tudíž závěrem lze říci, že tento povlak relativně dobře odolává atmosféře s obsahem chloridů.



U cínového povlaku byly pozorovány první známky červené koroze po 48 hodinách testování. Při ukončení testování po 288 hodinách u tohoto vzorku byla zjištěna červená koroze na 25% plochy. V závislosti na výsledcích se dá říci, že cínový povlak je jako ochrana použitelný v prostředí se zvýšeným obsahem NaCl.

U vzorku s vrstvou niklu byla na rozdíl od předcházející zkoušky zjištěna vysoká korozní odolnost. Po 288 hodinách expozice v atmosféře s obsahem solné mlhy byly patrné první známky po červené korozi v obsahu přibližně 5% plochy. Můžeme tedy konstatovat, že niklové povlaky na ocelích výrazně zvyšují antikorozi účinnost a tím prodlužují životnost konstrukcí v prostředí s obsahem chloridových iontů.

U vzorků se zinkovými povlaky opatřenými žlutou pasivační vrstvou s obsahem šestimocného chromu, které byly připravené v jednom kroku s délkou ponoru 20 a 30 sekund, se objevila první bílá koroze v ploše po 168 hodinách. Při ukončení testování v čase 288 hodin byly vzorky napadeny bílou korozí na celé ploše a byly znatelné i známky napadení červenou korozí v ploše.

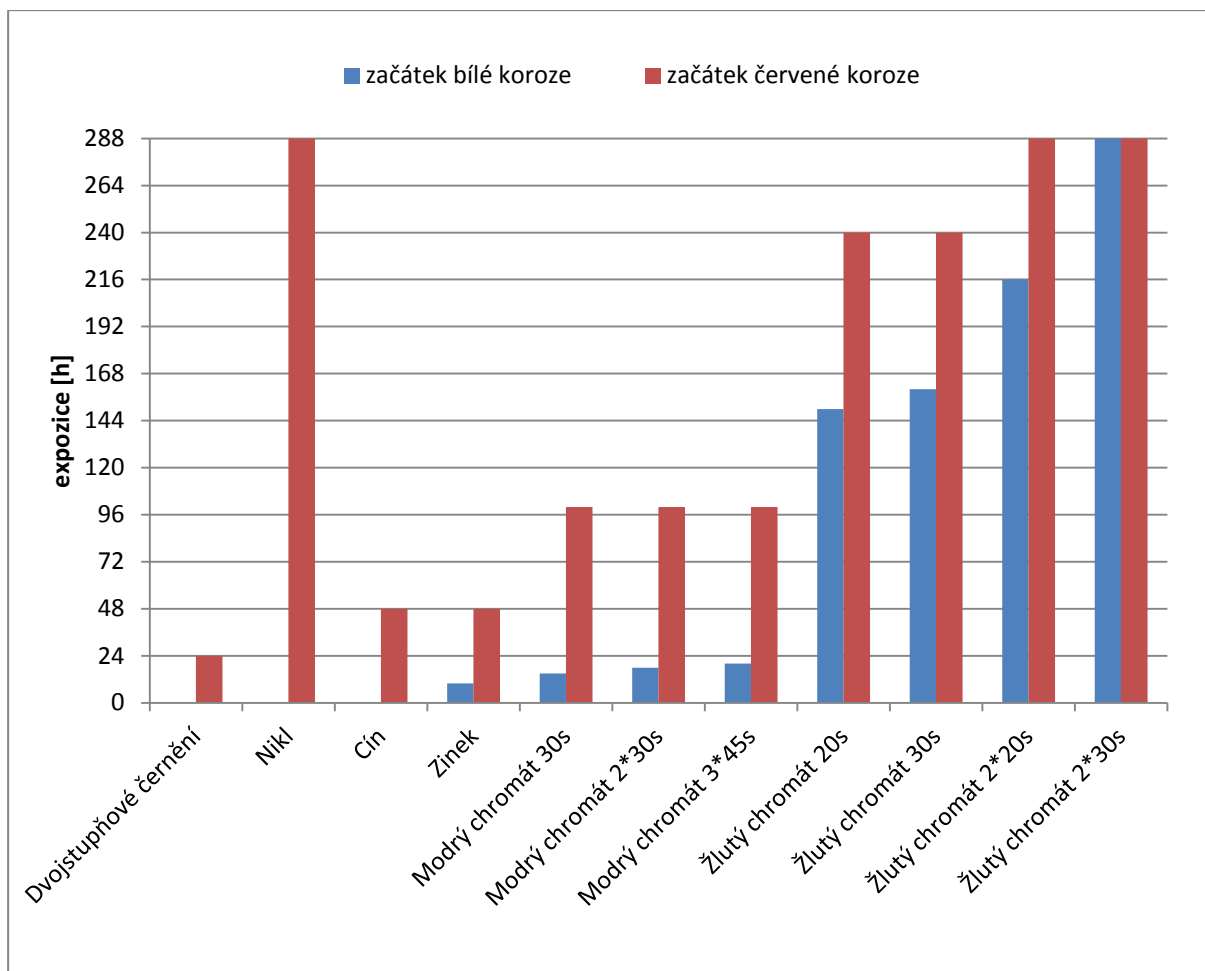
Vzorky se zinkovými vrstvami opatřenými žlutou pasivační vrstvou s obsahem šestimocného chromu připravené dvojitým ponorem 2*20 a 2*30 sekund byly jediné, u nichž se během testu neobjevila červená koroze v ploše, pouze byla pozorována koroze bílá. U těchto vzorků byla bílá koroze zaznamenána až po 288 hodinách při ukončení testování. Z výše uvedeného vyplývá, že se jedná o nejlepší antikorozi úpravu v tomto prostředí spolu s niklovým povlakem. Porovnání vzorků s obsahem šestimocného chromu v délce ponoru 30 a 2*30 sekund po ukončení testování v čase 288 hodin je zobrazeno v tabulce 10.

Tabulka 10: Porovnání stavů vzorků s vrstvou šestimocného chromu v délce ponoru 30 a 2*30 sekund po ukončení testu v čase 288 hodin.

	
<p>Vzorek opatřený žlutou pasivační vrstvou s obsahem šestimocného chromu v délce ponoru 30s.</p>	<p>Vzorek opatřený žlutou pasivační vrstvou s obsahem šestimocného chromu v délce ponoru 2*30s.</p>

Tabulka 11: výsledky zrychlené korozní zkoušky v atmosféře se solnou mlhou

Vzorek	Typ a rozsah koroze - expozice [h]					
	24h	48h	120h	168h	216h	288h
Dvoustupňové černění	5% Červené koroze	10% Červené koroze	20% Červené koroze	50% Červené koroze	75% Červené koroze	100% Červené koroze
nikl	0	0	0	0	0	5% Červené koroze
cín	0	1% Červené koroze	1% Červené koroze	10% Červené koroze	15% Červené koroze	25% Červené koroze
zinek	100% Bílá koroze	5% Červená koroze	50% Červené koroze	100% Červené koroze	--	--
modrý chromát 30s	50% Bílá koroze	100% Bílá koroze	33% Červené koroze	100% Červené koroze	--	--
modrý chromát 2*30s	30% Bílá koroze	100% Bílá koroze	33% Červené koroze	100% Červené koroze	--	--
modrý chromát 3*45s	25% Bílá koroze	100% Bílá koroze	33% Červené koroze	100% Červené koroze	--	--
žlutý chromát 20s	00	0	0	20% Bílá koroze	50% Bílá koroze	100% koroze
žlutý chromát 30s	0	0	0	10% Bílá koroze	40% Bílá koroze	100% koroze
žlutý chromát 2*20s	0	0	0	0	1% Bílá koroze	10% Bílá koroze
žlutý chromát 2*30s	0	0	0	0	0	5% Bílá koroze



Obrázek 6: Doby výskytu prvních stop červené a bílé koroze u připravených povlaků exponovaných v atmosféře s obsahem NaCl.

4.3 Vyhodnocení zrychlené ponorové zkoušky nátěru proti podkorodování podle Machu a Schiffmana.

Tato zkouška byla provedena podle postupu v kapitole 3.3.4. Výsledky byly hodnoceny vizuálně a jsou uvedeny v tabulce 12.

Nejvyšší antikoroziční účinnost vykazovaly vzorky opatřené cínovým a niklovým povlakem. U těchto dvou povlaků po prvním cyklu nebyly pozorovány žádné změny, po druhém cyklu bylo pozorováno u niklového povlaku jemné zmatnění povrchu a u cínu byla zaznamenána dvě místa s korozním napadením, které ale nejspíše vznikly díky pórům způsobeným vadou povlaku. Po třetím cyklu byly pozorovány na niklovém povlaku zmatnělé hnědé mapy, ale povlak zůstal celistvý bez známek povrchové koroze, u cínového povlaku byl zjištěn další bod s korozí v ploše, jinak se povlak od začátku testu prakticky nezměnil. Z uvedených skutečností je patrné, že tyto dva povlaky nejlépe odolávají trvalému ponoru v roztoku se zvýšenou koncentrací NaCl.

Jejich velice dobrým výsledkům se nejvíce přiblížil zinkový povlak pasivovaný žlutou vrstvou s obsahem šestimocného chromu v době trvání 2*30 vteřin. U tohoto vzorku sice nebyla pozorována bílá koroze v ploše, ale povrch vzorku byl napaden důlkovou korozí. U ostatních vzorků pasivovaných vrstvami na bázi šestimocného chromu též nebyla zaznamenána bílá koroze v ploše, ale vzorky byly napadeny intenzivněji bodovou korozí. V tomto ohledu byl opět potvrzen fakt, že pasivace zinkových povlaků ve dvou krocích má pozitivní vliv na antikorozi účinnost povrchové úpravy

Modré pasivační vrstvy s obsahem trojmocného chromu vykazovaly nižší antikorozi účinnost než žluté vrstvy na bázi šestimocného chromu, ale zároveň vyšší korozi účinnost než zinkový povlak bez pasivace. U samotného zinkového povlaku na konci testu byla pozorována bílá koroze v ploše asi na 80% vzorku a již zde byly pozorovány i známky červené koroze v ploše a to na 10% povrchu vzorku. Nejvyšší antikorozi účinnost ze všech modrých vzorků prokázal ten s délkou ponoru 3*45 sekund, který na konci třetího cyklu vykazoval pouze 25% důlkové napadení, jinak u vzorku nebyla nalezena žádná bílá koroze. U vzorku s dobou úpravy 2*30 sekund bylo pozorováno na konci třetího cyklu méně důlkového napadení a to konkrétně zhruba 20% povrchu, ale vzorek vykazoval 5% napadení povrchu bílou korozí v ploše. Nejnižší antikorozi účinnost ze vzorků opatřených modrou pasivační vrstvou vykázal vzorek s dobou ponoru 30 sekund, na jehož povrchu po třetím cyklu byla pozorována bílá koroze zhruba na 15% plochy, také bylo pozorováno 10% důlkové napadení a byla zde velmi patrná ztráta zbarvení vzorku. Z výše uvedeného je patrné, že pasivační vrstvy na bázi troj a šestimocného chromu znatelně zvyšují antikorozi odolnost zinkovaných konstrukcí trvale ponořených v roztocích elektrolytů.

Nejmenší antikorozi účinnost v tomto testu prokázal povlak opatřený vrstvou dvojitého černění. U tohoto povlaku byla na konci testu pozorována červená koroze v ploše na 30% povrchu. Dále jeho povrch vykazoval zhruba 70% ztrátu černěného povlaku z povrchu vzorku a na vzorku byl viditelný úbytek materiálu po celé ploše. Z uvedených skutečností vyplývá, že tento povlak není vhodný pro trvalý kontakt s kapalinou se zvýšenou koncentrací NaCl.

Tabulka 12: Výsledky zrychlené ponorové zkoušky dle Machu a Schiffmana

Vzorek	První cyklus	Druhý cyklus	Třetí cyklus
Dvoustupňové černění	Zhruba 5-10% červené koroze, Viditelná ztráta černé barvy a lesku	Zhruba 20% červené koroze. Velké napadení ve značné části plochy materiálu - viditelný úbytek materiálu.	Napadení cca 35% červenou korozí. Úplná ztráta povlaku na 70% povrchu vzorku. Velký úbytek materiálu v ploše.
Nikl	Žádné změny	Povlak bez koroze. Oproti prvnímu cyklu povlak lehce zmatněl.	Povlak celistvý bez koroze. Na povrchu viditelné hnědé mapy.
Cín	Žádné změny	Na dvou místech vznik červené koroze. Nejspíš způsobeno vadou povrchu. Jinak povlak odolává.	Přibylo jedno místo s červenou korozí. Jinak povlak nezměněn.
Zinek	Povrch napaden z 50% bílou korozí, Zatím bez známek červené koroze základního materiálu	Povrch napaden cca z 65% bílou korozí. Žádné známky koroze červené.	Cca 80% povrchu napadeno bílou korozí. Objevila se i červená koroze zhruba na 10% povrchu.
Modrý chromát 30s	Bílou korozí cca 10% povrchu. Lehká ztráta barvy. 5% důlkové napadení pasivační vrstvy zatím bez známek korozních zplodin	15% povrchu bílá koroze. 10% důlkové napadení zatím bez korozních zplodin. Ztráta modrého zbarvení.	Povlak nezměněn oproti minulému cyklu.
Modrý chromát 2*30s	Bílá koroze cca 5% povrchu. Zhruba 10% povrchu důlkové napadení bez korozních zplodin	Bílá koroze stále na 5% povrchu. Rozšíření důlkového napadení bez známek korozních zplodin - 15%.	Bílá koroze stále cca 5%. Přibylo důlkového napadení - zhruba 20% bez korozních zplodin.
Modrý chromát 2*45s	Žádné známky bílé koroze. 5-10% důlkového napadení bez korozních zplodin.	Povlak prakticky nezměněn od prvního cyklu.	Povlak stále bez bílé koroze. Důlkové napadení zhruba 25% bez korozních zplodin ze zinkové mezivrstvy.

Žlutý chromát 20s	Bez bílé koroze. Cca 3-5% důlkového napadení bez korozních zplodin.	Stále bez bílé koroze. Cca 8% důlkové napadení bez známek korozních zplodin ze zinkové mezivrstvy. Stejný vzhled	Stále bez bílé koroze. Důlkové napadení cca 10% bez korozních zplodin ze zinkové mezivrstvy.
Žlutý chromát 30s	Bez bílé koroze. Cca 1% důlkového napadení bez korozních zplodin. Lehká ztráta lesku, barva vrstvy zůstala	Povlak oproti prvnímu cyklu nezměněn. Jak zbarvení tak lesk povlaku zůstává.	Bez bílé koroze. Důlkové napadení 1,5%. Povlak zaznamenal jen nepatrné změny v barevnosti a lesku.
Žlutý chromát 2*20s	Bez bílé koroze Důlkové napadení méně než 1% bez korozních zplodin.	Stále bez bílé koroze. Povlak oproti prvnímu cyklu také prakticky nezměněn.	Bez bílé koroze. Důlkové napadení cca 5% povrchu.
Žlutý chromát 2*30s	Povlak nezměněn.	Minimum důlkového napadení bez známek korozních zplodin cca 0,5%.Lehká barevná změna. Úbytek žluté na úkor zelené.	Bez bílé koroze. Důlkové napadení na cca 1% povrchu.

4.4 Vyhodnocení zrychlené korozní zkoušky v atmosféře s kondenzovanou vlhkostí

Tato zkouška byla provedena podle postupu, který je uveden v kapitole 3.3.3. Výsledky byly hodnoceny vizuálně a jsou zaneseny v tabulce 14. Stupeň korozního napadení byl vyhodnocován v průběhu testu. Jelikož je ochrana ocelových konstrukcí pomocí kovových povlaků převážně určena do prostředí s kondenzovanou vlhkostí, jsou výsledky tohoto testu pro konečné hodnocení velice důležité.

Vzorek opatřený pouze zinkovou vrstvou bez pasivace vykázal první stopy bílé koroze po 288 hodinách expozice. Po 552 hodinách od začátku testu byl tento vzorek zcela pokryt bílou korozí. Všechny ostatní povrchové úpravy vykazovaly výrazně vyšší odolnost vůči kondenzované vlhkosti.

U vzorku opatřeného modrou vrstvou s obsahem trojmocného chromu v délce ponoru 30 sekund byla zpozorována první bílá koroze v ploše v čase 552 hodin od zahájení testu. Prakticky se jedná o dvojnásobný nárůst doby antikorozi ochrany oproti samotnému zinkovému povlaku. U vzorku opatřeném vrstvou připravenou dvoukrokovým ponorem v délce 2*30 sekund byla bílá koroze zpozorována až po 720 hodinách expozice. Vzorek připravený tříkrokovým ponorem prokázal první známky bílé koroze v ploše v čase 816 hodin od začátku expozice. Můžeme tedy konstatovat, že s velkou pravděpodobností vliv počtu ponorů při přípravě vrstev na antikorozi odolnost postupně klesá. Lze tak usuzovat podle faktu, že dvoukrokový ponor prodloužil čas objevení první bílé koroze v ploše o 168 hodin, u tříkrokového ponoru byl čas opět prodloužen, ale pouze jen o 96 hodin. Z toho vyplývá, že vliv dalšího eventuálního ponoru by na antikorozi účinnost povlaku nebyl již moc významný.

U povlaků opatřených žlutou pasivační vrstvou s obsahem šestimocného chromu byly první známky bílé koroze v ploše objeveny po 984 hodinách expozice a to u vzorku s délkou ponoru 20 sekund. U vzorku s délkou ponoru 30 sekund byla první bílá koroze objevena po 1086 hodinách od začátku testování a u povlaku s dvoukrokovou úpravou v délce ponoru 2*20 sekund byla první bílá koroze v ploše objevena po 1118 hodinách. Nejlepším povlakem v této zkoušce byl žlutý povlak na bázi šestimocného chromu připravený dvojitým ponorem v délce 30 sekund. U tohoto povlaku se až do ukončení testování v čase 2000 hodin neobjevila žádná koroze. Povlaky na bázi šestimocného chromu i v této atmosféře prokázaly vysokou antikorozi odolnost.

Vzorek opatřený niklovým povlakem odolával korozi až do času 1800 hodin od zahájení testování. U vzorku s cínovým povlakem byla zaznamenána první známka červené koroze po uplynutí doby 552 hodin. Což je pro povlak, který je koncipován, jako povlak vysoce odolný proti korozi ve vodě, atmosférickým vlivům a zředěným kyselinám, nedostačující výsledek.

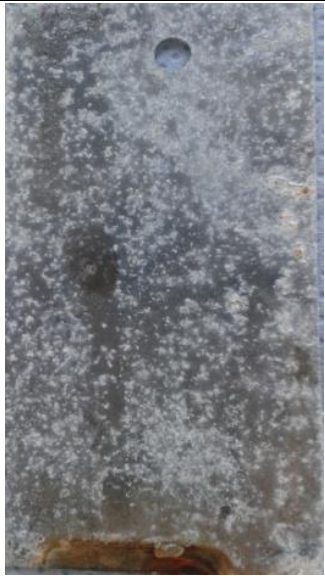


Vzorek opatřený povlakem na bázi Fe_3O_4 vykázal první známky červené koroze v ploše po uplynutí doby 1344 hodin. Přestože se jedná o nejtěsnější povlak z testovaných vzorků a jeho hlavním účelem je estetická stránka úpravy oceli, tak lze hodnotit jeho odolnost vůči kondenzaci vlhkosti jako velmi vysokou.

Porovnání samotného zinkového povlaku bez pasivace s modrou vrstvou s obsahem trojmocného chromu v délce ponoru 3*45 sekund a vrstvou šestimocného chromu v délce ponoru 2*30 sekund po ukončení testu v čase 2000 hodin je uvedeno v tabulce 14.

Tabulka 13: Zrychlená korozní zkouška v kondenzační komoře

Vzorek	Typ a rozsah koroze - expozice [h]			
	Počáteční bílá koroze	50% Bílá koroze	100% Bílá koroze	Počáteční červená koroze
Dvoustupňové černění				1344
nikl				1800
cín				552
zinek	288	456	552	--
Modrý chromát 30s	552	--	--	--
Modrý chromát 2*30s	720	--	--	--
Modrý chromát 3*45s	816	--	--	--
Žlutý chromát 20s	984	--	--	--
Žlutý chromát 30s	1086	--	--	--
Žlutý chromát 2*20s	1128	--	--	--
Žlutý chromát 2*30s	>2000	--	--	--

Tabulka 14: Porovnání samotného zinkového povlaku bez pasivace s modrou vrstvou s obsahem trojmocného chromu v délce ponoru 3*45 sekund a vrstvou šestimocného chromu v délce ponoru 2*30 sekund po ukončení testu v čase 2000 hodin.

		
<p>Vzorek opatřený samotným zinkovým povlakem bez pasivace</p>	<p>Vzorek opatřený modrou pasivační vrstvou s obsahem trojmocného chromu v délce ponoru 3*45s.</p>	<p>Vzorek opatřený žlutou pasivační vrstvou s obsahem šestimocného chromu v délce ponoru 2*30s.</p>

5 Závěr

Cílem diplomové práce bylo zjistit rozdíly antikoročních vlastností zinkových povlaků opatřených pasivačními vrstvami s obsahem troj a šestimocného chromu připravených s různou četností a délkou ponoru. Jejich vlastnosti byly následně porovnány s povlakem na bázi niklu, cínu a Fe_3O_4 . Připravené vzorky byly vystaveny atmosférám s kondenzovanou vlhkostí v délce trvání 2000 hodin, atmosféře s obsahem SO_2 v délce trvání 288 hodin, atmosféře s obsahem 5% mlhy NaCl v délce 288 hodin a ponorové zkoušce proti podkorodování dle Machu a Schiffmana ve třech cyklech. Jak modrý povlak na bázi trojmocného chromu tak žlutý povlak na bázi šestimocného chromu se nanášely na ocelové vzorky opatřené zinkovým povlakem v tloušťce $10\mu\text{m}$. Modré povlaky s obsahem trojmocného chromu byly připraveny v délkách ponoru 30, 2*30 a 3*45 sekund. Žluté vrstvy s obsahem šestimocného chromu byly připraveny v délkách ponoru 20,30, 2*20 a 2*30 sekund. U všech povlaků byl zkoumán vliv délky a četnosti ponoru na korozní odolnost.

Ze všech provedených testů byl nejlépe vyhodnocen povlak opatřený žlutou pasivační vrstvou s obsahem šestimocného chromu připravený dvojitým ponorem v délce 30 sekund. Ve všech čtyřech korozních prostředích prokázal vysokou antikoroční odolnost. Pokaždé vykazoval významně vyšší antikoroční účinnost než stejný povlak pasivovaný pouze jednokrokovým ponorem v délce 30 sekund. Pořadím druhý v kompletním hodnocení byl také žlutý povlak s obsahem šestimocného chromu připravený dvojitým ponorem ale v délce 20 sekund. Také tento povlak byl hodnocen ve všech korozních testech lépe než stejný povlak připravený v jednom kroku. Oba povlaky s obsahem šestimocného chromu připravené dvoukrokovým ponorem vykazovaly významně vyšší korozní odolnost než ostatní testované vzorky. S jistotou lze tedy tvrdit, že antikoroční úprava složená ze dvou ponorů je vhodnější než úprava jednokroková. S největší pravděpodobností je to zapříčiněno dokonalejším utěsněním pórů v povlaku, protože zvýšení tloušťky povlaku pomocí dalšího ponoru při zvolené přípravě je jen zanedbatelné.

Povlak, který se nejvíce přiblížil povlakům na bázi šestimocného chromu, byl niklový. Tento povlak byl připraven v tloušťce $15\mu\text{m}$, výborně odolával atmosférám s kondenzovanou vlhkostí, se solnou mlhou a ponorové zkoušce proti podkorodování podle Machu a Schiffmana. Jediné prostředí, kde povlak neprokával vysokou antikoroční odolnost, byla atmosféra s obsahem SO_2 . Tudíž je tento povlak vhodný jako povrchová úprava oceli do všech atmosfér vyjma vysoce kyselých.

Cínový povlak měl prakticky u všech testů s výjimkou ponorové zkoušky proti podkorodování srovnatelné výsledky se zinkovým povlakem bez pasivace. Byl připraven v tloušťce 30 μm . Samotný zinkový povlak pro změnu vykazoval velmi podobné antikorozi vlastnosti v agresivních atmosférách s obsahem SO_2 a se solnou mlhou, jako vzorky pasivované modrými povlaky na bázi trojmocného chromu. Jejich vyšší korozní odolnost se projevila až u zkoušky v atmosféře s kondenzovanou vlhkostí, kde byl pozorován dvojnásobný nárůst korozní odolnosti povlaku připraveného v délce ponoru 30 sekund oproti samotnému zinkovému povlaku bez pasivace. U dalších povlaků se antikorozi odolnost nadále zvyšovala. I u této úpravy se pozitivně projevila četnost ponorů. Konkrétně dvoukrokový ponor vykázal o 168 hodin lepší odolnost a třikrokový o 96 hodin. Z toho vyplývá, že ideální počet ponorů jsou dva, maximálně tři, případné další ponory by co do zlepšení antikorozi vlastností velmi pravděpodobně ztrácely význam. Dále je patrné, že úprava za pomoci trojmocného chromu zvyšuje antikorozi odolnost pouze v méně agresivnějších atmosférách, v silně korozních atmosférách se tato ochrana ukázala jako neúčinná, protože její vliv byl jen nepatrný.

Povlak na bázi Fe_3O_4 , jehož hlavním účelem je zlepšení dekorativních vlastností ocelí měl v agresivních zkouškách velmi nízký antikorozi účinek. Nejpravděpodobněji je to způsobeno jeho malou tloušťkou oproti jiným testovaným povlakům, dosahuje totiž tloušťky zhruba 2-3 μm . Ovšem v méně agresivní atmosféře s kondenzovanou vlhkostí vykazoval ve srovnání se zinkovým povlakem bez pasivace výrazně vyšší antikorozi účinnost.

Závěrem lze říci, že provedené testy prokázaly zvýšení korozní odolnosti zinkových povlaků pomocí pasivace. Dále byly zjištěny výrazně vyšší odolnosti vrstev s obsahem šestimocného chromu oproti vrstvám s trojmocným chromem, které ovšem mají výhodu ve své zdravotní nezávadnosti a šetrnosti k životnímu prostředí na rozdíl od vrstev s šestimocným chromem, které jsou karcinogenní, toxické pro životní prostředí a jsou na seznamu alergenních látek.

Ačkoliv se jedná o tenké vrstvy, které dosahují tloušťky 0,1 až 0,3 μm , mohou se v kombinaci se zinkovým podkladem rovnat dražším kovovým povlakům na bázi niklu a cínu, nebo je za určitých okolností i předčit.

Seznam literatury

1. **Machek, V. a J. Sodomka.** *Vlastnosti kovových nátěrů-2.část.* Praha, ČVUT, 2007.
2. **R. Bartoníček a kol,** *Koroze a protikorozi ochrana kovů,* Praha, Academia, 1966, 720 s,
3. **V. Hrubý, J. Tulka,** *Koroze a ochrana materiálů.* Brno, Vojenská akademie, 1997. 140 s.
4. **N. Perez.** *Electrochemistry and corrosion science.* Boston, Kluwer Academic Publishers, 2004, 362 s
5. **P. Kalenda, D. Veselý, P. Antoš,** *Koroze a protikorozi ochrana kovových materiálů,* Univerzita Pardubice 2003,
6. **J. Pichler,** *Užitá chemie.* 1. vyd., Brno, Masarykova univerzita, 1999, 255 s
7. **J. Davis,** *Corrosion : Understanding the basics.* Materials Park, Ohio, ASM International, 2000, 563 s,
8. **P. R. Roberge,** *Handbook of corrosion engineering.* New York, McGraw-Hill, 2000. 1139 s.
9. **J. Tulka, M. Růžička,** *Koroze a stárnutí materiálu.* Brno, Vojenská akademie, 1986. 84 s.
10. **M. Chovancová, P. Fellner, E. Špirk,** *Základy korózie a povrchovej úpravy kovových materiálův.* 1. vyd., Bratislava, STU, 2002, 269 s.
11. **K. Macek K, J. Janovec, P. Jurči, P. Zuna.** *Kovové materiály.* Praha, ČVUT, 2006.
12. **A. Kalendová,** *Technologie nátěrových hmot II, Povrchové úpravy a způsoby předúprav materiálů,* Univerzita pardubice 2003.
13. **A. Kalendová,** *Technologie nátěrových hmot 1,-Pigmenty a plniva pro nátěrové hmoty,* Univerzita Pardubice, 2003.
14. **V. Kraus,** *Povrchy a jejich úpravy .* Plzeň, ZČU, 2000.
15. **J. Valdauf,** *Náhrada chlorovaných rozpouštědel v procesech odmašťování,* Povrchové úpravy 11, (2008), 25-33.
16. **V. Ruml, M. Soukup,** *Galvanické pokovování,* Praha, SNTL, 1981,

17. Materiály firmy Atotech CZ a.s. Česká republika
18. Materiály firmy Dr-Ing. Max Schlötter GmbH. Německo
19. **S. Leuzer, J. Bank**, *Černění nebo manganofosfátování?*, Povrchové úpravy 8, (2015), 18-22.
20. Materiály firmy Chemo-Phos cz s.r.o. Česká republika
21. **D. Landolt**, *Corrosion and Surface Chemistry of Metals*, 2nd edition, CRC Press, Lausanne, 2007
22. **P. Pokorný, P. Szelag, M. Novák, L. Mastný, V. Brožek**, *Thermal stability of phosphate coatings on steel*, Metalurgija 54 (2015), 3, 489-492.
23. **P. Pokorný**, *Efficiency of conversion coatings against activation of galvanized steel in model concrete pore solutions*, Ústav kovových materiálů a korozního inženýrství, Praha, VŠCHT, 2013
24. **M. V. Kendig, Buchheit R. G.**, *Corrosion inhibition of aluminium and aluminium alloys by soluble chromates, chromate coatings, and chromate – free coatings*, Corrosion 59 (2003) 5, 379-400.
25. **M. W. Kendig, A. J. Davenport, H. S. Isaacs**, *The mechanism of corrosion inhibition by chromate conversion coatings from X – Ray absorption near edge spectroscopy (Xanes)*, Corrosion Science 34 (1993), 41-49.
26. **A. A. O. Magalhães, I. C. P. Margarit, O. R. Mattos**, *Electrochemical characterization of chromate coatings on galvanized steel*, Electrochimica Acta 44 (1999), 4281 - 4287
27. **L. Thiery, N. Pommier**, *Hexavalent chromium – free passivation treatment in the automotive industry, (free – list)*, Coventya SAS, 2004
28. **D. M. Proctor, M. Suh, S. L. Campleman, Ch. M. Thompson**, *Assessment of the mode of action for hexavalent chromium-induced lung cancer following inhalation exposures*, Toxicology 325 (2014), 160-179.
29. **Y. Suzuki, K. Fukuda**, *Reduction of hexavalent chromium by ascorbic acid and glutathione with special reference to the rat lung*, Archives of toxicology 64 (1990), 169-176.

30. **J. T. Haney Jr., N. Erraguntla, R. L. Sielken Jr., C. Valdez – Flores**, *Development of an inhalation unit risk factor for hexavalent chromium*, *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 68 (2014), 201-211.
31. Materiály firmy Enthone s.r.o. USA
32. **A. Gardner**, *Trivalent passivation systems - Meeting legislation and exceeding performance requirements*, *Fastener + Fixing Magazine* 77, (2012), s 92-94.
33. **P. Stryž**, *Film o žárovém zinkování*, *občasník Povrcháři* 5, (2011), 1-4.

6 Přílohy

Seznam tabulek

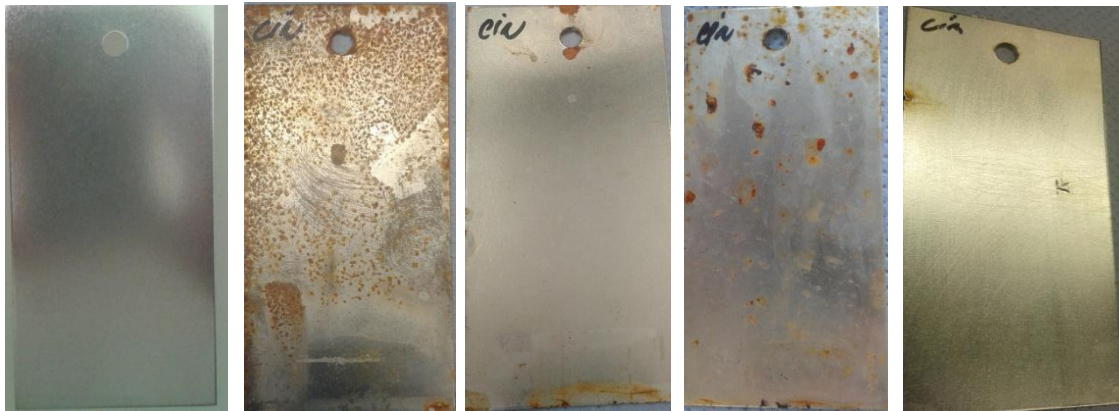
Tabulka 1: Zastoupení technologií zinkování na českém trhu v letech 1970, 1990 a 2008	34
Tabulka 2: Složení alkalických bezkyanidových lázní	36
Tabulka 3: Pracovní podmínky alkalických bezkyanidových lázní	36
Tabulka 4: Spotřeba přísad na 10 000Ah	37
Tabulka 5: Složení niklovací lázně	41
Tabulka 6: Složení cínovací lázně	43
Tabulka 7: Složení brunýrovací lázně na 100 litrů	45
Tabulka 8 Pracovní podmínky používané pro brunýrovací lázně	46
Tabulka 9: Výsledky zrychlené korozní zkoušky v kondenzační atmosféře za přítomnosti SO₂.	71
Tabulka 10: Porovnání stavů vzorků s vrstvou šestimocného chromu v délce ponoru 30 a 2*30 sekund po ukončení testu v čase 288 hodin.....	73
Tabulka 11: výsledky zrychlené korozní zkoušky v atmosféře se solnou mlhou	74
Tabulka 12: Výsledky zrychlené ponorové zkoušky dle Machu a Schiffmana	77
Tabulka 13: Zrychlená korozní zkouška v kondenzační komoře.....	80
Tabulka 14: Porovnání samotného zinkového povlaku bez pasivace s modrou vrstvou s obsahem trojmocného chromu v délce ponoru 3*45 sekund a vrstvou šestimocného chromu v délce ponoru 2*30 sekund po ukončení testu v čase 2000 hodin.	81

Seznam obrázků

Obrázek 1: Stupnice korozní odolnosti vybraných kovů	17
Obrázek 2: limitní proudová hustota	18
Obrázek 3: Závislost proudových hustot na potenciálu prvků korodujících pomocí smíšené depolarizace	19
Obrázek 4: Schéma korozního napadení anodického (a) a katodického (b) povlaku	26
Obrázek 5: Doby výskytu prvních stop červené a bílé koroze u připravených povlaků exponovaných v atmosféře s obsahem SO₂.	70
Obrázek 6: Doby výskytu prvních stop červené a bílé koroze u připravených povlaků exponovaných v atmosféře s obsahem NaCl.	75
Obrázek 7: Vzorek opatřený cínovým povlakem	89
Obrázek 8: Vzorek opatřený povlakem z dvojitého černění.....	89
Obrázek 9: Vzorek opatřený niklovým povlakem	89
Obrázek 10: Vzorek opatřený samostatným zinkovým povlak	90
Obrázek 11: Vzorek opatřený žlutým povlakem na bázi šestimocného chromu v délce ponoru 20s.....	90
Obrázek 12: Vzorek opatřený žlutým povlakem na bázi šestimocného chromu v délce ponoru 30s.....	90
Obrázek 13: Vzorek opatřený žlutým povlakem na bázi šestimocného chromu v délce ponoru, 2*20s.....	91
Obrázek 14: Vzorek opatřený žlutým povlakem na bázi šestimocného chromu v délce ponoru 2*30s.....	91
Obrázek 15: Vzorek opatřený modrým povlakem na bázi trojmocného chromu v délce ponoru 30s.....	91
Obrázek 16: Vzorek opatřený modrým povlakem na bázi trojmocného chromu v délce ponoru 2*30s.....	92
Obrázek 17: Vzorek opatřený modrým povlakem na bázi trojmocného chromu v délce ponoru 3*45s.....	92

Stav plechů před a po provedení zrychlených korozních zkoušek.

Řazení zleva a) před testy, b) po testu v atmosféře s obsahem SO_2 , c) po atmosféře s obsahem NaCl , d) po atmosféře s kondenzací vodní páry, e) po zrychlené ponorové zkoušce proti prokorodování dle Machu a Schiffmana.



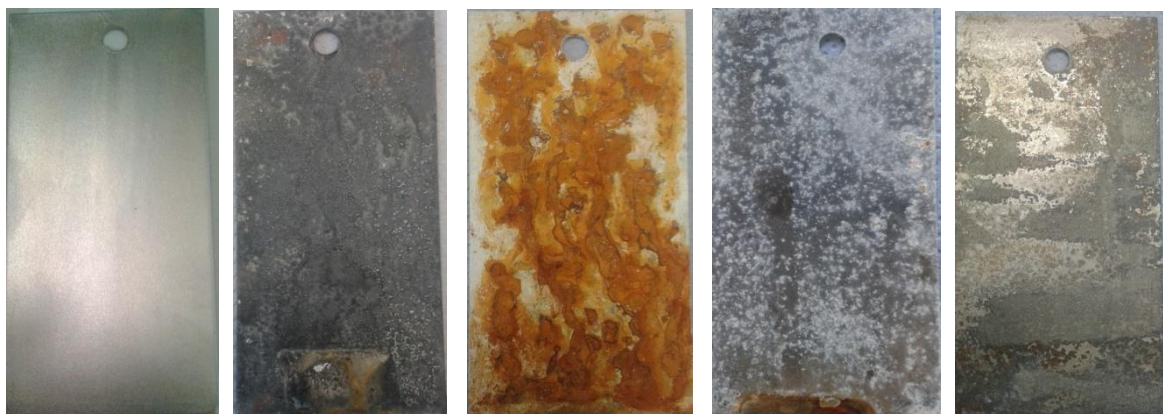
Obrázek 7: Vzorek opatřený cínovým povlakem



Obrázek 8: Vzorek opatřený povlakem z dvojitého černění



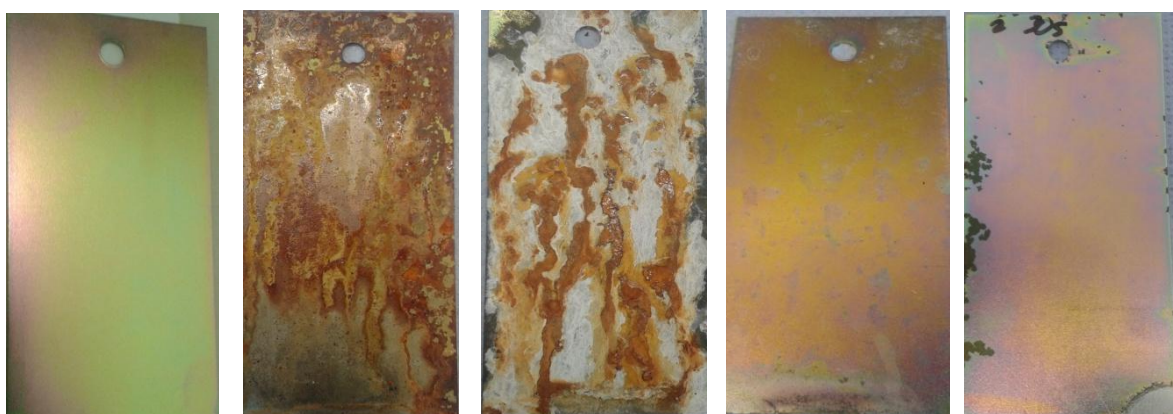
Obrázek 9: Vzorek opatřený niklovým povlakem



Obrázek 10: Vzorek opatřený samostatným zinkovým povlakem



Obrázek 11: Vzorek opatřený žlutým povlakem na bázi šestimocného chromu v délce ponoru 20s



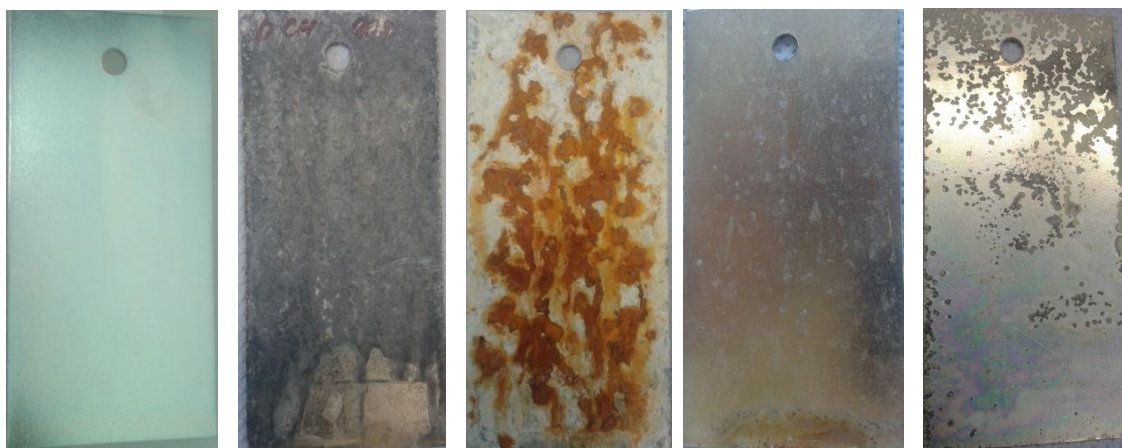
Obrázek 12: Vzorek opatřený žlutým povlakem na bázi šestimocného chromu v délce ponoru 30s



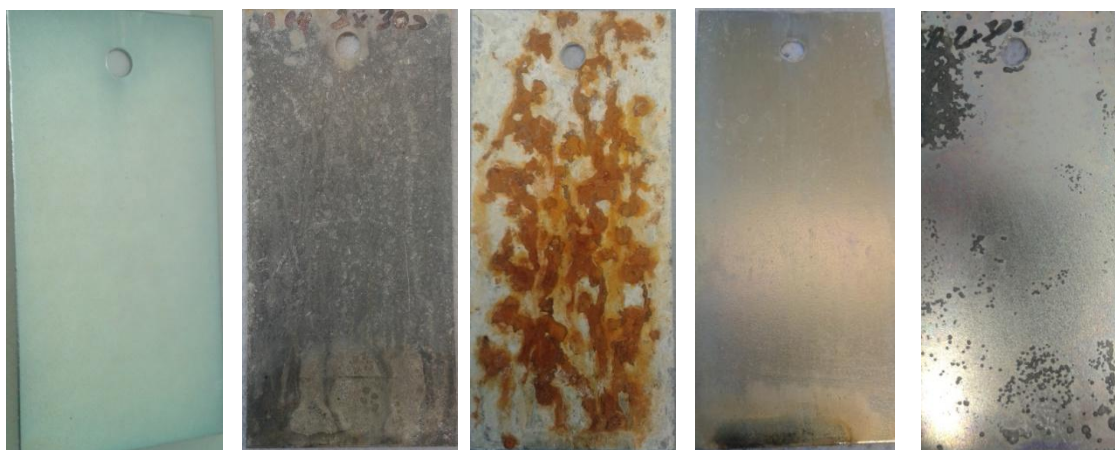
Obrázek 13: Vzorek opatřený žlutým povlakem na bázi šestimocného chromu v délce ponoru, 2*20s



Obrázek 14: Vzorek opatřený žlutým povlakem na bázi šestimocného chromu v délce ponoru 2*30s



Obrázek 15: Vzorek opatřený modrým povlakem na bázi trojmocného chromu v délce ponoru 30s



Obrázek 16: Vzorek opatřený modrým povlakem na bázi trojmocného chromu v délce ponoru 2*30s



Obrázek 17: Vzorek opatřený modrým povlakem na bázi trojmocného chromu v délce ponoru 3*45s

