



**ČESKÁ  
SPOLEČNOST  
PRO POVRCHOVÉ  
ÚPRAVY**

**45.**

**CELOSTÁTNÍ  
AKTIV  
GALVANIZÉRŮ**

**SBORNÍK  
PŘEDNÁŠEK**

**JIHLAVA | 7. – 8. 2. 2012**

Vydala: Česká společnost pro povrchové úpravy, Lesní 2946/5, Jihlava v rámci 45. celostátního aktivu galvanizérů v Jihlavě.  
Vyšlo v nákladu 170 ks. Tisk: ETIS s.r.o., Žitkova 10, Jihlava

- únor 2012 -

**ISBN 978-80-903709-6-8**

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

opět otvíráte sborník přednášek již z 45. Aktivu galvanizérů, který se koná v tradiční dobu a v tradičním městě, v horácké Jihlavě. V roce 2010 byl Aktiv přenesen z Domu kultury do prostorů hotelu Mahler a organizace celé akce se samostatně ujala Česká společnost pro povrchové úpravy (ČSPÚ). Nejinak je tomu i v tomto roce a věřím, že i letos proběhne tato odborně společenská událost k plné spokojenosti všech zúčastněných.

Rok 2011 byl rokem, který měl být po krizovém období rokem rozvoje nových technologií a nástupem nových technologií a celkovém oživení průmyslu. V mnoha případech se tak stalo, i když v průběhu roku se opět ukázalo, jak velmi křehký a lehce zranitelný tento rozvoj je.

Pro rok 2012 vybral přípravný výbor nosné téma letošního Aktivu :

**Využití nanotechnologie v galvanotechnice, bezkobaltové pasivace a aktuální změny legislativních podmínek v technologiích povrchových úprav.**

K tomuto tématu se přihlásil nebývalý počet autorů a bylo přihlášeno 32 odborných přednášek a příspěvků. To svědčí o tom, že zvolené téma je živé a aktuální. Věřím, že se to odrazí i na průběhu jednání Aktivu.

Přípravný výbor se snažil na naše jednání pozvat co nejširší špičku firem a institucí a vytvořit jim prostor, aby mohly ukázat a prezentovat, jak se na období rozvoje připravovaly a seznámit širokou odbornou veřejnost se svými výsledky.

Stalo se již nepsanou tradicí, že na tomto našem setkání pravidelně morálně oceňujeme ty z nás, kteří se zasloužili o rozvoj našeho krásného a námi nevyměnitelného magického oboru, oboru povrchových úprav. Pro tento rok byli výborem ČSPÚ nominováni :

Ing. Miroslava Banýrová, Stanislav Hospodka, Vladimír Šimek, Ing. Pavel Vodehnal a Ing. Ladislav Obr, CSc.

Za výbor ČSPÚ

Ing. Ladislav Obr, CSc.  
prezident společnosti

V Jihlavě, 7.2.2012.

**PŘEHLED PŘEDNÁŠEK:**

<b>KOROZNÍ KOMORY LIEBISCH</b> Dr. Ing. Milan Pražák	<b>5</b>
<b>PROČ PŘIJET NA 18. KONFERENCI ŽÁROVÉHO ZINKOVÁNÍ</b> Ing. Petr Strzyž	<b>9</b>
<b>KOMPOZITNÍ POVLAKY S NÍZKÝM KOEFICIENTEM TŘENÍ - VÝVOJ KOMPOZITNÍHO POVLAKU Zn-PTFE</b> Ing. Miroslav Valeš, Ing. Linda Diblíková, Ing. Martina Pazderová Ph.D., Ing. Jan Kudláček Ph.D.	<b>12</b>
<b>VÝVOJ NOVÉ LÁZNĚ ZINEČNATO-VÁPENATÉHO FOSFÁTOVÁNÍ URYCHLOVANÉ NEOXIDAČNÍM URYCHLOVAČEM HYDROXYLAMINSULFÁTEM</b> Ing. Petr Pokorný, Doc. Ing. Vladimír Mejta CSc., Ing. Petr Szelag	<b>18</b>
<b>STANDARDIZACE NANOTECHNOLGIÍ A JEJÍ SOUČASNÝ STAV</b> Jan Hošek	<b>32</b>
<b>POROVNÁNÍ TYRISTOROVÝCH A SPÍNANÝCH NAPÁJECÍCH ZDROJŮ PRO GALVANOTECHNIKU</b> Ing. Vlastimil Vrátný, Ing. Lukáš Krahulík	<b>36</b>
<b>NANOTECHNOLOGIE, BEZKOBALTOVÉ PASIVACE A PŘÍMÉ PASIVACE Zn A AI SLITIN OD FIRMY COVENTYA</b> Jiří Slivanský	<b>40</b>
<b>HAVARIJNÍ PLÁNY GALVANIZOVEN A NEUTRALIZAČNÍCH STANIC</b> Ing. Jaroslav Růžička	<b>42</b>
<b>METODY MĚŘENÍ TLOUŠTKY GALVANICKÝCH POVLAKŮ</b> Adam Poláček	<b>46</b>
<b>ZMĚNY VYHLÁŠKY Č. 450/2005 Sb. O NÁLEŽITOSTECH NAKLÁDÁNÍ SE ZÁVADNÝMI LÁTKAMI</b> Ing. Jindřich Kuběna	<b>50</b>
<b>EFEKTIVNÍ UŽÍVÁNÍ ENERGIE V GALVANOTECHNICE</b> Miloslav Furda	<b>52</b>
<b>SEPARACE FOSFORU ZE SPLAŠKOVÝCH A PRŮMYSLVÝCH ODPADNÍCH VOD</b> Bc. Tomáš Fuka, Ing. Tomáš Fuka CSc., Bc. Lukáš Fuka, Ing. Eva Sýkorová, Prof. Ing. Jiří Wanner, DrSc.	<b>53</b>
<b>EKOLOGICKÉ INOVACE V LAKOVÁNÍ: PŘEDÚPRAVA BEZ FOSFORU</b> Ing. Roman Konvalinka	<b>58</b>
<b>EKOLOGICKÉ INOVACE V ZINKOVÁNÍ: KYSELÝ ZINEK A ZINEK-NIKL BEZ KYSELINY BORITÉ A PASIVACE BEZ KOBALTU</b> Ing. Václav Kříž	<b>61</b>
<b>SOFTWAREVÉ SIMULACE KOROZE – NÁSTROJ PREDIKCE</b> Ing. Martina Pazderová, Ph.D., Ing. Miroslav Valeš	<b>63</b>
<b>BEZKOBALTOVÁ PASIVACE ZINKU S VYSOKOU KOROZNÍ ODOLNOSTÍ</b> Lubomír Šubert	<b>67</b>
<b>INOVATIVNÍ TECHNOLOGIE POKOVENÍ MacDermid</b> Bohumil Dvořák, Jaromír Vrbata	<b>70</b>
<b>SROVNÁVACÍ ZKOUŠKY FOSFÁTOVÝCH POVLAKŮ</b> Kateřina Kreislová, Alena Koukalová, Tomáš Kubatík, Hana Geiplová, Jaroslav Kvapil	<b>75</b>
<b>DEGRADACE GALVANICKY VYLOUČENÉHO DUPLEXNÍHO POVLAKU CHROMU</b> Ing. Xenie Ševčíková, Ing. Ladislav Obr, CSc., Ing. Jan Garay	<b>84</b>
<b>PLASTIME.CHEMI s. r. o.</b>	<b>91</b>
<b>GALVANICKY VYLOUČENÉ SUBMIKROSKOPICKÉ KOMPOZITNÍ POVLAKY V MATRICI NA BÁZI Ni</b> Ing. Jan Garay, Ing. Xenie Ševčíková, Ing. Kateřina Konečná	<b>97</b>
<b>GALVANICKÉ „BLACK AND WHITE“</b> Ing. Vladislava Ostrá	<b>105</b>

# KOROZNÍ KOMORY LIEBISCH

**Dr. Ing. Milan Pražák**  
**LABIMEX CZ s.r.o., Na Zámecké 11, 140 00 Praha 4, prazak@labimex.cz,**  
**www.labimexcz.cz**

Koroze kovů a slitin uzavírá jejich koloběh naší lidskou civilizací v kruhu od jejich výroby z rud přes jejich použití v technické praxi. V drtivé většině případů je korozní děj nežádoucí, protože vede k degradaci výrobku po stránce konstrukční z hlediska užití i po stránce vzhledové, která může být někdy dokonce tou rozhodující. Je velmi málo případů, kde korozní děj je nám pomocníkem při vytvoření odpovídajících povrchů, pro případ snad jen třeba vznik měděnky na střechách domů či jiné případy vytváření patiny na uměleckých dílech a podobně.

## Atmosferická koroze

Korozní napadení a procesy degradace lze rozdělit do mnoha kategorií a jen jedna část, se kterou se však většina z nás setkává nejčastěji, je spojena s atmosférickými vlivy na výrobky, proto je nazývána atmosférickou korozi.

Otázkou zvýšení korozní odolnosti kovových materiálů proti povětrnosti se lidstvo zabývá již velmi dlouho, ale teprve posledních 100 let se setkáváme se systematickou prací simulace a následného hodnocení atmosférických korozních vlivů v uměle vytvořených korozních podmínkách - korozních komorách.

Dnes můžeme rozdělit zkoušky simulované atmosférické koroze na 3 základní typy s provedením za různých teplot:

- zkouška v solné mlze (různých receptur a koncentrací)
- zkouška v kondenzační atmosféře čistých vodních par
- zkouška v kondenzační atmosféře s přísadou oxidu siřičitého.

Tomuto rozdělení testů pak odpovídá současný dostupný sortiment komerčně vyráběné zkušební techniky.



Obr. 1: skříňová komora LIEBISCH S1000MSC

Jméno firmy LABIMEX, následně od roku 2008 LABIMEX CZ je od roku 1993 spojeno s dodávkami korozních komor německé firmy Gebr. Liebisch GmbH & Co. KG Labortechnik. Firma LIEBISCH již více než 50 let je významným dodavatelem korozních komor na evropský ale i světový trh. Již v roce 1968 přestoupila na konstrukci komor ze sklolaminátu, a tak dosáhla vysoké odolnosti svých výrobků proti zkušebnímu prostředí. Díky tomu i dnes můžeme vidět v provozu zařízení více než 20 let stará.

V současné době je na území ČR a SR provozováno více než 240 komor různého designu a jen za rok 2011 přibýlo dalších 14 komor.

## Základní rozdělení komor LIEBISCH

Korozní komory LIEBISCH jsou vyráběny v základních 7 provedeních z pohledu velikosti a tvaru komory.

Jedná se o stolní komory 300 litrů objemu zkušebního prostoru ve skříňovém provedení s prosklenými dveřmi označované jako CONSTANCO. Tyto komory jsou především využívány pro zkoušky v kondenzační atmosféře s užitím oxidu siřičitého nebo pro zkoušky v čisté kondenzační atmosféře. Komory pro zkoušky s plynem jsou instalovány většinou v akreditovaných komerčních zkušebnách (EZÚ, SVÚOM, SYNPO, VÚHŽ, VTÚO, VZLÚ), komory pro čistou kondenzaci pak zejména v plastikařské výrobě pro kontrolu lakovaných dílů.

Komory CONSTANCO se vyrábí v provedení do 50°C a do 60°C s možností dodávky programátoru pro týdenní cyklování kondenzačních zkoušek. Pro testy s oxidem siřičitým jsou komory vybaveny externím dávkovačem plynného SO<sub>2</sub> s možností dávkování 200 až 2000ml plynu na objem komory.



Obr. 2: kondenzační komora KB300

Větší skříňové modely označované SC jsou pak komory o objemu 400, 1000 a 2000 litrů. Vždy jsou vybaveny prosklenými dveřmi, většinou opatřenými stěračem. Tyto skříňové modely jsou hlavní speciálkou firmy LIEBISCH, výrobců skříňových solných komor je málo, a tak komory tohoto designu jsou skoro synonymem ke slovu LIEBISCH.

Dalšími typy komor jsou pak komory v klasickém truhlovém provedení, označované TR, objemy pracovního prostoru 400, 1000 a 2500 litrů. Tento design komor může být vybaven pro všechny typy zkoušek jako solná komora, kondenzační komora nebo komora pro kombinované zkoušky.

Totéž pak platí o skříňovém provedení komor o všech velikostech zkušebního prostoru.

Komory mohou být vybaveny i regulací vlhkosti v komoře a do jisté míry tak simulovat práci klimatické komory především pro cyklické zkoušky, kde je vyžadována fáze držení vzorků na řízeném klimatu.

Z uvedených velikostí a rozdílných konstrukcí komor LIEBISCH jsou nyní v ČR instalovány již všechny typy komor kromě 2500 litrové komory v truhlovém provedení.

Zajímavým technickým řešením od loňského roku je pak možnost dodávek truhlových komor až ve 3 oddělitelných částech, čímž je zákazníkům umožněno mnohem snadnější stěhování komor výtahy, úzkými chodbami, po schodištích a podobně. První model této komory s odděleným prostorem pro nádrž solanky a prostorem řídicího systému bude dodán na jaře 2012 do zkušebny EZÚ s.p. v Praze.



Obr.3: truhlová komora SKB400ATR

Jak rozhodovat při výběru geometrického modelu komory? Základním kritériem výběru je potřebný objem komory podle velikosti jednoho vzorku nebo v souvislosti s nutnou kapacitou zkušebny. Výběr mezi truhlou nebo skříní je pak většinou spíše věc pocitů uživatele než našeho doporučení. Všeobecně platí pouze to, že truhlové komory jsou vhodnější pro umístění vzorků s jedním významně delším rozměrem, jsou vhodné pro umístování těžkých vzorků pomocí mechanizace – zakládání shora a taktéž jejich nižší pořizovací cena je důvodem, že jich je v provozu několikrát více než skříňových modelů. Skříňové komory zaujmou jinými výhodami, jako je možnost vizuálního sledování vzorků při zkoušce přes prosklené dveře komory opatřené stěračem, jednodušší možnost vyjímání vzorků z různých výškových pater komory, menší zástavbový prostor.

Tyto parametry je vždy nutno zvážit. Nabízíme ukázky všech modelů v praxi, aby si zákazník mohl sám vyzkoušet, který typ mu bude nejlépe vyhovovat. Záměrně zde neuvádím jednotlivé rozměry, ale rád kompletní data poskytnu všem zájemcům.

### Specifika komor LIEBISCH

Svět se stává stále menším, dostupnějším, není problém si objednat zboží z druhé strany Zeměkoule. Jak se v nabídce orientovat? Zde se pokusím uvést několik základních parametrů a vlastností, které jsou s komorami LIEBISCH spjaté a které mohou být vodítkem při výběru zkušební techniky:

**Sklolaminátová konstrukce**- komora je mechanicky velmi odolná jak zvenku tak její vnitřní pracovní prostor. Tím, že se jedná o vnitřní jednodílnou nádobu modelovanou ze sklolaminátu, odpadají problémy ostrých vnitřních hran, rohů, slepů, nebezpečí praskání díky vnitřnímu pnutí a podobně, komora se velmi dobře udržuje v čistotě, snadno lze oblé rohy vymývat a čistit.

**Suché zatěsnění víka** truhlové komory – LIEBISCH při konstrukci komory nepoužívá k zatěsnění vodní žlábků. Díky tomu nedochází při kombinovaných a cyklických testech v truhlových komorách ke kontaminaci vzorků odkapávající vodou z víka při použití tohoto typu těsnění. Mám na mysli znečištění vzorků při inspekčních prohlídkách nebo po ukončení testu.

Těsnění je upevněno pouze v drážce komory, lze jednoduše bez dalších demontáží měnit.

**Pohyblivá tryska** – všechny solné komory LIEBISCH mají zcela volně umístitelnou rozprašovací trysku. Poloha trysky, jak vertikální tak horizontální se volí podle skladby vzorků tak, aby bylo dosaženo co možná nejlepší homogenity prostředí v celém prostoru komory – v návaznosti hodnocené pomocí srážkoměrů.

**Membránové čerpadlo solanky**- základem úspěchu reprodukovatelného solného testu je homogenita spadu solné míhy. Původní konstrukce solné komory předpokládala, že solanka je nasávána podtlakem na trysce a její průtok je pak regulován tlakem použitého stlačeného vzduchu a škrtícím ventilem na přívodu solného roztoku. Toto řešení je ale velmi choulostivé na stabilitu průtoku při dlouhodobém provozu, proto ve všech solných komorách používáme výkonově nastavitelná nebo programovatelná membránová čerpadla, která nedovolí, aby na trysku šlo jiné než nastavené množství roztoku.

**Velkoplošný zvlhčovač vzduchu** – vzduch použitý pro rozprašování solanky musí být pro většinu normovaných testů (až na výjimky) zvlhčen, aby nedocházelo k nasychání solného roztoku v okolí trysky. Vlhčení se děje probubáváním malých bublinek vzduchu přes velkoplošný rozdužovač, tento proces také funguje pro přenos tepla do pracovního prostoru komory.

**Tepelně izolované víko truhlové komory**- víko je dvouplášťové se vzduchovou izolací, eliminuje vliv vnějšího prostředí na průběh zkoušky, zde mám na mysli tepelnou radiaci v místnosti např. při střídání dne a noci při umístění komory u okna.

**Nosnost komor** – u truhlových komor je možno po úpravách dosáhnout nosnosti komory až 400 kg, proto jsou komory vhodné pro testy větších technických celků jako jsou např. elektromotory (viz komora Siemens Frenštát p. Radhoštěm) nebo jiné těžké konstrukce – pevnostní svařence a podobně.

**Přístupnost pro servis** - ne vždy se musí podařit, ale důležitým kritériem při výrobě komor LIEBISCH je možnost přístupu ke všem dílům tak, aby bylo možno provést servis, aniž by se předtím musely odmontovat díly jiné. Do této odrážky pak patří i možnost snadného přístupu do zásobní nádrže solanky (u truhlových komor). Tak je zajištěno pro obsluhu komory i servisní pracovníky, že náročnost a čas strávený údržbou či případnou opravou komory bude minimalizován.

**Kolečka nebo nožičky** – každá komora LIEBISCH od objemu 400 litrů je dodávána jednak s výškově nastavitelnými nohama, tak zároveň s dostatečně robustními kolečky pro snadný pojezd po budově či místnosti.

**Řídicí systémy** – komory jsou vyráběny ve dvou verzích řízení. Komory s manuálním řízením nesoucí v označení M – manuál – jsou vybaveny jednoduchými regulátory teploty, které se vyznačují zcela názornou a jednoduchou obsluhou a jsou odolné hrubšímu zacházení a koroznímu prostředí, které může ve zkušebně panovat. Komory pro kombinované zkoušky s označením A – automatic- jsou vybaveny programátorem sloužícím k řízení všech parametrů komory z jednoho místa s možností uložení předdefinovaných programů a jejich jednotlivých programových kroků do paměti řídicí jednotky. Část paměti je vyhrazena zkušebními programům nadefinovaným výrobcem bez možnosti smazání (ochrana před chybnou manipulací), část paměti je vyhrazena uživatelským programům.

### Komory LIEBISCH dle vybavení

Již jsem naznačil základní dělení komor podle velikosti, ale jak se zorientovat v možném vybavení komor pro jednotlivé funkce? Firma LIEBISCH komory dle vybavení označuje písmeny:

K – komora pro kondenzační zkoušky do 50°C

KEA- komora pro kondenzační zkoušky do teploty 60°C

S – komora pro solné zkoušky do 50°C

B – komora s programovatelným profukováním vzduchu z laboratoře přes komoru - po přechodových časech nastolí v komoře podmínky teploty a rel. vlhkosti laboratoře

W - komora s programovatelným profukováním vzduchu z laboratoře přes komoru - po přechodových časech nastolí v komoře podmínky teploty a vlhkosti laboratoře nebo vzduch přitápí až do 60°C

F – komora s možností programovatelného spuštění fáze regulace teploty a relativní vlhkosti v komoře v intervalu 30-60°C, 30-90±5% rel. vlhkosti

D - komora s možností programovatelného periodického namáčení vzorků do kapalin ve spojení s kondenzační zkouškou

C - komora s možností vhánění studeného vzduchu či vymrazování (případ od případu, běžně do cca 15°C pod teplotu laboratoře, možno i do -20°C)

Kromě tohoto základního rozdělení je dnes možno dodat komory se zvláštním příslušenstvím jako je postřik vzorků (např. VOLVO standardy) nebo s cyklováním pro Prohesion testy, s automatickým dávkováním plynu pro automatizované zkoušky s SO<sub>2</sub>, komory truhlového designu s průhlednými víky z karbonátového skla. Komory je možno dodávat ve speciální úpravě pro vkládání těžkých vzorků.

Sortiment je nyní opravdu široký, katalogově se vyrábí 57 verzí, které mohou být dále modifikovány. Tato široká skladba možností poskytuje dobrou šanci si vybrat zařízení vhodné pro každého zájemce. Podle zkušebních norem je možno upravovat řídicí systémy, rozsahy průtoků medií a podobně. Zajímavou možností je také alternativa vybavení komory průchodkami do zkušebního prostoru, aby bylo možno provádět korozní zkoušky funkčních vzorků, např. elektromotorů, ventilátorů, elektronických systémů a podobně.

Dnes snad jediné chybí možnost testovat v komorách významně menších objemů. Máme občas požadavky na komory objemu cca 100-200 litrů, bohužel zde musím zájemce zklamat. Tyto komory by neplnily svými objemy základní zkušební normy, jako např. ISO 9227, ASTM B117, ISO 6270-2 a další, proto by si jen stěžily hledaly své odběratele ve větším množství. Proto jejich výroba není ani do budoucna zvažována.



### Prezentace firmy

Firma LIEBISCH se pravidelně zúčastňuje veletrhů příslušných pro jejich oblast zaměření, zásadní akcí je pak v periodě 2 roků European Coating Show konané na jaře v německém Norimberku. Je jistě potěšitelné, že v hale výrobců laboratorní techniky pro kontrolu povrchových úprav tato firma, stejně tak jako firma Q – Lab Corporation, již tradičně staví stánky s největší výstavní plochou a vystavuje minimálně 4-5 zkušebních komor. Návštěvu veletrhu v roce 2013, mohu tedy jediné doporučit.

Komory firmy LIEBISCH pak prezentuje LABIMEX CZ v ČR a SR na svých stáncích předních veletrhů jako MSV Brno, MSV Nitra a většinou pouze v podobě

dokumentace na prostorově menších akcích, jako například je tato. A proto korozní komoru do každé galvanovny!!!!

Obr.4 : stánek firmy LIEBISCH na Coating Show 2011, Norimberk

#### **Prodejní a servisní zázemí firmy LIEBISCH**

Kvalitní výrobky by nemělo smysl distribuovat bez další dobré podpory. Jen správně nainstalovaný stroj, dostatečně zaškolená obsluha a přítomnost servisu může zaručit plnohodnotné využití korozní komory. Nikdo není dokonalý, ale jsem plně přesvědčen, že naše firma poskytuje dobré služby. Nejde jen o znalost věci, ale velký důraz kladu na dnes často opomíjený zcela obyčejný lidský přístup, snahu vyhovět, najít řešení i v nestandardní situaci.

Náš prodejní tým i servisní zázemí pracuje od roku 1997 v nezměněném základním personálním obsazení, věřím, že mnohému jsme se už naučili a naši uživatelé jsou nám při každém novém projektu dalším poučením.

Součástí servisních prací jsou kalibrační služby. Zákazník může využít kalibračních služeb měření teploty a relativní vlhkosti dle ISO 17025 laboratoří servisní firmy akreditované ČIA nebo využít německého kalibračního systému DKD taktéž prováděného našimi techniky.

#### **Závěrem.....**

Co říci na závěr? Tento příspěvek jsem psal velmi narychlo, abych dodržel, co jsem slíbil. Přiblížila se ale doba Vánoc, doba uzávěrky roku ve firmě a k tomu nás všechny zasáhly události posledních dnů spojené s odchodem pana prezidenta Václava Havla. Asi nejen mně nedovolily strávit více času s tímto příspěvkem.

Přeji Vám, aby Vaše komory dobře fungovaly, i když ponесou značku jiného výrobce, a vzorky aby korodovaly jen v mezích slušnosti. Těm stojícím před rozhodnutím doporučuji komory LIEBISCH a nabízím plnou technickou podporu dle jejich zájmu a potřeb. Vám všem pak vše dobré po celý rok 2012, především pevné zdraví a nezapomínejte prosím, kvůli sobě i druhým, na myšlenky, které si nyní tak často připomínáme.

„Pravda a láska zvítězí nad lží a nenávistí.“

22.12. 2011

Milan Pražák



# PROČ PŘIJET NA 18. KONFERENCI ŽÁROVÉHO ZINKOVÁNÍ

Ing. Petr Strzyž  
Asociace českých a slovenských zinkoven

---

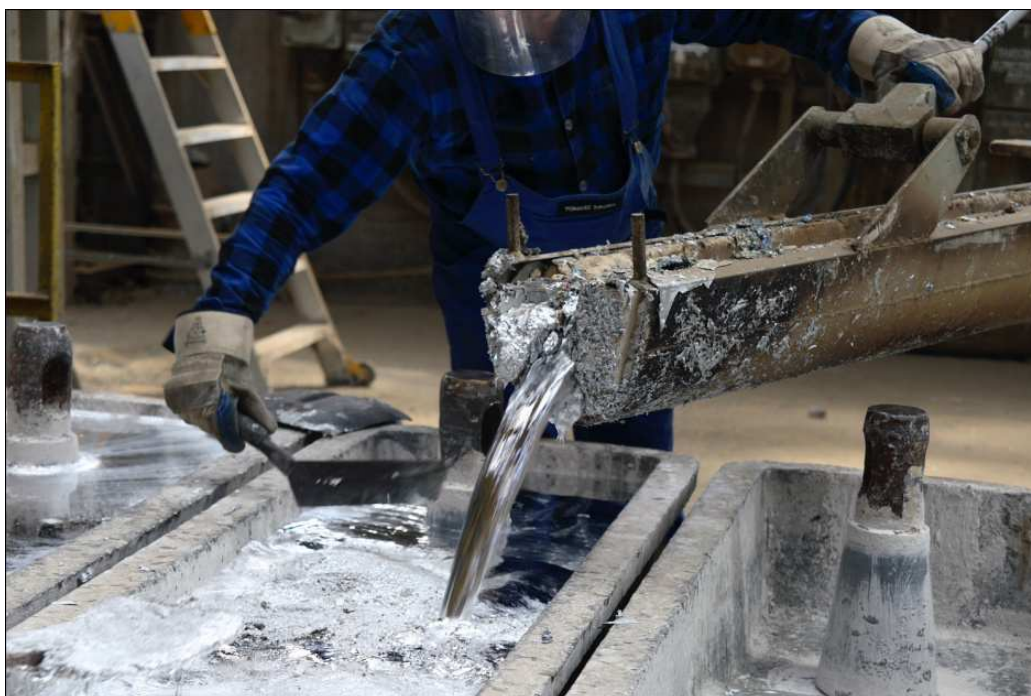
## ÚVOD

Asociace českých a slovenských zinkoven (AČSZ) organizuje každoročně konferenci žárového zinkování. I přes velmi úzké zaměření konference, ji každoročně navštíví více než stovka účastníků nejenom z České a Slovenské republiky, ale také i z ostatních zemí EU a často i mimo ni. Pro každý ročník je připraveno jiné místo konání konference, jiné místo konání exkurze do žárové zinkovny nebo provozu blízkého tomuto oboru a v posledních letech se osvědčily i exkurze do zajímavých míst mimo obor v lokalitě konání konference.

## DŮVODY ÚČASTI

Kromě milého, vstřícného a upřímného pozvání organizátorů, můžeme najít ještě minimálně tři důvody, proč přijet na 18. konferenci žárového zinkování v roce 2012 nebo na některou další v budoucích letech.

**Odborná úroveň** – konference se každoročně účastní spousta našich i evropských odborníků oboru žárového zinkování a oborů s ním souvisejících, kteří prezentují své nejnovější poznatky v daném oboru. Výzkumy se například zabývají zlepšováním technologie žárového zinkování, přípravou nových nebo vylepšováním současných legujících slitin do zinkovací lázně, přípravou nových tavidel, přípravků pro čištění lázně a pozinkovaných výrobků, systémů pro ošetřování nepozinkovaných míst nebo také zinkováním speciálních druhů ocelí apod. Spousta odborníků vysvětluje platnou a připravovanou legislativu, především zaměřenou na ochranu životního prostředí. Zde jsou nejpopulárnějšími odborníci z European General Galvanizers Association (EGGA), kteří od samého začátku sledují a připomínají nové zákony, které mají přímý vliv na fungování oboru žárového zinkování. Všechny účastníky konference zaujme vždy přednáška týkající se výhledu cen zinku, hlavní suroviny pro žárové zinkování. Také zde můžeme zahrnout exkurze do žárových zinkoven nebo provozů blízkých tomuto oboru. Účastníci konference se tak setkávají s přímou ukázkou nových technologií vybavení žárových zinkoven nebo s odlišnými technologiemi zinkování, jako například kontinuálním zinkováním trubek. V tomto roce se uskutečnila exkurze do dolu a hutě na výrobu zinku. Všichni účastníci exkurze byli nadšeni tím, co zhlédli a prožili, a překvapilo je, jak velké množství práce je potřeba vynaložit před tím, než kamion přiveze do zinkovny krásně stříbrné cihly zinku.



**Společenské setkání** – stejně tak, jako i u jiných obdobných akcí, je velice důležitým prvkem konference společenský večer a čas a prostor pro neformální setkání, kde mají účastníci možnost si vyměňovat své zkušenosti, řešit problémy, dohadovat obchody nebo si jen přátelsky popovídat u skleničky oblíbeného nápoje.



Společenská část neslouží vždy jen pro uspokojování vlastních nebo firemních potřeb, ale také se může změnit v šanci pomoci potřebným. V roce 2010 se v průběhu konferenčního dne a hlavně společenského večera, v rámci akce Zinc Saves Kids, vybralo téměř 89 tis Kč na záchranu dětských životů.



**Návštěva nepoznaných míst** – ať již průmyslových, společenských, historických nebo přírodních zajímavostí a specialit, které se nacházejí v okolí míst konání konferencí. Účastníci konferencí se tak mohli v minulosti seznámit s Jadernou elektrárnou v Dukovanech, Mincovní v Kremnici, Plzeňským pivovarem nebo hornickým muzeem Landek v Ostravě. To jsou oficiálně organizované prohlídky, ale Vaši fantazii se meze nekladou a účast na konferenci můžete spojit i s dalším důkladnějším seznámením se s okolím, dle vlastního přání a uvážení.



## **ZÁVĚR**

Pokud Vás tyto argumenty přesvědčily, jste srdečně zváni na 18. konferenci žárového zinkování, která se bude konat druhý týden v měsíci říjnu roku 2012 na Slovensku, na dosud tajném místě. Sledujte webové stránky AČSZ ([www.acsz.cz](http://www.acsz.cz)), kde začátkem prosince 2011 budou zveřejněny všechny detaily.

# KOMPOZITNÍ POVLAKY S NÍZKÝM KOEFICIENTEM TŘENÍ - VÝVOJ KOMPOZITNÍHO POVLAKU Zn-PTFE

Ing. Miroslav Valeš, Ing. Linda Diblíková, Ing. Martina Pazderová Ph.D.  
Výzkumný a zkušební letecký ústav, a.s.,  
Ing. Jan Kudláček Ph.D.  
ČVUT v Praze

---

## Anotace

V poslední době jsou kladeny čím dál vyšší nároky na používané povrchové úpravy. Do popředí se tak dostávají kompozitní povlaky, které poskytují specifické vlastnosti postavené na charakteristikách matrice a částic v ní dispergovaných. Kompozitní galvanické povlaky jsou speciálním typem kompozitního materiálu, který se skládá z kovové galvanicky vyloučené matrice, v níž jsou rozptýleny organické či anorganické částice. Pvlaky se zinkovou matricí a PTFE částicemi spojují mechanickou odolnost a protikorozní vlastnosti zinkového povlaku s nízkým koeficientem tření, samomaznými a kluznými vlastnostmi PTFE. Význam výsledných povlaků leží v možnosti náhrady dnes používaných vícevrstevných povlakových systémů na bázi zinku zejména u různých spojovacích součástí.

## Úvod

Galvanické zinkování představuje nejrozšířenější povrchovou úpravu v průmyslové výrobě. Zinkování společně s vylučováním slitinových zinkových povlaků zaujímá cca 1/4 z povrchových úprav aplikovaných v České republice [5]. Protikorozní odolnost je hlavním parametrem požadovaným u zinkových povlaků, avšak v poslední době jsou od těchto povlaků vyžadovány i další vlastnosti, zejména pak nízký koeficient tření. Tyto požadavky pocházejí nejčastěji z automobilového průmyslu, ale také z jiných průmyslových odvětví (ventilátory, výrobky letecké techniky, apod.). V současnosti obvyklým řešením je použití vícevrstevných povlakových systémů [6], a to přestože technologie těchto systémů jsou komplikovanější, výrobně složitější a časově, energeticky i ekonomicky náročnější. Zvýšená tloušťka systémů může navíc způsobovat nepřesné lícování konstrukčních prvků a také mohou být potlačeny základní charakteristiky primárního povlaku.

Možné řešení nabízí technologie kompozitního povlakování. Na kompozitní povlaky kombinující protikorozní odolnost s nízkým koeficientem tření a oteřuvzdorností se již zaměřuje jak výzkum [7, 8], tak průmyslové aplikace [9]. V obou oblastech se jedná zejména o kompozitní povlaky tvořené niklovou matricí, ve které jsou dispergované polytetrafluorethylenové (PTFE) částice. Průmyslová aplikace se týká Ni-PTFE povlaku vytvořeného bezproudovým procesem.

Nová technologie vylučování kompozitního korozně odolného povlaku s kluznými vlastnostmi byla založena na technologii elektrolytického povlakování ze slabě kyselé zinkové lázně, do které byla přidávána disperze PTFE. Výsledným povlakem je zinkový povlak s včleněnými PTFE částicemi (Zn-PTFE povlak). Zinkový povlak má oproti niklovému tu výhodu, že poskytuje základnímu materiálu na bázi železa nejen bariérovou ale také katodickou protikorozní ochranu. Využití povlaku je navrhováno např. pro šroubové spoje, u kterých je nutné zajistit rozebíratelnost a definované parametry montáže, ve strojírenském a především automobilovém průmyslu; ale i pro další díly, které jsou buď jako celek, nebo jejich části, ve vzájemném relativním pohybu s jinými detaily.

## Technologie přípravy Zn-PTFE povlaků

Zn-PTFE povlaky byly připraveny elektrolytickým zinkováním ze slabě kyselé lázně, do níž byla přidána teflonová disperze. Použitá zinkovací lázeň pracuje na bázi chloridových elektrolytů a PTFE disperze je běžně komerčně dostupná. Lázeň obsahuje další potřebné přísady jako surfaktanty a leskutvorné přísady.

Při nanášení povlaků bylo nezbytné optimálně nastavit podmínky procesu, aby bylo dosaženo rovnoměrného rozložení PTFE částic v zinkové matrici, a následně dosáhnout i požadovaných, zejména funkčních vlastností výsledného povlaku. Tyto optimalizace technologie povlakování byly součástí uskutečněných vývojových prací.

V současnosti je technologie vylučování povlaku Zn-PTFE chráněna z hlediska autorských práv patentem uděleným Úřadem průmyslového vlastnictví.

## Testování parametrů Zn-PTFE povlaků

Zn-PTFE povlaky byly hodnoceny jak z hlediska jejich složení, tak z hlediska jejich funkce. Pro zjišťování přítomnosti a rovnoměrnosti rozložení PTFE částic v povlaku byla ověřována celá řada metod, jako např. gravimetrie, termogravimetrie, optická i elektronová mikroskopie, X-RAY, GD OES a další; jako nejpoužitelnější se ale jeví infračervená (IČ) spektroskopie, a dále elektronová spektroskopie pro chemickou analýzu (ESCA). Funkční parametry povlaků byly ověřovány zejména z hledisek korozní odolnosti a tribologických vlastností.

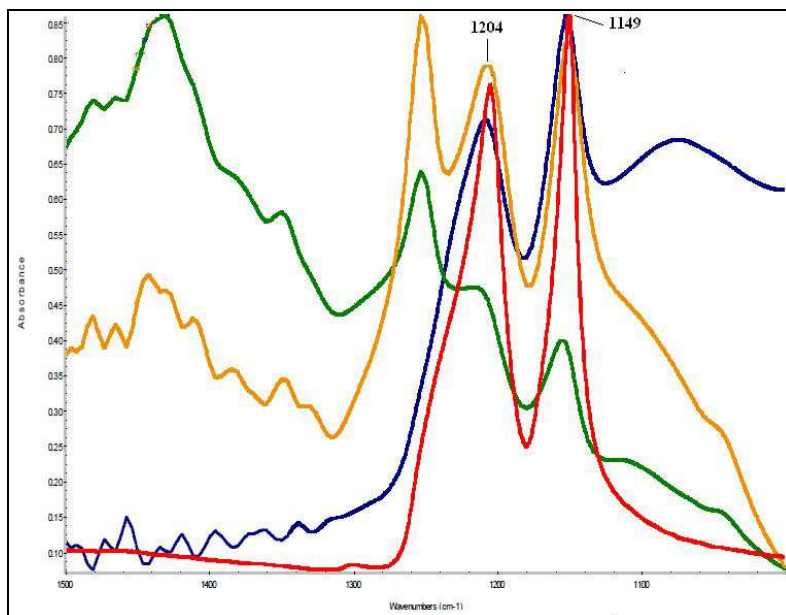
## Složení povlaků

### Infračervená spektroskopie

Analýza povlaků IČ spektroskopií byla prováděna v Centrálních laboratořích VŠCHT Praha. Byl použit spektrometr Nicolet 6700 (Thermo-Nicolet, USA) ve spojení s mikroskopem Continuum. Měření byla vždy provedena na třech místech zkušebního vzorku (nahore, uprostřed, dole) k ověření homogenity rozložení PTFE částic v povlaku. Získaná spektra byla zpracována programem Omnic 7.3 (Nicolet Instruments Co.).

Přítomnosti PTFE v zinkovém povlaku byla založena na identifikování pro PTFE charakteristických absorpčních pásů v daných IČ spektrech. Tyto pásy se vyskytují při vlnočtech okolo 1149 a 1204  $\text{cm}^{-1}$  a odpovídají valenčním vibracím C-F vazeb v PTFE.

Na obrázku 1 jsou společně uvedena IČ spektra povlaku Zn-PTFE a spektrum čisté teflonové disperze, která sloužila jako standard [10]. Z porovnání intenzit pásů vyplývá, že PTFE byl přítomen na všech místech měření a ve vrstvě je rozložen relativně velmi homogenně.



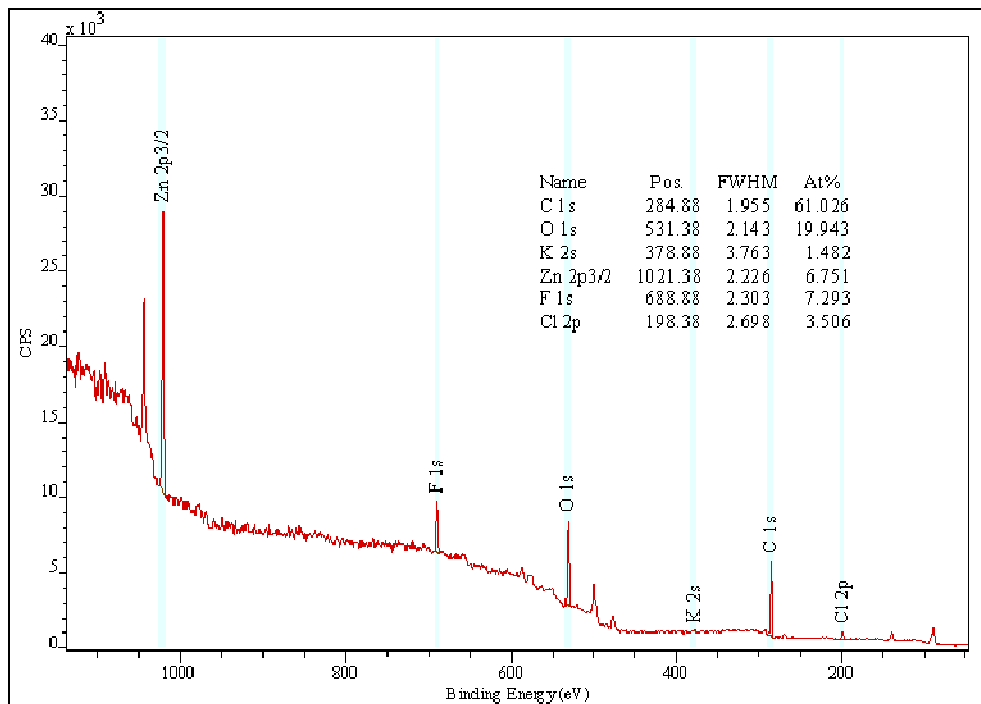
Obr. 1: příklad IČ spektra povlaku Zn-PTFE (měřeno na třech místech vzorku) v porovnání s IČ spektrem PTFE disperze (červená křivka)

### ESCA

K ověření výsledků IČ spektroskopie byla použita metoda ESCA. Experimenty byly provedeny v Laboratoři analýzy povrchů VŠCHT Praha na přístroji ESCA Probe P (Omicron NanoTechnology GmbH). Z každého vzorku byly pro měření vyříznuty dva plíšky, jeden ze střední části vzorku (označen M) a druhý ze spodní části (označen L). Vzorky byly měřeny v základním stavu, tj. bez odprašování argonovými ionty, a po odprašování trvajícím 12 minut, přičemž byla odprašena velmi tenká vrstva cca 20 – 25 nm. Naměřená spektra byla zpracována pomocí programu Casa XPS (Casa Software Ltd) a výskyt jednotlivých prvků byl určen pomocí databáze a knihovny prvků. Z XPS spekter byly získány informace o obsahu fluoru ve formě F 1s ve zkoumaném povlaku, data jsou uvedena v tabulce 1 a vybrané spektrum je ukázáno na obrázku 2 [11]. Jak je z tabulky patrné, byla i touto metodou potvrzena přítomnost PTFE částic a jejich homogenní rozložení v povlaku Zn-PTFE. Ve spektru povlaku naměřeného před odprašením se nacházel F 1s pík s vazebnou energií cca 689 eV, která odpovídá energii vazby mezi fluorem a uhlíkem [12]. Po odprašení se množství fluoru v povlaku snížilo, ale bylo rovnoměrné ve střední i spodní části vzorku. Vazebná energie píku F 1s při náleži fluoridům, které vznikly působením bombardujících iontů na C-F vazby v PTFE během odprašování, neboť došlo k otevření C-F vazby a uvolnění F- iontů [12].

povlak Zn-PTFE	F 1s [at. %]		Vazebná energie (eV)	
	0 min	12 min	0 min	12 min
M	7,293	1,315	688,88	685,95
L	24,646	1,437	689,30	685,50

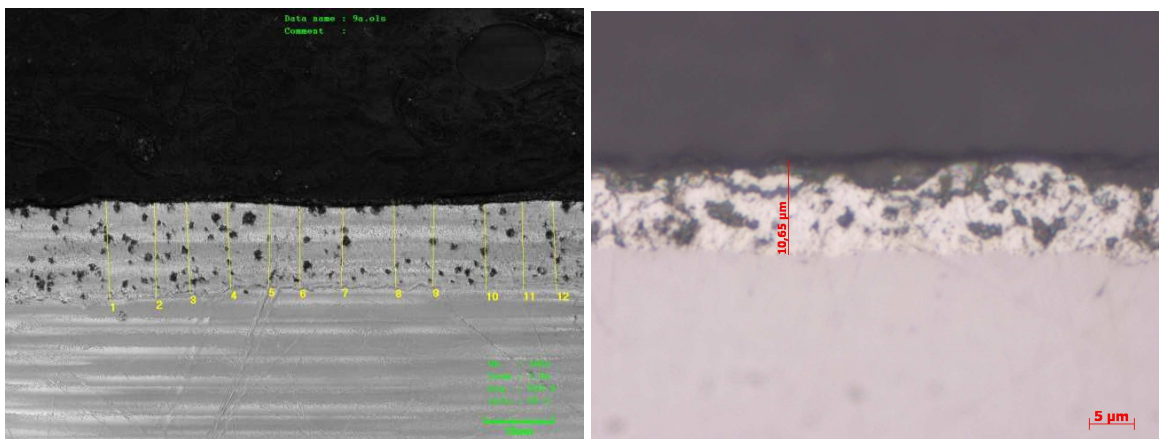
Tab. 1: Vyjádření obsahu fluoru (F 1s) v povlacích před a po odprašování v atomových procentech (at%) a jeho vazebné energie



Obr. 2: XPS spektrum vzorku Zn-PTFE M, před odprašováním

### Mikroskopická analýza

K vizuálnímu doplnění informací o složení povlaku Zn-PTFE byly provedeny analýzy morfologie a tloušťky povlaku, prováděné na metalografických výbrusech. Na obrázku 3 jsou příklady fotografií výbrusu povlaku získané pomocí laserového konfokálního mikroskopu Olympus Lext OLS 3000, ve kterých jsou patrné černé útvary představující aglomeráty PTFE částic (velikost jednotlivých částic je 0,05 – 0,5  $\mu\text{m}$ ).



Obr. 3: Příklady výbrusů povlaků Zn-PTFE

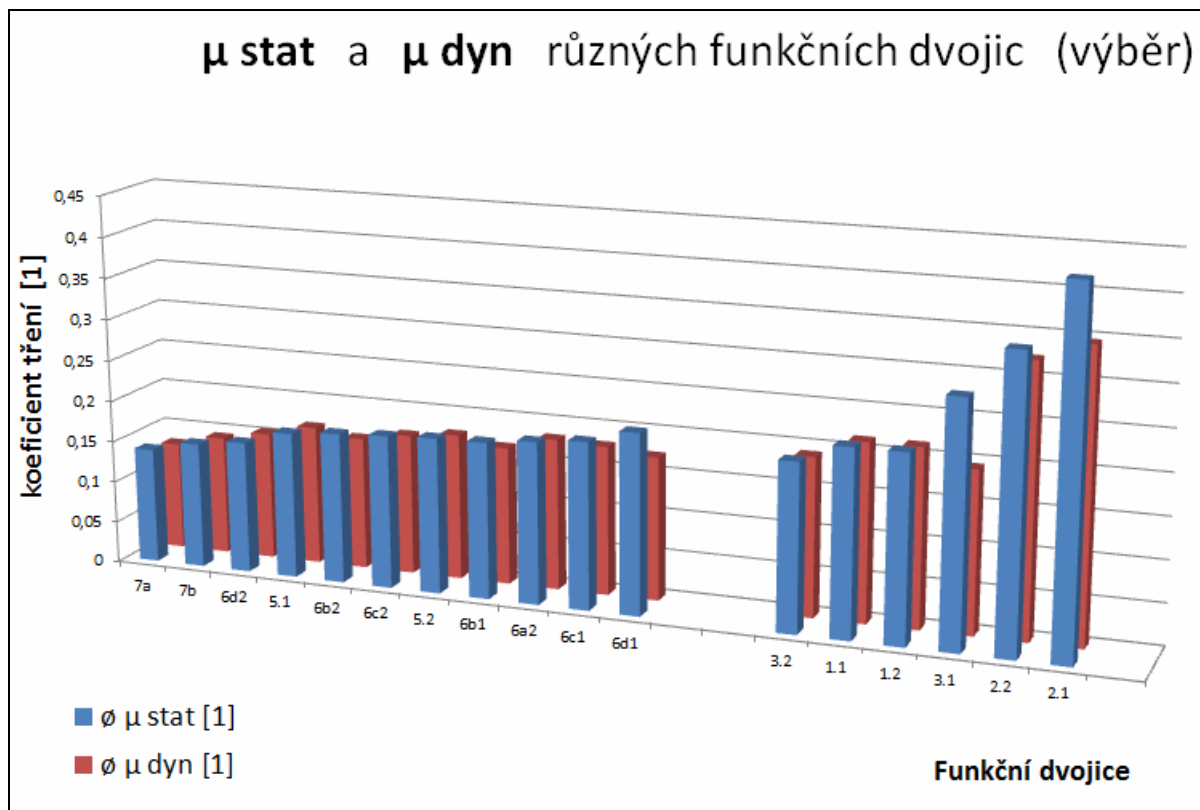
### Vlastnosti povlaků

#### Tribologická měření

Vliv PTFE částic v zinkové matici na třecí vlastnosti povlaků byl měřen pomocí Tribometru TOP3 na ČVUT v Praze [1]. Třecí dvojici představovala deska a tableta se Zn nebo Zn-PTFE povlakem. Měření vedené jako suché tření probíhalo při zatížení 9,81 N, rychlost pohybu byla 35 cyklů za minutu a jednotlivé měřené úseky trvaly každé dvě minuty.

Tribologické vlastnosti Zn-PTFE povlaků byly hodnoceny na základě porovnání jejich třecích koeficientů a odolnosti proti otěru vůči zinkovému povlaku bez teflonu. Z hodnot statických ( $f_s$ ) a dynamických ( $f_d$ ) koeficientů tření uvedených na obrázku 4 je patrný výrazný vliv PTFE v povlaku na snížení koeficientu tření. Např. hodnota dynamického koeficientu povlaku Zn10PTFE – Zn (tj. dvojice tvořená zinkovým povlakem připraveným z galvanické lázně obsahující 10% PTFE a zinkovým povlakem bez teflonu), se snížila o 12% oproti koeficientu dvojice zinkový

povlak – zinkový povlak (Zn - Zn); v případě některých jiných kombinací je tento trend ještě výraznější. V levé části diagramu jsou uvedeny koeficienty tření různých variant povlaků Zn-PTFE, v pravé části jsou pro porovnání uvedeny koeficienty tření pro funkční dvojice bez PTFE.



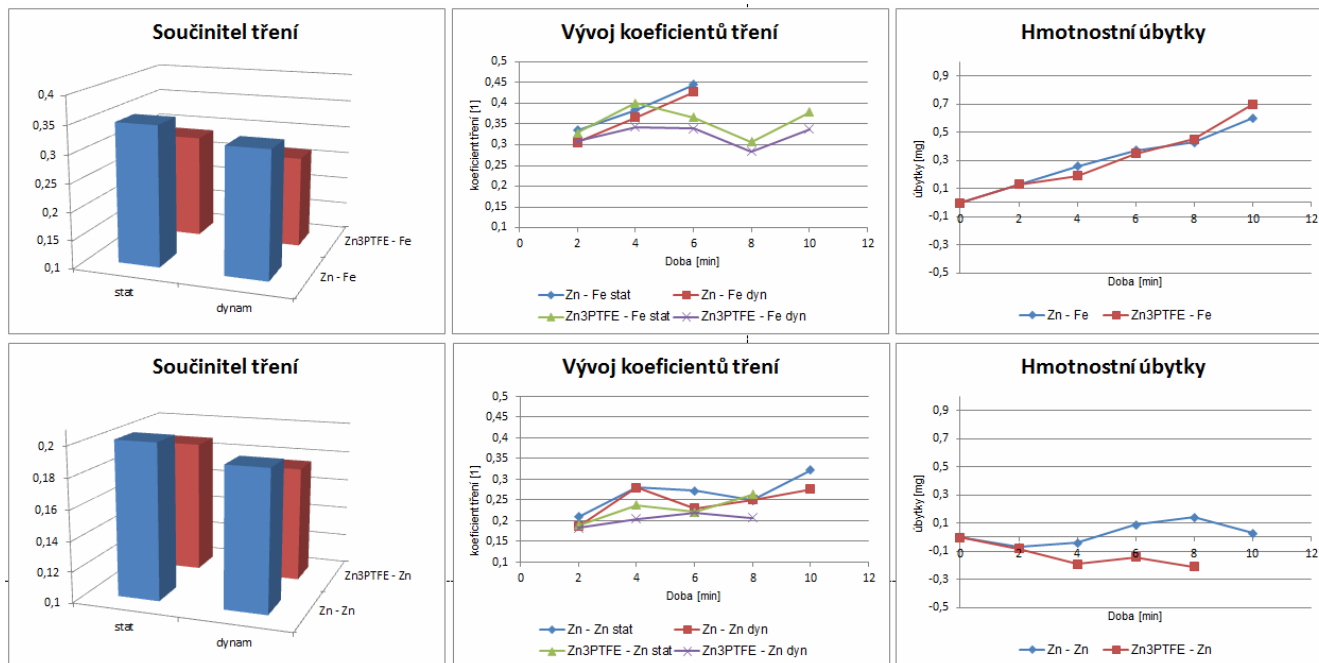
Obr. 4: Statické (fs) a dynamické (fd) koeficienty Zn a Zn-PTFE povlaků

VZOREK	TABLETA	DESKA
7a	Zn20PTFE	Zn20PTFE
7b	Zn20PTFE	Zn20PTFE
6d2	Zn3PTFE	Zn3PTFE
5.1	Zn10PTFE	Zn
6b2	Zn+Zn3PTFE	Zn+Zn3PTFE
6c2	Zn+Zn3PTFE	Zn+Zn3PTFE
5.2	Zn3PTFE	Zn
6b1	Zn+Zn10PTFE	Zn+Zn10PTFE
6a2	Zn3PTFE	Zn3PTFE
6c1	Zn+Zn10PTFE	Zn+Zn10PTFE
6d1	Zn10PTFE	Zn10PTFE
3.2	Zn	Zn
1.1	Fe	Fe
1.2	Fe	Fe
3.1	Zn	Zn
2.2	Zn	Fe
2.1	Zn	Fe

Tab. 2: Legenda k Obr. 4

Zatímco vliv PTFE v povlaku na snížení součinitele tření se na základě získaných výsledků zkoušek jasně potvrdil, v případě parametrů otěruvzdornosti, vyjádřeného délkou trvanlivosti povlaku a hmotnostními úbytky, nebyly výsledky vždy tak jednoznačné. V některých případech došlo u povlaků Zn-PTFE dokonce ke zhoršení těchto parametrů v porovnání s povlakem Zn. Jednou z možných příčin může být snížení tvrdosti povlaku obsahujícího částice PTFE, stejně jako v případech jiných kompozitních povlaků s obsahem PTFE [13].

Následující obrázek č.5 ilustruje příklady získaných tribologických výsledků. V prvním případě se jedná o výsledky funkční dvojice, kde byla jako první materiál použita Fe-deska a druhým materiálem byla tableta povlakovaná buď Zn povlakem, nebo povlakem Zn-PTFE. Povlak s PTFE má výrazně lepší součinitel tření, srovnatelné hmotnostní úbytky a vyšší trvanlivost povlaku (cca o 70 cyklů). V druhém případě byly použity tablety se stejnými povlaky, použitá destička ale byla povlakována zinkem. Povlak s PTFE měl součinitel tření cca o 1/3 lepší, trvanlivost byla ale přibližně o 25% horší než u dvojice Zn - Zn; v daném případě zejména v důsledku vzniku několika mikrosvarů v třecí ploše.



Obr. 5: Příklady výsledků odolnosti proti otěru Zn a Zn-PTFE povlaků

## Korozní zkoušky

Korozní odolnost byla ověřována zkouškou v neutrální solné mlze dle normy ČSN ISO EN 9227 na pracovišti VZLÚ, a.s. Exponovány byly vzorky s povlakem Zn (případně s následnou úpravou silnovrstvou pasivací) a povlaky Zn-PTFE (případně Zn-PTFE + silnovrstva pasivace) vyloučené z lázně s 10% PTFE. Maximální délka expozice byla 624 hodin. V určených časových úsecích probíhala vizuální kontrola vzorků, kdy bylo hodnoceno jejich korozní poškození z hlediska vzniku „šedobílého závoje“, korozních důlků a produktů bílé a červené koroze.

Výsledky korozních zkoušek jsou shrnuty v tabulce 3. Téměř okamžitou změnou na neutěsněných povlacích byl vznik tzv. šedého závoje. K jeho přechodu na šedo-bílé korozní produkty zinku, tedy bílou korozi, došlo u Zn i Zn-PTFE povlaku shodně po 29 hodinách expozice. Také napadení základního materiálu vzorků bylo indikováno po takřka stejné době expozice u Zn i Zn-PTFE vzorků. Po skončení expozice byla červená koroze rozšířena na 2,5% plochy vzorku se Zn povlakem a na 5% plochy vzorku se Zn-PTFE povlakem. Již na začátku zkoušky se v povlaku objevila bodová koroze, ale po většinu zkoušky nedošlo k proniknutí korozních bodů k substrátu.

V případě utěsněných vzorků se bílá a bodová koroze objevily u obou typů povlaků po shodné délce expozice. K rozvoji červené koroze u těchto vzorků díky chromitové vrstvě nedošlo.

Z hlediska relativního porovnání povlaků Zn (Zn+pasivace) s povlakem Zn-PTFE (Zn-PTFE + pasivace) je tedy možno konstatovat, že nebyly shledány žádné významné rozdíly v korozní odolnosti obou zmíněných typů povlaků.



Povlak	Vznik korozní napadení [hod]			
	<i>bílá koroze</i>	<i>červená koroze</i>	<i>šedobílý závoj</i>	<i>bodová koroze</i>
Zn	29	456	1	5-8
Zn-PTFE	29	480	1	5-10
Zn/utěsnění	168	-	-	37
Zn-PTFE/utěsnění	168	-	-	37

Tab. 3: Porovnání korozního napadení zkoušených povlaků

## Závěr

Vyvinutá technologie vylučování kompozitního povlaku Zn-PTFE, založená na elektrolytickém zinkování ze slabě kyselé lázně s PTFE disperzí, poskytuje možnou alternativu k dnes již existujícím povlakům. Je zřejmé, že stejně jako jiné technologie povrchových úprav, má i tato svá omezení a limity. Přesto, pro aplikace, kde jsou vedle protikorozní odolnosti povlaků vyžadovány i funkční parametry povlaku, zejména tribologické, může tato technologie najít své uplatnění v praxi.

Prezentované výsledky vznikly v rámci řešení projektu FR-TI1/047 z programu TIP, podporovaného MPO ČR.

## Literatura

- [1] Roškanin P.: Tribologické parametry povlaků s kluznými vlastnostmi, ČVUT Praha, 2011
- [2] Pazderová M., Bradáč M., Valeš M.: Tribological behaviour of composite coatings, *Procedia Engineering* 10, Elsevier Ltd., ISSN 1877-7058, 2011, 472-477
- [3] Drasnar, P., Kudlacek, J., Kreibich, V., Kracmar, V., Vales, M.: The properties of electrolytically deposited composite Zn-PTFE coatings, *MM Science Journal*, July, 2011, 248/249, ISSN 1803-1269
- [4] Kudláček J., Kreibich V., Drašnar P., Červený J., Pajtai J., Valeš M., Pazderová M., Technologie elektrolytického pokovení Zn-PTFE, 2011, R5216, ČVUT, CVP, VZLÚ
- [5] Databáze galvanických a chemických povrchových ochranných 2007, 1. vydání, Výzkumný a zkušební letecký ústav, Praha, 2007
- [6] Automotive fastener coatings, presentation of the technology of Atotech Deutschland GmbH
- [7] Wu Y., Liu H., Shen B., Liu L. and Hu W.: The friction and wear of electroless Ni-P matrix with PTFE and/or SiC particles composite. *Tribol. Int.* 2005; 39: 553-559
- [8] Breçot P., Peña-Muñoz E., Pagetti J.: Electrolytic composite Ni-PTFE coatings: an adaptation of Guglielmi's model for the phenomena of incorporation; *Sur. Coat. Tech.* 2002, 157, 282-289
- [9] Informační materiály společnosti SurTec International GmbH, dostupné online: <http://surtec.com/Kataloge/Electroplating.html>
- [10] Novotná M., Mišková L., „Analýza teflonových povrchů na ocelových plechách“, Zpráva o výsledcích zkoušky, 3.11.2011, VŠCHT Praha
- [11] Sajdl P., Zpráva o výsledcích zkoušky ZnPTFE povlaků metodou ESCA, VŠCHT Praha
- [12] Cavaleiro A., Vieira M.T.: Chemical and optical characterization of Ni-P spectrally selective surfaces coated by fluorocarbon films; *Solar energy Materials* 1990, 20, 245-256
- [13] Zhao Q, Liu Y and Abel EW. Effect of Cu content in electroless Ni-Cu-P-PTFE composite coatings on their anti-corrosion properties. *Mater. Chem. Phys.* 2004; 87: 332-335.

# VÝVOJ NOVÉ LÁZNĚ ZINEČNATO-VÁPENATÉHO FOSFÁTOVÁNÍ URYCHLOVANÉ NEOXIDAČNÍM URYCHLOVAČEM HYDROXYLAMINSULFÁTEM

Ing. Petr Pokorný

VŠCHT Praha – Ústav kovových materiálů a korozního inženýrství

Doc. Ing. Vladimír Mejta CSc.

VŠCHT Praha – Ústav anorganické technologie

Ing. Petr Szelag

Pragochema Praha spol. s.r.o.

Fosfátování je rozšířená konverzní povrchová úprava, která našla uplatnění v mnoha moderních aplikacích. Využívá se při povrchové úpravě ozubených soukolí, za účelem usnadnění záběhu a zachování točivého momentu, při upravování povrchů v aplikacích zatížených velkým vlečným třením, při výrobě drátů tažením, kde tato povrchová úprava zmenšuje nároky na energii a souvisí se zvýšením životnosti průvlaků, fosfátování se dokonce využívá při výrobě transformátorových plechů, kde povlak poskytuje elektroizolační bariéru. Přes tyto aplikace nachází fosfátování uplatnění především při úpravě povrchu pod nátěry, kde povlak vyloučených fosforečnanů zajišťuje zvýšení přilnavosti nátěrového systému a vylepšuje bariérový systém ochrany proti korózi navýšením odolnosti proti podkorodování nátěru. Fosfátové povlaky určené pro dobré ukotvení různých druhů nátěrů nesmí být příliš silné a musí být především jemnozrnné. Tyto podmínky jednoznačně splňuje zinečnato-vápenaté fosfátování, které svoji jemnozrnnost na rozdíl od ostatních fosfátovacích technologií dosahuje bez předešlé aktivace povrchu. Běžné lázně zinečnato-vápenatého fosfátování pracují s přispěním oxidačního urychlovače dusitanu sodného, jehož přítomnost zkracuje operační čas povrchové úpravy. Bohužel tato technologie se potýká s několika nedostatky. Dusitan se v kyselém prostředí fosfátovací lázně rozkládá, proto jeho koncentrace musí být častěji kontrolována a dusitan musí být častěji do lázni vpravován, navíc jako oxidační urychlovač podporuje tvorbu nežádoucího kalu a nakonec jeho analytická kontrola prostřednictvím titrace je komplikovaná a z hlediska přesnosti pouze orientační.

Tato práce je zaměřena na technologii zinečnato-vápenatého fosfátování urychlovanou neoxidačním urychlovačem hydroxylaminsulfátem, který by mohl nevýhody dusitanu sodného odstranit, už především z toho pohledu, že je v kyselém prostředí velice stabilní. Výzkum testuje technologický proces a porovnává obě technologie z hlediska vlastní tvorby, kvality a složení povlaků, tvorby, kvality a složení kalu, navíc ověřuje kvalitu povlaku s nanášeným běžným nátěrem prostřednictvím zátěžových zkoušek. Morfologie jednotlivých vyloučených povlaků byla srovnávána prostřednictvím rastrovací elektronové mikroskopie (SEM), složení povlaků bylo porovnáváno prostřednictvím rentgenové fluorescenční analýzy (XRF) a rentgenové difrakční analýzy (RDX). Složení kalů bylo ověřováno prostřednictvím atomové absorpční spektroskopie (AAS) a rovněž rentgenovou fluorescenční analýzou (XRF) a rentgenovou difrakční analýzou (RDX). Dále byly vzorky opatřeny alkalickým emailem S2053 a na těchto vzorcích byly provedeny zátěžové zkoušky. Pro ověření přilnavosti nátěrového systému k ocelovému povrchu byla provedena odtrhová zkouška přilnavosti dle normy (ČSN EN 4624) a to prostřednictvím odtrhového zařízení Comtest OP 1/0. Pro ověření odolnosti organického povlaku proti podkorodování byla provedena a vyhodnocena korozní zkouška v umělých atmosférách metodou NSS dle normy ČSN EN ISO 9227.

## Experimentální část

### 1. Příprava vzorků

Vzorky určené pro ponorové fosfátování byly zhotoveny z běžné uhlíkové oceli třídy (ČSN) 11321. Složení uhlíkové oceli je uvedeno v tabulce 1. Vzorky byly podle tloušťky rozděleny do dvou skupin: na tenké vzorky (9,7 cm x 5 cm, tloušťka 0,3 mm) určené k analýze povlaků a na silné vzorky (7 cm x 4 cm, tloušťka 3 mm) určené pro zátěžové zkoušky. Vzorky byly před sadou chemických povrchových úprav mechanicky obroušeny (P60, P120, P1200).

prvek	zastoupení v oceli
C	max. 0,12 hm. %
Mn	max. 0,6 hm. %
P	0,045 hm. %
S	0,045 hm. %
Ti	0 hm. %

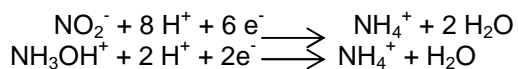
Tab. 1 Složení oceli (ČSN) 11321

## 2. Chemická úprava před fosfátováním

Před vlastním fosfátováním byly jednotlivé vzorky chemicky povrchově předupraveny. Nejdříve byly odmaštěny ve 20 % roztoky alkalického odmašťovacího prostředku Pragolod 57N. Jedná se o silně alkalický nízkopěňivý a středně emulgující přípravek. Odmaštění bylo realizováno v 1 l lázni ohřáté na 80 °C po dobu minimálně 10 minut. Po odmaštění přišel na řadu oplach nejdříve obyčejnou vodou, v dalším kroku byly vzorky ponořeny do lázně s demineralizovanou vodou. Před vlastním povlakováním byly vzorky ještě krátce (10 s) mořeny (aktivační moření) v lázni 15 hm. % HCl při teplotě 20 °C. Po moření opět následoval oplach v obyčejné a poté demineralizované vodě.

## 3. Fosfátování

Před vlastním fosfátováním je nejdříve připraven 1l koncentrátu Pragofos 1600, tedy přípravku určeného k zinečnato-vápenatému fosfátování. Pracovní lázeň se připravuje smísením 100 ml koncentrátu a 900 ml demineralizované vody. Před vlastním fosfátováním a v jeho průběhu je nutné analyticky ověřit složení lázně, abychom v každé fázi procesu zaručili vyloučení kvalitních jakostních povlaků. Této analytické kontrole založené na neutralizační titraci se často v praxi označuje jako „měření bodovitosti“. Nejdříve se měří tzv. „bodovitost A“, kde se ověřuje množství volné kyseliny orthofosforečné v lázni. Tato kontrola se provádí titrováním 0,1 M NaOH do vzorku odebraného z lázně (10 ml), jako titrační činidlo se používá např. bromfenolová modř. Následuje kontrola celkové kyseliny v lázni tzv. „bodovitost B“, kde se opět titruje 0,1 M NaOH opět do 10 ml vzorku odebraného z pracovní lázně, ovšem jako indikátor se používá fenolftalein. Jedna lázeň je urychlena 10 hm. % roztokem dusitanu sodného a druhá stejného složení je urychlena 2 g hydroxylaminsulfátu. Obsah dusitanu sodného je nutné kvůli jeho nestabilitě pravidelně kontrolovat. Kontroluje se manganometrickou titrací 0,02 M KMnO<sub>4</sub>. Urychlení fosfátování je založeno na principu urychlení depolarizace úvodní korozní reakce, tedy „odnímání“ H<sup>+</sup> kationů z fázového rozhraní kov/roztok. Chemická reakce popisující tento děj v případě nasazení dusitanu sodného je popsána rovnicí 1. a v případě hydroxylaminsulfátu rovnicí 2. (konkrétně tedy reakcí hydroxylaminu). Hydroxylamin sulfát byl doplňován pozvolna, vždy bylo přidáno 1 g hydroxylaminsulfátu po nafosfátování 20 vzorků. V každé lázni se fosfátovával každý vzorek alespoň 8 minut při teplotě lázně 75 °C. Před fosfátováním zkušebních vzorků byly do každé lázně přidány 3 zcela obdobné předzkušební vzorky uhlíkové oceli, aby se v lázni, u zkušebních vzorků, rychle ustanovila rovnováha a vylučování nerozpustných fosforečnanů začalo téměř okamžitě, po ponoření vzorků do lázně. Celkem bylo povlakováno u každé z lázní 50 tenkých vzorků a 20 vzorků silných. Odebírání kalu probíhalo po nafosfátování 50 tenkých vzorků, tedy po povlakování přibližně 0,5 m<sup>2</sup>. Po fosfátování se vzorky opět opláchly v obyčejné vodě a v demineralizované vodě a nechaly se usušit v sušárně.



rovnice 1.

rovnice 2.

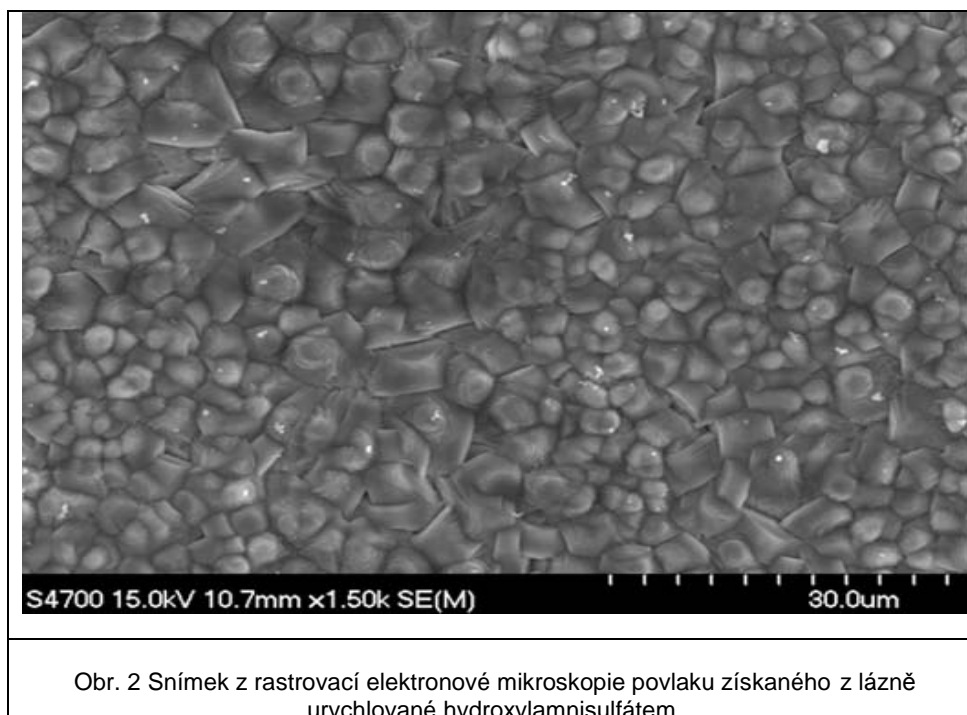
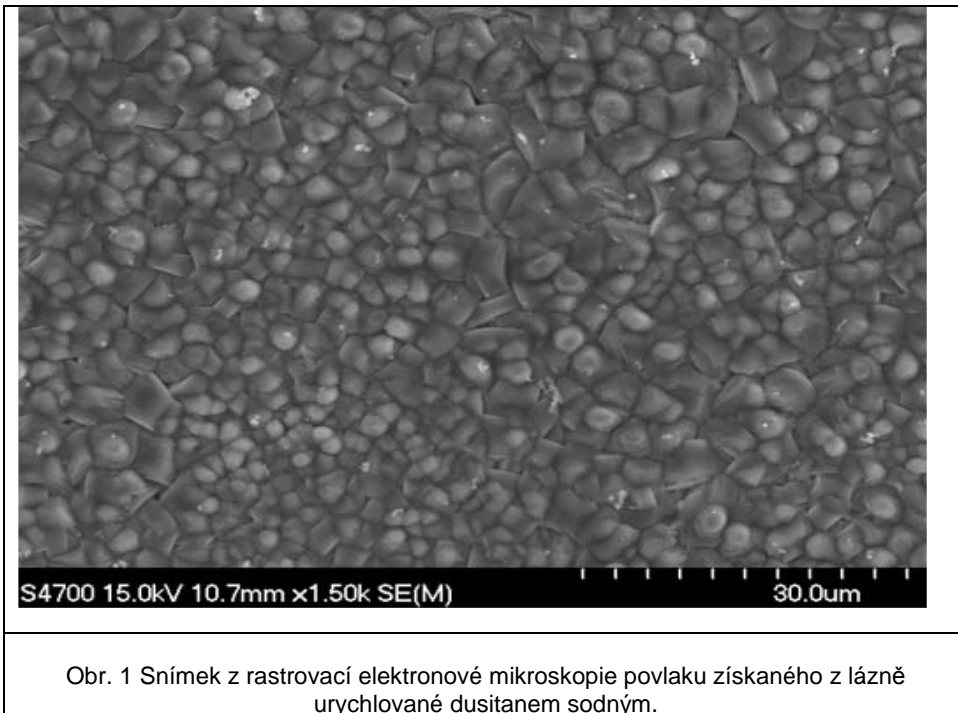
## Výsledky a diskuze

### 1. Porovnání morfologie krystalů vyloučených povlaků prostřednictvím SEM

Vyloučený povlak zinečnato-vápenatého fosfátu je tvořen především minerálem scholzitem [Zn<sub>2</sub>Ca(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O]. Povlaky mají typickou jemnozrnnou „vejčitou“ morfologii. Minerál scholzit krystalizuje v kosočtverečné (orthorombické) krystalové soustavě. Vyloučené povlaky byly zkoumány prostřednictvím rastrovací elektronové mikroskopie. Je třeba ověřit, zda lázeň urychlovaná hydroxylaminsulfátem skutečně produkuje jemnozrnný povlak, vejčitého tvaru a zda jsou povlaky z lázně urychlované hydroxylaminsulfátem zcela uzavřené, tedy neobsahují místa nepovlakovaná. Je rovněž možné, že precipitát nebude mít „vejčité“ nýbrž ploché („jehlicovité“) zrna, které je typické pro povlak čistě zinečnatého fosfátu, tzv. hopeitu [Zn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 4 H<sub>2</sub>O]. Takto by se ihned potvrdilo, že hydroxylaminsulfát není vhodný urychlovač pro technologii zinečnato-vápenatého fosfátování. Na obrázku 1. je povlak získaný z lázně urychlované dusitanem sodným, na obrázku 2. je povlak získaný z lázně urychlované hydroxylaminsulfátem.

### 2. Kvalitativní analýza povlaků prostřednictvím XRF

Důležité informace o složení jednotlivých precipitátů přináší rentgenová fluorescenční analýza. Samozřejmě před vlastní analýzou povlaků je nutné provést analýzu nefosfátovaných ocelových vzorků pro vlastní referenci výsledků analýzy. Výsledkem této analýzy bude porovnání prvkového zastoupení v precipitátech. XRF nám velice snadno dopomůže potvrdit, zda při využití hydroxylaminsulfátu nedochází k nežádoucímu vylučování jiné byt' amorfní fáze, která by mohla ohrozit kvalitu povlaku. Např. při využití hydroxylaminsulfátu existuje v literatuře obava, že by se v povlaku mohl vyloučit síran vápenatý (CaSO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O) a tedy tento urychlovač se pro vlastní technologii zinečnato-vápenatého fosfátování nehodí. Následují výsledky analýzy. V tabulce 2. je zobrazena analýza nepovlakovaného vzorku uhlíkové oceli, tabulka 3. ukazuje analýzu povlaku získaného z lázně urychlované dusitanem sodným a v tabulce 4. je analýza povlaku získaného z lázně urychlované hydroxylaminsulfátem.



Z	wt%	StdErr	Z	wt%	StdErr	Z	wt%	StdErr		
11	Na	<2e	0.010	29+Cu	0.109	0.017	52	Te	<	
12	Mg	0.0308	0.0088	30+Zn	0.0075	0.0037	53	I	<	
13	Al	0.065	0.013	31	Ga	<	55	Cs	<	
14	Si	0.066	0.013	32	Ge	<	56	Ba	<	
15	P	0.0107	0.0052	33	As	<	SumLa..Lu	0	0.17	
15	Px			34	Se	<	72	Hf	<	
16	Sx			35	Br	<	73	Ta	<	
16	S	0.0187	0.0068	37	Rb	<	74+W	<2e	0.0040	
17	Cl	<		38	Sr	<	75+Re	<		
18	Ar	<		39	Y	<	76	Os	<	
19	K	<		40	Zr	<	77+Ir	<		
20	Ca	0.0078	0.0039	41	Nb	<	78	Pt	<	
21	Sc	<		42	Mo	<2e	0.0014	79+Au	<	
22	Ti	<		44	Ru	<		80	Hg	<
23	V	<		45+Rh	<			81	Tl	<
24	Cr	0.041	0.010	46	Pd	<		82	Pb	<
25	Mn	0.171	0.021	47	Ag	<		83	Bi	<
26	Fe	99.40	0.04	48	Cd	<		90	Th	<
27	Co	0.0245	0.0078	49	In	<		92	U	<
28	Ni	0.0400	0.0100	50	Sn	<2e	0.0014	94	Pu	<
				51	Sb	<		95	Am	<

Tab 2. Výsledky rentgenové fluorescenční analýzy vzorku nepovlakované oceli.

	Name	(%)	Error (%)	Name	(%)	Error (%)	Name	(%)	Error (%)
1				H			Pt		
2	Ac			He			Pu		
3	Ag			Hf			Ra		
4	Al	0.0323	0.006	Hg			Rb		
5	Am			Ho			Re		
6	Ar			I			Rh		
7	As			In			Rn		
8	At			Ir			Ru		
9	Au			K			S	0.0257	0.005
10	B			Kr			Sb		
11	Ba			La			Sc		
12	Be			Li			Se		
13	Bi			Lu			Si	0.0437	0.007
14	Br			Mg			Sm		
15	C			Mn	0.143	0.02	Sn		
16	Ca	0.98	0.04	Mo			Sr		
17	Cd			N			Ta		
18	Ce			Na			Tb		
19	Cl			Nb			Tc		
20	Co			Nd			Te		
21	Cr	0.0503	0.01	Ne			Th		
22	Cs			Ni			Ti		
23	Cu	0.131	0.03	Np			Tl		
24	Dy			O			Tm		
25	Er			Os			U		
26	Eu			P	8.61	0.08	V		
27	F			Pa			W		
28	Fe	86.4	0.5	Pb			Xe		
29	Fr			Pd			Y		
30	Ga			Pm			Yb		
31	Gd			Po			Zn	3.61	0.1
32	Ge			Pr			Zr		

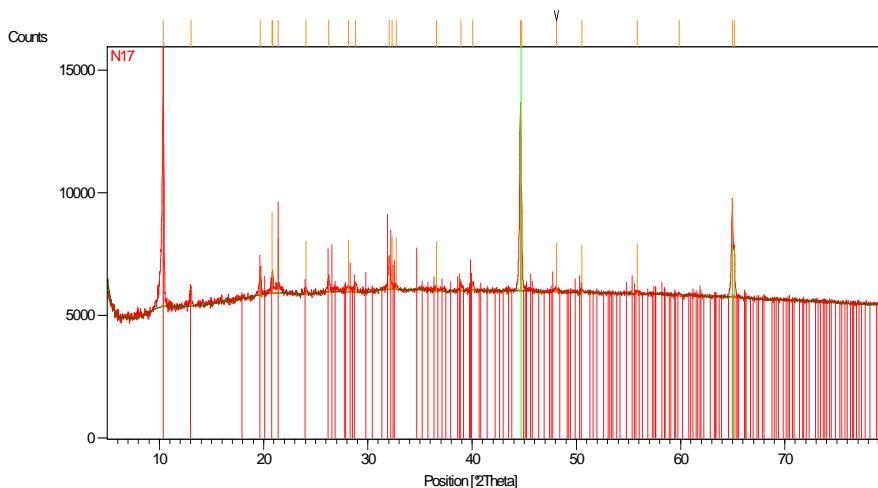
Tab 3. Výsledky rentgenové fluorescenční analýzy povlaku z lázně urychlované dusitanem sodným.

			29+Cu	0.083	0.014	52 Te	<	
11+Na	2.65	0.08	30+Zn	4.42	0.10	53 I	<	
12+Mg	<2e	0.0037	31 Ga	<2e	0.00086	55 Cs	<	
13+Al	0.047	0.011	32 Ge	<		56 Ba	<	
14+Si	0.0241	0.0078	33+As	<2e	0.0032	SumLa...Lu	0	0.14
15 P			34 Se	<		72+Hf	<	
15+Px	8.90	0.14	35 Br	<		73 Ta	<	
16+Sx	<2e	0.0036	37 Rb	<		74 W	<	
16 S			38 Sr	<		75 Re	<	
17+Cl	0.0099	0.0049	39 Y	<		76 Os	<	
18+Ar	<		40 Zr	<		77 Ir	<	
19 K	<		41+Nb	<		78 Pt	<	
20+Ca	1.15	0.05	42 Mo	<2e	0.0012	79 Au	<	
21 Sc	<		44 Ru	<		80 Hg	<	
22 Ti	<		45+Rh	<		81+Tl	<	
23 V	<		46 Pd	<		82 Pb	<	
24+Cr	0.042	0.010	47 Ag	<		83 Bi	<	
25+Mn	0.148	0.019	48 Cd	<		90 Th	<	
26+Fe	82.45	0.19	49 In	<		92 U	<	
27+Co	0.0318	0.0089	50+Sn	<2e	0.0020	94 Pu	<	
28+Ni	0.0266	0.0082	51 Sb	<		95 Am	<	

Tab 4. Výsledky rentgenové fluorescenční analýzy povlaku z lázně urychlované hydroxylaminsulfátem.

### 3. Kvalitativní analýza povlaků prostřednictvím RDX

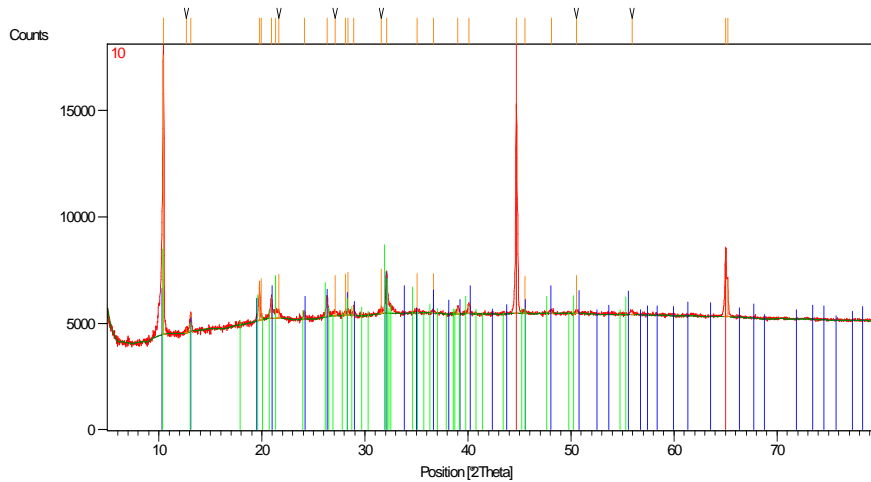
Jistě nejvyšší informační váhu bude mít analýza získaná metodou rentgenové difrakce. Prostřednictvím této metody jednoznačně dokážeme přítomnost scholzitu v precipitátu a zároveň prokážeme možné rozdíly při vyloučení ostatních možných krystalových struktur např. již zmiňovaného  $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$  tzv. hopeitu případně  $Zn_2Fe(PO_4)_2 \cdot 4 H_2O$  tzv. fosfofylitu. Tyto odlišné krystalové struktury vyloučené v povlaku mohou ovlivnit jeho jemnozrnnost a je možné, že mohou diametrálně ovlivnit i jeho vlastnosti. V tabulce 5 jsou výsledky RDX analýzy povlaku získaného z lázně urychlované dusitanem sodným a v tabulce 6 jsou výsledky RDX analýzy povlaku získaného z lázně urychlované hydroxylaminsulfátem.



difrakční úhel (°)	relativní intenzita (%)	kategorizace	název minerálu
10,3777	100	01-086-2372	parascholzit
19,6983	10,40	01-086-2372	parascholzit
20,8080	31,20	01-086-2372	parascholzit
21,3877	20,91	01-086-2372	parascholzit
24,0566	20,35	01-086-2372	parascholzit
28,1411	20,04	01-086-2372	parascholzit
32,0367	12,75	01-086-2372	parascholzit
32,3342	20,00	01-086-2372	parascholzit
32,7204	19,99	01-086-2372	parascholzit

36,5761	18,99	01-086-2372	parascholzit
44,6367	72,61	00-006-0696	Fe (krystalické)
44,7634	33,61	00-006-0696	Fe (krystalické)
48,0777	18,75	00-006-0696	Fe (krystalické)
50,5208	18,30	01-086-2372	parascholzit
55,8240	19,11	01-086-2372	parascholzit
64,9690	38,11	01-086-2372	parascholzit
		00-006-0696	Fe (krystalické)
65,1575	19,04	00-006-0696	Fe (krystalické)

Tab. 5 Výsledky rentgenové difrakce krystalového konverzního povlaku získaného z lázně urychlované dusitanem sodným.



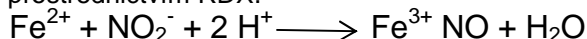
difrakční úhel (°)	relativní intenzita (%)	kategorizace	název minerálu
10,4472	100	00-009-0125	scholzit
		00-035-0495	parascholzit
19,7764	13,98	00-035-0495	parascholzit
19,9685	14,63	00-035-0495	parascholzit
21,3181	14,67	00-035-0495	parascholzit
21,6235	15,69	00-035-0495	parascholzit
27,1156	14,31	00-035-0495	parascholzit
28,1141	14,64	00-035-0495	parascholzit
28,3324	15,34	00-009-0125	scholzit
		00-035-0495	parascholzit
31,6175	15,87	00-009-0125	scholzit
32,1058	15,14	00-009-0125	scholzit
35,0719	13,99	00-009-0125	scholzit
		00-035-0495	parascholzit
36,6290	14,1	00-009-0125	scholzit
44,6928	75,31	00-006-0696	Fe (krystalické)
45,5024	13,36	00-009-0125	scholzit
		00-035-0495	parascholzit
50,5176	13,57	00-006-0696	Fe (krystalické)
65,0248	24,59	00-006-0696	Fe (krystalické)
65,2123	13,56	00-006-0696	Fe (krystalické)

Tab. 6 Výsledky rentgenové difrakce krystalového konverzního povlaku získaného z lázně urychlované hydroxylaminsulfátem.

#### 4. Kvalitativní analýza kalu prostřednictvím AAS, XRF a RDX.

Žádná fosfatační technologie se neobejde bez tvorby kalu. Kal je složen především z minerálu strengit případně z fosfosideritu  $[\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ . Ukládající se kal způsobuje těžkosti v kontinuitě fosfátování jako rozšířené povrchové úpravy. Je tedy nutné porovnat množství a složení kalů z obou lázní. Opět se předpokládá, že

lázeň s hydroxylaminsulfátem by mohla produkovat  $\text{CaSO}_4$  a tím se významně ochuzovat o  $\text{Ca}^{2+}$  kationy, nakonec by tedy mohlo dojít k zablokování precipitace smíšeného fosforečnanu. Zároveň by se mělo prokázat, že hydroxylaminsulfát je neoxidačním urychlovačem a nepodporuje tvorbu kalu jako dusitan sodný, který patří k ryze oxidačním urychlovačům (viz rovnice 3.). Nejdříve byly kaly z obou lázní podrobeny analýze na atomové absorpční spektroskopii, která nám poskytne přibližné výsledky o kovech vyskytujících se v kalu (viz tabulku 7.). V tabulce 8. a 9. najdeme výsledky analýzy obou kalů prostřednictvím XRF. A nakonec v tabulce 10. a 11. najdeme výsledky analýzy povlaků prostřednictvím RDX.



rovnice 3.

Dusitan	% hm. Zn	% hm. Fe	% hm. Ca	hmotnost kalu (g)
kal	3,3	26,3	0,11	1,654
HAS	% hm. Zn	% hm. Fe	% hm. Ca	hmotnost kalu (g)
kal	1,8	26,3	0,12	1,122

Tab.7 Výsledky atomové absorpční spektroskopie obou druhů kalů. Tabulka obsahuje i celková množství suchého kalu obou lázní po nafosfátování 0,5 m<sup>2</sup> plochy vzorků.

```

ARL 9400 Rh 60kV LiF200 LiF220 Ge111 TlAP
\uq4\ASC\Kdata.asc 2001-05-15 ..\ChData.asc 2003-04-22
Calculated as : Elements Matrix (Shape & ImpFc) : 12 Cr-Fe-Ni
X-ray path = Vacuum Film type = 2 PP 4mu
Case number = 0 Known Mass, Area, Rest, Dilution
Eff.Diam. = 25.0 mm Eff.Area = 490.6 mm2
KnownConc = 0 %
Rest = 0 % Viewed Mass = 260.146 mg
Dil/Sample = 0 Sample Height = 0.70 mm
< means that the concentration is < 10 mg/kg
<2e means wt% < 2 StdErr. A + or & means: Part of 100% sum
Z wt% StdErr Z wt% StdErr Z wt% StdErr
=====
11 Na < 29 Cu < 52 Te <
12+Mg 0.0159 0.0063 30+Zn 8.72 0.14 53 I <
13+Al 0.329 0.029 31 Ga < 55 Cs <
14+Si 0.168 0.020 32 Ge < 56 Ba <
15 P < 33 As < SumLa..Lu 0 0.11
15+Px 26.95 0.22 34 Se < 72 Hf <
16 Sx < 35 Br < 73 Ta <
16 S < 37 Rb < 74 W <
17+Cl <2e 0.0035 38 Sr < 75 Re <
18+Ar < 39 Y < 76 Os <
19 K < 40+Zr 0.0137 0.0059 77 Ir <
20+Ca 0.167 0.020 41+Nb 0.0064 0.0032 78+Pt <
21+Sc < 42 Mo < 79 Au <
22+Ti 0.0165 0.0064 44 Ru < 80 Hg <
23 V <2e 0.0010 45+Rh < 81+Tl <
24+Cr 0.0072 0.0036 46+Pd < 82+Pb 0.0138 0.0059
25 Mn <2e 0.0016 47 Ag < 83 Bi <
26+Fe 63.56 0.24 48 Cd < 90 Th <
27+Co 0.0260 0.0081 49 In < 92 U <
28 Ni <2e 0.0030 50 Sn < 94 Pu <
51 Sb < 95 Am <

```

Tab 8. Výsledky rentgenové fluorescenční analýzy kalu z lázně urychlované dusitanem sodným.



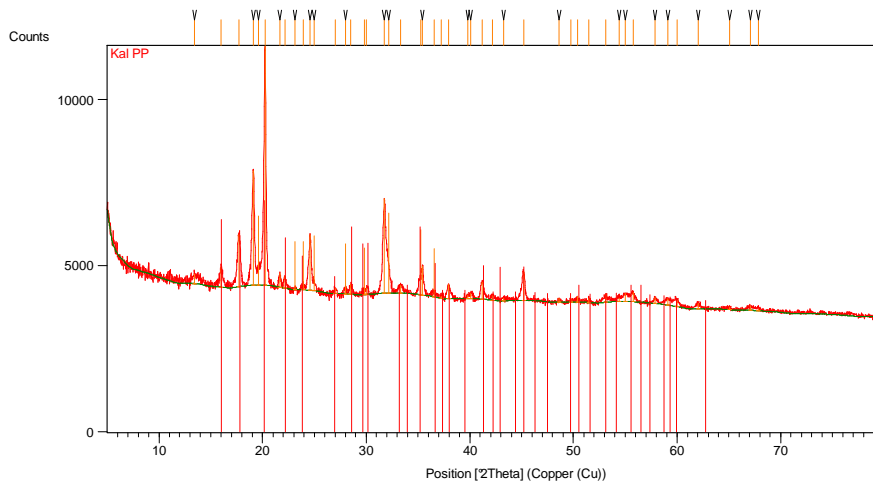
```

ARL 9400 Rh 60kV LiF200 LiF220 Ge111 TlAP
\uq4\ASC\Kdata.asc 2001-05-15 ..\ChData.asc 2003-04-22
Calculated as : Elements Matrix (Shape & ImpFc): 1 Teflon
X-ray path = Vacuum Film type = 2 PP 4mu
Case number = 0 Known Mass, Area, Rest, Dilution
Eff.Diam. = 25.0 mm Eff.Area = 490.6 mm2
KnownConc = 0 %
Rest = 0 % Viewed Mass = 390.219 mg
Dil/Sample = 0 Sample Height = 0.70 mm
< means that the concentration is < 10 mg/kg
<2e means wt% < 2 StdErr. A + or & means: Part of 100% sum

```

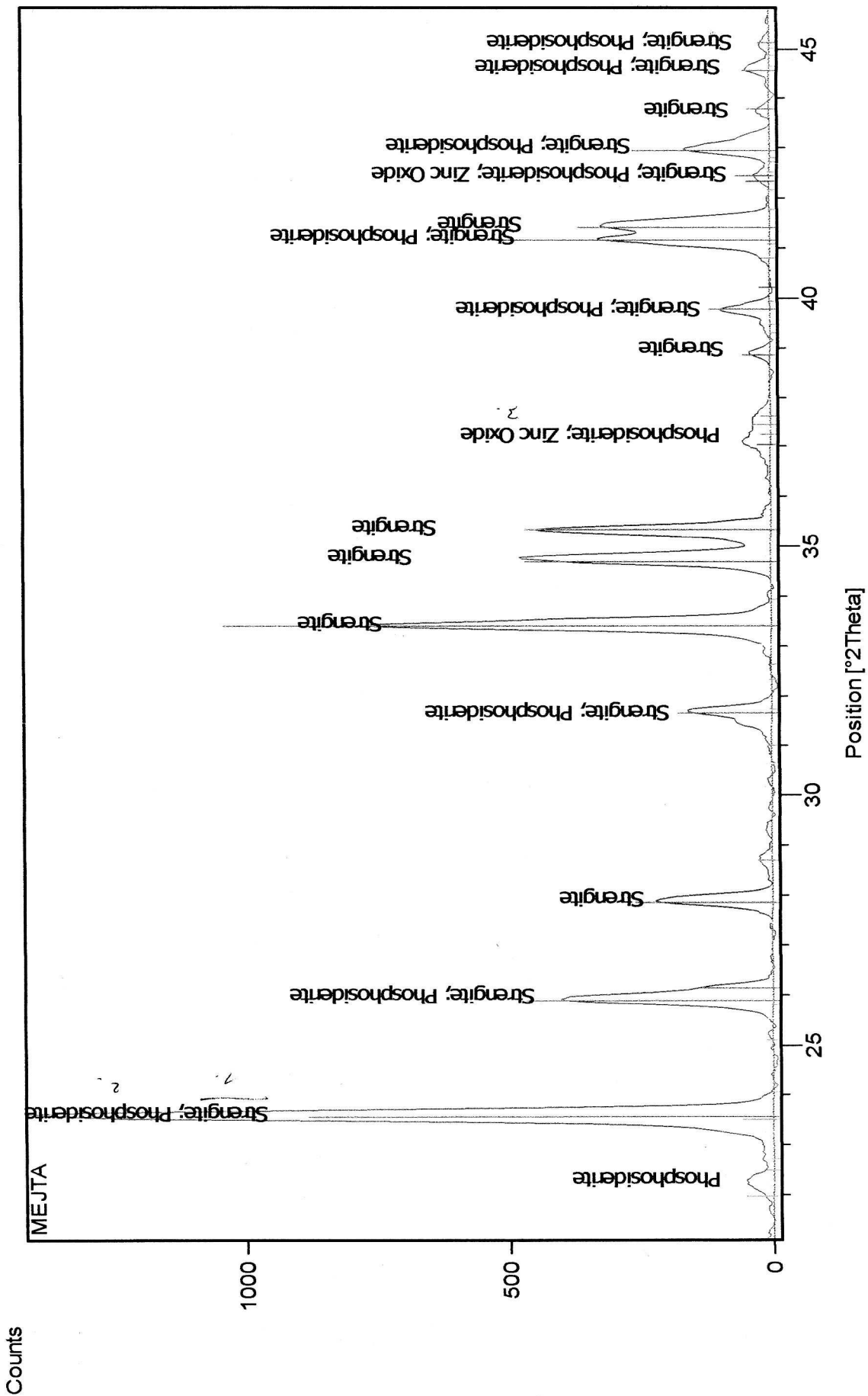
Z	wt%	StdErr	Z	wt%	StdErr	Z	wt%	StdErr
SumBe..F	0	0	29 Cu	<		52 Te	<	
11 Na	<		30+Zn	5.21	0.11	53 I	<	
12 Mg	<		31 Ga	<		55 Cs	<2e	0.0029
13+Al	0.310	0.028	32 Ge	<		56+Ba	0.0239	0.0077
14+Si	0.138	0.019	33 As	<2e	0.0048	SumLa..Lu	0.003	0.056
15 P	<		34 Se	<		72 Hf	<	
15+Px	27.44	0.22	35 Br	<		73 Ta	<	
16+Sx	<2e	0.0050	37 Rb	<		74 W	<	
16 S	<		38 Sr	<		75 Re	<	
17+Cl	0.0112	0.0053	39 Y	<		76 Os	<	
18+Ar	<		40+Zr	<2e	0.0046	77 Ir	<	
19+K	<2e	0.0027	41 Nb	<2e	0.0036	78 Pt	<	
20+Ca	0.082	0.014	42 Mo	<		79 Au	<	
21 Sc	<		44 Ru	<		80 Hg	<	
22+Ti	0.0228	0.0075	45 Rh	<		81+Tl	<	
23 V	<		46 Pd	<		82 Pb	<	
24+Cr	0.0198	0.0070	47 Ag	<		83 Bi	<	
25 Mn	<		48 Cd	<		90 Th	<	
26+Fe	66.68	0.24	49 In	<		92 U	<	
27+Co	0.0349	0.0093	50 Sn	<		94 Pu	<	
28 Ni	<		51 Sb	<		95 Am	<	
==== Light Elements =====			==== Noble Elements =====			==== Lanthanides =====		
SumBe..F	0	0	44 Ru	<		57+La	<	
4 Be	<		45 Rh	<		58 Ce	<	
5 B	<		46 Pd	<		59 Pr	<	
6 C	<		47 Ag	<		60 Nd	<2e	0.0031
7 N	<		75 Re	<		62 Sm	<	
8 O	<		76 Os	<		63 Eu	<	
9 F	<		77 Ir	<		64 Gd	<	
			78 Pt	<		65+Tb	<	
			79 Au	<		66 Dy	<	
						67+Ho	<	
						68+Er	<	
						69 Tm	<	
						70+Yb	<	
						71 Lu	<	

Tab 9. Výsledky rentgenové fluorescenční analýzy kalu z lázně urychlované hydroxylaminsulfátem.



difrakční úhel (°)	relativní intenzita (%)	kategorizace	název minerálu
17,7003	21,55	00-015-0513	strengit
			fosfosiderit
19,1395	47,60	00-015-0513	strengit
19,5840	28,84	00-015-0513	strengit
20,2461	100	00-015-0513	strengit
			fosfosiderit
23,1457	19,81	00-015-0513	strengit
23,9229	20,05	00-015-0513	strengit
24,5741	23,15	00-015-0513	strengit
24,9781	22,91	00-015-0513	strengit
28,0127	20,87	00-015-0513	strengit
			fosfosiderit
29,8346	19,50	00-015-0513	strengit
31,7495	39,34	00-015-0513	strengit
32,1744	33,28	00-015-0513	strengit
			fosfosiderit
35,2293	27,25	00-015-0513	strengit
35,4351	12,14	00-015-0513	strengit
36,5774	20,12	00-015-0513	strengit
			fosfosiderit
45,1943	11,98	00-015-0513	strengit

Tab 10. Výsledky rentgenové difrakční analýzy kalu získaného z lázně urychlované dusitanem sodným.



## 5. Testování soudržnosti povlaku prostřednictvím odtrhové zkoušky přilnavosti (dle ČSN EN 4624)

Velice důležité pro kontrolu kvality fosfátového povlaku určeného pro ukotvení organického nátěru, který je nanášen přímo na něj, je jednoznačně ověření přilnavosti nátěrového systému. Pro ověření soudržnosti obou druhů vzorků byla použita odtrhová zkouška přilnavosti dle normy ČSN EN 4624. K provedení této zkoušky bylo třeba využít vzorků silnější oceli (7 cm x 4 cm, tloušťka 3 mm), které po fosfátování bylo třeba opatřit nátěrem. Pro vlastní zkoušku je nezbytné, aby nátěrová soustava byla vyloučena rovnoměrně po celém povrchu vzorku. Bylo proto zhotoveno jednoduché elektronické zařízení (elektrický motor KOMEX MK) s pevnou kladkou, které pozvolna vytahovalo vzorek z lázně obsahující nátěr. Zařízení je zobrazeno na obrázku 3. Jako vhodný nátěr byl zvolen email S2053. Jedná se o alkydový syntetický vypalovací nátěr, jehož konzistence byla upravena ředidlem S6003 a využitím výtokového pohárku. Tento termosetický nátěr byl později vytvrzen v sušičce při teplotě 90 °C po dobu 20 minut.



Obr 3. Zařízení s volnou kladkou pro vytvoření rovnoměrného povlaku organického emailu S2053.



Obr 4. Odtrhové zařízení Comtest OP 1/0 s upevněným vzorkem.

Vlastní odtrhová zkouška byla provedena na odtrhovém zařízení Comtest OP 1/0, které je znázorněno na obrázku 4. K natřenému a vytvrzenému organickému povlaku vzorku se přilepí váleček definované plochy ( $d = 20$  mm, tloušťka 1 cm). Lepidlo užitá pro tento účel musí mít vhodné vlastnosti a je doporučováno normou. Bylo použito lepidlo Loctite 3425 Hysol. Před vlastní zkouškou bylo ověřeno, že lepidlo nereaguje s nátěrem. Na přilepený váleček se zašroubuje vlečná matice odtrhového zařízení a prostřednictvím otočného madla se nalepený váleček odtrhává od povrchu vzorku. Zatěžované tahové napětí musí působit kolmo k rovině s podkladem a v podstatě rovnoměrně narůstat rychlostí nepřevyšující 1 MPa/s tak, aby k odtržení došlo do 90 s. Nejmenší napětí potřebné k odtržení válečku je zaznamenáváno tenzometrem, který je přídatnou součástí odtrhového zařízení. Vyhodnocení zkoušky nelze omezit jen na naměření nejnižšího odtrhového napětí potřebného k odtržení válečku od podkladu, ale je nutné přidat vizuální hodnocení lomu tzv. charakterizaci lomu. Výsledky této charakterizace jsou udávány jako procentuální podíl plochy v místě vzorku, kde byla prováděna odtrhová zkouška, připadající na některou charakteristickou podobu lomu, a to tedy na adhezní a kohezní lom. Adhezní lom je definován touto normou jako porušení vazeb mezi nátěrovým systémem a fosfátovou krystalovou strukturou, projevuje se odhalením kovového podkladu. Adhezní lom poukazuje na horší přilnavostní vlastnosti nátěru k podkladu a jestliže ve zkoumané oblasti převažuje, pak to může předznamenávat na nevhodné vlastnosti fosfátového povlaku určeného pro ukotvování nátěrů. Naopak kohezní lom je definován jako lom ve vrstvě nátěru, při tomto lomu se na ploše neobjevuje podklad. Konečně kohezní lom může předznamenávat dobré přilnavostní vlastnosti mezi fosfátovým povlakem a nátěrem. K testování bylo připraveno 5 paralelních vzorků. Nejdříve byla testována soudržnost na nenafosfátovaných vzorcích (tabulka 12.), následuje odtrhový test na vzorcích z lázně urychlované dusitanem sodným, označené „N“ (tabulka 13.) a nakonec výsledky odtahového testu z lázně urychlované hydroxylaminsulfátem, označené „H“ (tabulka 14.). Na obrázku 5. je zobrazen typický adhezní lom a na obrázku 6. potom ve zkoušené oblasti převažuje lom kohezní.

č.vzorku	pevnost (MPa)	charakter lomu (kohezní / adhezní)
01 (líc)	10,49	20 % / 80%
01 (rub)	10,31	25 % / 75%
02 (líc)	9,53	30 % / 70 %
02 (rub)	9,98	30 % / 70 %
03 (líc)	8,73	25 % / 75 %
03 (rub)	10,18	30 % / 70 %
04 (líc)	7,49	10 % / 90%
04 (rub)	7,25	15 % / 85%
05 (líc)	9,57	5 % / 95 %
05 (rub)	9,44	0 % / 100 %
<b>průměr</b>	<b>9,29</b>	<b>20 % / 80 %</b>

Tab 12. Výsledky odtrhové zkoušky provedené na nefosfátovaných vzorcích.

č. vzorku	pevnost (Mpa)	charakter lomu (kohezní / adhezní)
N1 (líc)	6,69	85 % / 15 %
N1 (rub)	6,10	65 % / 35 %
N2 (líc)	7,39	75 % / 25 %
N2 (rub)	6,95	80 % / 20 %
N3 (líc)	5,95	65 % / 35 %
N3 (rub)	6,05	50 % / 50 %
N4 (líc)	5,25	70 % / 30 %
N4 (rub)	5,43	80 % / 20 %
N5 (líc)	5,95	85 % / 15 %
N5 (rub)	6,27	70 % / 30 %
<b>průměr</b>	<b>6,20</b>	<b>75 % / 25 %</b>

Tab 13. Výsledky odtrhové zkoušky provedené na vzorcích fosfátovaných v lázni urychlované dusitanem sodným.

č.vzorku	pevnost (MPa)	charakter lomu (kohezní / adhezní)
H1 (líc)	6,08	70 % / 30%
H1 (rub)	6,18	80 % / 20%
H2 (líc)	4,77	95 % / 5 %
H2 (rub)	4,41	85 % / 15 %
H3 (líc)	6,23	60 % / 40 %
H3 (rub)	5,79	65 % / 35 %
H4 (líc)	6,21	90 % / 10 %
H4 (rub)	6,34	85 % / 15 %
H5 (líc)	6,07	50 % / 50 %
H5 (rub)	6,06	50 % / 50 %
<b>průměr</b>	<b>5,82</b>	<b>75 % / 25 %</b>

Tab 14. Výsledky odtrhové zkoušky provedené na vzorcích fosfátovaných v lázni urychlované hydroxylaminsulfátem.



Obr. 5 Vizuální charakterizace typického adhezního lomu



Obr. 6 Vizuální charakterizace typického kohezního lomu

#### 6. Testování odolnosti vůči podkorodování prostřednictvím korozní zkoušky v umělých atmosférách metodou NSS (dle normy ČSN EN ISO 9227)

Aby bylo ověřeno, jakým způsobem vzniklá konverzní vrstva podporuje a ochraňuje nátěr proti podkorodování, byly tenké vzorky opatřené nátěrem podrobeny zkoušce v neutrální solné mlze po dobu 240 hodin. Před vlastní expozicí v korozním prostředí byly tenké vzorky proříznuty skalpelem až na základní ocelový podklad. Tímto je tedy předem definováno, kde dojde k primárnímu koroznímu napadení. Úkolem fosfátové vrstvy je omezit rozšíření korozního napadení kolmo k vedenému řezu. Po expozici v komoře solné mlhy byly jednotlivé vzorky dále ošetřeny podle citované normy. Ošetření spočívá v opětovném proříznutí vzorků v oblasti dříve vedeného kolmého řezu, který je pokryt korozními produkty. Tyto korozní produkty je třeba odstranit pomocí skalpelu a štětce. V odstraňování korozních produktů pokračujeme i v oblasti kolmé k řeznému kanálku po celé jeho délce. Tímto způsobem je postupně odstraněn podkorodovaný nátěr, který je nadzdvihnut korozními zplodinami až je odhalena tenoučká vrstva korozních produktů u samého podkladu. Vyhodnocení této zkoušky spočívá v hledání maximální šířky podkorodování: tj. nejdelší možná úsečka daného vzorku kolmá k řeznému kanálku vykazující ještě zřetelné korozní napadení. Délka této úsečky v mm je zaznamenána pro každý vzorek a charakterizuje ochranné vlastnosti konverzní povrchová úprava nátěr vůči jeho podkorodování. V následující tabulce (15.) jsou shrnuty výsledky této korozní zkoušky. Vzorky označené „N“ charakterizují vzorky fosfátované v lázni, která byla urychlována dusitanem sodným a vzorky označené „H“ jsou naopak vzorky fosfátované v lázni s přísadkou hydroxylaminsulfátu.

č. vzorku	max. délka podkorodování(mm)	č. vzorku	max. délka podkorodování (mm)
H12	11	N10	13
H17	13	N11	15
H23	14	N14	17
H28	9	N25	13
H30	11	N29	14
H33	12	N38	15
<b>průměr</b>	<b>11,67</b>	<b>průměr</b>	<b>14,50</b>

Tab 15. Výsledky korozní zkoušky- odolnost organických nátěrů vůči podkorodování. Testováno v prostředí neutrální solné mlhy.

#### Závěr

Problematika využití hydroxylaminsulfátu jako urychlovače v procesu zinečnato-vápenatého fosfátování je v literatuře diskutována pouze okrajově. Předpokládá se, že hydroxylaminsulfát přes svoje značné výhody, na rozdíl od běžného urychlovače dusitanu sodného, nenajde v této technologii využití, neboť bude podporovat srážení  $\text{Ca}^{2+}$  v lázni ve formě  $\text{CaSO}_4$  a tím lázeň ochuzovat o vápník. Někteří autoři předpokládají, že by tento urychlovač mohl podporovat vylučování síranu vápenatého přímo do povlaku a tím zhoršovat čistotu a tedy kvalitu vyloučeného

precipitátu. V literatuře se objevuje i názor, že hydroxylaminsulfát nebude svou přítomností postačovat k vyloučení uzavřeného jakostního povlaku. Tento článek se zabýval možností využití hydroxylaminsulfátu v lázních zinečnatovápennatého fosfátování, kde bylo cílem nahradit běžný dusitan sodný, který v pracovní lázni není dlouhodobě stálý a navíc podporuje tvorbu kalu. Při testování obou urychlovačů byla provozována jednotně stálá pracovní lázeň Pragofos 1600, dusitan sodný byl do lázně přidáván jako 10 hm.% roztok, hydroxylaminsulfát byl do paralelní lázně přidáván jako pevná krystalická látka. Jednotlivé povlaky byly podrobeny srovnávacím analýzám, nejdříve obrazové, prostřednictvím rastrovacího elektronového mikroskopu (SEM), poté z hlediska kvalitativního prvkového zastoupení metodou rentgenové fluorescenční analýzy (XRF) a z hlediska kvalitativního krystalového složení prostřednictvím rentgenové difrakční analýzy (RDX). Bylo prokázáno, že z hlediska morfologie krystalů vznikají téměř identické struktury („vejčité“ zrno tvořené minerálem scholzitem), metoda XRF prokázala podobná prvková zastoupení zcela prostá vápníku, síry a jiných prvků. Metoda RDX objevila jednoznačně v obou povlácích přítomnost minerálu scholzitu, jiné krystalové struktury se neprokázaly. Zátěžové zkoušky prokázaly aplikační podobnost obou povlaků, tedy test soudržnosti vychází o něco lépe u povlaku tvořeného v lázni s přidavkem dusitanu sodného, naopak test odolnosti vůči podkorodování nátěru vychází lépe pro precipitát z lázně s přidavkem hydroxylaminsulfátu. Rozdíly mezi výsledky obou zátěžových testů jsou minimální. Po nafosfátování 50 vzorků z každé lázně (celková povlakovaná plocha byla tedy 0,5 m<sup>2</sup>) byl z lázně odebrán kal a dobře vysušen. Množství kalu z lázně urychlované hydroxylaminsulfátem bylo o 32 % menší než z lázně urychlované dusitanem sodným. Analýza kalu prostřednictvím AAS a XRF potvrdila podobná prvková složení obou kalů a metoda RDX neprokázala přítomnost CaSO<sub>4</sub>, oba druhy kalů jsou tvořeny strengitem případně fosfosideritem.

Ačkoli výsledky chemických analýz prokazují, že povlaky vzniklé z obou druhů fosfatizačních lázní jsou rovnocenné, je nutné doznat, že o složení amorfní vrstvy, která vzniká v prvotní fázi fosfátování, nebyly zjištěny bližší informace. Složení této vrstvy a její tloušťka přitom mohou ovlivňovat přínavostní vlastnosti a rovněž kvalitu poskytované korozní odolnosti. Bylo by vhodné doporučit intenzivní chemické analýzy fosfátového povlaku v blízkosti fázového rozhraní.

Na úplný závěr bude připomenuta skutečnost, že je rovněž nutné testovat alternativní lázeň v průmyslových podmínkách za běžných zatížení.

#### Literatura

- [1] Dettner, H.; Elze, J: *Handbuch der galvanotechnik-band III*; Carl Hanser Verlag: München, 1969.
- [2] Rausch, W: *Die Phosphatierung von Metallen*, 2nd ed.; Eugen G. Leuze Verlag: Frankfurt am Main, 1988.
- [3] Machu, W: *Die Phosphatierung*; Verlag Chemie: Berlin, 1950.
- [4] Machu, W: *Oberflächebehandlung von Eisen-und Nichteisenmetallen*; Akademische Verlagsgesellschaft Geest und Portik K-G: Leipzig, 1954.
- [5] Narayanan, S: Surface pretreatment by phosphate conversion coatings. *Material Science* **2005**, 9, 130–170.
- [6] Ghali, E. L.; Potvin, R: The mechanism of phosphating of steel. *Corros. Sci.* **1972**, 12, 583–594
- [7] Tegehall, P.; Vannerberg, R: Nucleation and formation of zinc phosphate conversion coating on cold-rolled steel. *Corros. Sci.* **1991**, 32, 635–652
- [8] Bretherton, N.; Thompson, G.; Turgoose, S: An electrochemical investigation of the development of phosphate conversion coating. *Corros. Sci.* **1991**, 35, 1297–1303.
- [9] Murphy, M.; Nadel, E: Phosphating baths. *Metal Finishing* **1998**, 96/5
- [10] Murphy, M.; Nadel, E: Phosphating layers. *Metal Finishing* **1998**, 95/1
- [11] Chocholoušek, J.; Jaroš, M: *Kurz galvanotechnik*; Dom technikov, SVTS Bratislava: Bratislava, 1978.
- [12] Krejčík, V: *Povrchová úprava kovů I*; SNTL: Praha, 1987.
- [13] *Fosfatizace a ochrana proti korozi*, sborník přednášek z pracovního sjezdu československých fosfatizačních techniků, spojeného s kurzem o korozi a ochraně proti ní v Brně v dubnu 1950; Čermák, J., Ed.; 1951.
- [14] Krejčík, V: *Povrchová úprava kovů II*; SNTL: Praha, 1988.
- [15] Roneš, J.; Jaroš, M: *Chemická úprava povrchu neželezných kovů*; SNTL: Praha, 1958.
- [16] Cyrus, Z.; Chocholoušek, J.; Krystofory, F.; Vítek, J: *Kurz galvanizérů I*; VŠB-TU: Ostrava, 1996.
- [17] Klička, J: Nový fosfatizační přípravek s obsahem dusičnanu vápenatého. *Koroze a ochrana materiálu* **1971**, 15/4
- [19] Chocholoušek, J: Příprava povrchu pod povlaky z práškových plastů. *Koroze a ochrana materiálu* **1977**, 21
- [20] Volrábová, H: K vlastnostem fosfátových vrstev. *Koroze a ochrana materiálu* **1970**, 14.
- [21] Mačevskaja, R: Základní faktory ovlivňující složení a krystalickou strukturu fosfátových povlaků. *Koroze a ochrana materiálu* **1976**, 20.
- [22] Čupr, V.: Urychlování fosfatizace. *Koroze a ochrana materiálu* **1969**, 13.
- [23] Szlag, P: Prezentace-Fosfátování, Pragochema-výzkum. **2005**,
- [24] Taxer, K. J: *Kristallstrukturbestimmung des Minerals Scholzit*; Technische Universität Berlin: Berlin, 1970.

# STANDARDIZACE NANOTECHNOLOGIÍ A JEJÍ SOUČASNÝ STAV

Jan Hošek

ČVUT v Praze, Fakulta strojní, Ústav přístrojové a řídicí techniky, Technická 4, Praha 6.

Donedávna neznámý pojem nanotechnologie se v současnosti nestává pouhým předmětem zájmu vědců a výzkumníků, ale stále častěji se s ním setkává i technická a laická veřejnost. Tento trend je podtržen širokou škálou již několika tisíc komerčně dostupných produktů obsahující různé nanomateriály a nabízející zlepšení užitečných vlastností výrobků oproti výrobkům využívající standardní technologie. Málokdo z potenciálních uživatelů, ale i výrobců, má detailní představu o tom, co vlastně nanotechnologie jsou a jaké výhody a případně i rizika mohou nanotechnologie jeho výrobkům či zákazníkům přinést.

Všeobecně uznávaná definice hovoří, že za nanotechnologie lze označit všechny takové materiály, systémy, jejich aplikace nebo způsoby tvorby struktur a materiálů, které splňují následující podmínky:

1. Mají alespoň jeden rozměr nebo svoji vnitřní strukturu v intervalu velikostí 1 – 100 nm (0,001 – 0,1  $\mu\text{m}$ )
2. Využívají fyzikálních nebo chemických vlastností na úrovni atomů a molekul, takže mají neobvyklé charakteristiky v porovnání se stejným materiálem nebo systémem, který nemá složky s nanorozměry
3. Musejí být uměle připraveny, přičemž mohou být kombinovány tak, aby vytvářely větší struktury s využitelnými důsledky do makrosvětla

Uvedená obecná definice nanotechnologií tak zahrnuje obrovskou škálu materiálů, struktur, procesů a jejich použití ve všech možných oborech lidské činnosti, které nespádají pouze do období posledních 20 let, kdy se o nanotechnologiích hovoří, ale lidstvo ať již vědomě nebo nevědomě využívá nanotechnologie již od počátku našeho letopočtu. Navíc řada nanomateriálů vzniká zcela přirozenými přírodními procesy a nakonec živé organizmy sami o sobě využívají nanotechnologických procesů pro své vlastní životní potřeby.

Z uvedeného je patrné, že problematika nanotechnologií je velmi široká a překonávající současné hranice vědy a techniky, a proto je předmětem zájmu řady skupin lidské společnosti počínaje vědci a techniky, přes vojáky, podnikatele, ekonomy, zákazníky až po politiky a další zainteresovaná uskupení. První komerční produkty vědomě využívající nanotechnologie začaly být dostupné od roku 1992 a od té doby neustále roste trh s těmito produkty, rozšiřuje se, a stal se tak zajímavý i v ekonomické a politické oblasti. Zde je s růstem ekonomického trhu a know-how nanotechnologií spojen růst trhu pracovních příležitostí, ale také otázky bezpečnosti práce, zdravotních rizik a dalších aspektů.

Všechny tyto zmiňované oblasti jsou ve všech oborech lidské činnosti upraveny standardizačním procesem, a proto i všechny oblasti týkající se oboru nanotechnologií se staly předmětem standardizace. Pro zajištění bezproblémového růstu celého oboru nanotechnologií a zejména pro zajištění možnosti bezpečného řízení rizik těchto nových technologií vznikají po celém světě na popud vládních a dalších organizací v polovině desátých let 21. století standardizační komise zabývající se problematikou nanotechnologií. V srpnu 2004 tak vzniká ANSI-NSP Nanotechnology Standards Panel a v červnu 2005 vzniká v rámci ISO samostatná technická komise ISO/TC 229 – Nanotechnologies. Obdobně k problematice přistoupila i Evropská komise, která v roce 2004 iniciovala vznik pracovní skupiny WG166 v rámci CEN, jejímž úkolem byl celoevropský průzkum potřeb standardizace pro obor nanotechnologií a na základě tohoto průzkumu byla v roce 2006 ustavena nová technická komise CEN/TC 352 – Nanotechnologies. Na základě výzvy ISO k založení zrcadlových národních standardizačních komisí pro přípravu a přejímání přijatých norem jednotlivými členskými státy ISO byla i v České republice ustavena zrcadlová komise při ČNI TNK 144 – Nanotechnologie a to v roce 2007.

## Přehled mezinárodních aktivit ke standardizaci nanotechnologií:

Rozsah zájmu zmiňovaných národních i mezinárodních standardizačních komisí je vesměs obdobný. Protože se jedná o zcela nový vědní a technický obor, je třeba vybudovat kompletní standardizační systém od samého základu, tedy zejména standardizovat terminologii a nomenklaturu oboru, dále pak charakterizovat přístrojové vybavení a způsoby měření jednotlivých nanomateriálů, včetně definování referenčních materiálů. V neposlední řadě jsou jejich zájmem také problematika modelování nanomateriálů, včetně otázek bezpečnosti těchto materiálů a jejich potenciální vliv na lidské zdraví a životní prostředí obecně.

Největší komplikací pro proces standardizace nanotechnologií je fakt, že obor nanotechnologií svým rozsahem zasahuje do řady již standardizací pokrytých oblastí, avšak pro charakterizaci vlastností a zejména vlivu potenciálních rizik jednotlivých nanomateriálů nelze tyto již zavedené standardizované postupy většinou použít. Pro mezinárodní standardizaci je pro nás relevantním zdrojem standardizačních dokumentů ISO/TC 229 – Nanotechnologies, která za dobu svého působení vydala do současné doby celkem 21 normalizačních dokumentů:

[ISO/TS27687:2008](#) Nanotechnologies -- Terminology and definitions for nano-objects -- Nanoparticle, nanofibre and nanoplate

[ISO/TR 12885:2008](#) Nanotechnologies -- Health and safety practices in occupational settings relevant to nanotechnologies

[ISO 10801:2010](#) Nanotechnologies -- Generation of metal nanoparticles for inhalation toxicity testing using the evaporation/condensation method



ISO 10808:2010 Nanotechnologies -- Characterization of nanoparticles in inhalation exposure chambers for inhalation toxicity testing  
ISO/TS 10867:2010 Nanotechnologies -- Characterization of single-wall carbon nanotubes using near infrared photoluminescence spectroscopy  
ISO/TS 11251:2010 Nanotechnologies -- Characterization of volatile components in single-wall carbon nanotube samples using evolved gas analysis/gas chromatograph-mass spectrometry  
ISO/TR 11360:2010 Nanotechnologies -- Methodology for the classification and categorization of nanomaterials  
ISO/TR 12802:2010 Nanotechnologies -- Model taxonomic framework for use in developing vocabularies -- Core concepts  
ISO 29701:2010 Nanotechnologies -- Endotoxin test on nanomaterial samples for in vitro systems -- Limulus amoebocyte lysate (LAL) test  
ISO/TS 80004-1:2010 Nanotechnologies -- Vocabulary -- Part 1: Core terms  
ISO/TS 80004-3:2010 Nanotechnologies -- Vocabulary -- Part 3: Carbon nano-objects  
ISO/TS 80004-4:2011 Nanotechnologies -- Vocabulary -- Part 4: Nanostructured materials  
ISO/TS 80004-5:2011 Nanotechnologies -- Vocabulary -- Part 5: Nano/bio interface  
ISO/TS 80004-7:2011 Nanotechnologies -- Vocabulary -- Part 7: Diagnostics and therapeutics for healthcare  
ISO/TS 10798:2011 Nanotechnologies -- Characterization of single-wall carbon nanotubes using scanning electron microscopy and energy dispersive X-ray spectrometry analysis  
ISO/TS 10868:2011 Nanotechnologies -- Characterization of single-wall carbon nanotubes using ultraviolet-visible-near infrared (UV-Vis-NIR) absorption spectroscopy  
ISO/TS 11308:2011 Nanotechnologies -- Characterization of single-wall carbon nanotubes using thermogravimetric analysis  
ISO/TS 11888:2011 Nanotechnologies -- Characterization of multiwall carbon nanotubes -- Mesoscopic shape factors  
ISO/TS 12805:2011 Nanotechnologies -- Materials specifications -- Guidance on specifying nano-objects  
ISO/TR 13121:2011 Nanotechnologies -- Nanomaterial risk evaluation  
ISO/TS 13278:2011 Nanotechnologies -- Determination of elemental impurities in samples of carbon nanotubes using inductively coupled plasma mass spectrometry

Kromě těchto již publikovaných dokumentů je však v rámci jednotlivých pracovních skupin, a ve spolupráci s dalšími technickými komisemi, připravováno k publikaci dalších 23 normativních dokumentů. Typickým příkladem propojenosti problematiky oblasti nanotechnologií do dalších technických normalizačních komisí je například i standardizace problematiky fotokatalýzy, tedy procesu využívajícího především vlastností nanomateriálů, v rámci technické komise ISO/TC 206 – Fine ceramics, TC206/WG37 - Test methods for photocatalytic materials, kde je za ČR aktivním expertem i dr. František Peterka, předseda české subkomise pro fotokatalýzu při TNK 144.

#### **Přehled evropských aktivit ke standardizaci nanotechnologií:**

Z pohledu evropského procesu normalizace nanotechnologií je nejvýznamnější institucí pro standardizaci CEN – Comité Européen de Normalisation a v její působnosti technická komise CEN/TC 352 Nanotechnologies. Tato komise byla od svého založení v roce 2006, stejně jako i ISO/TC 229, vedena sekretariátem při BSI - British Standards Institution a předsedou obou těchto komisí byl dr. Peter Hatto. Pro harmonizaci světových a evropských norem a zamezení duplicity jejich přípravy je pro přípravu norem, i v rámci CEN/TC 352, využívána úzká technická spolupráce mezi ISO a CEN, tak jak je zakotvena ve Vídeňské dohodě z roku 1990. Vždy je tedy předem dohodnuto, které standardizační projekty budou řešeny pod ISO a které pod CEN vedením a po jejich vypracování budou přijaté standardizační dokumenty schváleny současně v obou partnerských organizacích. Do současné doby pak byly členskými státy pracujícími technické komisy CEN/TC 352 Nanotechnologies schváleny a publikovány čtyři normativní dokumenty a to:

CEN ISO/TS 27687:2009 Nanotechnologies - Terminology and definitions for nano-objects - Nanoparticle, nanofibre and nanoplate (ISO/TS 27687:2008)  
EN ISO 29701:2010 Nanotechnologies - Endotoxin test on nanomaterial samples for in vitro systems - Limulus amoebocyte lysate (LAL) test (ISO 29701:2010)  
EN ISO 10801:2010 Nanotechnologies - Generation of metal nanoparticles for inhalation toxicity testing using the evaporation/condensation method (ISO 10801:2010)  
EN ISO 10808:2010 Nanotechnologies - Characterization of nanoparticles in inhalation exposure chambers for inhalation toxicity testing (ISO 10808:2010)

a na přípravě dalších se intenzivně pracuje. Význam CEN/TC 352 v rámci přípravy normalizačních dokumentů byl ještě umocněn přímým mandátem od Evropské komise M/461, ve kterém evropská komise požaduje, v úzké spolupráci s ISO a OECD, tvorbu normativních dokumentů zejména v těchto oblastech:

1. Charakterizace nanomateriálů a expozice nanomateriály
2. Zdraví, bezpečnost a prostředí (Health, Safety, and Environment)

V rámci tohoto mandátu je třeba v horizontu 3-12 let připravit:

- a) plán (roadmap) pro tvorbu normativních dokumentů v rámci 37 nových normativních projektů;
- b) finální výstup:
  - i. evropské normy pro metodologii určování vyráběných nanomateriálů a pro předběžné zkoušky toxicity a ekotoxicity;
  - ii. evropské normy pro vzorkování a měření expozice pracovních prostor, prostředí a uživatelů;
  - iii. evropské normy pro metody simulace expozic nanomateriály.

Témata požadovaná v mandátu EK jasně spějí zejména k vymezení potenciálních rizik nanomateriálů, což je ve své podstatě nejkomplicovanější téma problematiky nanotechnologií. Problematiku rizik nanotechnologií totiž nelze svázat pouze s chemickým složením materiálu, ale jak různé studie dokazují, je obecně funkcí velikosti nanočástic, jejich krystalické struktury, způsobu přípravy, metod stabilizace nanočástic, způsobem jejich použití a dalších vlastností, přičemž vliv těchto parametrů na hodnocení rizika jednotlivých nanomateriálů je obecně různý a v současné době jsou uvedené vlastnosti jednotlivých nanomateriálů teprve předmětem výzkumu. Z tohoto důvodu pak, dle uvedeného mandátu, CEN/TC 356 plní také důležitou roli spočívající v koordinaci práce různých ISO/TC a CEN/TC, kdy jsou vydávány standardizační dokumenty i dalšími technickými komisemi, kterých se ta která určitá část problematiky nanotechnologií týká. Příkladem může být například CEN/TC 137 - Assessment of workplace exposure to chemical and biological agents, která již vydala dokument:

EN ISO 28439:2011 Workplace atmospheres - Characterization of ultrafine aerosols/nanoaerosols - Determination of the size distribution and number concentration using differential electrical mobility analysing systems.

V souvislosti s realizací zmíněného mandátu Evropské komise byl na posledním jednání CEN/TC 352 rozšířen počet pracovních skupin této komise na tři a to: WG1 Tribology, WG2 Nanoparticle measurement and testing a WG3 Environmental problems a byly zahájeny práce na šesti nových standardizačních projektech a další jsou intenzivně připravovány. Zároveň byly jednotlivé členské země požádány o navrzení jednotlivých expertů do těchto pracovních skupin a případně navrzení styčných osob pro spolupráci s technickými komisemi dané mandátem EK.

### **Standardizace nanotechnologií na národní úrovni České republiky:**

Přestože národní technická normalizační komise vznikla při ČMI jako zrcadlová komise ISO/TC 229 již v roce 2007, tak kromě svého ustavujícího zasedání se po celou dobu svého tříletého funkčního období tato komise již nikdy nesešla. Přesto se projevila samostatná aktivita jednotlivých expertů této technické komise a to jak v ISO, tak i v CEN, a nakonec i nástupní organizace po ČMI – UNMZ, zejména pak v roce 2010, kdy se BSI vzdalo sekretariátu CEN/TC 352. V tomto roce byly prováděny překlady jednotlivých, již přijatých, normativních dokumentů ISO a CEN pro jejich zavedení do ČSN. Mimo to na základě dobré vědeckotechnické a i začínající průmyslové základně firem v ČR podalo UNMZ kandidaturu na sekretariát a předsednictví v technické komisi CEN/TC 352 – Nanotechnologie. I přes nepřehlédnutelnou konkurenci na předsednictví ze strany AFNOR – Francie, DIN – Německo a NEN – Holandsko, byl nakonec zástupci jednotlivých členských států CEN pro nový sekretariát CEN/TC 352 zvolen twinningový sekretariát ve spolupráci AFNOR a UNMZ. Tato volba pak dostala reálnou podobu při přípravě prvního zasedání pořádaného novým twinningovým sekretariátem 24.2.2011 v Bruselu, kde byli zvoleni nový předseda TC za Francii a místopředseda za Českou republiku.

Vlastní realizace standardizace oboru nanotechnologií v České republice započala v březnu 2011, kdy byla UNMZ vydána první norma týkající se nanotechnologií a do současné doby bylo pod ČSN přijato celkem 5 norem a to v pořadí:

**ČSN P CEN ISO/TS 27687 Nanotechnologie - Termíny a definice nanoobjektů - Nanočástice, nanovláknko a nanodeska;**

**ČSN EN ISO 29701 Nanotechnologie - Endotoxinová zkouška vzorků nanomateriálu systémy in vitro - Zkouška Limulus amebocyte lysate (LAL)**

**ČSN EN ISO 10808 Nanotechnologie - Charakteristika nanočástic v inhalačních komorách na zkoušku toxicity po inhalaci**

**ČSN EN ISO 10801 Nanotechnologie - Generování nanočástic kovů pro zkoušení inhalační toxicity pomocí odpařovací/kondenzační metody**

**ČSN P ISO/TS 80004-3 Nanotechnologie - Slovník - Část 3: Uhlíkové nanoobjekty**

Na přípravě dalších norem týkající se nanotechnologií se v současné době dále pracuje.

### **Závěr:**

Tento článek měl za cíl přinést aktuální přehled o stavu technické standardizace nově zavedeného, velmi širokého technického oboru, jakým je nanotechnologie. Díky svému intenzivnímu rozvoji a jeho všeobecným dopadům do všech oborů lidské činnosti je standardizace tohoto oboru jednou z priorit řady vlád zemí po celém

světě. I přes všechny doposud neznámé faktory spojené s nanotechnologiemi jsou odpovídající normativní dokumenty intenzivně a systematicky připravovány experty z celého světa. Význam technologického zázemí oboru nanotechnologií v České republice také dopomohl k získání twinningového sekretariátu v technické komisi CEN/TC 352 – Nanotechnologie pro UNMZ. To naopak českému průmyslovému sektoru nabízí přímý kontakt s problematikou normalizace nanotechnologií na evropské úrovni a možnost přímé účasti na práci v jednotlivých pracovních skupinách technických komisí. Obecně se lze tedy připojit k výzvě CEN a UNMZ k zapojení odborníků jednotlivých firem v ČR do práce na připravovaných normativních dokumentech, protože právě standardizace jejich vlastních produktů jim může přinést konkurenční výhody a jistotu bezpečnosti použití jejich výrobků.

#### **Seznam použité literatury:**

- [1] M. Solar, kap. 8. Standardizace v oblasti nanotechnologií, T. Prnka, J. Shrbená, K.Šperling, *Nanotechnologie v České republice 2008*, Česká společnost pro nové materiály a technologie, 2008.
- [2] <http://www.iso.org/>
- [3] <http://www.cen.eu/>
- [4] <http://www.unmz.cz/>
- [5] EC mandate M/461
- [6] **J. Hošek: *Úvod do nanotechnologie*, Vydavatelství ČVUT, 2010.**

# POROVNÁNÍ TYRISTOROVÝCH A SPÍNANÝCH NAPÁJECÍCH ZDROJŮ PRO GALVANOTECHNIKU

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

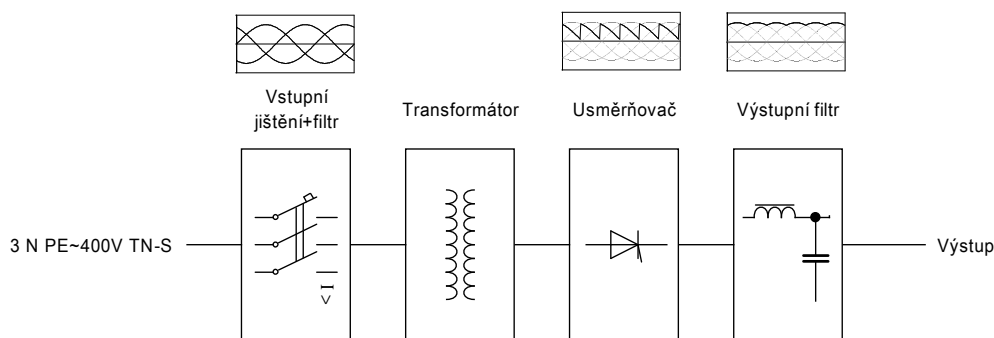
Vzhledem k častým dotazům pracovníků galvanoven na rozdíly mezi tyristorovými a spínanými zdroji se níže pokusíme nastínit několik zásadních rozdílů.

Historicky dříve se začaly používat zdroje tyristorové, tzv. usměrňovače, a to z důvodu technických možností polovodičových prvků. Tyristor je vlastně vylepšenou variantou diody a oproti diodovému usměrňovači se chová jako elektrický ventil, který lze zvenčí zapnout a vypnout tj. používat jej ve spínacím režimu a vytvořit tak řízený usměrňovač s nastavitelnou střední hodnotou výstupního napětí.

U tyristorového napájecího zdroje jsou tyristory použity jako aktivní prvek k regulaci výstupního výkonu zdroje. Lze je umístit v primární nebo sekundární části zdroje, ve většině případů se používají v sekundární části (viz obr.1).

## Princip tyristorového zdroje (viz obr.1)

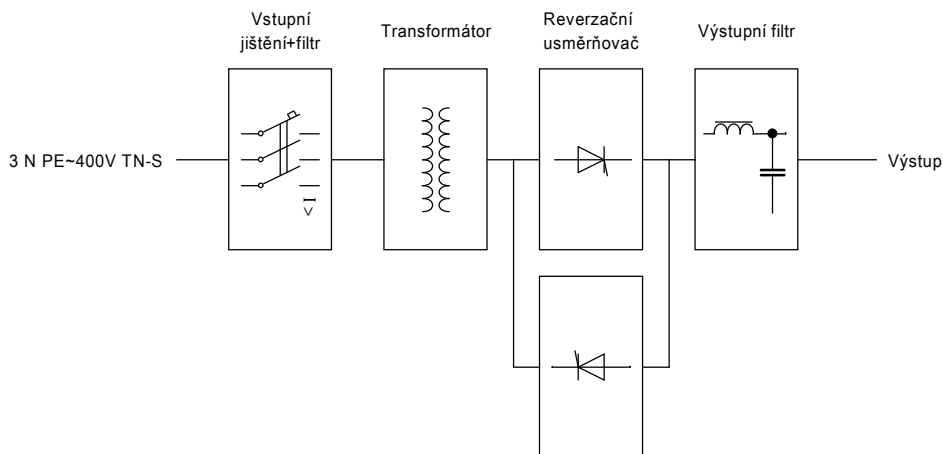
Na vstupu zdroje je vstupní jištění a blok vstupních filtrů, který tvoří především kompenzace jalové složky výkonu. Následuje výkonový transformátor ze síťového napětí na maximální napětí výstupu zdroje. Na sekundární straně transformátoru je připojen zpravidla řízený dvoucestný usměrňovač tvořený 6 tyristory. Na výstupu zdroje je výstupní filtr, který má za úkol snížit výstupní vlnění.



Obr.1 Blokové schéma tyristorového zdroje

## Rozšíření tyristorového zdroje o reverzaci polarity (obr.2)

Provede se doplněním dalšího řízeného usměrňovače opačné polarity (obvykle ve skříni zdroje).



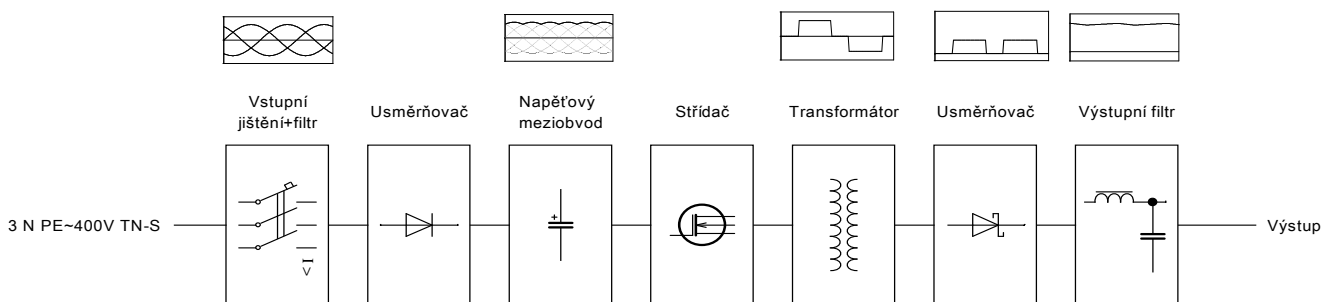
Obr.2 Blokové schéma tyristorového reverzačního zdroje

S vývojem polovodičových prvků se postupně především z důvodu parametrů napájecích zdrojů přešlo ke spínané konstrukci (obr.3). Významnými vlastnostmi spínaných zdrojů jsou především vyšší energetická účinnost, snížení hmotnosti, rozměrů a kvalitnější výstupní parametry.

Spínané zdroje nebo-li měniče pracují odlišným způsobem než výše jmenované zdroje tyristorové. Využívají moderních polovodičových prvků, jako jsou IGBT tranzistory (polovodiče kombinující výhodné vlastnosti tranzistorů bipolárních a unipolárních), Schottkyho diody (nízký úbytek v propustném směru a rychlá reakce) a moderní magnetické obvody. Také u vstupních a výstupních filtrů jsou dnes dosahovány mnohem lepší parametry.

### Princip spínaného zdroje (obr.3)

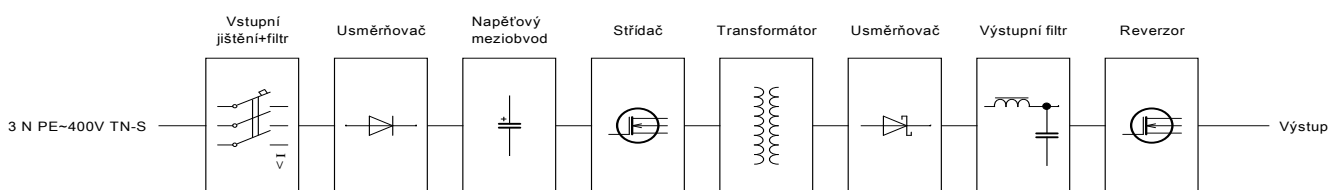
Na vstupu zdroje je vstupní jistič a kvalitní vstupní filtr zamezující zpětnému působení zdroje na síť zejména v radiové oblasti. Síťové střídavé napětí se usměrní usměrňovačem na stejnosměrné napětí meziobvodu a vyfiltruje kapacitním filtrem. Poté je napětí opět znovu rozstředáno dvojitým měničem s tranzistory IGBT na střídavé, ale s vyšší frekvencí. Toto středofrekvenční napětí transformujeme transformátorem na napětí výstupu a výstupním usměrňovačem opět usměrníme a pomocí výstupního filtru vyhladíme.



Obr.3 Blokové schéma spínaného zdroje

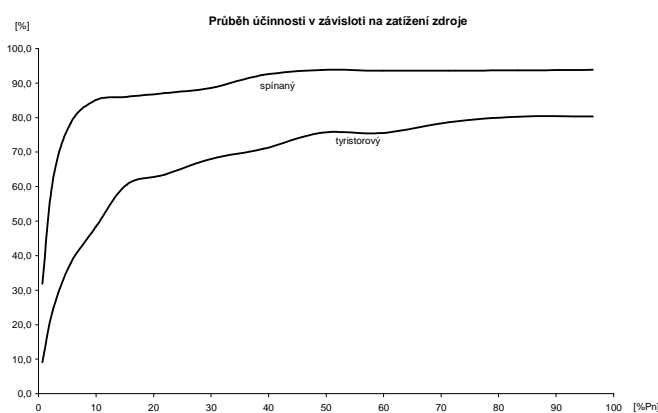
### Rozšíření spínaného zdroje o reverzaci polarity (obr.4)

Provede se doplněním dalšího střídače na výstup zdroje (obvykle další skříň).

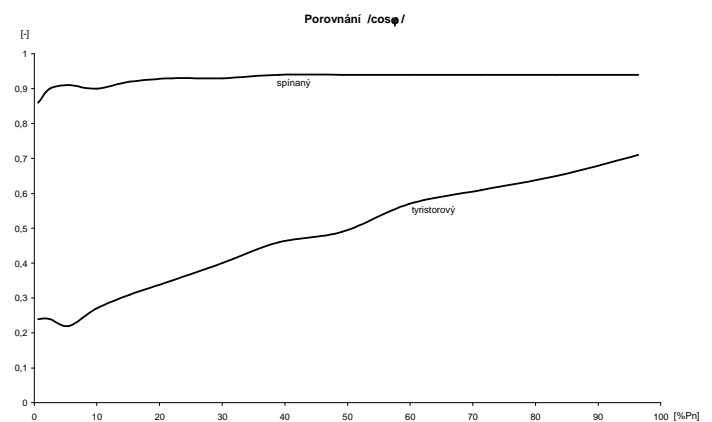


Obr.4 Blokové schéma reverzačního spínaného zdroje

Oba typy zdrojů mají vstupní toleranci napětí  $\pm 10\%$ . Kolísání vstupního síťového napětí v rozmezí 360-440V tedy neovlivní stabilizované napětí výstupu. Tyristorové zdroje ke správné funkci vyžadují správné pořadí fází na vstupní síťové straně, z důvodu správného časování zapínání tyristorů. Spínaný zdroj nevyžaduje dodržení pořadí fází. Vzhledem k poměrně velké indukčnosti výkonových transformátorů je parametr  $\cos\varphi$  tyristorového zdroje výrazně horší oproti spínaným zdrojům a navíc je závislý na zatížení zdroje (viz graf 2). Vstupní jištění je u obou zdrojů obdobné, avšak vzhledem k povaze zdrojů je zapotřebí uvažovat s charakteristikou jisticích prvků motorovou nebo transformátorovou, i když jsou zdroje vybaveny obvodem měkkého startu. Zajímavým údajem z hlediska úspor je vlastní spotřeba ventilátorů. U spínaného zdroje je vlastní spotřeba ventilátorů zhruba poloviční oproti zdrojům tyristorovým a navíc jsou ventilátory spouštěny teplotním čidlem až po dosažení vnitřní teploty  $60^\circ\text{C}$ . Při malých výkonech, nebo malé okolní teplotě se zdroj uchládí pasivně a šetří tak energii. Uváděný příkon v pohotovostním stavu znamená, že zdroj je zapnut, ale do zátěže nedodává výkon. Typická účinnost je daná výpočtem poměru výkonu k příkonu. Průběh účinnosti zdroje v závislosti na jeho zatížení je u spínaných zdrojů oproti tyristorovým daleko konstantnější a v širším pásmu (viz graf 1). Vzhledem k tomu, že tyristorový zdroj je potřeba při připojení správně nafázovat, je nutné po zprovoznění zkontrolovat výstupní průběh zdroje, aby nedocházelo k přetěžování tyristorů a zvýšenému zvlnění napětí na výstupu. Pokud tyristorový zdroj není vybaven speciální kontrolou výstupního zvlnění, může dojít při špatném připojení nebo částečné poruše ke zvýšenému zvlnění výstupního napětí, popř. přetěžování některých tyristorů. To lze zjistit jen měřením výstupního napětí osciloskopem. Proto spuštění a následně pravidelné kontroly tyristorových zdrojů doporučujeme svěřit servisnímu oddělení výrobce, popř. jím proškoleným pracovníkům. U spínaných zdrojů takovýto problém nastat nemůže díky odlišné konstrukci. Z vlastní konstrukce tyristorového a spínaného zdroje vyplývá, že výstupní zvlnění tyristorového zdroje bude vždy vyšší a hůře odstranitelné než u zdrojů spínaných. Navíc frekvence zvlnění výstupního napětí, popř. proudu je u spínaných zdrojů v desítkách kHz, oproti tyristorovým, kde se pohybuje ve stovkách Hz. Frekvence zvlnění může mít podstatný vliv na technologii galvanického pokovování. Rozsah regulace výstupního napětí, popř. proudu je u spínaných zdrojů lineární a v plné šíři 0-100%, přesnost je typicky 1% z rozsahu. Zdroje tyristorové vzhledem ke své konstrukci dosahují přesnosti řízení nižší, řízení není plně lineární anebo s obtížemi a rozsah je obvykle dělen na dvě části z důvodu zachování rozumné účinnosti (0-50% a 50-100%). Pokud chceme zdroje z důvodu navýšení výkonu řadit paralelně nebo sériově není to pro spínané zdroje problém. U tyristorových zdrojů tento požadavek nese řadu omezení a komplikací. Stejně tak je tomu se zkratuvzdorností zdrojů, spínané zdroje mají daleko lepší a rychlejší odezvu na výstupní zkrat než zdroje tyristorové, u nich je tento stav mnohdy destruktivní. Hmotnost a rozměry spínaných zdrojů jsou dnes minimálně poloviční oproti zdrojům tyristorovým. Snazší přeprava, opravy a flexibilita předurčují spínané zdroje k použití v moderních technologických celcích.



graf 1



graf 2

### Závěr:

Z tabulky (tab.1) a grafu (graf 1) vyplývá, že účinnost spínaného zdroje je vyšší a to i v režimu s reverzorem. Vzhledem k ostatním parametrům uvedeným v tabulce lze říci, že tyristorový zdroj v reverzační variantě ve vztahu k pořizovací ceně je nejhodnější pro použití v pozicích katodicko-anodického odmaštění, kde snížené kvalitativní parametry netvoří zásadní problém. Naopak, spínané zdroje (ačkoliv mají vyšší pořizovací cenu) se vyplatí nasadit zejména v pozicích dlouhodobě zatížených, kde se značně projeví úspora el. energie, jako je např. tvrdochromování. Obecně platí, že jakýkoliv napájecí zdroj bychom měli provozovat ve vrchním rozmezí nominálního zatížení (0,8-1), aby jeho účinnost byla co nejvyšší a provoz tak co nejefektivnější.

Porovnání tyristorového a spínaného zdroje 1000A/13V (výrobky z produkce Dehor)

Zdroj	napájení 3 N PE - 400V TN - S	nutný sled fází	cosφ	vstupní jistič	příkon	výkon	příkon chlazení	příkon ve vypnutém stavu	příkon v pohotovostním stavu	typ.účinnost	konstantní účinnost	potřeba odborného spuštění	teplotní čidlo chlazení	teplotní čidlo přehřátí	typ.výstupní zvlnění	rozsah regulace	spojitelnost pralelně , sériově	přesnost řízení měření	konstantní zvlnění	linearita řízení, měření	zkratuvednost	hmotnost	rozměry š x v x h
TYRISTOROVÝ	±10%	ano	0,3-0,7	37,5A	20KVA	13KW	0,25KVA	0	650/950VA	65%	ne	ano	ne	ano	20%	0-50 / 50-100%	omezeně	5%	ne	ne	omezeně	290	770x1550x550
SPINANÝ	±10%	ne	0,9	D32A	14,3KVA	13KW	0,105KVA	0	35VA	90%	ano	ne	ano	ano	1%	0-100%	ano	1%	ano	ano	ano	85	332x1060x410

tab. 1

Porovnání reverzačního tyristorového a spínaného zdroje 1000A/13V (výrobky z produkce Dehor)

Zdroj	napájení 3 N PE - 400V TN - S	nutný sled fází	cosφ	vstupní jistič	příkon	výkon	příkon chlazení	příkon ve vypnutém stavu	příkon v pohotovostním stavu	typ.účinnost	konstantní účinnost	potřeba odborného spuštění	teplotní čidlo chlazení	teplotní čidlo přehřátí	typ.výstupní zvlnění	rozsah regulace	spojitelnost pralelně , sériově	přesnost řízení měření	konstantní zvlnění	linearita řízení, měření	zkratuvednost	hmotnost	rozměry š x v x h
TYRISTOROVÝ	±10%	ano	0,3-0,7	37,5A	20KVA	13KW	0,25KVA	0	650/950VA	65%	ne	ano	ne	ano	20%	0-50 / 50-100%	omezeně	5%	ne	ne	omezeně	300	770x1550x700
SPINANÝ	±10%	ne	0,9	D32A	14,87KVA	13KW	0,210KVA	0	52VA	87%	ano	ne	ano	ano	1%	0-100%	ano	1%	ano	ano	ano	170	2x332x1060x410

# NANOTECHNOLOGIE, BEZKOBALTOVÉ PASIVACE A PŘÍMÉ PASIVACE Zn A Al SLITIN OD FIRMY COVENTYA

Jiří Slivanský  
COVENTYA

## Úvod

Již v roce 2005, kdy si našla nanotechnologie svoje místo na trhu, vyvinula Coventya svojí první nanopasivaci LANTHANE TR 175. Od července 2010 nabízí Coventya bezkobaltovou variantu pod názvem LANTHANE 175 CF. Bezkobaltové verze pasivací nabízí Coventya pro všechny druhy povrchových úprav, od modré pasivace na Zn až po černou pasivaci na ZnNi.

Další z široké nabídky pasivací jsou přímé pasivace na zinkové a hliníkové slitiny. I zde jsou k dispozici bezkobaltové varianty.

## LANTHANE TR 175 a LANTHANE 175 CF

Přípravky LANTHANE TR 175 a LANTHANE 175 CF byly vyvinuty jako pasivace pro elektrolyticky vyloučené povrchy zinku jako záruka vysoké korozní odolnosti.

Vytváří pololesklý až lesklý rovnoměrný film, lehce duhující s obsahem nanočástic po jediném ponoru.

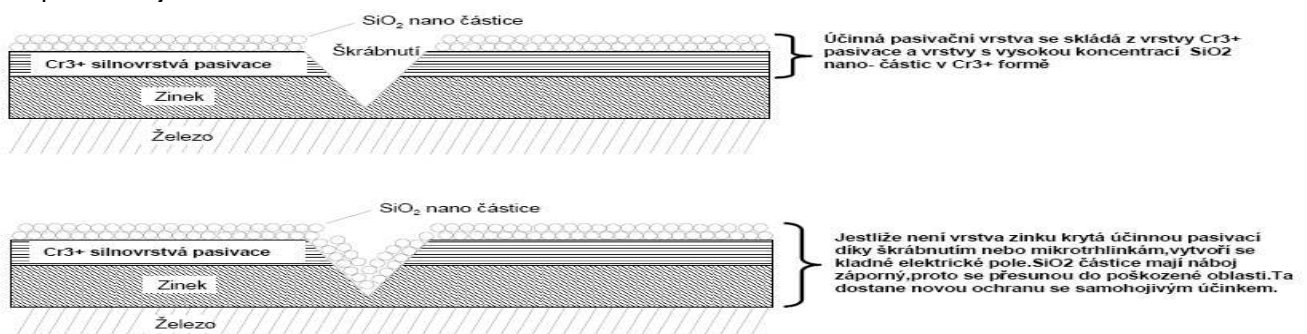
Může se použít pro bubnové, závěsové a společné postupy.

- Pasivace LANTHANE TR 175 a LANTHANE 175 CF jsou bez obsahu Cr6+
- LANTHANE TR 175 a LANTHANE 175 CF vykazují pozoruhodné výsledky v testech solnou mlhou, více než 200 hodin bez bílé koroze i po teplotním šoku při 150°C na alkalicky vyloučených zinkových vrstvách, 240 h do bílé koroze pro závěsové pokovení alkalickým zinkem dokonce i po tepelné úpravě 24 h, 120°C.
- LANTHANE TR 175 obsahuje 0,6 - 1,0 mg/dm<sup>2</sup> chromu, 0,08 mg/dm<sup>2</sup> kobaltu a 1,0 - 2,0 mg/dm<sup>2</sup> oxidu křemičitého (SiO<sub>2</sub>).
- Vrstva LANTHANE 175 CF obsahuje 0,6 - 1,0 mg/dm<sup>2</sup> chromu a 4,0 - 6,0 mg/dm<sup>2</sup> oxidu křemičitého (SiO<sub>2</sub>).

## LANTHANE TR 175 a LANTHANE 175 CF – pracovní podmínky (bez teplotního šoku)

Parametr	Buben		Závěs		Společné	
	Optimum	Rozmezí	Optimum	Rozmezí	Optimum	Rozmezí
Lanthane TR 175 a 175 CF díl A	100 ml/l	90 – 110 ml/l	100 ml/l	90 – 110 ml/l	150 ml/l	130 – 180 ml/l
Lanthane TR 175 a 175 CF díl B	80 ml/l	70 – 100 ml/l	80 ml/l	70 – 100 ml/l	90 ml/l	70 – 110 ml/l
pH	2,0	1,8 – 2,2	2,0	1,8 – 2,2	2,0	1,8 – 2,2
Teplota °C	30	25 – 35	30	25 – 35	30	25 – 35
Čas ponoru	60	40 - 90	60	40 - 90	15	10 – 30
Míchání	Otáčením bubnu/koše		Vzduchem nebo čerpadlem		Čerpadlem	

## Princip samohojivého účinku:





S přibývajícím dobou lze předpokládat, že se u nás, stejně jako v celé Evropské unii, bude zvyšovat poptávka na přímou pasivaci zinkových a hliníkových slitin. Coventya má v portfoliu pro uspokojení potřeb zákazníků připraveny opět verze s kobaltem i bez kobaltu.

#### LANTHANE VS 621

Přímá pasivace bez obsahu  $\text{Cr}^{6+}$ , speciálně vyvinutá na zvýšení korozní odolnosti pro hliníkové a zinkové slitinové povrchy. Vytváří tenkou pasivační vrstvu  $\text{Cr}^{3+}$  na povrchu, která má irizující vzhled a poskytuje výbornou korozní odolnost při testech v solné mlze. Vyloučená vrstva obsahuje 1 – 3 mg/  $\text{dm}^2$  Cr v závislosti na slitinách hliníku a zinku.

Parametr	Rozsah	Optimum	% objemu
LANTHANE VS 621 díl A	180 – 120 ml/l	100 ml/l	10
LANTHANE VS 621 díl B	35 – 43 ml/l	40 ml/l	4
Teplota	38 – 43 °C	40°C	
pH	3,3 – 4	3,8	
Čas ponoru	2 – 5 minut	V závislosti na slitinách	

Teplota pod 35°C zpomaluje pasivaci a nezaručuje dostatečnou korozní odolnost

Nízké pH leptá hliník a vysoké pH zpomaluje rychlost vylučování pasivace

Síla vrstvy může být regulována délkou ponoru

Korozní odolnost kolísá v závislosti na slitinách od 180 – 800 hodin v solné mlze

#### LANTHANE 613.3 LUMIA

Přímá, čirá, slabě irizující pasivace bez kobaltu a niklu. Poskytuje tenkou pasivační vrstvu s nízkým elektrickým odporem. Odolnost proti korozi se pohybuje od 96 – 1000 hodin v solné mlze v závislosti na slitinách.

Parametr	Rozsah	Optimum
LANTHANE 613.3 díl A	90 – 110 ml/l	100 ml/l
LANTHANE 613.3 díl B	70 – 80 ml/l	75 ml/l
Teplota	38 – 42°C	40°C
pH	3,3 – 3,9	3,5
Čas ponoru	2 – 5 minut	2 – 5 minut

Účinnost lázní LANTHANE VS 621 a LANTHANE 613.3 LUMIA je velmi podobná, srovnatelná s pasivacemi obsahujícími  $\text{Cr}^{6+}$ .

Pro správnou funkci těchto pasivací je důležité mít zboží před vlastní pasivací dobře předupravené. K tomuto účelu nabízí Coventya vhodné přípravky, které zaručí ve spojení s následnou pasivací potřebnou korozní odolnost.

#### Závěr

Na zvýšení korozní odolnosti lze použít pro pasivace, které obsahují nanočástice, kobalt i ty bezkobaltové celou paletu TOP COATů řady FINIGARD. V naší nabídce jsou transparentní, černé i obsahující lubrikanty ke snížení součinitele tření.

# HAVARIJNÍ PLÁNY GALVANIZOVEN A NEUTRALIZAČNÍCH STANIC

Ing. Jaroslav Růžička, Praha

---

Havarijní plán má dle vodního zákona zpracovat každý uživatel závadných látek ve větším rozsahu, popř. je-li jejich užívání spojeno se zvýšeným nebezpečím pro povrchové nebo podzemní vody. Výčet těchto látek a jejich kategorizace stanoví rovněž tento zákon a lze pro provoz povrchových úprav uvést, že prakticky veškeré používané látky spadají do kategorie „nebezpečných látek“.

Podrobnou specifikaci obsahu havarijního plánu stanoví vyhláška č. 455/05 Sb. takto:

1. Jméno, popř. jména, příjmení, adresu místa trvalého pobytu, dosažené odborné vzdělání a telefonické spojení na autora havarijního plánu, jméno, popř. jména a příjmení statutárního zástupce uživatele závadných látek a kontaktní spojení na něj, jde-li o právnickou osobu, jména popř. druhá jména, příjmení a funkční zařazení osob, určených uživatelem závadných látek k zajištění plnění úkolů podle havarijního plánu a telefonické spojení na ně.
2. Seznam závadných látek, se kterými uživatel zachází, identifikační údaje a vlastnosti těchto látek a průměrné a nejvyšší množství závadných látek, se kterými se nakládá.
3. Seznam zařízení, ve kterých se zachází se závadnými látkami, včetně technických parametrů jednotlivých zařízení a popisu kanalizace zařízení a jejich technické výkresové dokumentace; dokumentace odvodnění zahrnuje celou cestu odtoku odpadní vody od jejího vzniku v zařízení až po výpusť odpadní vody do povrchových vod, popř. do kanalizace pro veřejnou potřebu, a dále celou cestu odtoku srážkových vod dešťovou kanalizací.
4. Výčet a popis možných cest havarijního odtoku závadných látek a odtoku vod použitých k hašení a z toho vyplývajících ohrožených objektů, včetně horninového prostředí, podzemních zařízení (zejména kolektorů, technologických kanálů a kanalizací) a povrchových a podzemních vod jako pravděpodobných koncových recipientů uniklých závadných látek.
5. Výčet a popis stavebních technologických a konstrukčních preventivních opatření, včetně jejich parametrů.
6. Výčet a popis organizačních preventivních opatření a technických prostředků (druh, množství, účel) využitelných při bezprostředním odstraňování příčin a následků havárie, včetně situace s vyznačením místa uložení těchto technických prostředků, popř. spojení na smluvního dodavatele těchto služeb, včetně způsobu jejich dodání.
7. Popis postupu po vzniku havárie v členění na:
  - Bezprostřední odstraňování příčin havárie
  - Hlášení havárie
  - Zneškodňování havárie
  - Odstraňování následků havárie
  - Vedení dokumentace o postupech použitých při zneškodňování a odstraňování následků havárie
8. Zásady ochrany a bezpečnosti práce při havárii a její likvidaci.
9. Personální zajištění činností podle havarijního plánu včetně telefonického spojení na tyto osoby, schéma řízení při bezprostředním odstraňování příčin havárie, a to i pro doby omezené činnosti uživatele závadných látek, zejména mimo pracovní dobu nebo v období dovolených.
10. Adresy a telefonická spojení na správní úřady, subjekty účastnící se zneškodňování havárie.
11. Postup předávání hlášení o vzniku havárie, obsah hlášení a způsob vedení záznamu o hlášeních.
12. Kvalifikace a postupy (plány účelových školení a výcviku) zabezpečující rozvoj a udržování potřebných odborných způsobilostí ostatních osob, podílejících se na plnění úkolů stanovených havarijním plánem.
13. Údaje o umístění kopií havarijního plánu, případně výpisů z něho tak, aby byly zajištěny trvalé a bezprostřední informace u jednotlivých zařízení, v nichž se nakládá se závadnými látkami.

Pro galvanizovny je třeba respektovat určitá specifika, kterými se odlišují postupy protihavarijního plánování oproti většině případů skladování a užívání závadných látek. Jde zejména o následující:

Rozsah skladování závadných látek je výrazně menší oproti užívání závadných látek v galvanických linkách.

Rozsah rizik úniků závadných látek je výrazně vyšší oproti pouhému skladování a je určen velikostí zařízení galvanizoven, jejich typem apod.

Převážná většina havarijních úniků závadných látek komunikuje na neutralizační stanici a opatření pro zvládnutí takových situací prioritně ovlivňuje kapacita stanice, technologické parametry zneškodňovacích postupů, technické vybavení a zejména kvalifikace obsluhy.

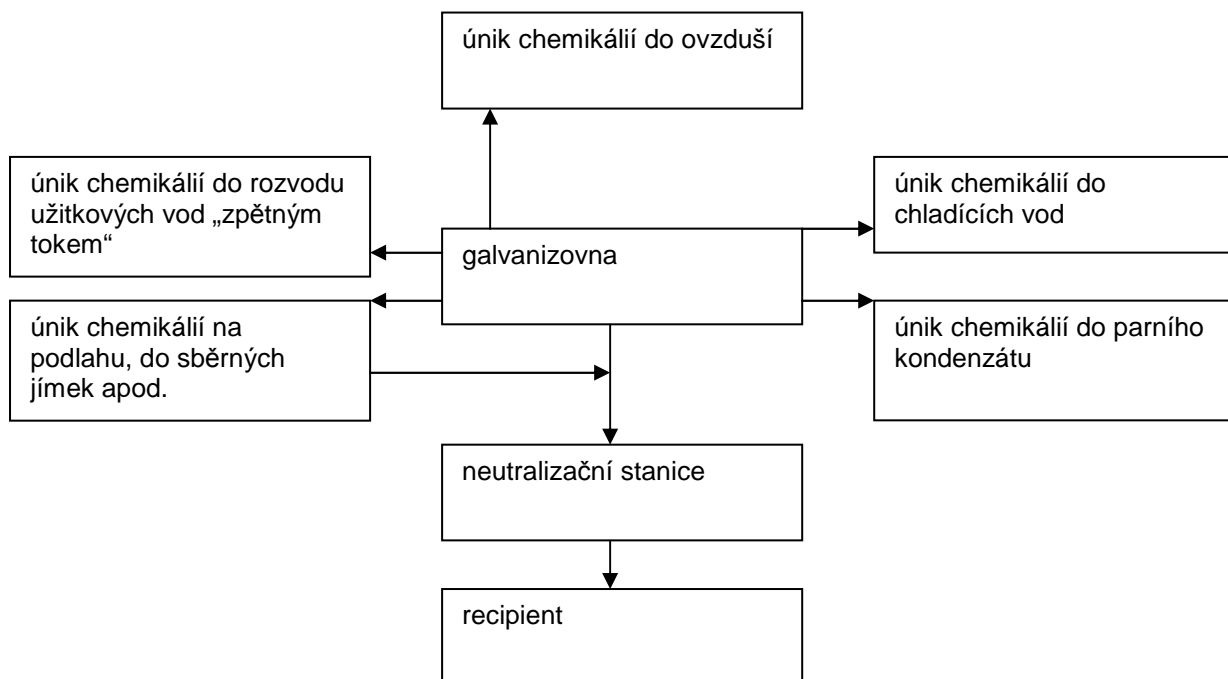
Uniklé závadné látky z galvanizovny na neutralizační stanice většinou se stávají součástí zneškodňovacích procesů používaných standardně pro běžně produkované odpadní vody.

Neutralizační stanice je současně definována jako vodohospodářské dílo určené k likvidaci odpadních vod. Podstatně širší spektrum měřených mimořádných situací (než odpovídá pouze havarijnímu přítoku závadných látek) má být zvládnuto obslužným režimem podle manipulačně – provozního řádu. Příslušný předpis, který jejich zpracování upravuje – vyhláška č. 216/11 Sb., výslovně požaduje aby tento řád obsahoval i pokyny pro provoz a obsluhu při mimořádných situacích.

V další části uvedu rozbor základních problémů spojených s protihavarijním plánováním v provozu povrchových úprav.

Po věcné stránce základním podkladem pro tyto práce je analýza možných únikových cest závadných látek. Jejich struktura je určena prioritně velikostí linek, druhy procesů a typem používaných zařízení. Neopomenutelnou roli zde hraje i stavební provedení objektu, zejména jejich podlah, jímek apod. Jejich izolace a nepropustnost zajišťují zejména ochranu jakosti podzemních vod.

Maximální možný rozsah únikových látek je uveden v následujícím schématu:



K tomu je třeba uvést, že část těchto únikových cest přichází v úvahu i pro sklad chemikálií, kde nelze opomenout i možnou havárii při jejich vnitrozávodní přepravě.

Současné pojetí stavebně technologického uspořádání objektů galvanizoven respektuje požadavky potřebného zabezpečení z hlediska ochrany jakosti vod. Z vybrané části to platí i pro oblast signalizačních prvků (průniky do nevratných kondenzátů, do chladících vod apod.). U nových objektů, popř. u rekonstruovaných starších lze toto zabezpečení považovat za dostatečné. Další rizika havárie zde však zcela vyloučit a možné příčiny jejich vzniku jsou v následujícím:

Změny v kapacitě zařízení bez provedení potřebných stavebních či jiných úprav

Změny v technologii povrchových úprav ovlivňující míru nebezpečnosti používaných chemikálií

Dodatečně stavební úpravy s možným negativním dopadem zejména na nepropustnost podlah, sběrných jímek apod.

Selhání funkce signalizačních prvků

Podcenění situace spojené se záplavami (v případě situování objektu v zátopovém území toku)

Absence kontrolních systémů ke sledování účinnosti nepropustnosti podlah, jímek (např. indikační vrty)

Na neutralizační stanici je spektrum havarijních situací širší a nemusí vždy souviset jen s úniky závadných látek. Navíc únik závadné látky z galvanizovny na neutralizační stanici může přejít ve standardní režim příslušné zneškodňovací technologie.

Kromě netěsnosti sběrných či reakčních jímek (případně přívodního potrubí) zde přicházejí v úvahu následující mimořádné situace:

Nespolehlivá analytická kontrola z důvodů neodborného postupu obsluhy, špatné provedení analýzy, popř. použití nevhodného analytického postupu. Často se na havárii podílí i úplná absence analytické kontroly vůbec, nebo případy neúnosně dlouhodobého používání chemikálií neschopných již indikovat míru znečištění.

Selhání automatické kontroly jakosti vod v reakčních nádržích – poruchy kontrolních elektrod

Selhání obsluhy zařízení (např. nevhodná manipulace s přítokem odpadní vody tak, že odpadní koncentráty jsou vypuštěny do všech odstavných nádrží, nedostatečná dávka zneškodňující chemikálie apod.)

Nezvládnutí závad v segregaci odpadních vod podmiňujících jejich zneškodnitelnost

Nesprávná či neúplná technologie zneškodnění, popř. změna charakteru odpadních vod vedoucí k malé zneškodnitelnosti odpadních vod na stávajícím zařízení.

Nesprávná manipulace s odpadním koncentrátem či externě přiváženými odpadními vodami (např. únik poškozeným přepravním obalem apod.)

Technické poruchy na zařízení neutralizačních jímek (např. netěsnost uzavíracích ventilů na reakčních nádržích apod.)

Únik kapalných chemikálií (např. roztoku chlornanu) používaných pro neutralizaci např. z provozní nedbalosti i z technických příčin.

Nesprávná manipulace na usazovací nádrži zahrnující přeplnění kalového prostoru, nárazové vypouštění vod do sedimentačního prostoru a vyplavení již usazeného kalu apod.

Nevhodná manipulace s produkovanými neutralizačními kalů

Vyhodnocení všech možných případů havarijních úniků závadných látek z galvanizovny i mimořádných situací na neutralizační stanici je náročný úkol, zvládnutelný uspokojivě, jsou-li k dispozici určité zkušenosti z jeho dřívějších havárií včetně jejich dopadů. Významná je též praxe průběžného vyhodnocování i zcela malých úniků závadných látek či poruch zařízení s cílem posoudit jejich opakovatelnost za jiných podmínek či okolností, které mohou ovlivnit buď velikost úniků nebo zvýšit jejich dopad na okolí. Jejím výsledkem je výčet možných situací na konkrétních zařízeních s určením mezních hodnot velikosti úniků.

Na analýzu možných únikových cest navazuje návrh potřebných preventivních opatření, respektive posouzení zda již existující stavebně-technické zabezpečení vyhovuje a zda navržené zásahy obsluhy jsou dostatečné. Principiálně jde o možnost včas havarijní únik zjistit, zajistit jeho bezpečnou lokalizaci a následnou likvidaci. Tato asanační opatření jsou většinou shodná s používanými neutralizačními technologiemi. Ojedinele půjde o postupy zařaditelné do opatření spojených s likvidací odpadů (např. únik kalů z omítání apod.) popř. jednoduché zásahy založené na mechanickém čištění zasažených ploch, např. úniky neutralizačních kalů.

Materiální zajištění těchto zásahů v těchto případech není komplikované – pokrytí zvýšené spotřeby neutralizačních chemikálií lze zajistit buď tzv. železnou zásobou ve skladu nebo urychleným přísunem od dodavatele. Podobný závěr platí i pro zvýšený rozsah laboratorní kontroly míry znečištění vod popř. zemin. Externí autorizovaná pracoviště zajišťující servis pro běžný provozní monitoring jsou s to zvládnout i zvýšený rozsah těchto prací.

Určité problémy jsou spojeny s požadavkem opatření pro případ hasebního zásahu . V podmínkách galvanizoven je tato situace sice málo pravděpodobná, nikoliv však zcela vylučitelná. Je zde však otevřená otázka priority protihavarijního či hasebního zásahu. V tomto případě při přípravě protihavarijních opatření je třeba rozhodnout na základě věcného vyhodnocení možnosti vzniku takové situace a jejího dopadu a rozhodnutí o prioritách určit popř. upravit dle stanoviska schvalujícího orgánu.

Specifikace způsobu vyhodnocování havárií nečiní většinou problémy. Není zásadní problém určit rozsah dokumentace takových případů i personální zajištění této povinnosti. Praktické komplikace mohou nastat v neobjektivitě vyhodnocování havárií , popř. potíže při identifikaci příčin havárie. Někdy je proto výhodná spolupráce s externími odbornými pracovišti, s dodavateli zařízení, popř. se soudními znalci.

Poměrně zásadní otázkou v havarijním plánování je určení hranice mezi havárií a provozní poruchou či nehodou. To je důležité zejména z důvodu povinnosti havarijní situace ohlašovat a tím spustit celý proces vyšetřování, zjišťování míry zavinění apod. Způsob jak tyto dvě kategorie případů rozlišit je v podstatě dvojitý:

Obecné formulace zařazující provozní poruchu mezi případy úniku závadných látek bez dopadu na vnější okolí.

Konkrétní parametry velikosti úniku závadných látek.

Zásadní rozhodnutí v této věci je podmíněno zpravidla stanoviskem příslušného schvalujícího orgánu.

### Celkové shrnutí

Protihavarijní plánování v provozech povrchových úprav je náročný úkol, který nebývá zvládnutelný pouze jednorázově zpracovaným havarijním plánem. Jeho cíle jsou dosažitelné účinně jen v rámci dlouhodobějšího procesu soustavného vyhodnocování zejména v následujícím:

Úplnost a kompletnost znalosti příčin možných havarijních úniků závadných látek a adekvátnost navazujících preventivních opatření.

Přehodnocování stavu objektu a jeho zabezpečovacích prvků se zvláštním zřetelem na prováděné změny, doplňky i úpravy pokovovacích procesů.

Důslednost v prověřování znalosti obsluhy ve znalosti protihavarijních opatření.

Havarijní plán galvanizovny, popř. galvanizovny neutralizační stanice by měl být konsistentní s provozním řádem neutralizační stanice.

Vedle odbornosti a zkušenosti zpracovatele havarijního plánu zde hraje roli též tlak ze strany správních orgánů, které tyto plány schvalují.

# METODY MĚŘENÍ TLOUŠŤKY GALVANICKÝCH POVLAKŮ

Adam Poláček  
NDT1 KRAFT s.r.o.

Úlohy měření tloušťky galvanických povlaků je možné rozdělit podle následujících kombinací povlak/podklad:

- vodivé neferomagnetické (zinkové, chromové, kadmiové, měděné aj.) povlaky na výrobcích z černých kovů;
- vodivé neferomagnetické (zinkové, chromové, kadmiové, měděné aj.) povlaky na výrobcích z barevných kovů;
- vodivé feromagnetické (např. elektrolytický nikl) povlaky na výrobcích z černých kovů;
- vodivé feromagnetické (např. elektrolytický nikl) povlaky na výrobcích z barevných kovů;

V současné době se pro měření tloušťky ochranných povlaků na kovových podkladech používají tři elektromagnetické metody: fázová vířivoproudá, indukční a parametrická vířivoproudá.

Zvláštní pozornost je třeba věnovat fázové vířivoproudé metodě měření tloušťky povlaků, neboť tato metoda má řadu předností a pouze několik výrobců měřicí techniky ji mají ve své nabídce.

## Fázová vířivoproudá metoda je optimální pro měření tloušťky:

- vodivých feromagnetických povlaků na feromagnetických výrobcích (z černých kovů) (například elektrolytický Ni na feromagnetických výrobcích);
- vodivých neferomagnetických povlaků (měď, zinek, chrom, kadmium, cín aj.) na feromagnetických výrobcích;
- vodivých neferomagnetických povlaků na vodivých neferomagnetických podkladech (při poměru vodivosti povlaku  $\delta_{pov}$  a podkladu  $\delta_{pod}$  ( $\delta_{pov}/\delta_{pod} > 1,5$  nebo  $\delta_{pov}/\delta_{pod} < 0,65$ ))
- galvanických povlaků pod vrstvou dielektrických (například nátěrových) a také vícevrstevných povlaků.

Při použití fázové vířivoproudé metody se fakticky měří objemná hmota povlaku s vodivostí  $\delta_{pov}$  v zóně kontroly. Tloušťka povlaku, jeho vodivost a pórovitost (ochranné vlastnosti) jsou podmíněny stavem elektrolytu v lázni a dodržením technologického procesu nanášení. Údaje tloušťkoměrů, využívajících fázovou vířivoproudou metodu, charakterizují ochranné vlastnosti povlaků a mohou se lišit od výsledků mechanických měření.

Přednosti fázové vířivoproudé metody:

- velmi malý vliv drsnosti výrobku na výsledky měření;
- možnost použití sond s ekvivalentním průměrem zóny kontroly  $\sim 1,5$  mm (pracovní frekvence  $f(t) = 1,2 \dots 3$  MHz), což umožňuje provádět měření tloušťky povlaků (například zinkových) na dílech malých rozměrů (šrouby, matice atd.) bez speciálních pomůcek;
- zajištění odladění vlivu mezery (např. u dielektrických povlaků);
- možnost provádění měření na výrobcích s proměnnou a vysokou intenzitou magnetizace;
- možnost měření řady vodivých neferomagnetických povlaků na vodivých neferomagnetických podkladech.

Nedostatky fázové vířivoproudé metody:

- závislost výsledků měření na vodivosti povlaku, což podmiňuje nezbytnost snímání a uložení do paměti přístroje nebo sondy několika kalibračních charakteristik ve fázi přípravě přístroje

## Indukční metoda se používá pro měření:

- neferomagnetických vodivých povlaků na feromagnetických výrobcích s úplným odladěním vlivu vodivosti podkladu a povlaku;
- feromagnetických povlaků na neferomagnetických výrobcích (např. elektrolytického niklu na slitinách hliníku a mědi);
- bimetalických povlaků (např. plátovaných povlaků z nerez oceli na černých kovech);

Přednosti indukční metody:

- nezávislost údajů na vodivosti povlaku a podkladu;
- vysoká přesnost měření povlaků na výrobcích s  $R_a$  max. do 5  $\mu\text{m}$ ;

Nedostatky indukční metody:

- velký vliv drsnosti podkladu na výsledky měření (možnost snížení při provádění měření s puměřováním v oblasti kontroly);
- obtížnost provádění měření na dílech malých rozměrů (šrouby, matice, nýty atd.) bez speciálního příslušenství a stojanů.

## Parametrická vířivoproudá metoda může být aplikována při měření:

- anodických oxidových povlaků na neferomagnetických vodivých kovech (například hliníkových a titanových slitinách);

- vodivé neferomagnetické povlaky na vodivých neferomagnetických kovech při poměru  $0,65 < \delta_{\text{pov}}/\delta_{\text{pod}} < 1,5$  (například cín na mědi nebo mosazi, chrom na mosazi atd.);

Z přehledu metod měření tloušťky galvanických povlaků je možné učinit závěr, že je účelné použití indukční, fázové vířivoproudé a pramatrické metody v jednom přístroji.

Indukční metoda je optimální pro měření tloušťky dielektrických a vodivých neferomagnetických povlaků na výrobcích s dobře připraveným povrchem a rozměry přesahujícími průměr zóny kontroly sondy. Fázová vířivoproudá metoda je preferována pro měření dílů malých rozměrů (různé spojovací materiály apod.) a při kontrole feromagnetických povlaků, při provádění měření na výrobcích s velkou drsností a také na zmagnetizovaných výrobcích, pod dielektrickými povlaky. Parametrická vířivoproudá metoda doplňuje ostatní dvě metody z hlediska úplnosti řešení úloh měření tloušťky galvanických povlaků.

### Přístroje pro měření tloušťky galvanických povlaků

Výběr tloušťkoměru a jeho aplikačních možností by měl být určován požadavky spolehlivosti kontroly, nutnosti dokumentování výsledků, existencí certifikátů, ergonomickými vlastnostmi, kvalifikovaností obsluhujícího personálu a podmínkami použití.

Při výběru sond jsou zásadní jejich technické parametry – kontrolované povlaky, odchylka a rozsah měření, velikost zóny kontroly, rozměry, životnost, způsob provedení předpokládající podmínky použití, možnost použití příslušenství a pomůcek.

Velký sortiment přístrojů, používajících indukční a parametrickou vířivoproudou metodu, nabízí vedoucí světoví výrobci tloušťkoměrů ochranných povlaků – Elcometer, ElektroPhysik, Quanix, Phynix, List-Magnetik, Karl Deutsch. Ovšem v jejich výrobním programu chybí přístroje, využívající fázovou vířivoproudou metodu měření pro galvanické výroby.

Přístroj využívající fázovou vířivoproudou metodu vyrábí firma Helmut Fischer. Jedná se o monofunkční přístroj PHASCOPE PMP10 pro měření tloušťky zinkových a niklových elektrolytických povlaků na výrobcích z černých kovů.

Naše firma **NDT1 KRAFT** vyrábí přístroje komplexní nedestruktivní kontroly ochranných povlaků všech typů včetně specializovaného multifunkčního tloušťkoměru ochranných povlaků K5G (galvanický) pro galvanické výroby. Přístroj je doplněn sadou specializovaných sond, jež používají všechny tři výše uvedené metody měření, a je určen pro galvanické výroby s širokým sortimentem používaných povlaků pro širokou škálu výrobků – od dílů malých rozměrů po výrobky složitých profilů s vícevrstevnými povlaky.

### Multifunkční tloušťkoměr galvanických povlaků K5G

Nové digitální metody získání měřících informací, rozšířená klávesnice a pohodlné uživatelské rozhraní zajistí efektivitu Vaší práce s přístrojem při vysoké spolehlivosti měření tloušťky galvanických povlaků široké škály.

Určení. Tloušťkoměr je určen k měření tloušťky: vodivých neferomagnetických (zinkových, chromových, kadmiových, stříbrných, niklových, měděných, cínových aj.) povlaků na ocelových dílech; vodivých feromagnetických (například elektrolytického niklu) povlaků na ocelových dílech; vodivých neferomagnetických (stříbrných, měděných, mosazných, cínových aj.) povlaků na dílech z neferomagnetických kovů a slitin; anodických oxidových a jiných dielektrických povlaků na dílech z feromagnetických a neferomagnetických kovů a slitin; vícevrstevných povlaků; galvanických povlaků na vnitřních stěnách potrubí; plátovaných povlaků; speciálních povlaků velké tloušťky;

### Charakteristické prvky

- použití kombinace impulzní indukční, parametrické a fázové vířivoproudé digitální metody získání primární informace;



- velký počet sond nové generace různého určení odolných vůči opotřebení s algoritmy práce vylučujícími vliv jejich opotřebení na odchylku měření
- rozšířená klávesnice a displej zajišťují komfort práce s přístrojem
- možnost provádění kontroly tolerance, měření s průměrováním a získání statistických údajů podle skupin měření;
- absence teplotní a časové odchylky;
- možnost kontroly povlaků na dílech s drsností do  $Rz = 400 \mu\text{m}$ , na dílech malých rozměrů a vnitřních stěnách dutých výrobků;
- možnost ukládání a prohlížení výsledků měření, jejich přenos do počítače a statistické zpracování s použitím příloženého programu CONSTANTA-DATA;
- podsvícení displeje a automatické vypnutí po ukončení práce.

### Technické parametry sond pro měření tloušťky povlaků

Sondy	Rozsah měření vodivých neferomagnetických povlaků	Rozsah měření vodivých feromagnetických povlaků	Přesnost měření, Mm	Minimální poloměr oblasti měření, mm	Průměr oblasti měření, mm	Přípustná drsnost (odladění mezery v mm)
F0 F1	0-200 $\mu\text{m}$ 0-300 $\mu\text{m}$ na feromagnetických podkladech	0-40 $\mu\text{m}$ 0-40 $\mu\text{m}$ na feromagnetických podkladech	$<\pm(0,01T+1)$	1	3 4	Rz5 ( - )
NF0 NF1	0-500 $\mu\text{m}$ 0-500 $\mu\text{m}$ na neferomagnetických podkladech	-	$<\pm(0,01T+1)$	1 2	1,5 4,7	Rz5 ( - )
PH1-0,1 PH3-0,2 PH3-1,8	0-300 $\mu\text{m}$ 0-120 $\mu\text{m}$ 0-40 $\mu\text{m}$ na feromagnetických a neferomagnetických podkladech	0-120 $\mu\text{m}$ 0-80 $\mu\text{m}$ 0-40 $\mu\text{m}$ na feromagnetických a neferomagnetických podkladech	$<\pm(0,03T+1)$	1 1 0,75	4,7 3 1,5	Rz400 ( 0,5 mm ) Rz400 ( 0,5 mm ) Rz200 ( 0,2 mm )
FxP NFxP PH3P	0-300 $\mu\text{m}$ 0-100 $\mu\text{m}$ 0-120 $\mu\text{m}$	0-40 $\mu\text{m}$ - 0-120 $\mu\text{m}$	$<\pm(0,02T+1)$	Minimální poloměr potrubí 7 mm	4,7 4,7	Rz5 ( - ) Rz5 ( - ) Rz200 ( 0,2 mm )

### Kontrolované povlaky a podklady

Kontrolovaný povlak	Podklad
Elektrolytický nikl Niklová chemie Chrom Zinek Kadmium Cín  Měď, atd. Nerezová ocel (pokovování)	Ocel / nerezová ocel
Nikl Stříbro Měď Cín Chrom	Mosaz
Nikl Chrom	Titan
Nikl Cín	Měď



Hliník (pokovování) Měď / Niklová chemie	Slitiny hliníku
Elektrolytický nikel Měď	Dielektrikum

Také máme v sortimentu vyráběných přístrojů tloušťkoměr MK4. Kapesní přístroj pro galvanické, ochranné, lakované a nátěrové, práškované a jiné neferomagnetické povlaky na dílech z feromagnetických a neferomagnetických kovů. Přístroj může být doplněn jednou z následujících vestavěných sond – F1, F2, F3 nebo NF1, NF2, NF3.

Pro zajištění garantované spolehlivosti a jednoznačnosti výsledků měření a také kontroly správnosti přístroje, požadavky normy ISO 21968 předpokládají vyrobení vzorových měrek povlaků v souladu s technologickým procesem jejich nanášení. Tyto vzorky po jejich atestaci můžou součástí dodávané sady přístroje.



# ZMĚNY VYHLÁŠKY Č. 450/2005 Sb. O NÁLEŽITOSTECH NAKLÁDÁNÍ SE ZÁVADNÝMI LÁTKAMI

Ing. Jindřich Kuběna

---

## Úvod

Jak jsem loni na 44. aktivu galvanizérů ve svém příspěvku upozorňoval, velká novela vodního zákona (zák. č. 150/2010 Sb.) má dopad na téměř všechny dosud vydané prováděcí předpisy k tomuto zákonu, které se budou měnit, doplňovat a postupně se tak dostávat do souladu s touto novelou. Jednou z těchto podstatných změn je i změna vyhlášky č. 450/2005 Sb. o náležitostech nakládání se závadnými látkami, která se významným způsobem týká jednotlivých provozů povrchových úprav, ve kterých se s takovými látkami nakládá.

**Dne 20. června 2011 byla schválena vyhláška Ministerstva životního prostředí č. 175/2011 Sb., kterou se mění vyhláška č. 450/2005 Sb., o náležitostech nakládání se závadnými látkami a náležitostech havarijního plánu, způsobu a rozsahu hlášení havárií, jejich zneškodňování a odstraňování jejich škodlivých následků. Tato vyhláška vyšla 29. června 2011 ve Sbírce zákonů v částce č. 63 a nabyla účinnosti dne 15. července 2011.**

Vyhláška č.175/2011 Sb. obsahuje proti původnímu znění vyhlášky č. 450/2005 Sb. celkem 17 změn a změněné i doplněné jsou též přílohy původní vyhlášky. Ve svém příspěvku bych se chtěl podrobněji zmiňovat pouze o těch změnách, které mohou mít nějaký význam pro jednotlivé provozy povrchových úprav :

1. Do § 1 – charakteristika vyhlášky - je přidáno písmeno d) ve kterém se specifikují požadavky na odborně způsobilou osobu a na záchytné vany, které tato novela přináší.
2. V § 2 Vymezení pojmů - v písm. a) se za slova „skladování“, vkládá slovo „skládkování“.
3. V § 2 se mění text odst. b) zejména v tom smyslu, že se zvyšuje množství závadných látek při definování zacházení s nimi ve větším rozsahu. Pro látky v kapalném stavu z původních 500 l a 1000 l na 1000 l a 2000 l a zacházení s pevnými závadnými látkami z 1000 kg na 2000 kg a upřesňuje, že stanovené celkové množství těchto látek se rozumí v kterémkoliv okamžiku. Podmínky pro nakládání se závadnými látkami se tedy proti původnímu znění vyhlášky v tomto případě zmírňují. Další změna je v tom, že v novém znění této vyhlášky se nejedná o nakládání se závadnými látkami ve větším rozsahu jde-li o uhlovodíky ropného původu jako pohonné hmoty při provozu jednotlivých dopravních prostředků silniční, drážní, vodní a letecké dopravy a mobilních mechanizačních prostředků, včetně provozu vojenské techniky a materiálu. V odst. c) zacházení se závadnými látkami, které je spojeno se zvýšeným nebezpečím pro povrchové nebo podzemní vody, se vypouští část textu, která se týká zacházení s nebezpečnou závadnou látkou, která je součástí podnikatelské činnosti právnických osob nebo podnikajících fyzických osob. Ostatní text se pak nemění. V tomto případě se tedy jedná o určité zpřísnění oproti původnímu znění. V dalším textu se zvyšuje celkové nejvyšší množství závadných látek v kterémkoliv okamžiku ze 100 l na 250 l a u pevných závadných látek ze 150 kg na 300 kg a u látek v přenosných obalech ze 150 l na 300 l včetně – rovněž zde se jedná o určité zmírnění.
4. Upřesňuje se text odst. f), který definuje ucelené provozní území, kde se nakládá se závadnými látkami.
5. Dále se do textu § 2 přidávají další odstavce j), k), l), m), které definují odborně způsobilou osobu, která je způsobilá provádět zkoušky těsnosti potrubí nebo nádrží určených pro skladování a dopravu nebezpečných a zvláště nebezpečných závadných látek, a dále co se rozumí kontrolním systémem, havarijní jímkou, nadzemní nádrží apod.
6. V § 3 Náležitosti nakládání se závadnými látkami - zde je nové znění odstavců 2 až 4, které se týká kontrolního systému pro zjišťování úniku závadných látek, jehož definování bylo v původním znění vyhlášky poněkud méně jasné.
7. Za § 3 se vkládá nový § 3a, který podrobně popisuje způsob činnosti odborně způsobilé osoby, která provádí zkoušky těsnosti potrubí, nádrží a prostředků pro dopravu nebezpečných a zvláště nebezpečných závadných látek a co všechno tato kontrola zahrnuje.
8. V § 5 Náležitosti havarijního plánu se za odst. 1 vkládá odst. 2, který se však týká obsahu havarijního plánu, určeného pro ucelené provozní území, které obsahuje místa k uložení tuhých statkových nebo organických hnojiv na zemědělské půdě před jejich použitím. Dosavadní odstavce 2 a 3 se označují jako odstavce 3 a 4.

9. V § 5 dále dochází k menším změnám v textu odst. 3 písmena b) a c), které znamenají spíše přesnější definování.
10. Další změna § 5 se týká doplnění na konci odst. d), které se však týká pouze statkových nebo organických hnojiv.
11. § 5 odst. 4 se vypouští text : „ a evidence výsledků kontrol“.
12. V § 6 se upravuje část textu, která se týká schvalování aktualizovaného textu havarijního plánu veřejnoprávními orgány i pro případy integrovaného povolení podle zákona o integrované prevenci pro ty subjekty, kterých se to týká.
13. V § 6 odst. 8 písm. g) se slova : „protihavarijními prostředky“ nahrazují slovy : „prostředky pro zneškodňování havárie“ – rovněž se jedná o upřesnění.
14. Za § 6 se vkládá nový § 6a Odborně způsobilá osoba, který stanoví podrobná pravidla činnosti a obecné, zdravotní a další předpoklady pro odborně způsobilé osoby, které mají oprávnění provádět zkoušky těsnosti potrubí a nádrží pro skladování a manipulaci se závadnými látkami.
15. V § 10 Zneškodňování havárie se v odst. 3 písm. b) za slova : „na ekotoxicitě“ vkládají slova „a biologické rozložitelnosti“.
16. V § 10 odst. 4 se text : „Tyto a obdobné postupy“ nahrazuje slovy : „Postupy podle odst. 3“.
17. Dosavadní příloha se nahrazuje přílohami č. 1 až 3, které jsou :

Příloha č. 1 Obsah písemného předpisu pro provádění zkoušky těsnosti

Obsah písemného předpisu zkoušky podle § 3a odst. 2 písm. a), tj. provádění zkoušek těsnosti nádrže, potrubí nebo prostředku pro dopravu podle platné technické normy nebo podle zvláštního právního předpisu,

Obsah písemného předpisu zkoušky podle § 3a odst. 2 písm. b), tj. provádění zkoušek těsnosti nádrže, potrubí nebo prostředku pro dopravu náhradním způsobem, tj. pro ta zařízení pro jejichž zkoušení neexistuje potřebná technická norma nebo jiný platný právní předpis.

Příloha č. 2 Identifikační údaje a vlastnosti zvlášť nebezpečných závadných látek pro účely vedení záznamů podle § 39 odst. 6 vodního zákona a identifikační údaje a vlastnosti závadných látek uváděné v seznamu závadných látek v havarijním plánu [§ 5 odst. 2 písm. b) ] v případě neexistence bezpečnostního listu nebo identifikačního listu nebezpečného odpadu.

Příloha č. 3 Formulář čestného prohlášení pro provádění zkoušek těsnosti podle § 3a odst. 2 písm. a).

Formulář čestného prohlášení pro provádění zkoušek těsnosti podle § 3a odst. 2 písm. b).

## Závěr

Z přednesené novely vyhlášky MŽP č. 450/2005 Sb.(vyhláška MŽP č. 175/2011 Sb.) vyplývá, že se nejedná o žádné podstatné změny, které by zásadním způsobem měnily charakter původní vyhlášky. Hlavní změnou je, že vodním zákonem požadované pravidelné zkoušky těsnosti potrubí a zařízení ve kterém se skladují nebo se jinak nakládá se závadnými látkami, mohou provádět pouze odborně způsobilé osoby, které pro tuto činnost prokázaly příslušnou kvalifikaci a které vyhověly dalším podmínkám, stanoveným touto vyhláškou. Další změny, ve srovnání s původní vyhláškou, až na jedinou výjimku, směřují spíše ke zmírnění podmínek pro nakládání se závadnými látkami. Poměrně značný objem změn je charakteru upřesnění, popř. zjednodušení dosavadních definic a podmínek. Dá se tedy říci, že tato novela je vůči jednotlivým právním subjektům, které se s touto problematikou setkávají, ve srovnání s původním zněním této vyhlášky, výrazně srozumitelnější a přátelštější. Jedná se samozřejmě o právní předpis, který nemůže obsahovat všechny technické podrobnosti, zejména pro všechny typy zkoušek těsnosti. Proto se v současné době připravuje nová technická norma, která by měla tyto podrobnosti vyřešit.

Účelem tohoto mého vystoupení nebylo podrobné seznámení s výše uvedenou novelou. Případné zájemce o úplné znění původní vyhlášky i její novely bych proto odkázal na webové stránky Ministerstva vnitra ČR [www.mvcr.cz](http://www.mvcr.cz) odkud se dají snadno získat potřebné texty.

# EFEKTIVNÍ UŽÍVÁNÍ ENERGIE V GALVANOTECHNICE

Miloslav Furda  
MUNK GmbH

---

Přednáška pojednává v první řadě o tematické oblasti energetické účinnosti, výběrových kritériích trvalého chlazení usměrňovačů.

Energetická účinnost se stále více stává rozhodujícím kritériem při koupi produktů a služeb. V roce 2008 bylo vyprodukováno cca 37 bilionů Euro v odvětvích, v nichž má energie a energetická účinnost strategický význam.

Energetická účinnost je strategické téma, neboť celý energetický trh zažívá přelom. Předvídatelé podniky již etablovaly tuto tematiku na úrovni managementu podniku.

V důsledku politických rozhodnutí na úrovni EU musí například Německo snížit do roku 2016 spotřebu energie ročně minimálně o 1 %, samozřejmě s vyšším cílem, tj. zredukovat emise CO<sub>2</sub>.

V přednášce se srovnávají současné náklady na elektřinu v Česku s evropskými zeměmi, aby se zdůraznila cenová politika energie konkurence.

Zvažujeme-li potřebu energie v galvanizačním podniku, jsou patrné tři základní skupiny. Přitom hlavní roli hraje zásobování stejnosměrným proudem s cca 32 % celkové potřeby energie.

Cyklus životnosti produktu zásobování stejnosměrným proudem hraje s ohledem na očekávané druhy nákladů elementární roli při ekonomických úvahách o galvanotechnickém usměrňovači. Především u provozních nákladů ve fázi užívání lze odhalit tak zvané "bludné" fixní náklady, které nelze podceňovat."

Při přímém srovnání technologie všech dnes obvyklých zásobování stejnosměrným proudem je z blokových diagramů patrné, že u stupňů účinnosti neexistují žádné velké rozdíly, jak neustále klamně slycháváme v branži!

Zvláštní význam má celkové zvážení nákladů na energii, tzn. kromě zásobování stejnosměrným proudem i cesta k lázni, se všemi kontaktními místy a trasami napájení. V mnohých starých zařízeních, ale ve skutečnosti i u nových zařízení, se "propálí" nezanedbatelně mnoho energie.

Dalším těžištěm přednášky je pomoc při rozhodování o výběru druhu chlazení přístrojů. Pokud bychom vlastní stupně účinnosti technologií (při identických údajích o proudu a napětí!) hodnotili jako přibližně stejné, lze i jen na základě perspektivy "stupně využití ztraceného tepla" a flexibility při výběru místa instalace" definovat zajímavé rozhodovací procesy.

Klíčovou roli přitom hraje technologie, která poskytuje na základě speciálního teplotního média velmi zajímavé energetickotechnické perspektivy. I při srovnání s podobnými chladicími technologiemi, které jsou na trhu k dispozici, je výhoda této varianty velmi zřetelná.

Souhrnem se ještě jednou poukazuje na úvahu o celkovém cyklu produktu nebo zařízení s ohledem na náklady na energii.

# SEPARACE FOSFORU ZE SPLAŠKOVÝCH A PRŮMYSLOVÝCH ODPADNÍCH VOD

Bc. Tomáš Fuka, Ing. Tomáš Fuka CSc., Bc. Lukáš Fuka, Ing. Eva Sýkorová,  
Prof. Ing. Jiří Wannner, DrSc.

Fosfor patří společně s dusíkem mezi biogenní prvky, které jsou sledovány v odpadních a povrchových vodách především z hlediska jejich eutrofizace, kdy nárůst koncentrace těchto prvků vyvolává nadměrný rozvoj fytoplanktonu a známé problémy s tzv. vodním květem. Nadměrný rozvoj řas a sinic v letním období pak značně snižuje využitelnost takto postižených vod, pro vodárenské, rekreační účely a průmyslové účely.

Formy výskytu fosforu jsou různé, z přírodních zdrojů a zemědělského znečištění se jedná nejčastěji o ortofosfáty (soli kyseliny fosforečné) a případně o organicky vázaný fosfor. V průmyslových odpadních vodách se pak ještě vyskytují polyfosfáty, které hydrolyzou přechází poměrně snadno na ortofosforečnany. Významným zdrojem fosforu jsou i odpadní vody s obsahem pracích prostředků například z průmyslových prádelen či praček v domácnostech. Z dalších průmyslových odvětví je to pak oblast povrchových úprav kovů a plastů, energetika, strojírenský a potravinářský průmysl. I přes značnou snahu legislativců nedochází k výraznému snížení koncentrace fosforečnanů v odpadních vodách, jak se ukazuje nezanedbatelným zdrojem fosforu jsou myčky, tedy čisticí prostředky využívané v myčkách na nádobí. Obecně lze dělit zdroje fosforu na bodové (odtok z galvanovny, biologické čistírny a mnohé další) a plošné (především zemědělství).

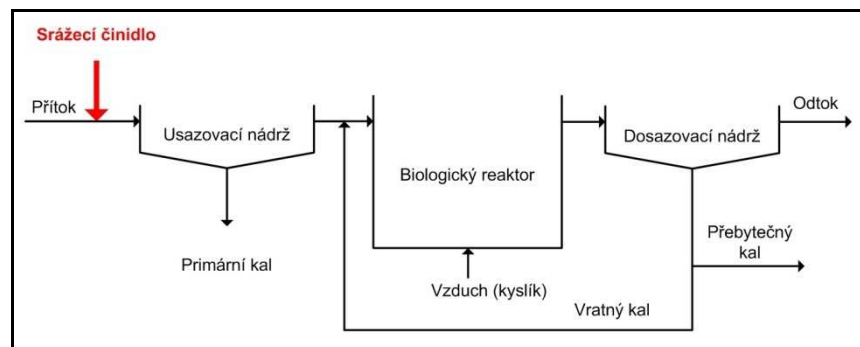
Do povrchových vod se fosfor dostává z přírodních zdrojů, ale především z odpadních vod a zemědělské činnosti. Z odpadních vod jsou největším zdrojem fosforu vody splaškové (1 EO vyprodukuje 1,5 g fosforu za den, dalších 1,5 až 2 g za den pochází z pracích a čisticích prostředků), kde se pohybují koncentrace fosforu v rozmezí 2 - 10 mg/l v surové odpadní vodě a po biologickém čištění pak 1 – 3 mg/l, bez dočištění. V případě dočištění srážením se pak hodnoty výrazně snižují pod 1 mg/l fosforu. U průmyslových odpadních vod pak záleží především na obsahu dalších znečišťujících složek a formy výskytu fosforu, kdy se obsah fosforu pohybuje ve vyčištěných vodách řádově v jednotkách až desítkách mg/l, pokud není používán způsob čištění zaměřený na jeho separaci.

K separaci fosforu z odpadních vod je nutno přistupovat nejen jako k nutnosti odstranění polutantu, ale rovněž i z hlediska celkových dostupných zásob tohoto prvku-nutrientu, kdy se předpokládá vyčerpání přírodních zdrojů fosforu v období roku 2050, čímž bude limitována především produkce potravin. Proto je třeba se již nyní orientovat na metody umožňující opětovné využití fosforu v materiálech vznikajících v procesu čištění těchto vod. Je nutné si uvědomit, že pouze díky využití zdrojů fosforu se lidstvo mohlo zaměřit na další činnosti než jen hledání potravy.

Pro snížení obsahu fosforu a jeho sloučenin v odpadních vodách se používají chemické a biologické čistící postupy. Biologické postupy jsou založeny na využití speciálních kmenů bakterií (tzv. poly-P bakterie), které mají schopnost zvýšené separace fosforu, kdy koncentrace fosforu dosahuje 9 až 10 % sušiny kalu oproti běžnému aktivovanému kalu, kde obsah fosforu dosahuje jen 1-2 % sušiny. Nevýhodou poly-P bakterií je však to, že v anaerobních podmínkách naakumulovaný fosfor opět uvolňují, k čemuž může docházet již za podmínek sedimentace v dosazovacích nádržích a při dalším zpracování kalů. Výhodou biologického postupu separace je, že nevnáší do zpracovávaných vod další balastní látky.

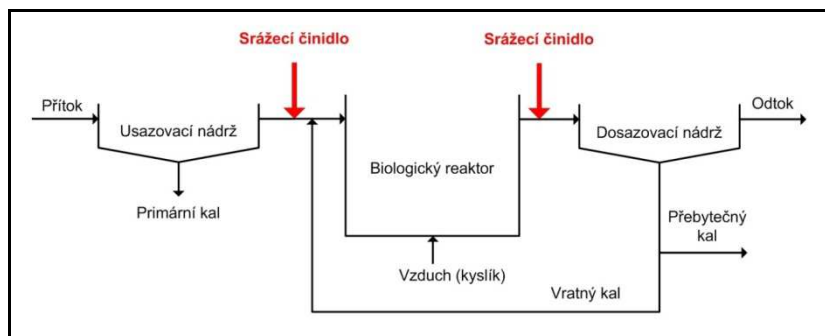
Z chemických postupů se nejčastěji používá proces srážení pomocí činidel na bázi železa, vápníku a hliníku. U těchto postupů je nutno opět zohlednit především složení odpadních vod, formy výskytu fosforu a možnosti realizace srážecího postupu. Srážení se používá jak pro zpracování průmyslových odpadních vod, kde nebývá zpravidla problém s realizací koagulačního reaktoru, tak jako dočišťovací proces v procesu biologického čištění splaškových vod. Vzhledem k velkým objemům zpracovávaných vod je nutno optimálně řešit vlastní provedení srážecího procesu, kde je výsledek závislý i na místě dávkování srážecího prostředku v technologii čištění, kde se používají nejčastěji následující čtyři varianty:

1. Primární srážení (Předřadné srážení), kdy je srážecí činidlo dávkováno přímo do nátok surových splašků, kde část sráženiny je odseparována již v usazovací nádrži



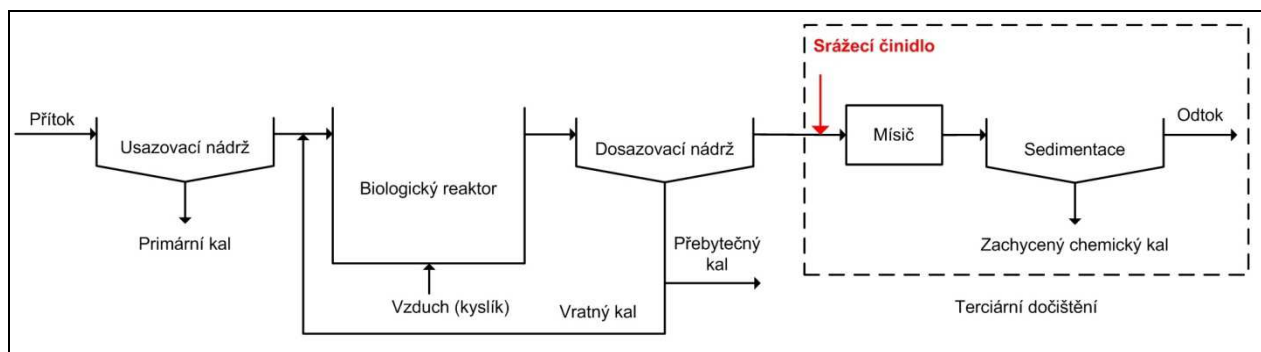
Obr. 1: Schéma srážení fosforu před usazovací nádrží

2. Sekundární srážení (Srážení po biologickém čištění, Simultánní srážení), kdy se srážecí činidlo dávkuje do reakční suspenze před aktivací, či přímo před dosazovací nádrže.



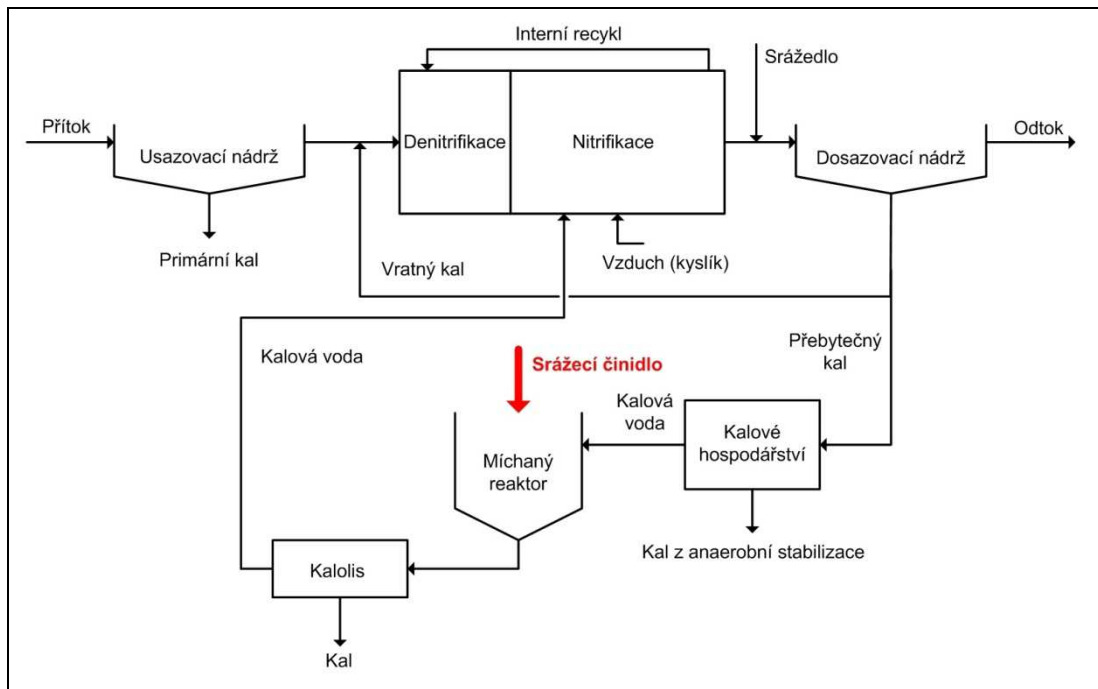
Obr. 2: Schéma srážení fosforu před dosazovací nádrží, případně před biologickým reaktorem

3. Terciární srážení, kdy se dávkuje srážecí činidlo až za dosazovací nádrže a pro provedení tohoto postupu je nutné mít rozsáhlé technické vybavení pro vedení procesu srážení a dále pro separaci vznikajících kalů. Tento způsob odstraňování fosforu již je řazen do tzv. postupů terciárního dočištění.



Obr. 3: Schéma srážení fosforu za dosazovací nádrží – Terciární dočištění

4. Srážení v kalové vodě, kdy se využívá zpracování poměrně koncentrovaného proudu vod s vysokým obsahem fosforu a separaci vzniklého kalu, je rovněž možno provést ve stávajícím zařízení.

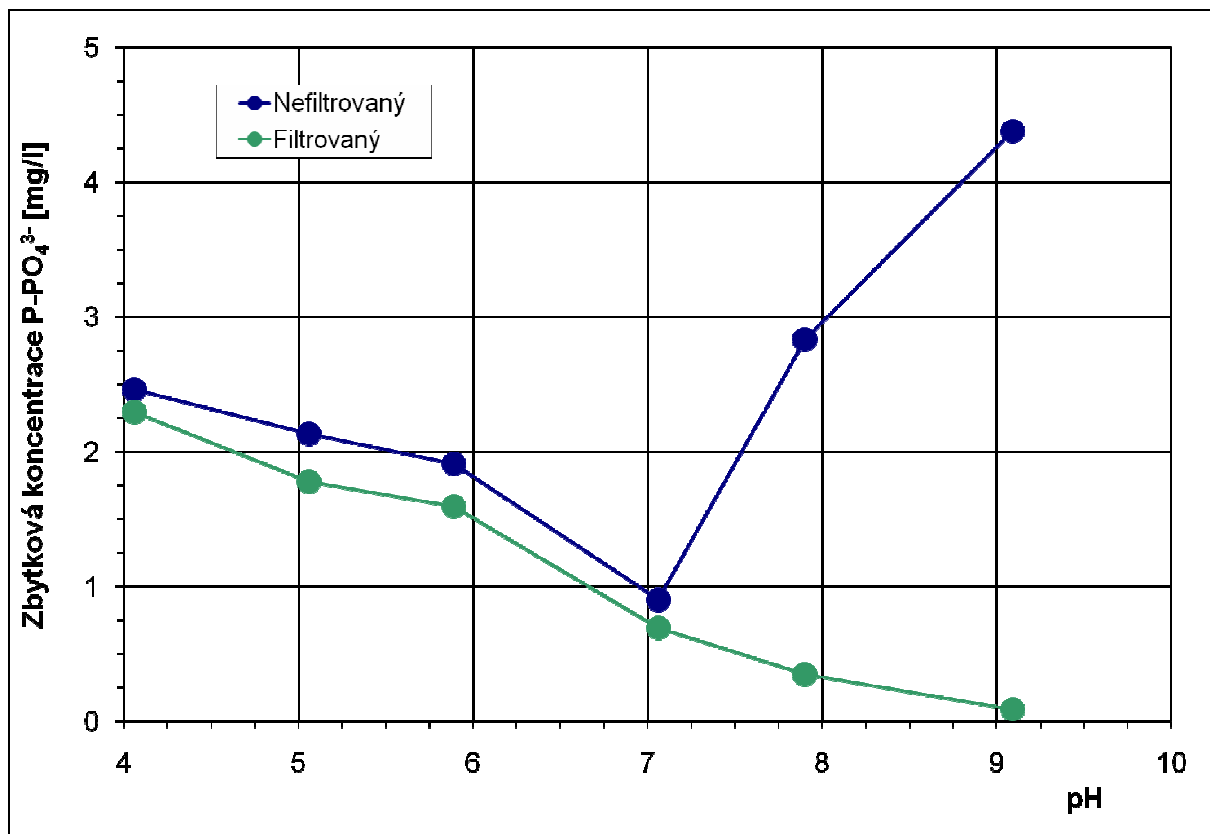


Obr. 4: Schéma srážení fosforu za kalové vody

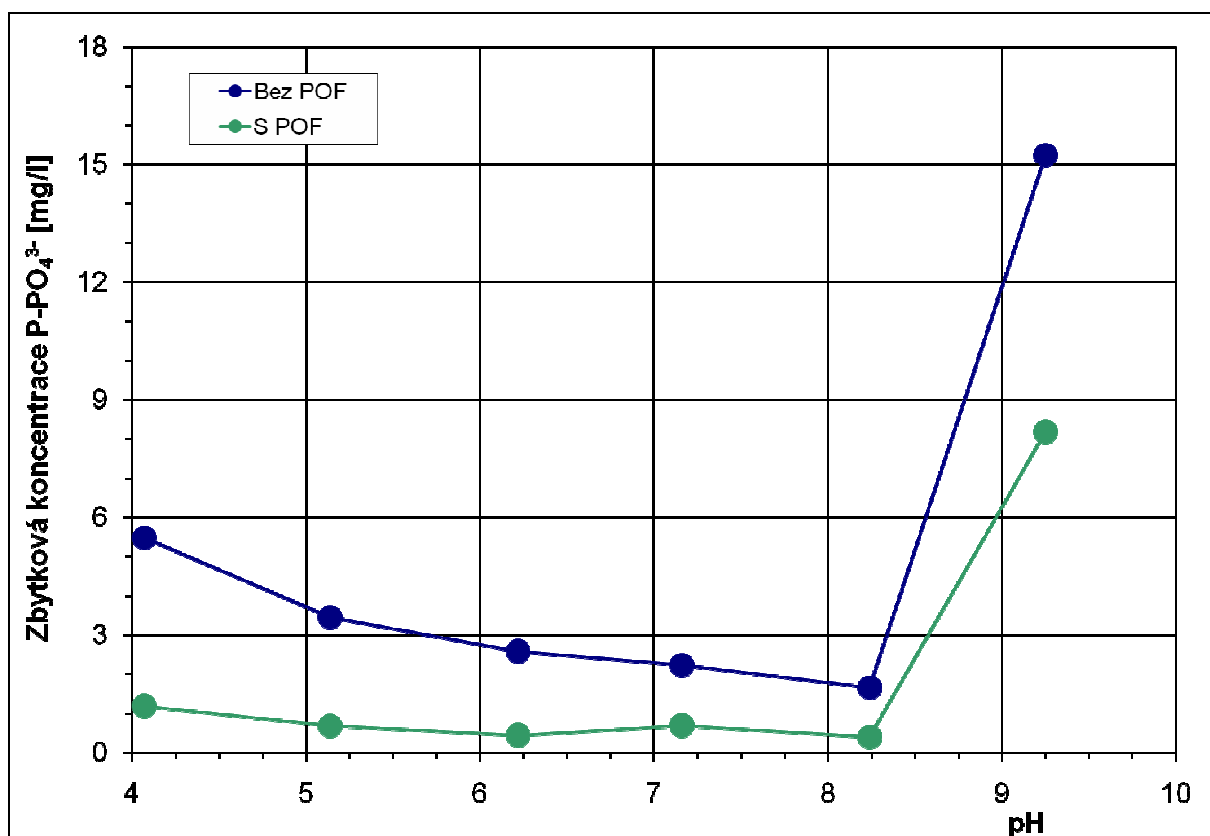
Ve všech výše uvedených případech chemického postupu srážení však hraje rozhodující úlohu hodnota pH a obsah iontů vápníku ve zpracovávané vodě. Pokud se nevezmou v úvahu tyto základní parametry, používají se mnohdy zbytečně vysoké dávky srážecích činidel. V případě srážení pomocí vápenatých iontů je vliv pH největší. Pokud se pohybuje pH v kyselé a slabě alkalické oblasti, jak bývá často mylně doporučováno, vzniká sraženina  $\text{CaHPO}_4$ , jejíž součin rozpustnosti je  $5 \cdot 10^{-6}$ , což odpovídá zbytkové koncentraci 530 mg/l. Při zvýšení pH na hodnotu nad 9,5 pak již vzniká  $\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$  – hydroxylapatit, jehož součin rozpustnosti odpovídá zbytkové koncentraci pod 3 mg/l fosforečnanů v litru (pod 1 mg/l P). Je tedy zřejmé, že v řadě případů dostačuje i pouhá úprava pH, za využití přítomných iontů vápníku, případně úprava pH vápenným mlékem.

Zpracování průmyslových odpadních vod je z tohoto hlediska bez větších komplikací, protože při běžné úpravě lze bez problémů zařadit krok vedoucí k separaci fosforu, který je obvykle přítomen ve formě ortofosforečnanů, případně polyfosfátů. I zde je však zapotřebí dodržovat veškeré zásady vedení procesu. Jejich nedodržení pak vede k výrazné neekonomičnosti procesu a s tím spojené neekonomičnosti.

Byla provedena řada testů s odpadními vodami z fosfátování, jednalo se o oplachové vody, byly testovány celkem dvě fosfátovací lázně označené P1 a P2. Odpadní vody z fosfátování P1 obsahovaly na vstupu cca 95 mg/l fosforečnanového fosforu, odpadní vody z lázně P2 obsahovaly na vstupu 230 mg/l fosforečnanového fosforu. S těmito odpadními vodami byl proveden srážecí test. Do odpadních vod byl nadávkován roztok síranu železitého o koncentraci 40%, aby molární poměr Fe/P byl vždy 1,5. Dávka srážedla byla v případě P1  $1,2 \text{ l/m}^3$  a v případě odpadních vod z P2  $2,9 \text{ l/m}^3$ . Následně byly odpadní vody alkalizovány, tak aby hodnota pH 4; 5; 6; 7; 8 a  $9 \pm 0,25$  pomocí hydroxidu sodného. V odebraných roztocích byla stanovena zbytková koncentrace fosforečnanového fosforu (stanovení fosforečnanového fosforu bylo provedeno dle ČSN EN ISO 6878). U lázně P1 nebylo zapotřebí přidávat roztok polyflokulantu (POF) a byl odebrán jak supernatant po sedimentaci tak filtrovaný roztok (450 nm). V případě lázně P2 byl odebrán zakalený supernatant po sedimentaci kalu a následně byl přidán roztoku POF tak, aby došlo k separaci veškerých viditelných vloček a vzniklý kal byl schopen strojního odvodnění. Závislost zbytkové koncentrace fosforečnanového fosforu na pH je znázorněna pro testované lázně P1 a P2 na obr. 5 a 6.



Obr. 5: Závislost zbytkové koncentrace fosforečnanového fosforu na pH, vstupní molární poměr Fe/P=1,5, odpadní voda P1



Obr. 6: Závislost zbytkové koncentrace fosforečnanového fosforu na pH, vstupní molární poměr Fe/P=1,5, odpadní voda P2

Z uvedených dat vyplývá (obr. 5), že u odpadních vod lázně P1 dochází k výraznému zvýšení koncentrace fosforečnanového fosforu, při překročení hodnoty pH 7 dochází k výraznému poklesu účinnosti separace vzniklé sraženiny. To dokládá i porovnání vzorku po sedimentaci a po filtraci. Lze tedy předpokládat, že koncentrace



fosforečnanového fosforu by výrazně klesla přidávkem POF. Z těchto dat vyplývá, že účinnost srážecího činidla výrazně roste s rostoucí hodnotou pH. Vliv vápenatých iontů, které byly v roztoku přítomné se výrazněji projevil od hodnoty pH 7, nadávkované srážecí činidlo již dostačovalo k odstranění fosforečnanového fosforu.

Na obr. 6 je závislost zbytkové koncentrace fosforečnanového fosforu na pH pro lázeň P2, je patrné, že i zde se uplatňuje obdobný efekt jako u lázně P1, a to tvorba malých nesesedimentujících částic se zvyšující se hodnotou pH. Přidávkem vhodného POF je tento vliv dostatečně potlačen, filtrací nebyly získány výrazně odlišné hodnoty, z tohoto důvodu nejsou vyneseny do grafu. Zásadním rozdílem mezi lázněmi je hraniční hodnota pH. Od hodnoty pH 8 již dochází k rozpadu vloček a fosforečnany přechází zpět do roztoku a ani dávkou vhodného POF nelze tento rozpad kalů dostatečně potlačit. Vzniklé částice nebyly zachycovány filtrací (450 nm) z analytického pohledu se jedná o roztok.

Závěrem lze tedy říci, že i přes zdánlivou jednoduchost odstraňování fosforečnanového fosforu je nutné i zde dodržovat základní principy čištění odpadních vod. Proces čištění by měl být vždy optimalizován tak, aby splňoval veškeré nároky na něj kladené. Z provedených experimentů je dále patrné, že přidavek vhodného polymerního činidla dokáže výrazným způsobem proces čištění intenzifikovat.

U biologických čistíren odpadních vod je hodnota pH velmi důležitým parametrem, zejména pro zapojení vápenatých iontů do procesu srážení. Hraniční hodnotou pH je hodnota pH 7, tedy nikoli literárně uváděné hodnoty v kyselých oblastech.

## POUŽITÁ LITERATURA:

HORÁKOVÁ, M., et al. *ANALYTIKA VODY*. 2. vydání. Praha : [s.n.], 2007. 350 s. ISBN 978-80-7080-520-6.

PITTER, P. *HYDROCHEMIE*. 4. vydání. PRAHA 10 : Vydavatelství VŠCHT, 2009. 592 s. ISBN 978-80-7080-701-9.

HASAL, P.; SCHREIBER, I.; ŠNITA, D. *CHEMICKÉ INŽENÝRSTVÍ I*. 2. vydání. Praha : [s.n.], 2007. 350 s. ISBN 978-80-7080-002-7.

VOHLÍDAL, J., et al. *CHEMICKÉ TABULKY*. 1. vydání. Praha : [s.n.], 1982. 336 s.

VOHLÍDAL, J.; JURÁK, A.; ŠTULÍK, K. *CHEMICKÉ A ANALYTICKÉ TABULKY*. 1. vydání. Praha : [s.n.], 1999. 652 s. ISBN 80-7169-855-5.

HÜBNER, P. *ÚPRAVA VODY V ENERGETICE*. 4. vydání. PRAHA: Vydavatelství VŠCHT, 2010. 304 s. ISBN 978-80-7080-746-0.

FUCHS P., GRÜNWARD A. A EFFENBERGER M. Československá Socialistická REPUBLIKA Patent, 203493. 1982-12-15.

Bindzar, J.; Janda, V.; Jeníček, P.; Růžičková, I.; Strnadová, N., *Základy úpravy a čištění vod*. Vydavatelství VŠCHT Praha: Praha, 2009; Vol. 1, p 251.

Malý, J.; HLAVÍNEK, P., *Čištění průmyslových odpadních vod*. Noel 2000: 1996.

Fuka, T., *Chemické metody čištění odpadních vod: zdroje a typy znečištění vod, výběr metod zpracování odpadních vod, konstrukční aspekty čistíren odpadních vod, nařízení vlády České republiky č. 171/1992 Sb.* KZT: 1997.

ČSN EN ISO 6878 . *Jakost vod - Stanovení fosforu - Spektrofotometrická metoda s molybdenanem amonným*. 1.2.2005. Praha: Český normalizační institut, 2005.

# EKOLOGICKÉ INOVACE V LAKOVÁNÍ: PŘEDÚPRAVA BEZ FOSFORU

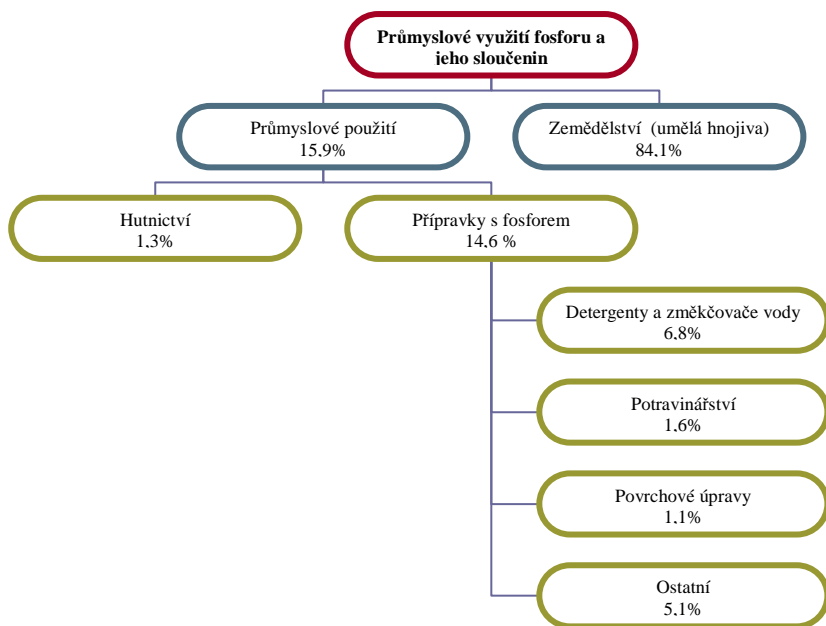
Ing. Roman Konvalinka, Atotech CZ, a.s.

Firma Atotech CZ, a.s. je tradičním a osvědčeným dodavatelem chemických přípravků a technologických řešení pro povrchové úpravy. Dlouhodobou vizí společnosti je přinášet na trh výroby nejen špičkové kvality, ale zároveň i vysoce ekologické a to nejen podle hledisek a předpisů dnešních, ale i budoucích.

Průmysl povrchových úprav je dlouhodobě tlačěn na neustálé zlepšování nejen kvalitativních parametrů výrobků, ale i na minimalizaci dopadů na životní prostředí. Jedná se zejména o stále zpřísňující se požadavky na energetickou náročnost a vypouštěné emise. S jistou nadsázkou lze říci, že voda a vzduch, které vystupují z provozu musí být čistší než ty, které do provozu vstupují. Jedním z parametrů, který se přísně sleduje a kterému se tento článek věnuje, je celkový obsah fosforu.

Fosfor je důležitým biogenním prvkem, který má v přírodě nezastupitelnou roli. Je součástí každé organické hmoty jako součást nukleových kyselin, přenašečů energie ATP a ADP a je stavebním prvkem kostní hmoty i tukové tkáně. V anorganické formě se v přírodě nejčastěji vyskytuje jako směsný fosforečnan vápenatý (apatit). Fosfor se vyskytuje na Zemi relativně hojně, jedná se o 11. nejrozšířenější prvek v zemské kůře s koncentrací 0,1 – 0,12 hm % (Zdroj: Greenwood N.N., *Chemie prvků svazek I*. Informatorium Praha 1993)

Průmyslové využití sloučenin fosforu je rovněž široké. Nejvýznamnější aplikací jsou průmyslová hnojiva, dále změkčovače vody v detergentech, legovací přísady, potravinářská aditiva a samozřejmě i povrchové úpravy kovů. I když je použití fosforu v povrchových úpravách relativně malé vzhledem k ostatním aplikacím, v celosvětovém měřítku se však jedná o obrovské množství.



Graf 1.: Průmyslové využití fosforu a jeho sloučenin. (Zdroj: Kuchkuda, Roman. *Analysis of the Sources of Phosphorus in the Environment*. Rep. no. EPA-560/2-79-002. Washington, D.C., USA: U.S. EPA, 1979. Print.)

Voda kontaminovaná fosforem, ať z průmyslové výroby, z přebytečného hnojení, zemědělské výroby nebo z domácností, představuje značný problém pro vodní toky, kde narušuje biologickou rovnováhu. V přirozeném stavu je fosfor většinou limitujícím prvkem pro růst vodní flory, tzv. vodního květu. Pokud je fosforu příliš, dojde nejprve k masivnímu nárůstu sinic a řas, pro které je fosfor živinou. Po vyčerpání živin dochází následně k jejich velmi rychlému úhynu. Tlením této organické hmoty dojde vzápětí k rychlému poklesu koncentrace rozpuštěného kyslíku a prakticky k zániku vyšších forem života v takto kontaminované vodě. Každoročně se nejen u nás objevují úhyny ryb v eutrofizovaných vodách, či zelenání téměř všech volných vodních nádrží v letních měsících. Eutrofizace vod znamená velký problém i například pro tak velké vodní útvary jako je Baltské moře či delta Dunaje.

Problém s nadměrnou koncentrací fosforu ve vodách je tedy vskutku mezinárodní a jsou tendence omezit vypouštění sloučenin fosforu do životního prostředí. V ČR je například používání fosfátů v pracích práscích

omezeno již od roku 2006 na max. 0,5 hm%, od 1. ledna 2013 je jejich použití v pracích prášcích zakázáno úplně Evropskou direktivou.

Co se týče povrchových úprav je dle *přílohy č.1 nařízení vlády č 61/2003 Sb* nejvyšší přípustná koncentrace celkového fosforu v odpadních vodách z provozů povrchových úprav 3 mg/l. Tato norma patří spíše mezi ty přísnější v EU (např. v jižní Evropě jsou normy běžně 10 – 50 mg /l), nicméně lze v budoucnu očekávat ještě její zpřísnění.

Atotech přichází s řešením, které v současnosti jde i nad tento rámeček. Řešením je naprostá eliminace použití sloučenin fosforu při lakování.

### Odmašťovací lázně UniPrep bez fosforu – Perfektní odmaštění s dlouhou životností

Prvním krokem jakékoliv předúpravy je samozřejmě dokonalé odmaštění zboží. Odmašťovací lázeň **UniPrep PF – 1** (Phosphorous Free) je určena pro odmaštění všech běžných materiálů povlakovaných v práškových i mokrych lakovnách. Lázeň **UniPrep PF - 1** je vysoce emulgující a pracuje při teplotě 25 – 50 °C (optimálně při 40 °C). Životnost lázně lze nadále prodloužit využitím biotechnologie, v tomto případě hovoříme o lázni **UniPrep PF - B**. Bioaktivní složky rozkládají organické látky, jakými jsou mimo jiné i nečistoty nebo mastnota, na oxid uhličitý a vodu. Tím dochází k přirozenému odbourávání nečistot v lázních a výraznému prodloužení jejich životnosti. Stojí za pozornost, že některé odmašťovací lázně Atotechu jsou v provozu bez výměny několik let!

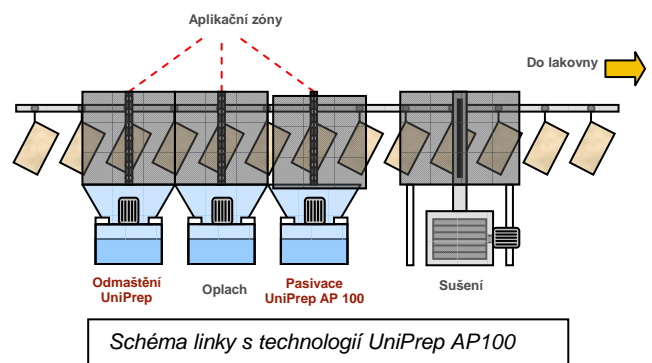
Odmašťovací lázeň **UniPrep PF-1** neobsahuje silné komplexanty ani alkylfenolové povrchově aktivní látky, takže ani z tohoto hlediska nepředstavují odpadní vody žádný problém.

### Pasivace UniPrep AP 100 – plnohodnotná náhrada železnatého fosfátování

K dosažení dobré přilnavosti a korozní odolnosti je potřeba povrch nejen důkladně odmastit, ale i vytvořit na jeho povrchu korozně odolnou vrstvu. Toho se tradičně dosahuje pomocí železnatého fosfátování. Atotech přináší inovovanou technologii **UniPrep AP 100**, která železnaté fosfátování plně nahrazuje.

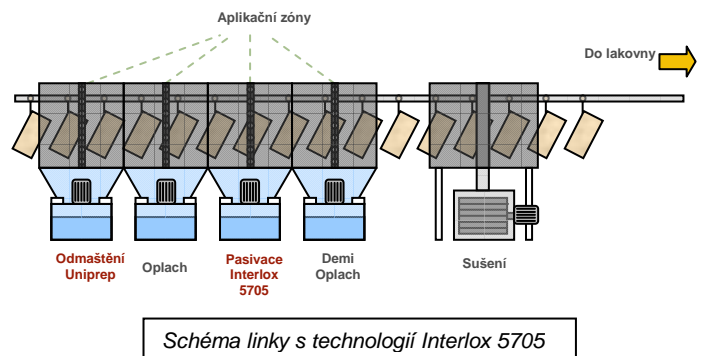
**UniPrep AP 100** představuje vylepšení přípravků UniPrep PP a PRO z hlediska odolnosti zejména proti rychlé korozi.

**UniPrep AP 100** je plně bezfosforovou technologií, která na povrchu základního materiálu vytváří tenkou vrstvu organického polymeru. Tato vrstva, ač v řádu několika nanometrů, zajistí srovnatelnou, nebo i lepší korozní ochranu a přilnavost laku k základnímu materiálu jako železnatý fosfát. **UniPrep AP 100** se aplikuje postřikem nebo ponorem při teplotě 20°C a nevyžaduje následný oplach. Technologii lze použít na všechny základní materiály včetně hliníku. Přísada je vysoce koncentrovaná, takže se používá již v koncentracích od 0,1% obj.



### Zirkonová pasivace Interlox 5705 – alternativa k zinečnatému fosfátování

Pokud jsou Vaše nároky na předúpravu vyšší nebo zpracováváte větší množství hliníku, je vhodnější použít pasivační technologii **Interlox 5705**. Interlox 5705 je bezchromovou zirkonovou pasivační technologií použitelnou na všechny kovové základní materiály včetně hliníku, pro kterou je certifikována dle Qualicoat. Od technologie **UniPrep AP 100** se liší tím, že na povrchu základního materiálu vytváří konverzní vrstvu oxidu zirkoničitého. Tato vrstva je vysoce korozně odolná a díky své krystalické struktuře výrazně zvyšuje adhezi laku na základní materiál.



Protikorozními vlastnostmi se **Interlox 5705** blíží nebo dosahuje kvalit zinečnatého fosfátování, ovšem za daleko příznivějších a jednodušších provozních podmínek. Technologie **Interlox 5705** je provozována za teplot od 15°C, nevytváří žádné usazeniny na stěnách postřikových boxů a je mimořádně snadno použitelná ve všech linkách

s alespoň čtyřmi procesními vanami nebo postřiky. Pro většinu aplikací není potřeba ani žádné aktivace před **Interlox 5705**.

Pasivační technologie **UniPrep AP 100** a **Interlox 5705** lze i zkombinovat a dosáhnout tak, zejména na oceli, korozní odolnosti v NSK naprosto srovnatelné se zinečnatým fosfátem i výbornou odolnost proti rychlé korozi.

### Funkční a protikorozní vlastnosti

Korozní a mechanické vlastnosti lakové vrstvy nezávisí pochopitelně jen na předúpravě, i když ta jí z velké části ovlivňuje. Spíše než stovky hodin v neutrální solné mlze je vhodnější porovnávat chování stejných dílců a typu laku s různou předúpravou.

*Porovnání po 504h NSS dle ISO 9227, ocelové dílce, 75µm PE prášková barva*



### Předúpravy Atotechu – Jistota ekologicky šetrné předúpravy

Ať se rozhodnete pro jakoukoliv technologii předúpravy Atotechu pro Vaši lakovnu, jistě oceníte následující provozní a technologické výhody.

- **Ochrana životního prostředí**
  - Absolutní eliminace používání sloučenin fosforu
  - Jednoduchá likvidace odpadních vod, eliminace fosforu v odpadních vodách
  - Bioremediací se přirozeně odbourávají nečistoty a mastnota a tím se výrazně prodlužuje životnost lázní a snižuje se množství pevného i kapalného odpadu
- **Odstranění problémů s usazeným fosfátem**
  - Omezení čištění ucpaných trysek a nánosů v lakovacích linkách
  - Snížení časové náročnosti údržby
- **Univerzální použití**
  - Lze použít na všechny kovové materiály včetně hliníku
  - Aplikovatelné ponorem i postřikem
- **Energetické úspory**
  - Pasivace UniPrep i Interlox pracují při nízkých teplotách (20°C), což je minimálně o 15-20°C méně než konvenční fosfátovací lázně
  - Nižší odpar z lázní, menší tepelné ztráty z procesních van
- **Bezproblémový provoz**
  - Provoz lázní není odlišný od běžného fosfátování, nejsou zapotřebí žádné technologické úpravy linky.
  - Naopak lze většinou některé stávající stupně vyřadit
- **Vysoká kvalita předúpravy**
  - UniPrep AP 100 je kvalitativně naprosto srovnatelným se železnatým fosfátem
  - Interlox 5705 se blíží kvalitou zinečnatému fosfátování na železných materiálech
  - Interlox 5705 je certifikovanou technologií podle Qualicoat pro použití na hliník ve stavebnictví
- **Osvědčené předúpravy po celém světě včetně České republiky**

*Firma Atotech CZ, a.s. je tradičním a osvědčeným dodavatelem přípravků pro povrchovou úpravu. Díky špičkovému technickému zázemí v České republice garantujeme nejrychlejší servisní podporu na trhu.*

# EKOLOGICKÉ INOVACE V ZINKOVÁNÍ: KYSELÝ ZINEK A ZINEK-NIKL BEZ KYSELINY BORITÉ A PASIVACE BEZ KOBALTU

Ing. Václav Kříž  
Atotech CZ, a.s.

## Zylite ST 40 a Zinni ST AF 210 – Kyselý zinek a zinek-nikl bez kyseliny borité

V rámci nové legislativy GHS (Globally Harmonized System for the classification and labeling of chemicals) se mění klasifikace stovek chemických sloučenin. Jednou z nich je i kyselina boritá, která je od 1.12. 2010 klasifikována jako toxická. Limitní koncentrací pro označení „toxické“ ve výrobcích je 5,5 % obj. kyseliny borité, což je cca 55 g/l  $H_3BO_3$ . Toto není jediné omezení, které se vztahuje na kyselinu boritou. V některých zemích, například ve Španělsku, je limitní koncentrace v odpadních vodách jen 2 ppm  $H_3BO_3$ . Atotech proto vyvinul a úspěšně zavedl do provozu kyselou zinkovací lázeň **Zylite ST** a kyselou lázeň pro pokov slitinou zinek-nikl **Zinni ST AF 210**.

### Zylite ST

Zylite ST, která je určena pro evropský trh, je první kyselou zinkovací lázní bez kyseliny borité.

**Zylite ST** má všechny výhody kyselé zinkovací lázně s obsahem kyseliny borité:

- **Vysoký lesk**
- **Provoz až do 45 °C**
- **Vysoký bod vzplanutí**
- **Dobré rozložení vrstvy kovu**
- **Výborná pasivovatelnost**

ale nemá nevýhody související s použitím kyseliny borité:

- **Není nutné rozpouštět špatně rozpustnou kyselinu boritou**
- **Nedochází k polarizaci anod**
- **Odpadní vody neobsahují bór**

Obrovskou výhodou **Zylite ST** je používání pouze kapalných netoxických přísad a možnost převodu z konvenčních lázní obsahujících kyselinu boritou.

**Nová technologie >>**

### Zinni ST AF 210

Lázeň Zinni ST AF 210 pro kyselý pokov slitinou zinek-nikl byla vyvíjena zejména pro hromadné pokovení. První testování proběhlo roku 2010 ve firmě March Plating v Ypsilanti ve státě Michigan (USA).

Lázeň byla založena v objemu 2175 litrů a byla odzkoušena na celé řadě dílců. Bylo dosaženo vynikajícího lesku, a stálého složení slitiny ZnNi. Výkon lázně byl také vyšší než u stávající lázně alkalického zinku niklu.

**Zinni ST AF 210** přináší všechny výhody kyselého zinku niklu:

- **Vysoký lesk povlaku ZnNi**
- **Vysoká korozní odolnost**
- **Vysoká proudová účinnost lázně**

ale naprosto eliminuje nevýhody kyselých lázní ZnNi s kyselinou boritou:

- **obtížné rozpouštění kyseliny borité v lázni**
- **nutnost cirkulace lázni při odstávce**
- **nutnost stálého ohřevu lázně při odstávce**
- **přítomnost boru v odpadních vodách**

Nová generace kyselých lázní zinek-nikl od Atotechu využívá pouze kapalných přísad a tudíž výrazně ulehčuje práci obsluhy linky. Díky uvedení lázně Zinni ST AF 210 na trh učinil Atotech další krok k zavádění ekologičtějších produktů do průmyslu povrchových úprav.

**Vlastnosti a výhody Zinni ST AF 210****Ecotri NOCO konverzní povlak bez kobaltu**

Aby bylo možné splnit požadavky evropské legislativy ELV, RoHS a WEEE, používá galvanický průmysl pro pasivaci zinku přípravky na bázi trojmocného chromu. Ačkoliv takovéto přípravky neobsahují šestimocný chrom a tudíž splňují všechny výše uvedené požadavky, jsou některé z přípravků stále klasifikovány jako toxické.

Dalším legislativním krokem v rámci REACH regulace je budoucí omezení použití solí kobaltu. Atotech v rámci přípravy na tuto možnou regulaci a vyvinul alternativní konverzní povlak na zinek, který je 100% bez kobaltu.

Tento přípravek je v současnosti uváděn na trh pod názvem **Ecotri NOCO**. Díky svému složení (bez kobaltu i bez komplexantů) umožňuje i výrazné snížení nároků a nákladů na likvidaci odpadních vod.

První provozní zkušenosti získané ve Francii, Itálii i České republice prokázaly, že **Ecotri NOCO** umožňuje **dosáhnout srovnatelné korozní odolnosti** povlaku bezkyanidového alkalického zinku a kyselého zinku s povlaky získanými s Ecotri, Ecotri HC a Ecotri HC2. Korozní odolnost lze ještě dále zvýšit následnou aplikací vhodného utěsnění.>>

# SOFTWAREVÉ SIMULACE KOROZE – NÁSTROJ PREDIKCE

Ing. Martina Pazderová, Ph.D., Ing. Miroslav Valeš  
Výzkumný a zkušební letecký ústav, a.s.

## Abstrakt

Článek se zabývá zcela novým přístupem k řešení modelování korozních stavů a dějů a predikci průběhu koroze, založeném na využití softwarových analýz. Na základě aplikace elektrochemických jevů na jednodušší konstrukční prvky je možné sledovat a odhadnout degradaci materiálu, druh korozního napadení a rozsah poškození. Navržené konstrukční prvky jsou snadno aplikovatelné na většinu konstrukcí a kombinací jednotlivých prvků je možné vytvářet složitější konstrukční uzly. Předem definované konstrukční body jsou vystaveny přesně nadefinovanému prostředí, jehož složení je vymezeno stanovením okrajových podmínek. Informace získané na základě softwarové analýzy nabízí pohled na průběh koroze materiálu a povrchových úprav a její změnu v čase.

## Úvod

Koroze vždy patřila k přirozeným součástem dějů, probíhajících v přírodě; v oblasti průmyslu představuje ve větší či menší míře problémy. Způsobuje poškození jednotlivých konstrukčních prvků, případně celých objektů. Zcela automaticky tak dochází k nárůstu nákladů souvisejících s opravami a náhradami poškozených předmětů. Vzhledem ke skutečnosti, že působení koroze nelze zcela zastavit, je třeba vyvinout maximální úsilí zajišťující omezení vlivu poškození na minimum. Tohoto cíle lze dosáhnout pomocí mnoha různých opatření. V první řadě se jedná o projektová opatření, která zahrnují volbu vhodného materiálu, odpovídající protikorozní úpravy, úpravu agresivity prostředí, atd. Následně lze využívat opatření během provozu, mezi něž patří pravidelná údržba, monitorování kritických míst, apod. Třetí možností, kterou lze využít při návrhu konstrukce, jsou nástroje pro predikci koroze.

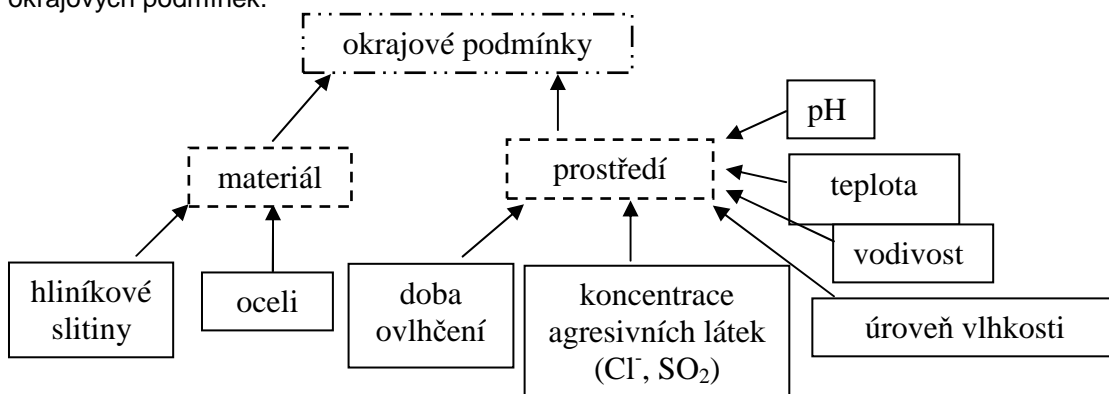
Modelování a softwarové analýzy dnes patří mezi zcela běžné nástroje využívané při řešení řady problémů v oblasti materiálů. Je možné provádět pevnostní a termomechanické analýzy, analýzy životnosti a další. Bohužel v oblasti koroze zatím stále existují velké mezery a provádění komplexních analýz z hlediska životnosti materiálů je stále předmětem vývoje.

Tento článek se zabývá možným postupem řešení této problematiky za využití vhodných typů vstupních dat, jejímž výsledkem je získávání výsledků, umožňujících definování kritických bodů konstrukce, přiblížení průběhu možného korozního napadení a postup koroze v čase. Na základě takovýchto informací lze následně lépe volit konstrukční materiály, povrchové úpravy, nebo přijímat konstrukční řešení.

## Simulace koroze

### Okrajové podmínky

Okrajové podmínky představují základní parametry definující sledovaný korozní systém. Vždy jsou voleny na základě konkrétního typu konstrukčního prvku, který je vystaven působení definovaného korozního prostředí. Obecně lze mezi okrajové podmínky zařadit geometrii korozního systému, materiálové složení konstrukčního prvku a složení a vlastnosti korozního prostředí. Uvedené parametry jsou považovány za vstupní data pro simulační software a na Obr. 1 je zobrazeno jednoduché schéma všech vstupních parametrů vstupujících do procesu výběru okrajových podmínek.



Obr. 1: schéma pro okrajové podmínky

Jednotlivé podmínky mají různý vliv na průběh korozního napadení. Správná volba materiálu je důležitá zejména z hlediska spojení různě ušlechtilých kovů a s tím souvisejících korozních potenciálů. Materiál se zápornějším samovolným korozním potenciálem se stává anodou a kov s kladnějším korozním potenciálem katodou, přičemž u anodického kovu dochází ke zrychlení degradace a většímu poškození. Důležitým parametrem je také nastavení vlastností povrchu, velikost poškození, přítomnost důlků, apod. Korozní chování prostředí je definováno hodnotou pH, teplotou, vlhkostí a dobou ovlhčení, koncentrací agresivních látek a všechny tyto parametry ovlivňují hodnotu

vodivosti, která má největší vliv např. na dosah a míru působení galvanického článku. Z hlediska geometrie je většinou nejpodstatnějším bodem poměr plochy anody a katody, kde spojení malé anody a velké katody může mít velmi nežádoucí účinky a vzdálenost jednotlivých elektrod. Rychlost reakce probíhající na jednotlivých částech konstrukce je přímo závislá na polarizovatelnosti spojených materiálů.

### **Korozní proud a potenciál**

Korozní proud a potenciál představují jeden z nejdůležitějších faktorů, které definují vlastnosti a charakteristické chování materiálů. Korozní reakce probíhající v degradujícím materiálu se projeví elektrochemickými změnami, tj. změna korozního proudu a potenciálu. Korozní rychlost a tudíž i míru koroze je možné stanovit z hodnot korozního proudu.<sup>1</sup>

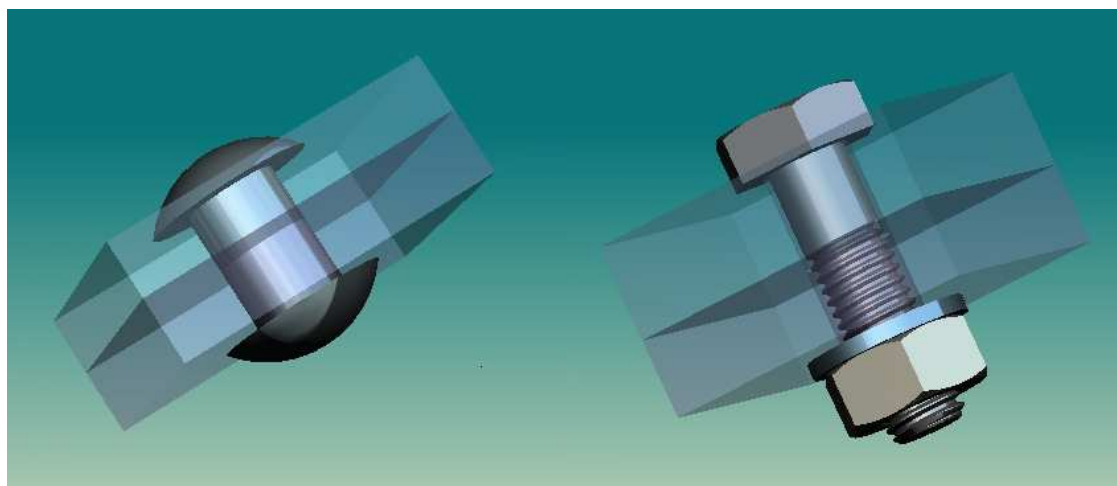
Elektrochemická měření umožňují rychlejší zjištění korozní rychlosti než např. gravimetrická metoda. Na základě zjištěných korozních rychlostí je možné klasifikovat průběh koroze do následujících kategorií.

Korozní rychlost (mm/rok)	Klasifikace
< 0,02	Vynikající
0,02 – 0,1	Výborná
0,1 – 0,5	Dobrá
0,5 – 1	Přípustná
1 – 5	Slabá
5+	Nepřípustná

Tab. 1: klasifikace koroze

### **Modely konstrukčních prvků**

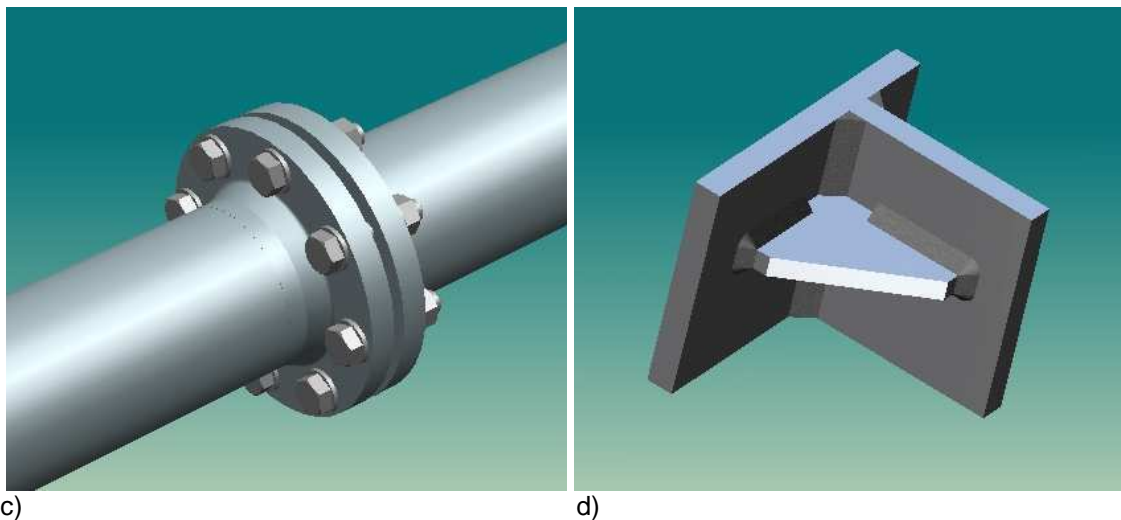
Jak bylo uvedeno dříve, jedním z důležitých parametrů je definice konstrukčního řešení daného modelu. Na Obr. 2 jsou uvedeny příklady jednoduchých konstrukčních prvků, s jejichž pomocí je možné provádět simulaci korozního poškození a řešit predikci průběhu napadení. Při modelování složitějších konstrukcí se vždy vychází ze základních prvků, přičemž kombinace těchto jednoduchých řešení následně nabízí komplexní pohled na složitější prvek.



a)

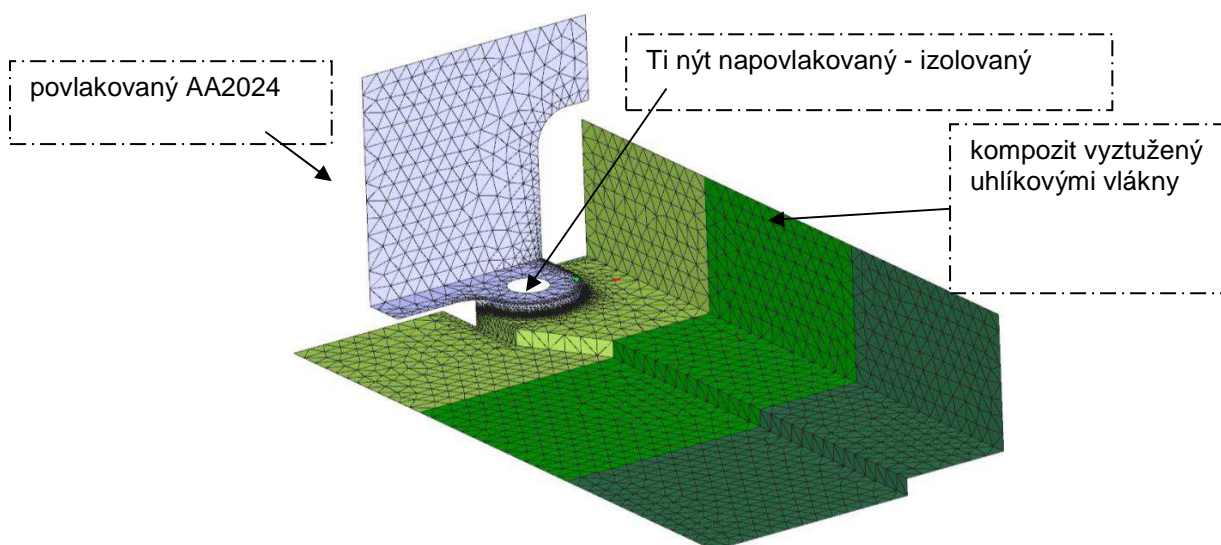
b)



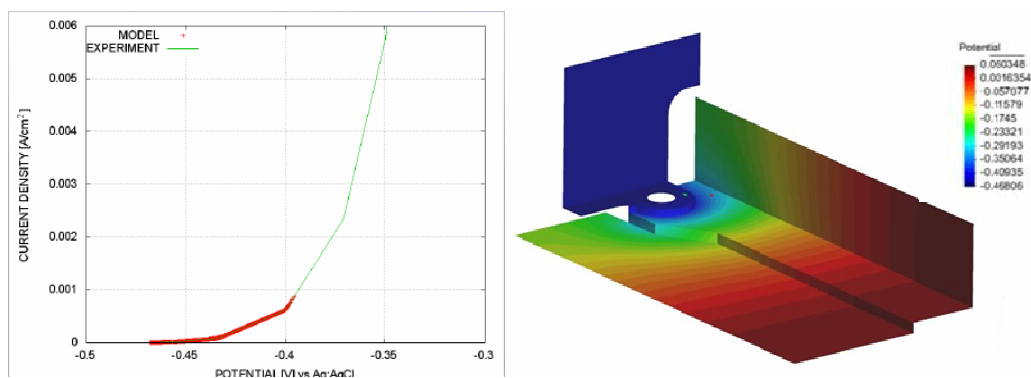


c) Obr. 2: modely konstrukčních prvků, a) nýtový spoj; b) šroubový spoj; c) příruba; d) příhradovina

Na Obr. 3 je vidět vzorový postup modelování geometrie a následně i koroze na konstrukčním prvku letadla. V tomto případě jsou spojeny tři různé materiály – díl z hliníkové slitiny, izolovaný titanový nýt a kompozitový díl typu uhlík-epoxid. S ohledem na vzdušnou vlhkost a další parametry ovlivňující korozní poškození materiálů, vzniká na povrchu konstrukce tenká vrstva elektrolytu. Vzniká tak vodivé spojení mezi jednotlivými konstrukčními díly a vytváří se galvanický článek. Po zadání všech vstupních parametrů provádí simulační software zpracování všech podmínek a výstupem jsou informace o rozložení potenciálu a proudové hustoty po exponovaném povrchu (-viz Obr. 4) a o výskytu anodických a katodických oblastí na prvku.<sup>2-4</sup> Na základě těchto dat je možné definovat oblasti s vysokou pravděpodobností korozního napadení, případnou míru poškození, kritická místa v konstrukci, nevhodné spojení materiálů, atd.



Obr. 3: model geometrie uzlového místa letadla



Obr. 4: výstupní informace, distribuce potenciálu, proudová hustota

**Závěr**

V rámci simulace poškození materiálu probíhá nastavení řady důležitých parametrů. Výsledkem analýzy je mapa poškození a rychlosti koroze. Softwarová analýza a simulace průběhu korozního napadení a poškození představuje důležitý nástroj pro zlepšení možností materiálového a korozního inženýrství. Tento nový pohled na řešení korozní problematiky umožňuje sledování změny stavu v čase a přiblížení reálného průběhu chování materiálu. Analýza je založena na modelování konstrukcí tvořených jednoduchými prvky a jejich kombinováním. Zapojením stejných prvků v řadě za sebou lze ověřit vliv konstrukčního materiálu na chování a korozní odolnost prvku.

Spojením výsledků získaných z různých simulačních analýz je možné vytvářet ucelené závěry týkající se jak pevnostních a termomechanických, tak i korozních charakteristik.

**Použitá literatura**

<sup>1</sup>P. Novák, učební materiál Korozní inženýrství na CD

<sup>2</sup>R. A. Adey, P.Y. Hang: Computer simulation as an aid to Corrosion Control and Reduction,  
<http://www.beasy.com/images/pdf/publications/corrosion99.pdf>

<sup>3</sup>S.M. Niku, R. Adey, A „CAD“ system for the analysis and design of cathodic protection system, dostupné z:  
<http://www.beasy.com/images/pdf/publications/papers/cpcadsys.pdf>

<sup>4</sup>Simulation of Galvani

# BEZKOBALTOVÁ PASIVACE ZINKU S VYSOKOU KOROZNÍ ODOLNOSTÍ

Lubomír Šubert  
Enthone s.r.o. Brno

## Úvod:

Neustálá potřeba chránit si životní prostředí přináší nutnost vývoje nových technologií, jejichž negativní vliv na naše životní podmínky a pracovní prostředí je pokud možno s minimálním dopadem.

V oblasti protikorozní ochrany galvanicky vyloučených zinkových a slitinových Zn povlaků a jejich vlivu na životní prostředí bylo v posledních několika letech dosaženo výrazného zlepšení. Zinek, jako nejrozšířenější technická galvanická povrchová úprava, má velmi široké spektrum použitelnosti a setkáme se s ním prakticky ve všech průmyslových odvětvích. Při aplikaci systému korozní ochrany využívající zinek nebo jeho slitiny zinek-železo, zinek-nikl případně v Evropě málo rozšířený zinek-kobalt, je použití pasivační vrstvy s případným utěsněním jeho neodmyslitelnou součástí.

Tyto pasivační ochranné vrstvy prošly v průběhu několika posledních let výraznými změnami, které byly vyvolány jednak tlakem na zvýšení užité hodnoty, ale především tlakem na ochranu životního a pracovního prostředí při jejich aplikaci a následném používání.

Ochrana zinkového povlaku byla v minulosti řešena pomocí tzv. chromátovacích přípravků, které obsahovaly velké množství sloučenin šestimocného chromu. Jeho vysoká toxicita, především vůči vodní organismům, a nebezpečí pro člověka vzhledem k prokázanému vlivu na rakovinu plic, vedla k realizaci opatření Evropské unie zahrnutých ve směrnicih 2000/53/EC *End of Life Vehicle Directive* a 2002/95/ES *Restriction of the use of certain Hazardous Substances in electrical and electronic equipment*.

S vyloučením šestimocného chromu z procesů úpravy galvanicky vyloučených povlaků bylo třeba řešit požadavky související s korozní odolností, která byla u chromátových vrstev zajištěna právě obsahem  $\text{Cr}^{6+}$ . Požadavky automobilového průmyslu se zaměřily na aplikaci povlaků neobsahujících šestimocný chrom tzv. pasivací, které jsou na bázi komplexů trojmocného chromu. Jedná se o modré nebo transparentní pasivace, silnovrstvé pasivace nahrazující žluté chromátování a černé pasivace.

Především v případě nahrazování žlutého chromátu tzv. silnovrstvou pasivací vznikla otázka, čím nahradit funkci šestimocného chromu a dosáhnout tak u pasivací minimálně srovnatelných korozních výsledků. Vedle v mnoha případech nutného použití utěšňovací přípravků (organických, anorganických a anorganicko-organických) přišel na řadu také kobalt, jehož pozitivní vliv na korozní odolnost je jednoznačně prokazatelný.

## Vlastnosti kobaltu:

Kobalt je v přírodě poměrně dosti rozšířen, ale hodně rozptýlen. Z minerálů je obsažen v smaltinu  $\text{CoAs}_2$  a kobaltinu  $\text{CoAsS}$ . Kobalt také doprovází kovy jako např. nikl, měď a železo v jejich sulfidických rudách. Vyrábí se pražením rud a vzniklé oxidické sloučeniny se zpracovávají hydrometalurgicky. Sloučeniny kobaltu se pak oddělují a kovový kobalt se pak získává elektrolyticky z vodného roztoku.

Kovový kobalt je bílý, lesklý, kujný, tažný kov, který se vyznačuje pevností a tvrdostí.

V kyselinách se rozpouští velmi obtížně a při styku se silně oxidačním prostředím má tendenci se pasivovat. Snadno vytváří slitiny s ostatními kovy a celou řadu nejrůznějších komplexních sloučenin. Kobalt se využívá jako legující prvek, který pozitivně ovlivňuje mechanické vlastnosti oceli a zvyšuje její odolnost proti korozi.

## Vývoj legislativy:

Na stránkách Evropské agentury pro chemické látky (The European Chemicals Agency, ECHA v seznamu SVHC – Substance of very high concern)

[http://echa.europa.eu/chem\\_data/authorisation\\_process/candidate\\_list\\_table\\_en.asp](http://echa.europa.eu/chem_data/authorisation_process/candidate_list_table_en.asp)

se můžeme dočíst o návrhu na zařazení (kromě jiných sloučenin) sloučenin kobaltu - chloridu kobaltnatého, uhličitanu kobaltnatého, octanu kobaltnatého, dusičnanu kobaltnatého, síranu kobaltnatého a hydratovaných forem těchto sloučenin - na seznam látek vzbuzujících mimořádné obavy.

V praxi, vzhledem k pasivační ochraně galvanicky vyloučených zinkových vrstev, to znamená, že podle odhadnutelného časového harmonogramu bude docházet v nejbližších letech k vyřazování sloučenin kobaltu z výroby pasivačních přípravků a jejich nahrazováním chemikáliemi, které zajistí srovnatelnou požadovanou užitnou hodnotu pasivační vrstvy. Časově nelze tento proces přesně specifikovat, ale je reálný předpoklad, že by mohlo dojít v roce 2014 k úplnému zákazu používání uvedených sloučenin kobaltu.

Firma Enthone sleduje pečlivě průběh tohoto legislativního procesu a už v předstihu se připravuje na tuto situaci tak, aby eliminovala možné dopady tohoto rozhodnutí na zákazníky.

Praktickým výsledkem této činnosti je vývoj pasivačních přípravků zcela bez sloučenin kobaltu při zachování korozní odolnosti vrstev minimálně srovnatelné jako u procesů obsahujících kobalt..

**Jedním z výsledků vývoje firmy Enthone je již do praxe uvedený přípravek bez obsahu solí kobaltu Permapass 3300.**

**PERMAPASS 3300** je bezkobaltová trojmocná pasivace s vysokou protikorozní účinností, která patří do skupiny tlustovrstvých pasivačních přípravků. Produkt je určený pro pasivaci zinkových povlaků vyloučených ze slabě kyselých, kyanidových, nebo alkalických bezkyanidových lázní, slitinových lázní zinek/železo a kyselých nebo alkalických slitinových lázní zinek/nikl.

**PERMAPASS 3300** poskytuje lesklé ochranné povlaky s lehkou irizací. Barva vrstev může přecházet od oranžově-červené přes namodralou až do fialově - irizující. Na povlacích vyloučených z lázní Zn/Fe jsou vytvářeny tmavší nazelenalé odstíny.

Tloušťka pasivační vrstvy se pohybuje v rozmezí 100 až 500 nm.

Vyloučené povlaky z lázně **PERMAPASS 3300** se vyznačují velmi dobrou protikorozní ochranou, která je porovnatelná nebo v některých případech i lepší než u vrstev vyloučených z lázní žlutého chromátování s obsahem šestimocného chromu, respektive pomocí silnovrstvých pasivací s obsahem kobaltu.

#### **Vlastnosti vyloučených vrstev:**

- ochranné vrstvy na zinku jsou lehce irizující a mohou podle podkladu a složení lázně vykazovat různé barevné odstíny
- odolnost vrstev při testech v neutrální solné mlze podle DIN 9227 NSS je neobyčejně vysoká
- u bubnových dílů je možné dosáhnout korozní odolnost nad 72 h bez vzniku bílé koroze a podle techniky aplikace v některých případech až 144 h
- u závěsových dílů je možné dosáhnout korozní odolnost nad 120 h a v některých případech i nad 300 h bez vzniku bílé koroze v závislosti na technice aplikace
- vrstvy jsou jasné a bez „závojų“

produkt	číslo výrobku	forma dodávky	hustota
PERMAPASS 3300	422101	tekutý	1,33

**PERMAPASS 3300** se dodává ve formě koncentrátu pro nasazení a doplňování.

#### **Zařízení:**

##### Vany

Vhodné jsou vany z PE nebo PVC, nebo ocelové vany vyložené PP, PVC, nebo Korosealem. Rovněž lze použít vany nerezové.

##### Topení

Pasivace **PERMAPASS 3300** je provozována při 40 - 65°C. Topná tělesa, resp. výměníky tepla musí být velkoplošné s nízkou povrchovou teplotou. Místní přehřátí pasivačního roztoku má nepříznivý vliv na výsledný efekt pasivace.

Materiál: sklo, porcelán, titan, PVDF nebo PTFE (teflon).

##### Odsávání

Odsávání musí být dimenzováno, konstruováno a provozováno tak, aby pro obsluhu nevzniklo žádné zdravotní riziko vlivem působení plynů, par a aerosolů. Musí být dodrženy hygienické předpisy. Dále musí být zabezpečeno, aby vzduch obsahující škodliviny na výstupu z odsávání nezpůsobil zatížení nebo ohrožení zdraví a životního prostředí.

##### Pohyb

Pro závěsová zařízení se doporučuje mechanický pohyb zboží, nebo pohyb lázně pomocí Venturiho trysek.

U bubnových zařízení by mělo lehké probublávání vzduchem podporovat výměnu pasivačního roztoku. Otáčení bubnu by mělo být pomalé, nebo přerušované.

Při použití odštědivek pro pasivování se musí zjistit a optimalizovat pohyb vzhledem k typu zařízení a spektru zboží.

**Složení lázně:**

	optimum	rozsah
<b>PERMAPASS 3300</b>	100 ml/l	80 - 150 ml/l
kyselina dusičná 53%		1 – 4 ml/l*

\* dávkování je závislé na nasazovací koncentraci přípravku a použité vodě

**Pracovní podmínky:**

	optimum	rozsah
teplota	50°C	40 - 65°C
doba pasivace	cca 60 s	40 – 120 s
hodnota pH	1,9	1,7 - 2,2
teplota sušení	60 – 80°C	60 - 100°C
doba sušení	10 min	5 – 15 min

Pracovní podmínky, především teplota a čas ponoru v pasivační lázni, umožňují dosahovat různých barevných odstínů. Barevný odstín závisí také na tom, zda zinkový povlak byl vyloučen z kyselého nebo alkalického elektrolytu.



35 °C modrý

50 °C lehká iridiscence

60 °C žlutě iridiscenční

**Pracovní postup:**

- zinkování
- 2 – 3×plach
- vyjasnění ve zředěné kyselině dusičné (0,2 – 1 % objemové)
- pasivace **PERMAPASS 3300**
- 2 – 3×plach
- ofuk stlačeným vzduchem (doporučujeme)
- sušení horkým vzduchem

**Závěr:**

Toto technické řešení korozní ochrany zinkového povlaku vylučuje z výrobního procesu všechny sloučeniny kobaltu, a tak pasivace **Permapass 3300** od firmy Enthone představuje špičkový produkt, který umožňuje zákazníkům (v souladu se stávající platnou legislativou a v souladu s tím, co lze očekávat) již v předstihu splňovat všechny požadavky, a to nejen automobilového průmyslu, na pasivační vrstvu ve smyslu korozní odolnosti, vzhledu, nákladů, ochrany životního prostředí a vedení procesu.

# INOVATIVNÍ TECHNOLOGIE POKOVENÍ MacDermid

Bohumil Dvořák, Jaromír Vrbata  
MacDermid CZ, s.r.o. Praha

## Antikorozní povlaky 2012

Již tradičně přichází MacDermid na trh s několika velmi zajímavými inovacemi i zcela novými lázněmi. Cílem tohoto článku je seznámit čtenáře s možnostmi, které nejnovější technologie nabízejí a jaké výhody z toho pro uživatele plynou. Velkou pozornost věnujeme ekonomice těchto technologií, neboť právě dobrá ekonomika galvanických lázní či postupů bude v nadcházejícím období jedním z nejdůležitějších aspektů a podmínek pro „přežití“ některých galvanoven.

### Pasivační lázně nové generace:

- TriPass ELV 2500LT
- TriPass ELV 3500
- TriPass ELV 5100\_v2

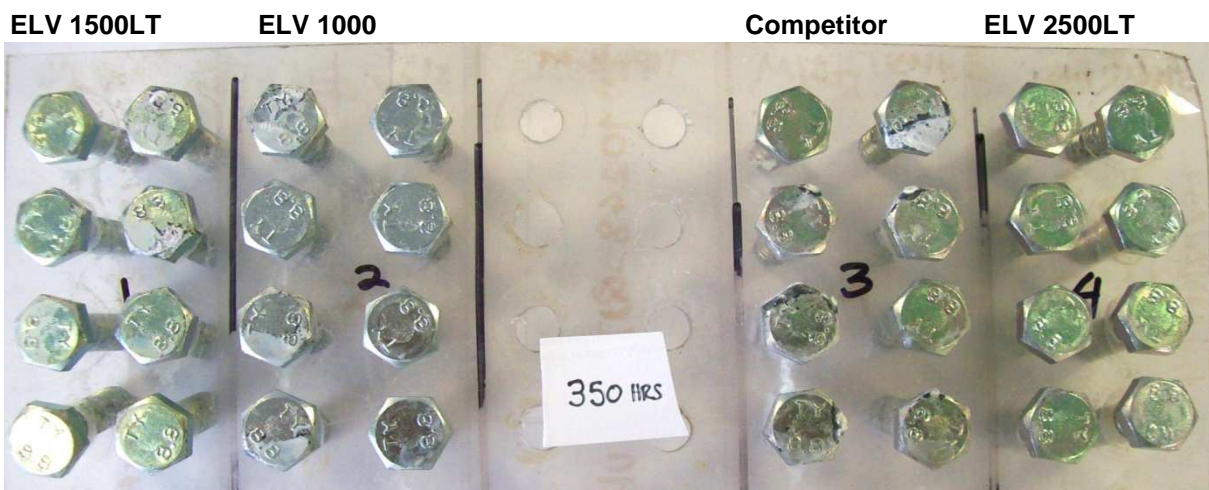
### TriPass ELV 2500LT

Jedná se o "vlajkovou loď" mezi trojmocnými pasivacemi. Tento produkt je pokračovatelem velmi úspěšné silnovrstvé pasivace TriPass ELV1500LT pro kyselé i alkalické zinky. Je aplikovatelný prakticky při pokojové teplotě (20 - 25°C) a provozní koncentrace této nové lázně je nižší (8 – 10% obj.). Z toho vyplývá nižší výnos, nižší spotřeba a tedy celková úspora na provoz kolem 30%. Velmi podstatným bonusem lázně TriPass ELV 2500LT je excelentní korozní odolnost vzniklé vrstvy.

### Provozní parametry:

TriPass ELV 2500LT	Rozsah	Optimum
Koncentrace	80 -120 ml/litr	100 ml/litr
Teplota	18 – 40 °C	30 °C
pH	2,0 – 2,5	2,2
Čas ponoru	60 - 120 sec	90 sec
Míchání	Mechanické nebo mírné vzduchování	
Filtrace	Doporučena 20 - 50µ	
IMDS ID číslo	900924	

Obr.1



Tyto všechny parametry ji předurčují pro masivní nasazení vždy tam, kde se jedná o vysoké nároky na korozní odolnost proti bílé korozi, při vyhovění všem Evropským nařízením a směrnicím.

### **TriPass ELV 3500**

Zcela nová lázeň reflektující na požadavky automobilového průmyslu. Lázeň je určena pro Zinko-Niklové povlaky s obsahem Ni v rozmezí 10 – 16%. Je pochopitelně bez šestimocného chromu a pracuje opět při pokojové teplotě. Vrstvy vznikající v této lázni mají kovově modrou barvu a extrémně vysokou korozní odolnost. Lázeň je dvoukomponentní a pH se udržuje kole 4. Je určena pro závěs i buben.



<b>TriPass ELV 3500LT</b>	<b>Rozsah</b>	<b>Optimum</b>
<b>TriPass ELV 3500LT part A</b>	20 - 40 ml/litr	25 ml/litr
<b>TriPass ELV 3500LT part B</b>	70 - 90 ml/litr	75 ml/litr
Teplota	18 – 30 °C	25 °C
pH	3,7 – 4,4	4,2
Čas ponoru	40 - 100 sec	60 sec
Míchání	Mechanické nebo mírné vzduchování	
Filtrace	Doporučena 20 µ	
IMDS ID číslo	900928	

### **TriPass ELV 5100\_v2**

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

Lázeň pracuje při pokojové teplotě a vrstva poskytuje opravdu vysokou korozní odolnost i po tepelné úpravě. Tato lázeň je dostupná i v „bez kobaltové“ verzi TriPassCoFree 7100 .



TriPass ELV 5100 v2	Rozsah	Optimum
TriPass ELV 5101	80 - 120 ml/litr	100 ml/litr
TriPass ELV 5102	80 - 120 ml/litr	100 ml/litr
Teplota	18 – 30 °C	25 °C
pH	1,7 – 2,1	1,9
Čas ponoru	60 - 150 sec	120 sec (Ni 10 - 13%) 75 sec (Ni 13 – 16%)
Míchání	Mechanické nebo mírné vzduchování	
Filtrace	Doporučena 20 - 50 µ	
IMDS ID číslo	1223017	

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

Pozn.: V průběhu ledna/února 2012 budou uvolněny takzvané Beta verze dalších nových lázní a to především **TriPassXD77** jednokomponentní stříbrná pasivace na ZnNi s excelentní korozní odolností a krásně stříbrným zabarvením. V průběhu března bude tuto lázeň možné dodat na vyzkoušení v provozu.

#### Inovované funkční lázně MacDermid

- **Alkalický zinek - Envirozin Genesis\_v2**
- **Kyselý zinek - Liquid Buffer G (Bez kyseliny borité)**

#### Envirozin Genesis\_v2

Jedná se o vylepšenou verzi jedné z nejpoužívanějších alkalických zinkovacích lázní. Vylepšena byla především uniformita povrchu – lepší zabíhavost a díky novému aditivu i možnost nastavit vyšší lesk vrstvy bez negativních průvodních jevů.

Pozn.: Nebude dodávána jako nový výrobek, ale postupně se bude přecházet k novému aditivu, které je plně kompatibilní s předchozí verzí.

#### Liquid Buffer G

Kyselý Zinek na chloridové bázi bez kyseliny borité. Aplikace určená pro bubnovou i závěsovou technologii. **Liquid Buffer G** je určen na nasazení nové lázně nebo jen doplňování do stávající namísto kyseliny borité. Liquid Buffer G je určen výhradně pro draselné, bez-čpavkové elektrolyty



Kyselý zinek		Rozsah
Zinek		30 – 40 g/litr
Liquid Buffer G		45 - 60 ml/litr
Celkové chloridy		130 – 140 g/litr
Brightener (leskutvorná přísada)		0,5 – 2,0 ml/litr
Carrier (nosič lesku)		30 - 40 ml/litr
pH		5,0 – 5,5
Teplota		20 – 40°C
Proudová hustota	Buben	0,2 – 1 A/dm <sup>2</sup>
	Závěs	1,5 – 3,0 A/dm <sup>2</sup>

### Dekorativní povlaky 2012

- **Kyselá mědicí lázeň CuMac Optima**
- **Lesklý Nikl NiMac Solo**
- **Trojmocný dekorativní chrom TriMac III**

#### Kyselá mědicí lázeň CuMac Optima

CuMac Optima je mědicí lázeň, která produkuje extrémně lesklé povlaky. Lázeň má velmi dobrou vyrovnávací schopností široký rozsah proudových hustot. Byla primárně vyvinuta pro pokovování speciálních materiálů, jakými jsou hliník a jeho slitiny, zinkové slitiny a plasty. Tyto materiály vyžadují vysokou vyrovnávací schopnost a lesk v nízkých proudových hustotách. O její kvalitě vypovídá velké množství nových instalací po celém světě za krátkou dobu od jejího uvedení na trh. Jenom v Evropě bylo od roku 2010 provedeno 34 instalací. Lázeň se stala oblíbenou pro svojí jednoduchou údržbu, bezproblémový chod a ekonomicky výhodný provoz.

#### Lesklý nikl NiMac Solo

NiMac Solo je vysoce výkonná niklovací lázeň, která produkuje vrstvy s vysokým leskem a výbornou vyrovnávací schopností v celém proudovém rozsahu. Vyloučený povlak je připravený na následné chromování a má vynikající duktilitu. Lázeň má skvělou odolnost vůči kontaminaci cizími kovy. Ve většině případů se do lázně doplňuje pouze jedna přísada. Lázeň je možné míchat vzduchem nebo mechanicky.

#### Provozní zkušenosti z ČR

Od ledna minulého roku jsme provedli 5 instalací této lázně v různých provozech. Vždy jsme prováděli konverze z konkurenčních lázní. Konverze probíhala snadno. V prvních 14 dnech (+- podle zátěže lázně) bylo třeba dávkovat NiMac 14. Po ustálení provozu se tato přísada dávkuje pouze dle našich analýz, které provádíme zhruba 1 x za měsíc. Naši zákazníci si lázeň pochvalují kvůli její snadné obsluze. Také dávkování jenom jediné přísady vnímají jako velkou výhodu. Lázeň je podle jejich slov stabilní a povlak se snadno chromuje. NiMac Solo přinesl naším zákazníkům 5 – 10% úsporu na chemii. Lázeň je nasazená ve 3 automatických linkách, které jsou poměrně silně vytíženy. V dalších dvou provozech se jedná o lázně s ručním provozem.

#### Trojmocný chrom TriMac III

TriMac III je trojmocná chromovací lázeň pro dekorativní pokovení. Má vylepšenou rychlost nanášení a široké operační parametry. Barva chromové vrstvy je téměř totožná s barvou povlaku z šestimocného chromu. Vyznačuje se mnohem lepší účinností v nižších proudových hustotách než šestimocné chromové lázně. Lázeň je citlivá na kontaminaci železem, které je potřeba držet v rozmezí pod 20 mg/l. Pro bezproblémový chod je tedy nutné použít ionexovou kolonu na čištění.

Vyloučený povlak není pasivní jako v případě povlaku z šestimocného chromu. Je tedy potřeba pokovené zboží nechat alespoň pár dní v suchu a teple a tím zajistit trvalost kvality povlaku přirozenou pasivací.

<b>TriMac III</b>	<b>Rozsah</b>	<b>Optimum</b>
TriMacIII Conductivity salts	250 - 320 g/litr	300 g/litr
TriMacIII Part 1	120 - 240 ml/litr	150 ml/litr
Celkový obsah Cr kovu	10 - 20 g/litr	12 g/litr
Hustota	Ne vyšší než 1,3	1,2
TriMacIII Initial	10 ml/litr	
TriMacIII Wetter	3 ml/litr	
Teplota	50 – 65°C	55°C
pH	3,2 – 3,8	3,5
Proudová hustota (katodou)	7 – 15 A/dm <sup>2</sup>	10 A/dm <sup>2</sup>

### **Praktické zkušenosti z instalace v ČR**

Instalace lázně byla provedena v prvním čtvrtletí loňského roku. A tona provozu, kde se pokovuje trubkový materiál. Od začátku bylo tedy jasné, že bude docházet ke kontaminaci lázně železem. Bylo proto nutné použít Ionexové čištění. Jako náplň do ionexových kolon jsme použili doporučený Resin no: 1, který dokáže selektivně pohlcovat Cu, Ni a Fe. Resin No.1 se regeneruje pomocí NaOH a H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Na lázeň o objemu 3000 litrů jsme použili Ionexovou kolonu se dvěma nádobami o objemu 2 x 35 litrů. Při pokovování dílců, které nemají vnitřní plochy, pracovala ionexová kolona bez problémů. Hodnota železa v lázni se držela okolo 8 mg/l a celý provoz byl stabilní. Avšak při pokovování trubkového materiálu se hned po jedné směně prudce zvýšila hodnota železa v lázni a to až nad 20 mg/l. Ostatní kovy byly v normě. Při této hodnotě Fe se již začali projevovat defekty povlaku: hnědě skvrny a menší účinnost v oblastech nižší proudové hustoty. Nejprve jsme tedy zvýšili průtok lázně skrz ionexovou kolonu. Dosáhli jsme sice lepšího výsledku, ale účinnost kolony byla po 24 hodinách prakticky nulová a obě nádoby potřebovaly regeneraci. Regenerace trvá 12 – 20 hodin. Snížili jsme tedy průtok na původní hodnotu a rozhodli se, že přidáme ještě jednu ionexovou nádobu. Tentokrát pouze v objemu 10 litrů, ale s jinou náplní absorbentu a to Fe-Resin. Tato pryskyřice odstraňuje železo ještě selektivněji. Nedá se ale regenerovat a tudíž, po nasycení se musí vyměnit. Po této technologické změně již trubkový program na chromovací lázni běží bez problémů. Pro bezproblémový chod lázně je tedy zapotřebí ionexová kolona na měď a nikl a navíc je potřeba samostatná malá kolona na železo. Na jednu náplň potom při 2 směnném trubkovém programu je čištění funkční po dobu 5 – 7 dní.

V případě zájmu Vám rádi poskytneme bližší informace o těchto jednotlivých nových lázních.

Bohumil Dvořák  
Jaromír Vrbata

# SROVNÁVACÍ ZKOUŠKY FOSFÁTOVÝCH POVLAKŮ

Kateřina Kreislová, Alena Koukalová, Tomáš Kubatík, Hana Geiplová, Jaroslav Kvapil,  
SVUOM s.r.o. Praha

---

## Úvod

První zmínkou o použití fosfátového povlaku pro protikorozní ochranu oceli je britský patent z r. 1869. První komerčně dostupné lázně pro tvorbu fosfátového povlaku formuloval Thomas Coslett na počátku 20. století - ocelové díly byly po dobu cca 2 h ponořeny do lázně kyseliny fosforečné [1]. V průběhu doby byly pracovní lázně pro tvorbu fosfátových povlaků modifikovány jak pro dosažení různých požadovaných vlastností jak povlaků, tak i pro optimalizaci pracovních podmínek procesu.

Fosfátové povlaky jsou nejrozšířenějším typem konverzních povlaků a liší se chemickým složením a vlastnostmi podle upravovaného kovu, lázní ze kterých vznikají, i podle pracovních podmínek při jejich přípravě. Povlaky vznikají procesem fosfátování, při kterém se použitím činidla obsahujícího kyselinu fosforečnou anebo fosforečnanu vytvářejí na povrchu kovu vrstvy nerozpustných fosforečnanů [2]. Vytvořené povlaky jsou charakteristické vysokou přilnavostí k povrchu základního kovu a nerozpustností ve vodě i jiných rozpouštědlech. Organické nátěry, které se nanášejí na povlaky, se na nich výborně zakotvují; při poškození nátěru konverzní mezivrstva brání dalšímu postupu koroze a prokorodování organického povlaku [3]. Podkorodování nátěru je úměrné kvalitě fosfátové vrstvy, především pak její tloušťce, rovnoměrnosti a kompaktnosti, ale závisí i na vlastnostech nátěrového povlaku, především jeho bariérových vlastnostech.

V průmyslové praxi jsou často používány postupy fosfátování kombinující přípravu povrchu s fosfátováním, např. lázně pro tvorbu železnatého fosfátu obvykle obsahují povrchově aktivní látky pro čištění a zamaštěné povrchy mohou být upraveny v jedné operaci (tzv. sdružené odmašťování-fosfátování). Jedná se o chemický proces, při kterém postřikem pracovní lázně (roztoků kyseliny fosforečné a fosforečnanů kovů) vzniká na kovovém povrchu tenký a jemný, v případě železnatého fosfátu, amorfní povlak, který je porézni.

**V tomto příspěvku jsou porovnány vlastnosti nově vyvíjených prostředků (vzorky A a B) pro sdružené odmašťování-fosfátování se standardně používanými komerčními prostředky (vzorky C a D). Provedená hodnocení vycházejí ze základních technických požadavků na fosfátové konverzní povlaky dle ČSN EN 12476 *Fosfátové konverzní povlaky na kovech - Způsob specifikace požadavků*:**

- účinnost odmaštění (gravimetricky, vizuálně),
- vzhled konverzního povlaku (mikroskopické hodnocení),
- plošná hmotnost konverzního povlaku,
- korozní odolnost konverzního povlaku (urychlené korozní zkoušky),
- přilnavost a korozní odolnost povlaku práškové a kapalné barvy aplikovaných na konverzní povlaky.

## 1 Specifikace zkoušených prostředků

### 1.1 Specifikace zkoušených prostředků

Všechny zkoušené odmašťující a fosfatizační prostředky obsahují jako základní složku kyselinu fosforečnou (15 - 24 hmot. %) a fosforečnan sodný (3 - 8 hmot. %), dále jako povrchově aktivní odmašťující složky, např. různé alifatické alkoholy.

### 1.2 Specifikace ocelových vzorků

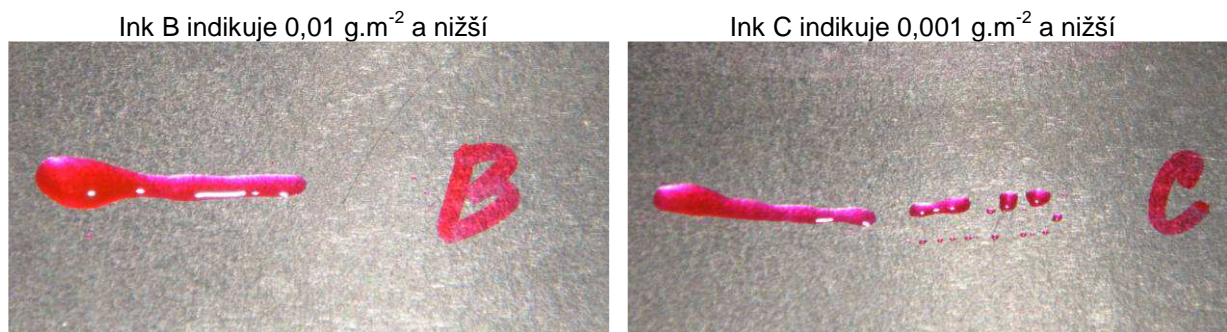
Zkoušky byly provedeny na plochých vzorcích uhlíkové oceli tř. 11 o rozměrech 100 x 150 mm. Složení podkladové oceli může ovlivnit schopnost fosfatizace v případě, že celkový obsah chromu, niklu a mědi přesahuje 800 ppm. Velmi nepříznivý vliv na tvorbu fosfátového povlaku má povrchová kontaminace uhlíkem – v literatuře jsou uváděny limitní hodnoty od 4,3 do 8 mg.m<sup>-2</sup> [1].

Povrch vzorků nebyl před zkouškou odmašťován, na vzorcích byl zbytkový film mastných nečistot běžně se vyskytující na dodávaných hutních materiálech.

Stupeň zamaštění vzorků byl stanoven hodnocen vizuálně s použitím indikátorů zamaštění a gravimetricky:

- vizuálně byl zjištěn stupeň zamaštění povrchu vzorků v intervalu  $0,01 - 0,001 \text{ g.m}^{-2}$  (Obrázek 1),
- gravimetricky bylo zjištěno zamaštění povrchu  $0,42 \text{ g.m}^{-2}$ .

Obrázek 1 – Vizuální hodnocení stupně zamaštění povrchu



Technologii sdružené operace odmašťování a fosfátování postřikem lze použít na součástky a díly s povrchem bez korozního napadení, bez mechanických nečistot a s minimálním množstvím zamaštění (pod  $0,1 \text{ g.m}^{-2}$ ). Zbytky zamaštění na povrchu vedou k tvorbě nesouvislých, nerovnoměrných a pórovitých fosfátových povlaků, a tím k snížení kvality celého ochranného systému. Vyšší zamaštění nebo obtížně odmašťitelné látky mohou zablokovat tvorbu vrstvy. Takové povrchy vyžadují samostatné předběžné odmaštění nebo jiné opatření.

### 1.3 Aplikace prostředků pro sdružené operace

Všechny zkoušené prostředky jsou určeny pro aplikaci postřikem. Aplikace postřikem je vhodná pro rozměrné díly a vytvoření fosfátové povlaky jsou tenké a vytvářejí velmi vhodný podklad pro nanášení nátěrů. V Tabulce 1 jsou uvedeny technické podmínky pro sdruženou operaci odmašťování a fosfátování zkoušených prostředků.

Tabulka 1 – Technické podmínky aplikace zkoušených prostředků

koncentrace	teplota (°C)	pH	tlak (MPa)	doba aplikace (min)
2 %	55	4,5	0,1	2

Lázně byly připraveny zředěním dodaných vzorků demineralizovanou vodou. Hodnota pH pracovních roztoků byla zkontrolována a pH bylo podle potřeby upraveno 0,1 M roztokem NaOH nebo  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

Při aplikaci bylo možné pozorovat, že cca po 30 s dochází k odstranění zamaštění (Obrázek 2) a následně vzniká vrstva fosfátu.

Obrázek 2 – Postupné odstranění zamaštění



## 2 Hodnocení fosfátových povlaků

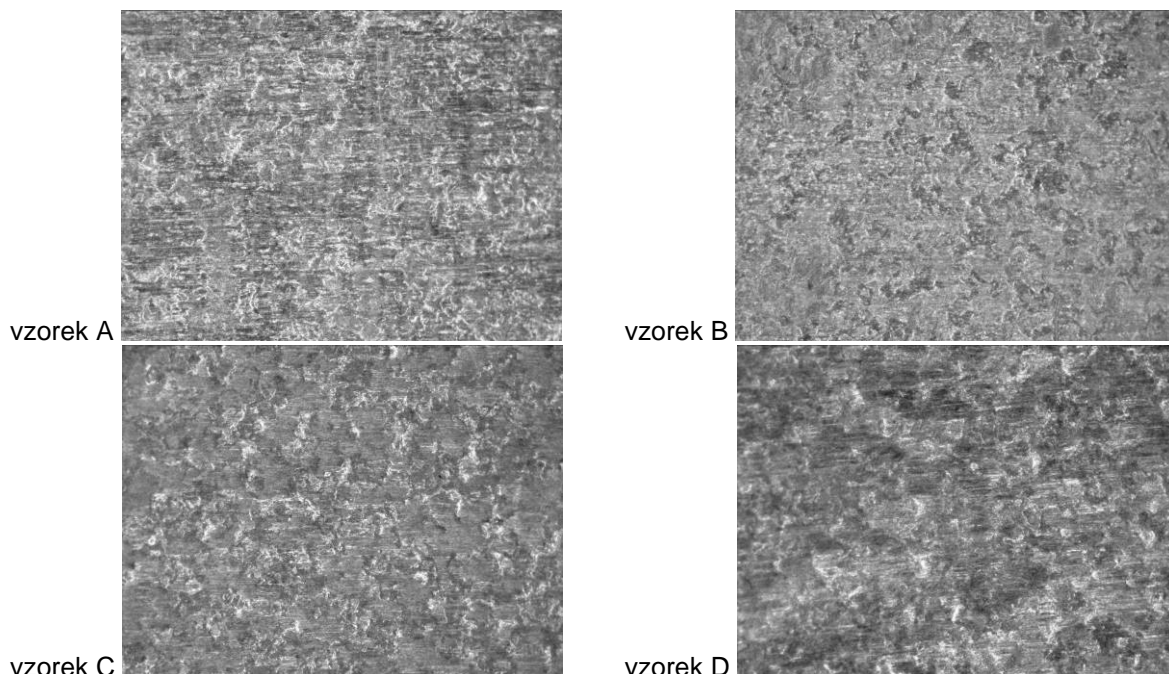
### 2.1 Vizualní hodnocení

Železnatým fosfátováním se vytváří tenké, amorfni vrstvy tvořené směsí různých fosforečnanů především  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  a vivianitem  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ , dále např. hureaulitem  $\text{Fe}_3\text{H}_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  a strengitem  $\text{FePO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ , atd.

Fosfátové povlaky na oceli vytvářejí intenzivně zbarvené světle nebo tmavě šedé vrstvy až modrofialové barvy do zlatavých odstínů v závislosti na typu lázně a podkladové oceli. Zbarvení nebývá rovnoměrné, podle tloušťky vrstvy se na povrchu vyskytuje řada barevných odstínů. Na všech ocelových vzorcích se vytvořila relativně rovnoměrná světle šedá tenká vrstva zkoušených fosfátů železa (Obrázek 3) – nejrovnoměrnější a nejtmavší odstín vrstvy byl hodnocen na vzorcích fosfátovaných prostředkem D.

Nejběžnější metodou hodnocení struktury, morfologie a porózy fosfátových povlaků je vizualní hodnocení rastrovacím elektronovým mikroskopem (SEM). Vytvořené fosfátové povlaky byly hodnoceny na elektronovém rastrovacím mikroskopu TESCAN VEGA II. Z hodnocení je patrné, že vrstva fosfátu na všech vzorcích je amorfni (Obrázek 4). Ve vrstvách se vyskytují póry o průměru cca 50  $\mu\text{m}$ . U vzorku D byly zjištěny póry o průměru až 100  $\mu\text{m}$ .

Obrázek 3 – Fosfátové povlaky (50x zvětšeno)



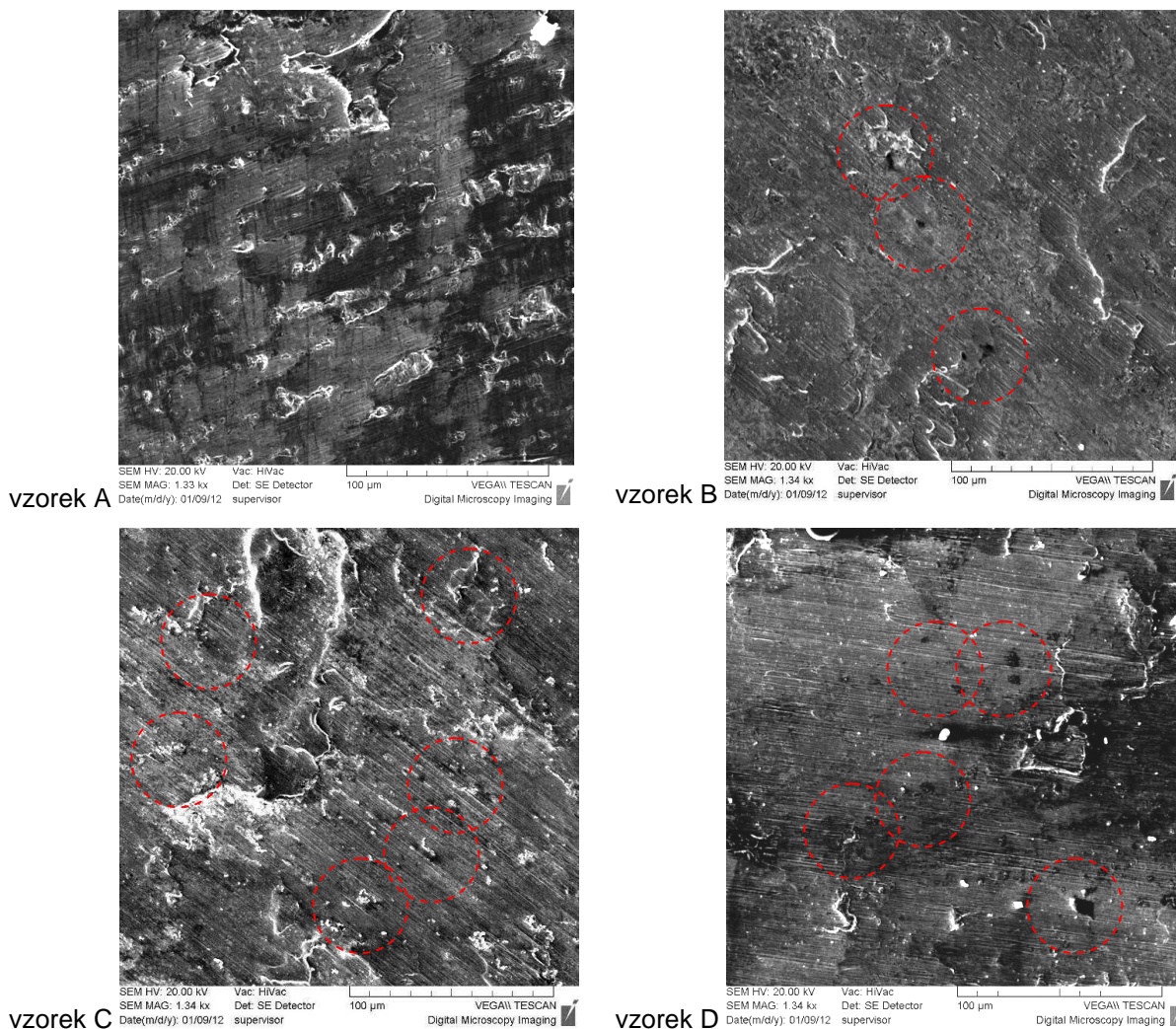
### 2.2 Plošná hmotnost fosfátového povlaku

Při fosfátování dochází k úbytku (rozpuštění) podkladového kovu řádově v mikrometrech. Konverzní povlak pro zajištění přilnavosti nátěrů má nižší plošnou hmotnost než povlaky pro zvýšení odolnosti proti korozi – obvykle 0,1 až  $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ . Plošná hmotnost zkoušených fosfátových povlaků byla stanovena:

- postup 1 - na všech vzorcích gravimetricky z rozdílu původní hmotnosti a hmotnosti po nanesení fosfátu (se započtenou hmotností zamaštění, které byly odstraněno),
- postup 2 - na 3 vzorcích s vrstvou fosfátu rozpuštěním postupem podle ČSN EN ISO 3892 *Konverzní povlaky na kovových materiálech – Stanovení plošné hmotnosti povlaku – Vážkové metody*,

Výsledky jsou uvedeny v Tabulce 2. Průměrná plošná hmotnost nanesených fosfátových povlaků je téměř shodná pro všechny zkoušené prostředky. Hodnoty stanovené různými postupy závisí i na počtu vzorků. Vztah mezi plošnou hmotností a tloušťkou fosfátových povlaků je pro tenké povlaky takový, že 1  $\mu\text{m}$  odpovídá 1,5 až  $2 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$  [4]. Tímto vztahem nebo s použitím tzv. zdánlivé hustoty fosfátové vrstvy  $2 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3} \pm 50\%$  lze vypočítat přibližnou tloušťku vrstvy.

Obrázek 4 – Fosfátové povlaky (1000x zvětšeno)



Tabulka 2 – Průměrná plošná hmotnost/tloušťka fosfátového povlaku

vzorky	dle specifikace	plošná hmotnost ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ )	
		postup 1	postup 2
A	-	0,70	0,47
B	-	0,60	0,90
C	0,2 - 0,4	0,77	0,48
D	~ 0,5	0,60	0,79

Plošná hmotnost fosfátových povlaků se liší v závislosti na:

- konstrukčním materiálu a stavu povrchu dílů;
- předchozích mechanických a chemických úpravách dílů;
- podmínkách procesu fosfátování.

Zásadní vliv na plošnou hmotnost fosfátového povlaku má stupeň zamaštění – u vzorků, které byly před nanášením fosfátového povlaku odmaštěny, byla plošná hmotnost fosfátového povlaku o 40% vyšší ( $0,58 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ , resp.  $0,90 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ ). Také vizuálně byla vrstva rovnoměrnější u odmaštěných vzorků.

Tloušťka, resp. plošná hmotnost fosfátových povlaků je jedním ze základních kritérií jejich kvality, ale nemá až velký vliv na korozní odolnost povlaků. Větší význam má četnost a velikost pórů a podobných nespojitostí ve vrstvě fosfátového povlaku.

### 3 Stanovení odolnosti fosfátových povlaků proti korozi

Fosfátové povlaky jsou přirozeně porézní, i když poróznost je relativně nízká a pohybuje se v rozsahu 0,5 až 1,5 % fosfátovaného povrchu. Poróznost má zásadní vliv na korozní odolnost neutěsněných fosfátových povlaků; utěsněním se sníží poróznost cca o 50%. Na druhou stranu poróznost přispívá k vyšší adsorpci nátěrů a dalších povrchových úprav na fosfátových povlacích.

Podle Přílohy D normy ČSN EN 12476 se odolnost fosfátových povlaků proti korozi zkouší na vzorcích s dodatečnou ochranou vhodným prostředkem na ochranu proti korozi (obvykle konzervační olej, označení dodatečné úpravy T4), které jsou podrobeny zkoušce neutrální solnou mlhou dle ČSN EN ISO 9227. Doba do vzniku první koroze podkladového materiálu je obvykle velmi krátká – 24 h resp. 48 h. Korozní odolnost fosfátových vrstev bez dodatečné úpravy v podmínkách této urychlené korozní zkoušky je cca 2 h. Požadavky MIL-DTL-16232 na minimální korozní odolnost povlaků v prostředí 5% neutrální solné mlhy se týkají povlaků fosfátů zinečnatého a manganatého a jsou cca 1,5 – 2 h pro povlaky s plošnou hmotností <math>< 10 \text{ g.m}^{-2}</math> bez dodatečné úpravy a 48 h, resp. 72 h pro povlaky s dodatečnou úpravou konzervačními prostředky na bázi olejů (T4 podle ČSN EN 12476).

Norma ČSN EN 12476 také uvádí, že specifikace minimální doby korozní odolnosti fosfátových povlaků se musí uvádět pro konkrétní konzervační prostředek a pro známou plošnou hmotnost fosfátového povlaku a i nános konzervačního prostředku. Minimální doba expozice a způsob hodnocení musí být dohodnuti mezi zúčastněnými stranami. Obvykle je předpokládána minimální korozní odolnost 96 h expozice pro fosfátové povlaky používané jako konečná povrchová úprava, tj. povlaky s vyšší plošnou hmotností. Dle dlouhodobých zkušeností SVÚOM na základě řady provedených zkoušek tato zkouška korozní odolnosti spíše vypovídá o korozní odolnosti zvoleného konzervačního prostředku. Proto byla odolnost proti korozi zkoušených fosfátových prostředků zkoušena různými režimy.

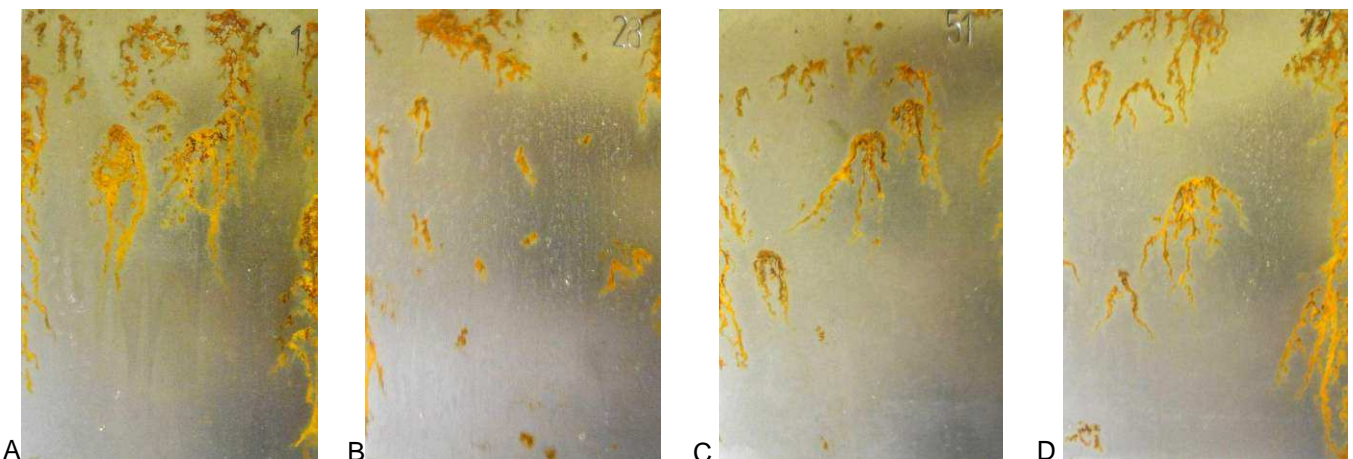
K dodatečné úpravě byl zvolen konzervační olej Konkor 101, jehož korozní odolnost je ve SVÚOM dlouhodobě ověřena jak urychlenými laboratorními zkouškami (min. 11 dní do vzniku prvního korozního napadení v kondenzační zkoušce), tak i provozními zkouškami. Vzorky se zkoušenými fosfátovými povlaky byly ponořeny do konzervačního oleje po dobu cca 1 min při laboratorních podmínkách. Průměrné plošné hmotnosti nánosu daného konzervačního prostředku jsou ovlivněny strukturou fosfátového povlaku – jeho schopností absorbovat olejový film. Pro zkoušené fosfátové povlaky jsou hodnoty relativně shodné, v rozmezí 2,7 až 3,7  $\text{g.m}^{-2}$ ; nižší hodnota byla stanovena pro fosfát D.

#### 3.1 Korozní zkouška neutrální solnou mlhou

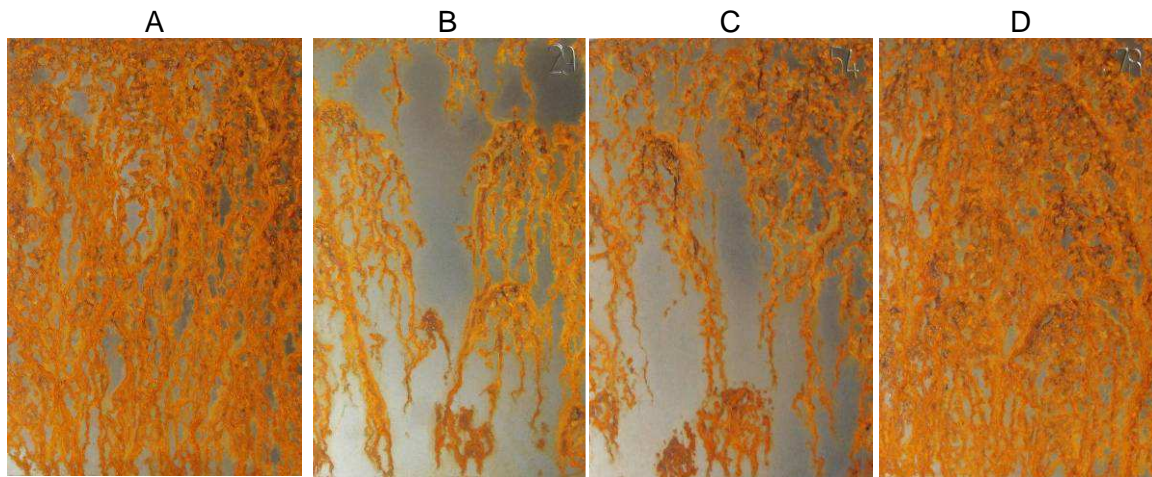
Korozní zkouška byla provedena režimem NSS podle ČSN EN ISO 9227 *Korozní zkoušky v umělých atmosférách - Zkoušky solnou mlhou*. Vzorky se zkoušenými fosfátovými povlaky a dodatečnou úpravou konzervačním olejem byly umístěny do zkušební komory a vizuálně hodnoceny v intervalech 2 a 8 h (Obrázky 5 a 6). Hodnocení bylo provedeno podle ČSN EN ISO 10289 *Metody korozních zkoušek kovových a jiných anorganických povlaků na kovových podkladech – Hodnocení vzorků a výrobků podrobených korozním zkouškám*.

**Výsledky jsou uvedeny v Tabulce 3. Nejrozsáhlejší korozní napadení bylo zjištěno u vzorků sady A a D, kde byl i nižší povlak konzervačního oleje. Korozní odolnost vzorků sady B a C byla téměř shodná.**

Obrázek 5 – Vzhled vzorků po 2 h expozice ve zkoušce NSS



Obrázek 6 – Vzhled vzorků po 8 h expozice ve zkoušce NSS

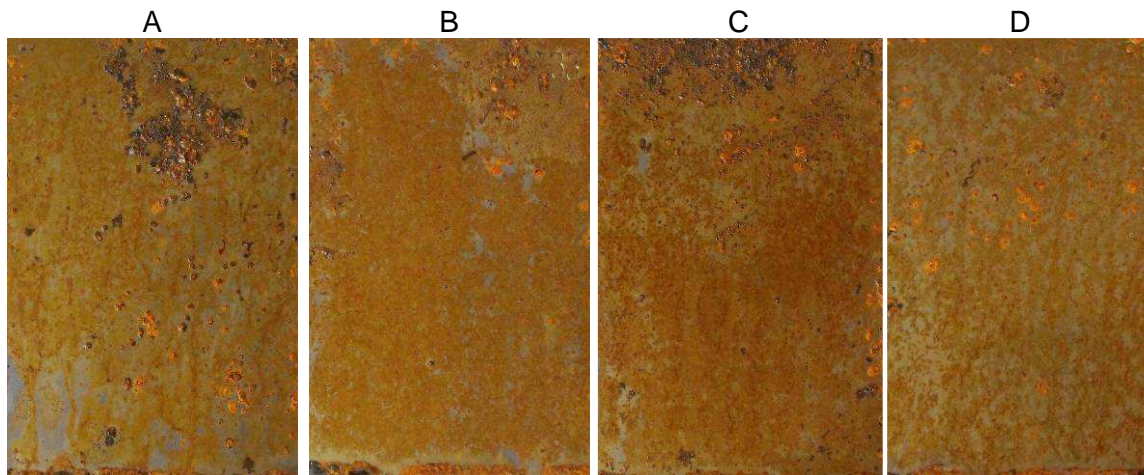


#### 4.2 Korozní kondenzační zkouška

Korozní zkouška byla provedena režimem A podle ČSN 03 8131 *Korozní zkouška v kondenzační komoře*. Korozní namáhání kondenzační zkouška je méně intenzivní než korozní zkouškou neutrální solnou mlhou a mechanismus korozního namáhání je bližší obvyklým reálným podmínkám expozice fosfátových povlaků (interval před nanesením dalších povrchových úprav – skladování, přeprava). Vzorky se zkoušenými fosfátovými povlaky a dodatečnou úpravou konzervačním olejem byly umístěny do zkušební komory a vizuálně hodnoceny v intervalech 2, 8, 24, 48, 72, 96, 168, 192, 288 a 336 h. Do zkoušky byly zařazeny i vzorky bez dodatečné úpravy pro ověření korozní odolnosti vlastního fosfátového povlaku. Hodnocení bylo provedeno podle ČSN EN ISO 10289 *Metody korozních zkoušek kovových a jiných anorganických povlaků na kovových podkladech – Hodnocení vzorků a výrobků podrobených korozním zkouškám*.

Po 2 h byly vzorky fosfátových povlaků bez dodatečné konzervace pokryty korozními produkty podkladové oceli, jejichž rozsah se v průběhu expozice zvyšoval. Po 336 h expozice byl povrch vzorků téměř souvislou vrstvou korozních produktů a na vzorcích se vytvořily body a skvrny objemných korozních produktů (Obrázek 7).

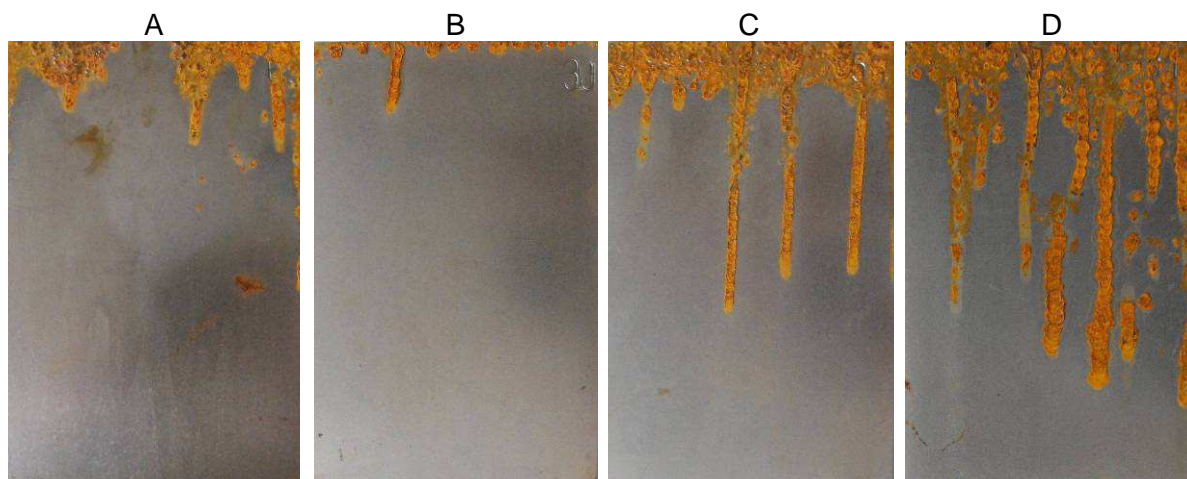
Obrázek 7 – Vzhled vzorků bez konzervace po 336 h expozice v kondenzační zkoušce



Na konzervovaných vzorcích se korozní napadení nevyskytovalo až do 288 h expozice. Po 336 h expozice se na vzorcích vytvořily skvrny korozních produktů oceli (Obrázek 8). U konzervovaných vzorků bylo nejvyšší korozní napadení zjištěno u vzorků sad C a D a nejnižší korozní napadení na vzorcích sady B.



Obrázek 8 – Vzhled vzorků s konzervací po 336 h expozice v kondenzační zkoušce



Výsledky jsou uvedeny v Tabulce 3. Nejrozsáhlejší korozní napadení bylo zjištěno u vzorků fosfátových povlaků bez dodatečné konzervace sady A a C, korozní odolnost vzorků sady B a C byla téměř shodná. U konzervovaných vzorků bylo nejnižší korozní napadení, a tedy nejvyšší korozní odolnost stanovena pro vzorky sady A a B.

Tabulka 3 – Korozní odolnost fosfátových povlaků – plošný rozsah korozního napadení (%)

vzorky	zkouška NSS		kondenzační zkouška		
			bez konzervace		s konzervací
	2 h	8 h	2 h	336 h	336 h
A	2,5	80	60	95/5	5,0
B	1,0	15	10	95/2,5	0,5
C	1,0	20	35	100/5	10
D	1,0	80	40	100/2	25

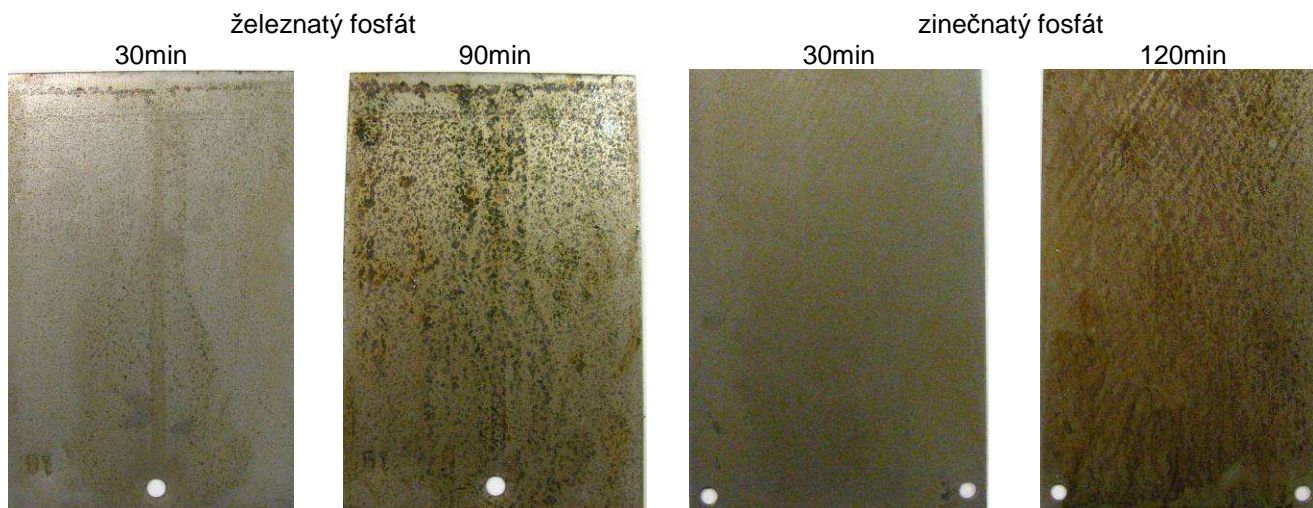
### 3.3 Vyhodnocení korozní odolnosti fosfátových povlaků

Ze souhrnného hodnocení korozní odolnosti zkoušených fosfátových povlaků byla nejvyšší korozní odolnost zjištěna u fosfátových povlaků sady B, ale rozdíl v korozní odolnosti mezi jednotlivými ověřovanými prostředky pro sdruženou operaci odmaštění/fosfátování není významný. Korozní odolnost porovnávaných fosfátových povlaků byla ověřena i pro celý systém protikorozní ochrany, tj. s nanesenými organickými povlaky.

Protikorozní ochrana železnatým fosfátem může zvýšit protikorozní ochranu ocelového podkladu zajišťovanou nátěrovým systémem, ale pouze v prostředích s nízkým korozním namáháním, max. prostředí s korozní agresivitou stupně C2 podle ČSN ISO 9223, a po relativně krátkou dobu. Tato technologie povrchové úpravy je často v průmyslové praxi používána jako předúprava povrchu oceli pod povlaky práškových barev, které jsou primárně určeny pro výroby exponované ve vnitřních prostředích.

Obecně je protikorozní účinnost železnatých fosfátů nižší než jiných typů fosfátových povlaků. Norma ISO 9717 *Metallic and other inorganic coatings - Phosphate conversion coating of metals* předepisuje pro hodnocení kvality a poróznosti konverzních povlaků zkoušku v neutrální solné mlze podle ČSN EN ISO 9227. Doba expozice do projevu prvního korozního napadení je pro železnatý fosfát 1,5 h a pro zinečnatý fosfát 2 h – vzorky jsou exponovány bez dodatečné úpravy (Obrázek 9). Jak je zřejmé, z provedeného průběžného hodnocení, ke koroznímu napadení došlo již po 30 min expozice u obou typů fosfátových povlaků.

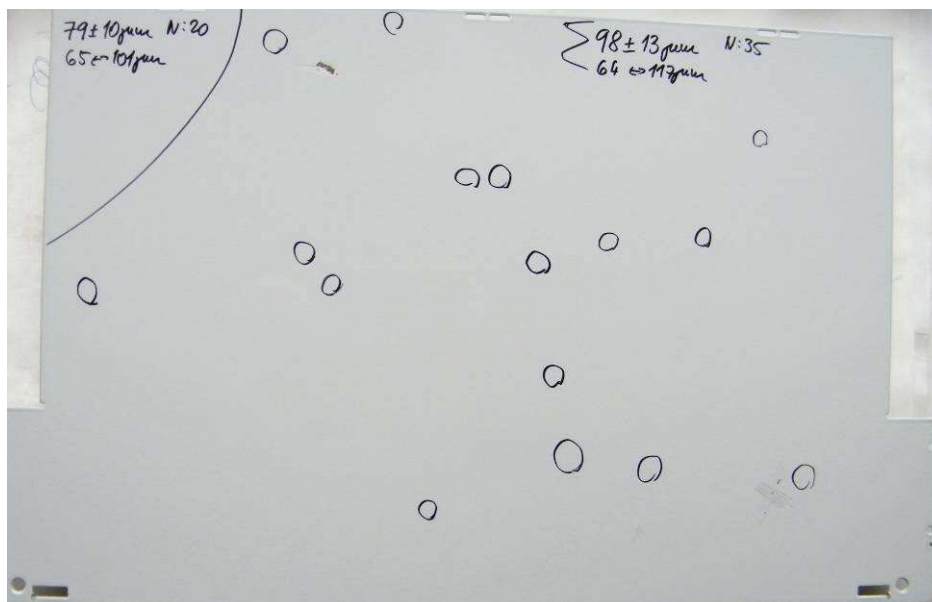
Obrázek 9 – Vzhled vzorků po expozici v zkoušce NSS

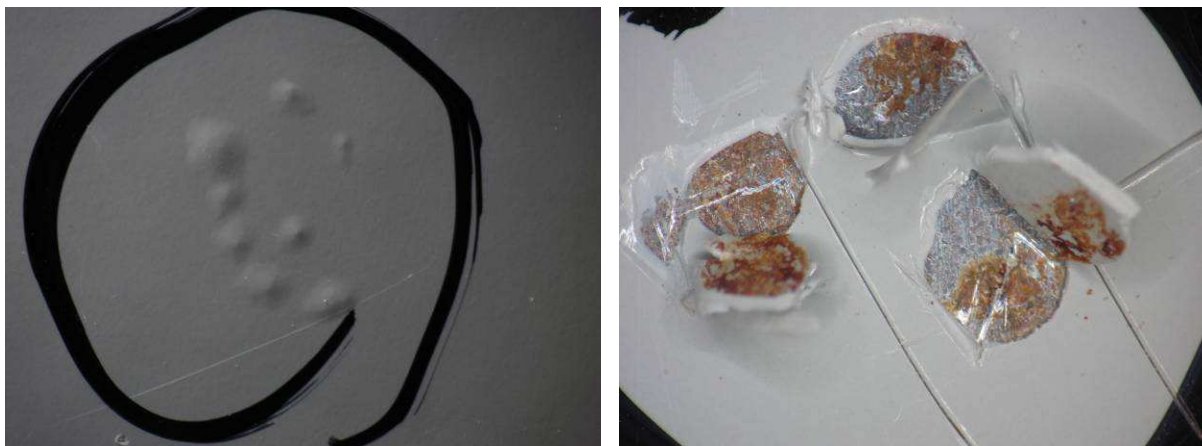


### Závěr

V průmyslové praxi se lze setkat s řadou případů, kdy dochází k selhání povrchové úpravy organickými povlaky nanášenými na fosfátové povlaky. Nejčastěji se fosfátování jako předúprava povrchu používá pod povlaky práškových barev. Výrobci práškových nátěrových hmot doporučují provést fosfátování oceli nejlépe fosforečnanem zinečnatým. V normě ISO 27831-1 *Metallic and other inorganic coatings - Cleaning and preparation of metal surfaces - Part 1: Ferrous metals and alloys* je v části 9 *Pretreatment of metals prior to powder coating* specifikuje jednotlivé metody od odmašťování, přes otryskání až po fosfátování nebo nanášení jiných konverzních povlaků pro zvýšení korozní odolnosti povlaků z práškových barev [5]. Nedostatečně provedená předúprava vede ke vzniku puchýřů po krátké expozici výrobku jak v reálných podmínkách (Obrázek 10), tak v podmínkách urychlené korozní zkoušky v kondenzační komoře.

Obrázek 10 – Příklad korozního poškození povlaku práškové barvy aplikované na železnatý fosfát





U řady zkoušených povlaků práškových barev nanesených na fosfátové povlaky byl v urychlené korozní zkoušce NSS zjištěn patrný vliv tloušťky povlaku na korozní odolnost. Pro získání souvislého povlaku je nutná tloušťka minimálně 60  $\mu\text{m}$  dle ČSN EN 13438 *Nátěrové hmoty - Povlaky z práškových organických nátěrových hmot pro žárově zinkované ponorem nebo difúzně zinkované ocelové výrobky pro konstrukční účely* (závisí od kvality práškové nátěrové hmoty). U vyšších tloušťek povlaku je předpoklad, že by měly vykazovat lepší bariérové vlastnosti, tj. vyšší korozní odolnost, ale často vykazují vyšší delaminaci. U vyšších tloušťek povlaku je nutné zajistit správné a dokonalé vypálení.

Při volbě technologie povrchové úpravy, a to včetně předúpravy povrchu, nelze ochranný účinek fosfátových povlaků přeceňovat.

#### Literatura

1. T.S.N. Sankarta Narayanan, Surface Pretreatment by Phosphate Conversion Coatings – A Review, Rev.Adv.Mater.Sci. 9, 2005, pp. 130-177
2. P. Pokorný, V. Mejta, P. Szelag, Příspěvek k teoretickým základům tvorby fosfátového povlaku, sborník přednášek 44. celostátního aktivu galvanizérů, Jihlava, 1.- 2. 2. 2011, ISBN 978-80-903709-5-1, str. 77- 82
3. P. Pokorný, V. Mejta, P. Szelag, Vylepšení protikorozních vlastností nátěrů prostřednictvím fosfatizační povrchové úpravy, Koroze a ochrana materiálů, 2011, 55 (4), pp. 146-153
4. G. Lorin, Phosphating of Metals, Finishing Publications Ltd., London, 1974
5. H. Geiplová, L. Mindoš, J. Kňourek, Korozní odolnost povlaků zhotovených z práškových nátěrových hmot, sborník 22. ročníku konference POVRCHOVÉ ÚPRAVY 2008, 5.-6.11.2008, Havlíčkův Brod

# DEGRADACE GALVANICKY VYLOUČENÉHO DUPLEXNÍHO POVLAKU CHROMU

Ing. Xenie Ševčíková  
 VŠB – TUO, Fakulta strojní – Katedra mechanické technologie, Ostrava Poruba  
 Ing. Ladislav Obr, CSc.  
 MacDermid CZ Praha  
 Ing. Jan Garay  
 VŠB – TUO, Fakulta strojní – Katedra mechanické technologie, Ostrava Poruba

---

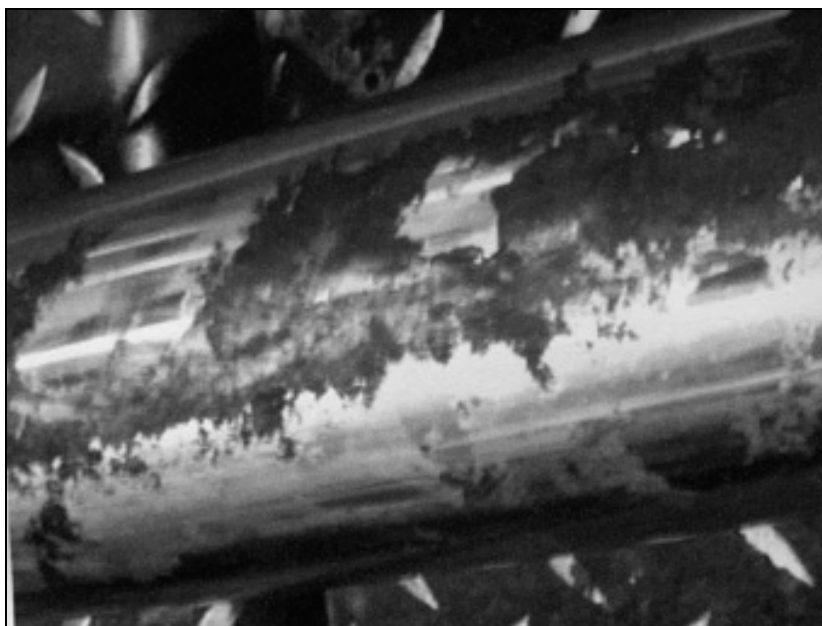
## Anotace:

Mikrodiskontinuální katodické povlakové systémy na bázi dvouvrstvého (duplexního) chromování jsou nedílnou součástí protikorozní ochrany strojů a zařízení exponovaných v důlním prostředí. Rozhodujícím faktorem jejich aplikace jako protikorozní ochrany je bezesporu vysoký stupeň provozního namáhání povrchů součástí jak ve smyslu vysoké korozní agresivity prostředí, tak na úrovni zvýšeného rizika mechanického poškození způsobeného případným dopadem horniny na jejich povrch a vysokou provozní prašností.

## Úvod:

Volba metodiky tvrdého chromování je rovněž ovlivněna požadavky na dlouhodobé umístění zařízení v provozech a náročností spojenou s jejich případnou renovací souvisejících s omezením přístupu v rámci bezpečnosti případných demontáží, náhrady a jiných servisních aktivit, které není vždy možné aplikovat v místě umístění. Tyto povlaky musí splňovat základní předepsaná kritéria kvality v návaznosti na vysoce užité vlastnosti funkční, korozní odolnosti a zabezpečovat jejich neměnnost. Některé vlastnosti povlaků chromu preferované v oblastech průmyslového využití převážně technického charakteru jsou vysoká pevnost v tlaku, nízký součinitel tření, odolnost proti opotřebení a mechanickému zatížení případně smáčivost. Při tlakovém zatížení povrchu povlaku je důležitým předpokladem pro zajištění dostatečné odolnosti povlaku před prolomením vyloučení větší tloušťky Cr vrstvy. Hodnoty tloušťky Cr povlaků pro technické využití od korozně ochranného tenkovrstvého nanášení až po silnovrstvé povlakování v oblastech renovací v rozmezí (30 – 800)  $\mu\text{m}$ . Negativem těchto povlaků je nízká odolnost v tahu, difuze vodíku do základního materiálu během procesu chromování a jeho následná potřeba eliminace tepelným zpracováním, které nemusí být u ocelí vysokých pevností účelné a je náročné jak po stránce energetické, tak ekonomické.

Součinností mnoha výrobních a technologických faktorů jejich náhodnou kombinací a jinou nedbalostí zapříčiněnou nebo bezděčnou aplikací může docházet k předčasným degradačním jevům a výskytu anomálií povrchové úpravy dosahujících v krajním případě úrovně destruktivních rizik základního materiálu součásti či celého sestavného systému. Pomocí vizuální kontroly a metalografického šetření se pokusíme některé příčiny identifikovat a to právě na konkrétním případu součásti, kterou dokumentuje obr. 1.



Obr. 1 Dokumentace poškození povrchu tvrdochromu součásti krátkodobě exponované v důlním klimatu.

Kontrola jakosti povlakového systému byla provedena a zaznamenána metalografickými postupy a metodami. Šetření zkoumá možné příčiny degradace katodického dvouvrstvého povlakového systému chromu metodou kolmého řezu s využitím světelné mikroskopie a měřením mikrotvrlosti povlaku se zaměřením na makro- a mikroskopickou identifikaci degradačních jevů. Závěrečná diskuze pak na základě této dokumentace stanovuje příčiny a důsledky případných abnormalit procesu povlakování a zároveň specifikuje možné příčiny jejich aktivace. Součást byla galvanicky chromována dvouvrstvým povlakem vhodným převážně pro účelné technické využití nikoli dekorativní. Základní vrstva mléčného chromu vyloučená na předupravený anodicky zdrsňený povrch součásti základního materiálu značení 42CrMo4 byla stanovena v rozsahu (10 – 15)  $\mu\text{m}$  a minimální předepsaná tloušťka závěrečné (krycí) vrstvy tvrdochromu  $\text{Cr}_{\text{me}}$  (50 – 65)  $\mu\text{m}$ . Povlak byl po vyloučení stříbřitě lesklý bez viditelných vizuálních vad vhodný k provedení následné operace broušením na předepsaný rozměr. Korozní zkouška ČSN EN ISO 9227.

#### Měření charakteristik povlaku:

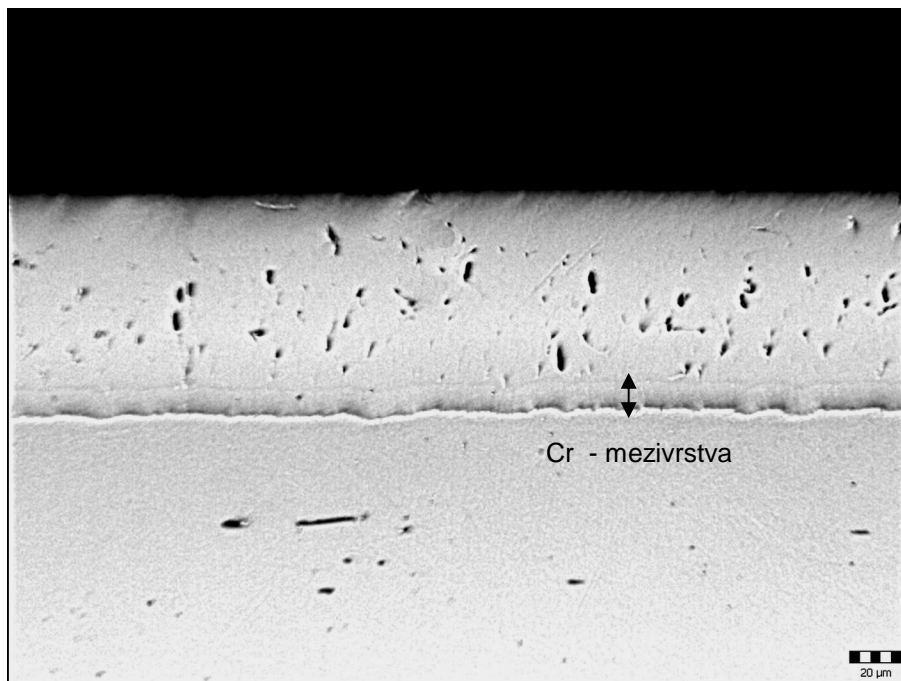
- měření tloušťky chromové vrstvy
- měření tvrdosti HV 0,1
- pórovitosti povlaku
- hodnocení mikrotrhlkovitosti

Měření tloušťky Cr povlaku bylo provedeno pomocí metalografického mikroskopu Olympus GX51 za pomoci software QuickPHOTO Industrial 2.2, vždy bylo provedeno 5 měření na výřezu.

Měření tvrdosti HV 0,1 Cr povlaku bylo provedeno na automatickém tvrdoměru AM43 fy LECO, vždy bylo provedeno 5 měření na výřezu. Dle ČSN EN ISO 4516, jakostní značka materiálu – 42CrMo4. Předpokládaná tloušťka duplexního Cr povlaku cca 80  $\mu\text{m}$ . Tvrdost povlaku dle ČSN ISO 6158 (850 – 1100) HV. Norma použitá pro toto měření ISO 4516.

Pórovitost povlaku byla hodnocena dle ČSN EN ISO 10308 – indikace pórovitosti ochranného povlaku barevnou reakcí zkušebního činidla s chráněným kovovým materiálem.

Hodnocení mikrotrhlkovitosti dle ČSN EN ISO 6158. Povrch Cr povlaku byl elektrolyticky naleptán 5% roztokem uhličitanu sodného. Stanovení počtu trhlinek v měřeném úseku bylo provedeno pomocí světelné mikroskopie za podpory software QuickPHOTO Industrial 2.2.



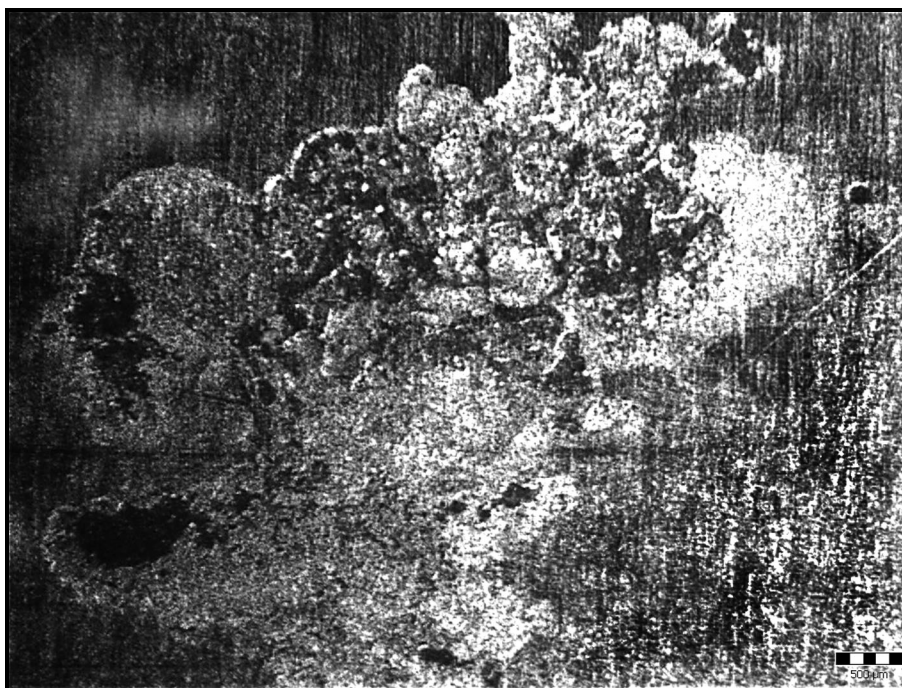
Obr. 2 Duplexní Cr povlak, mezivrstva mléčného chromu, tvrdochrom s viditelnými mikrotrhlkami, oblast preparace bez poškození povrchu. (M 200:1)

Tabulka č. 1 Hodnoty měřených charakteristik duplexního Cr povlaku.

Počet měření	Mikrotrhliny počet/cm	Tloušťka mléčné Cr vrstvy [μm]	Tloušťka duplexní Cr vrstvy [μm]	Měření mikrotvrdosti Cr povlaku Ø HV <sub>0,1</sub>
1.	130 - 160	10	78	1120
2.		11	82	1086
3.		10	80	1015
4.		9	81	1068
5.		10	80	1090
Pozn: Zaručená korozně ochranná vlastnost povlaků mikrotrhlinkových – obsahují uzavřenou síť mikrotrhlin ve všech směrech v minimálním počtu 250 trhlinek na 1 cm.				

Naměřené hodnoty kontroly charakteristik povlaku pomocí metalografického šetření metodou kolmého řezu oblasti preparace bez známek poškození povlaku jsou uvedeny v tabulce č.1. Předepsané tloušťky povlaků nebyly podkročeny je zde patrná dobrá přilnavost a vysoká kvalita galvanicky vyloučeného povlaku. Vrstva mléčného Cr je rovnoměrná, souvislá bez viditelných vad, necelistvostí a ztráty přilnavosti či vazby na následně vyloučenou vrstvu tvrdochromu. Na obr. č. 2 je rovněž viditelná mikrotrhlinkovitost vrstvy tvrdochromu. Porezitu a případné necelistvosti povlaku lze vysvětlit jako důsledek kolmého řezu mikrotrhlinami, trhlinky jsou krátké, uzavřené, neprocházejí rovnoběžně celou tloušťkou povlaku a jsou orientovány převážně ve směru plochy rovnoběžné s povrchem povlakované součásti. Šetření bylo prováděno pouze v leštěném stavu, základní materiál nevykazoval známky interkrystalické koroze a případné hodnocení mikrostruktury základního materiálu nebylo předmětem zkoumání.

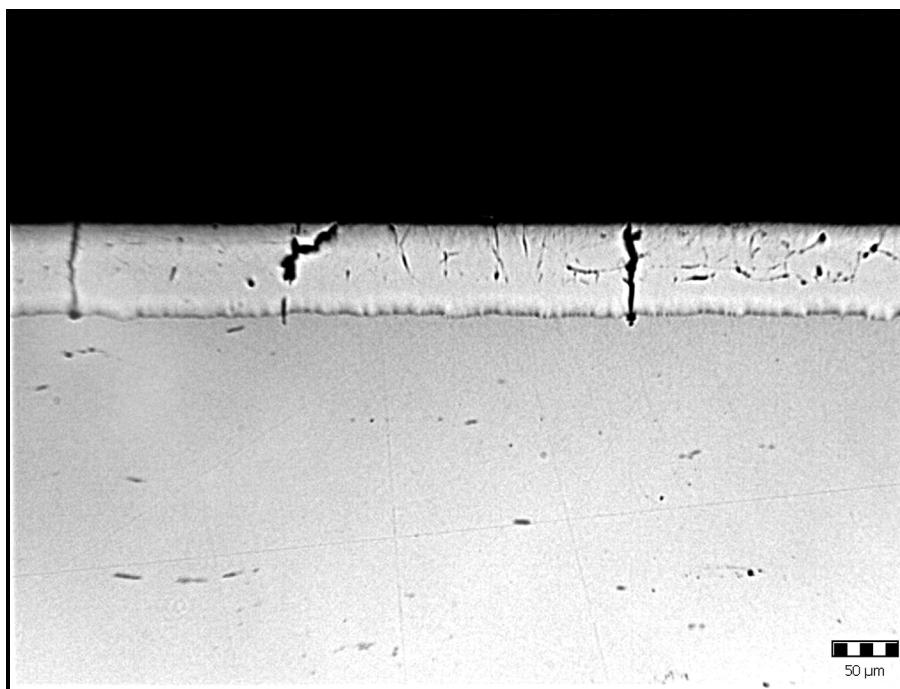
Měření mikrotvrdosti povlaku uvádí průměrné hodnoty měření v oblasti bez poškození povlaku, byla provedena rovněž kontrolní měření v místech odběru se sníženou kvalitou povrchové úpravy viz. obr. č. 3, hodnoty tvrdosti se však příliš nelišily ve srovnání s hodnotami galvanického povlaku bez známek poškození. Zajímavé snad může být jen to, že rozpětí hodnot bylo vyšší (967 – 1130) HV<sub>0,1</sub>. Podmínka stanovená normou ČSN ISO 6158 (850 – 1100) HV byla splněna v plném rozsahu a ve všech oblastech zkoušeného povlaku.



Obr. 3 Makrodokumentace poškozené oblasti povlaku Cr – povrchu tvrdochromu.  
(M 10:1)

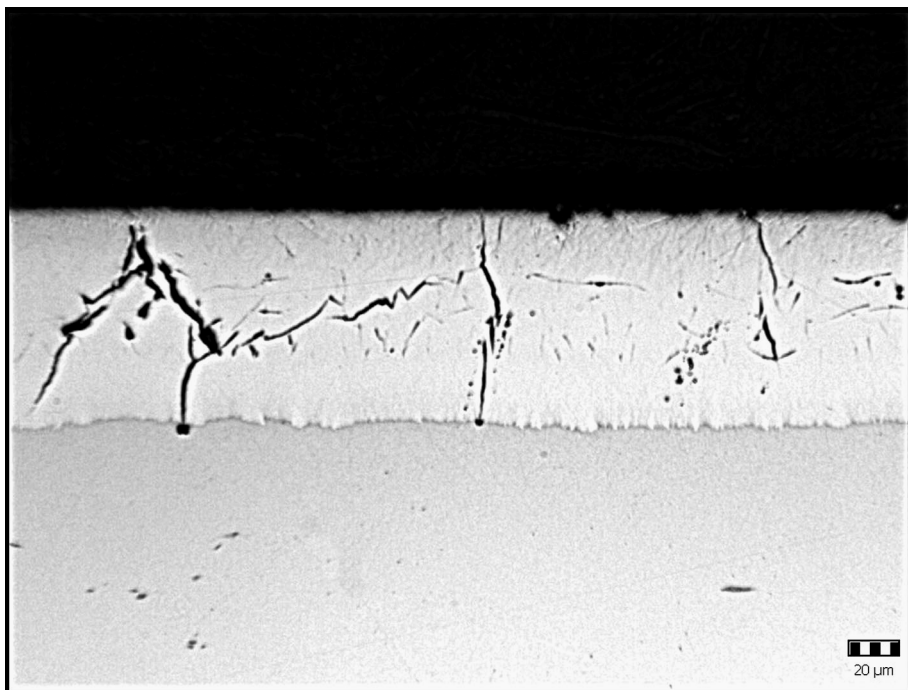


Obr. č. 4 Mikroskopická dokumentace mikrotrhlinkového povlaku Cr, stopy po broušení povrchu. (M 200:1)

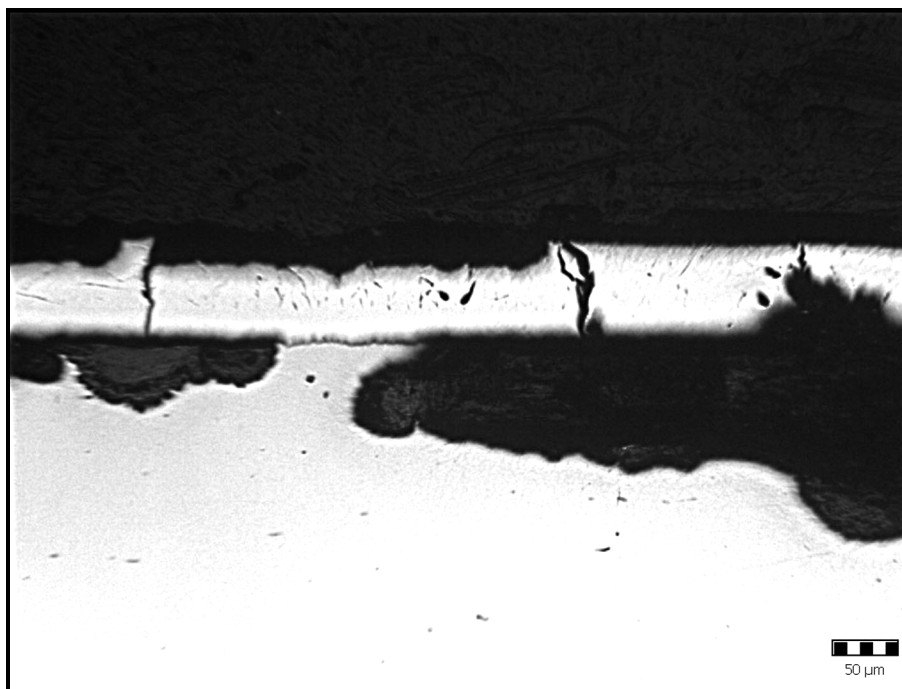


Obr. č. 5 Průběžné trhliny povlaku s pozvolným přechodem v důlkovou korozi základního materiálu (M 100:1)

Na obrázku č 4 je viditelné síťové povrchových trhin povlaku, které vlivem kapilární kondenzace zapříčiní šíření kondenzátu nečistostmi a mikrotrhlinami napříč povlakem, jak je patrné z obr. č. 5 - č. 6, a v konečném důsledku umožní proniknutí agresivně korozního prostředí k povrchu základního materiálu součásti. Následně dojde k aktivaci korozních dějů základního materiálu a k pozvolnému podkorodování Cr povlaku. Tyto korozní děje mohou do určité míry podkorodování probíhat bez vizuálních změn povlaku, následným hromaděním korozních zplodin v místech důlkové koroze a vlivem jejich pozvolnému objemovému nárůstu dochází ke ztrátě přilnavosti, vzniku puchýřů a vlivem narůstajícího tlaku k překročení pevnost Cr povlaku následně jeho destrukci. Prolomením a nadzvednutím Cr povlaku v takto poškozených oblastech zapříčiní výskyt korozních puchýřků. Tyto skryté korozní děje mohou probíhat dlouhodobě, bez vědomí obsluhy mnohdy až do doby náhodného mechanického poškození povlaku.



Obr. 6 Důlková koroze základního materiálu zapříčiněná pozvolným vstupem korozního prostředí sítí mikrotrhlin Cr povlaku.  
(M 200:1)



Obr. 7 Rozsáhlá koroze základního materiálu.  
(M 100:1)

Průběh koroze základního materiálu uvedený na obr. 7 dokumentuje výše uvedené skutečnosti a upozorňuje na skrytá rizika probíhající degradace součástí bez viditelných známek poškození povlakového systému.

#### **Závěr:**

Jedním z faktorů majícím vliv na přilnavost a kvalitu povlaku je způsob chlazení součástí během procesu obrábění. V případě nedostatečného chlazení může docházet k místním změnám mikrostruktury povrchu základního materiálu, projeví se výskytem náběhových barev. Tato změna je převážně trvalého charakteru, ale v případě, že rozměry součásti umožní její odstranění projeví se po ukončení galvanizace jako vizuální změna povlaku ve formě skvrn a ztrátou přilnavosti, u některých typů ocelí lze v tomto případě aplikovat tepelné zpracování, ale jelikož nejsme schopni stanovit hloubku přehřátí a úroveň strukturních změn bez metalografického



šetření dochází převážně ke změnám napětí v povrchové struktuře součástí působících na povlak degradačně, převážně snížením přilnavosti, snížením tvrdosti a porušením celistvosti. Mezi důležitá kritéria mající vliv na kvalitu a soudržnost katodicky vyloučeného duplexního povlaku chromu se řadí potřeba dostatečného chlazení povlaku při procesu broušení. Nedostatečné chlazení se aktivuje vznik trhlin majících tendenci šíření ve směru síťové mikrotrhlinek povlaku tímto dochází k usnadnění prostupnosti a tvorbě kondenzátu korozních zplodin na povrchu základního materiálu. V případě využití chladících emulzí s prošlou dobou expirace dochází k urychlení těchto dějů. Příliš velké místní mechanické zatížení povlaku působí deformaci povlaku a jeho následkem dochází k propojení kanálků mikrotrhlinek viz. obr. č. 6, takto narušený povlak je potom náchylnější ke vzniku podpovrchové koroze. Proces anodického zdrsňování povrchu výrobku je kritickým místem v oblasti snižování přilnavosti povlaku pokud dojde k překročení doby trvání anodického procesu a vytvoření oxidační vrstvy povrchu součásti na bázi nekovových sloučenin uvolněných například ze základního materiálu. Velký vývin vodíku při samotném procesu katodického povlakování duplexním systémem na bázi mléčného a tvrdého chromu mikrotrhlinkového má za následek tendenci pronikání vodíku do základního materiálu s následným výskytem vodíkových trhlin s vazbou na interkristalickou korozi. Tomu lze předcházet odvodňováním a to během procesu, nebo po ukončení procesu galvanického povlakování, ale s ohledem na energetickou náročnost a spotřebu času je tento způsob tepelného zpracování mnohdy podceňován.

Snížení nebo případná eliminace výše uvedených rizik v oblasti technického tvrdého chromování bylo cílem dalšího vývoje této technologie. Výsledkem byla formulace chromovacích lázní 3. generace, za použití organického katalyzátoru. Vyloučený povlak obsahoval výrazně vyšší počet jemných mikrotrhlin. Zvýšila se mikrotvrdost povlaku a výrazně se zvýšila jeho otěruvzdornost. Nezanedbatelná je i ekonomika chromování, kdy u lázní nové generace dochází ke zvýšení katodového proudového výtěžku z původních 10 – 14% na 25 – 27%, což ve svém důsledku umožňuje výrazné zkrácení chromovacích časů a výraznou úsporu energie. Porovnání chromových povlaků z lázní 1. a 3. generace je uvedena v následující tabulce.

Tabulka č. 2 Vlastnosti vyloučeného chromového povlaku

Vlastnost	Typická hodnota	
	Lázeň 1. generace	Lázeň 3. generace
Hustota ( g/cm <sup>3</sup> )	6,9 - 7,1	6,9
Mikrotrhliny (počet/cm)	100 - 150	400 - 700
Tvrdost (HV <sub>100</sub> )	900 - 1 000	1 100 - 1 250
Úbytek – Taber test (mg/10.tis.ot.)	30	6
Vzhled	pololesk	vysoký lesk

Při použití lázní třetí generace se značně smazával význam původní duplexní technologie. V řadě případů byla tato technologie zachována v modifikované variantě, mléčný chrom + finální vrstva z lázně třetí generace. Velmi těžké korozní podmínky a silné mechanické namáhání v prostředí vlhkosti, prachu, např. v hornictví, si však vynucují hledání nových technologií. Jednou z možností řešení je použití žluté bronzi s obsahem 12 – 16 % zinku, místo mléčného chromu. V České republice není tato technologie ještě aplikována ale z pohledu celosvětového nasazení je tato technologie již zavedena a podle střízlivých odhadů bylo již nasazeno více jak 350 tis. ks hydraulických součástí důlních stojek.

**Bronz** patří ke kovům s nejvyšší korozní odolností. Bronzové vrstvy jsou extrémně odolné vůči atmosférickým vlivům, včetně agresivních médií, neboť vytváří tzv. samoochrannou oxidační vrstvu. Má vynikající odolnost proti důlním vodám s obsahem kyseliny uhličité a solí. Její použití umožňuje prodloužení životnosti a zvýšení záruk na zařízení v celosvětovém hornictví.

**Bronzové vrstvy** jsou vylučovány z komplexního kyanidového prostředí, které zaručuje výbornou mikro a makro rozptylovou schopnost.

- Tvrdost se pohybuje v rozmezí 400 – 450 HV<sub>01</sub>
- Neutrální zkouška v solné mlze ( dle DIN EN ISO 9227 NSS ) je po 1 000 hodinách bez nálezu
- Zkouška solnou mlhou a kyselinou octovou ( dle DIN EN ISO 9227 AASS ) je taktéž po 1 000 hodinách expozice bez nálezu
- Zkouška odolnosti vůči teplotním změnám ( 23 hod. při – 40 °C a následné okamžité vložení do komory zahřáté na 80 °C ) nevykazuje po 14 cyklech sebemenší trhlinky v povlaku.

Kombinace povlaků, **bronz/ tvrdý chrom z lázní 3. generace**, je perspektivní povrchovou úpravou tam, kde je vyžadována extrémní odolnost vůči korozi a opotřebení.

## Literatura:

- [ 1 ] ČSN EN ISO 10289 *Metody korozních zkoušek kovových a jiných anorganických povlaků na kovových podkladech. Hodnocení vzorků a výrobků podrobených korozním zkouškám.* 2001.
- [ 2 ] Píšek, F. *Nauka o materiálu II*, svazek 1 a 2, Praha : ČSAV, 1959.
- [ 3 ] Průšek, J. a kol. *Hodnocení jakosti a účinnosti protikorozních ochranných prostředků strojírenských výrobků*, Praha : SNTL, 1985.
- [ 4 ] Kristofory, F.-Szelag, P.-Taitlová, J.-Šulc, I.: *Kurz galvanizérů II. Učební texty a návody do cvičení.* (Clinic of Electroplaters - Teaching text book.) Ostrava, VŠB-TUO 2001
- [ 5 ] M.Vigner – Z. Přikryl a kol.: *Obrábění, technický průvodce 61*, SNTL Praha 1984

## PLASTIME.CHEMI s.r.o.

Firma **PLASTIME.CHEMI s. r. o.** je svým zaměřením inženýrsko-výrobní organizací. Soutředíme se především na výrobu a montáž kompletních výrobních zařízení a technologií. Předností naší firmy jsou dodávky „na klíč“ technologických zařízení z plastů.

Komplexně poskytované služby naší firmy zahrnují ideový návrh, zpracování projektu včetně výkresové dokumentace, výrobu, montáž, garanční i provozní servis.

V dodávkách zařízení uplatňujeme nejnovější poznatky v oboru, zaručujeme požadavky ekologického provozu zařízení a ochrany životního prostředí. V závislosti na provozních podmínkách zařízení a rozsahu pracovních teplot používáme takové druhy plastických hmot, které nejlépe vyhovují z hlediska mechanické i chemické odolnosti. Námí vyráběná zařízení jsou z materiálů PE, PP, PVC či PVDF. Používáme kvalitní zahraniční plasty s materiálovými atesty, vždy dle účelu použití a provozních podmínek.

Zakladatelé firmy **PLASTIME.CHEMI s. r. o.** čerpají z dlouhodobých zkušeností v oboru výroby, montáže a projektování technologických zařízení z plastů. Praktické zkušenosti z realizace zakázek z plastů ve výše uvedených oborech sbírají technici i dělníci od počátku 90. let, od kdy se datuje dynamický rozvoj tohoto průmyslového odvětví v ČR. Konstrukční návrhy a pevnostní výpočty i vlastní svařování plastů je prováděno v souladu s německými směrnici DVS 2205, 2207, 2210.

Kvalita námí vyráběných zařízení je srovnatelná s dodávkami technologických celků ze zemí evropské unie.

Výrobní program firmy **PLASTIME.CHEMI s. r. o.**, tvoří technologická zařízení z plastů nacházející uplatnění v průmyslové činnosti. Ve strojírenství jsou to zejména dodávky kompletních linek povrchových a předpovrchových úprav, tzn. galvanické, eloxovací, a mořící a linky.



Dalším oborem činnosti je výroba skladovacích nádrží na vodu, chemikálie i vyráběné produkty v chemickém a farmaceutickém průmyslu. Skladovací nádrže vyrábíme ve stojatém i ležatém provedení. Pro skladování nebezpečných látek je možné dodat stojaté nádrže dvouplášťového provedení. Speciální aplikací pro nádrže je výroba míchaných reaktorů s elektropohonem.

Speciální kategorií tvoří použití plastů v potravinářském průmyslu.

Další oblastí činnosti firmy je výroba plastové vzduchotechniky odolávající vlivu agresivního prostředí, zejména v chemických a galvanických provozech. Navržené vzduchotechnické systémy jsou v případě odsávání škodlivin, doplněny celou škálou absorbérů zajišťujících odstranění emisí na úroveň přípustných limitů.



Výroba dodává VZT potrubí kruhového či obdélníkového průřezu, v přírubovém nebo svařovaném provedení. Nabídku VZT rozšiřují odlučovače kapek, vyústky, klapky, plastové komíny a výfukové hlavice. Možná je výroba atypických tvarů a rozměrů mimo doporučené dimenze v katalogu VZT potrubí.

Další činnost firmy je eloxování hliníku a jeho slitin. Eloxování se provádí dle požadavků a norem pro automobilový průmysl, kde jsou vyžadovány specifické parametry eloxové vrstvy včetně zvýšené korozní odolnosti. Firma PLASTIME.CHEMI s.r.o. je držitelem certifikátu ISO/TS 16949:2002.

### **Výrobní program představují:**

#### Technologické linky

Pro povrchové úpravy nebo předpovrchové úpravy kovů. Zajišťujeme návrh i dodávku mořících, galvanických, fosfátovacích linek. Samostatnou skupinou jsou linky na galvanické pokování, jedná se o povrchové úpravy zinkováním, chromováním, niklováním, zlcením, stříbřením, rhodiováním atd. Pro hliníkové materiály navrhujeme a dodáváme eloxovací linky. U technologických linek zajišťujeme návrh vlastní technologie PÚ, kompletní dodávku vanové části linky, nosné konstrukce, potrubních rozvodů, příslušenství linky, přívodní a odtahové VZT, dopravníků a elektroinstalace.

V případě požadavku zákazníka mohou být technologické linky doplněny o záchyt odpadních vod nebo přímo o neutralizační stanici.



### Plastové vany

- Jsou vyráběny v samonosném provedení, nebo s obvodovými ocelovými výztuhami. Vany vyrábíme s obvodovým lemem, rovným i šikmým dnem. Ocelové výztuhy van jsou opláštěny z vnější strany plastem, nebo jsou opatřeny protichemickým nátěrem. Pro zvlášť agresivní, nebo teplé lázně, lze dodat vany vylozkované materiálem PVDF.
- Nachází uplatnění v linkách povrchových úprav tj. galvanovnách, eloxovnách, mořárnách dále pak, jako záchytné nebo a úkapové vany.

### Plastové nádrže

- Plastové nádrže nachází uplatnění ve skladovém hospodářství chemikálií a odpadních vod. Nádrže nabízíme v několika tvarových provedeních. Stojaté válcové, nebo hranaté ve tvaru kvádr. Nádrže mohou být vybaveny na přání revizními otvory, přepážkami, stavoznaky a dalším příslušenstvím. Pro agresivní média musí být nádrže vylozkovány materiálem (PVC nebo PVDF). Materiál vložky nádrže závisí na chemické povaze média, provozní teplotě, rozměrech.
- Stojaté válcové nádrže vyrábíme jednoplášťové, nebo dvouplášťové až do objemu 50 m<sup>3</sup>. Ležaté válcové nádrže vyrábíme jednoplášťové do objemu 30 m<sup>3</sup>. Uložení válcové ležaté nádrže zajišťuje podpěrná plastová konstrukce.

*Varianty jednoplášťových stojatých nádrží jsou:*

- s rovným, šikmým, nebo kuželovým dnem
- horním víkem pevně spojeným s nádrží, děleným nebo odnímatelným

### Neutralizační stanice

- Jsou navrhovány vždy v návaznosti technologické linky povrchových úprav, nebo jiných výrobních technologií. Čištění odpadních vod může probíhat kontinuálním, nebo odstavným způsobem. Podle způsobu likvidace pracují v manuálním, nebo automatickém režimu. Proces neutralizace je navrhován tak, aby splňoval limity stanovené odborem ŽP.
- Neutralizační stanice řešíme komplexně včetně lamelových usazováků, kalolisů a řídicího programu. Na výstupu vyčištěné vody je zařazen ionexový záchyt limitovaných prvků. Proces neutralizace je navrhován tak, aby splňoval limity stanovené odborem ŽP.



### DEMI stanice

- Jako doplněk technologií povrchových úprav vyrábíme ionexové stanice pro přípravu DEMI vody. DEMI stanice mohou být dodány s ručním, nebo automatickým řízením provozního režimu. Součástí dodaného celku je i dodávka zachytné zásobní nádrže, pro pokrytí odběru DEMI vody napojené technologie ve fázi regenerace ionexů v DEMI-stanici.

### Reaktory

- Jsou speciální plastové nádrže doplněné míchadly s elektrickým pohonem. Reaktory se používají v chemickém, farmaceutickém a potravinářském průmyslu. Stěny reaktoru mohou být opatřeny na stěnách nádoby zářkami (lamače proudu), které zajišťují nucenou cirkulaci, a tím je zajištěno intenzivnější promíchání média. Elektromotor míchadla s převodovkou je umístěn, buď na zesíleném víku nádrže, nebo na samostatné ocelové konstrukci mimo nádrž. Otáčky míchadel jsou dané typem převodů, nebo regulovatelné pomocí frekvenčního měniče.
- Plastové reaktory mohou nahrazovat nerezové, a úspěšně jim konkurovat z hlediska pořizovací ceny.
- Na vyžádání vyrábíme reaktory s plastů s potravinářským atestem.

### Vzduchotechnické potrubí

- Vyrábíme plastová potrubí pro odsávání agresivní vzdušiny z galvanoven, mořiren, chemických a farmaceutických provozů, nebo vlhkého vzduchu z plaveckých bazénů, sportovních hal a společenských prostor apod.
- Potrubí vyrábíme kruhového i obdélníkového průřezu, v hrdlovém i v přírubovém provedení. Materiál používaný na výrobu VZT dílů je PP, PE nebo PVC. Pro provozy s požadovanou vysokou požární odolností dle norem DIN, vyrábíme potrubí ze samozhášivého PPs.

### Pračky vzdušiny

- Vyrábíme jak pěnové, tak náplňové absorbéry pro čištění plynných emisí např. pro záchyt par a aerosolů vznikajících při moření ocelí, galvanických procesech, nebo při leptání skla, atd. Podle potřeby dané technologie vyrábíme pračky v horizontálním nebo vertikálním provedení. Absorbéry se skládají z vlastní kolony, náplně s členitým povrchem, skrápěcího okruhu a zásobní nádrže absorpční kapaliny a odlučovače kapek na výstupu. Velikosti absorbérů jsou odstupňovány podle množství odsávané vzdušiny, od 2 000 až do 50 000 m<sup>3</sup> / hod. Účinnost vypírky vzdušiny v absorbérech se pohybuje v rozmezí 93 – 98 %.

### Průmyslové potrubní rozvody

- Potrubní rozvody dodáváme výhradně pro průmyslové použití (voda, kyseliny, louhy a jiné chemikálie) jako součást námi dodaných technologických celků nebo i samostatně. Potrubní rozvody doplňujeme o dodávky armatur, čerpadel, včetně měření a regulace dopravovaného média.

- Materiálem používaným na rozvody je PP, PE, PVC v závislosti na složení dopravovaného média jeho provozní teplotě. Spojování potrubí provádíme svařováním, nebo lepením u PVC.

### **Vybavení laboratoří**

- Dále nabízíme a vyrábíme vybavení pro laboratoře z plastu. Jedná se především o odsávané digestoře s variabilním příslušenstvím a specializované laboratorní boxy s vybavením. Konstrukce a velikost jednotlivých zařízení, jejich ustrojení a vybavení je navrhováno podle požadavků a přání zákazníka a dle účelu použití. Dále dodáváme ostatní laboratorní vybavení, jako jsou pracovní stoly, výlevky, atd.

### **Eloxování hliníku a jeho slitin**

- Eloxování provádíme v rozsahu 20 – 30  $\mu\text{m}$  na plně automatické moderní lince řízené počítačem s průběžným záznamem dat a možností tisku protokolu. Eloxujeme v provedení přírodním E0, E6 a černém. Zabýváme se eloxováním hliníkových odlitků, obrobků, plechových výlisků a tvářených profilů až do délky 1,8 m. Celý proces eloxování je neustále monitorován a upravován v reálném čase na základě zadaných a požadovaných parametrů.

### **Zakázkové práce**

- jednoúčelové uzavřené galvanické vany dle požadavků investora
- výroba atypických nádrží z polotovarů přímo na místě určení
- kontejnery a zásobníky pro kapalné i sypké látky (s potravinářským atestem)
- stáčecí boxy pro distribuci chemikálií
- elektrolyzéry, zařízení pro rafinaci kovů
- zařízení na odlakování součástí
- speciální vybavení laboratoří: stoly, skříně, digestoře,
- galvanické stoly pro bižuterní a šperkařský průmysl
- další atypické výrobky dle dohody se zákazníkem

**Kontakty:****Sídlo**

PLASTIME.CHEMI s.r.o.  
 Liberecká 4800/73  
 466 01 Jablonec nad Nisou  
 Česká republika

**Provozovna PLASTY**

PLASTIME.CHEMI s.r.o.  
 Perlová 6  
 466 01 Jablonec nad Nisou  
 Česká republika  
 Tel.: +420 483 369 700-9  
 Fax: +420 483 306 616  
 E-mail: [info@chemi.cz](mailto:info@chemi.cz)  
<http://www.chemi.cz>

<b>Obchodní úsek</b>	Ing. Oldřich Vránek	<a href="mailto:vranek@chemi.cz">vranek@chemi.cz</a>
	Ing. Vladimír Saal	<a href="mailto:saal@chemi.cz">saal@chemi.cz</a>
	Ing. Pavel Novák	<a href="mailto:novak@chemi.cz">novak@chemi.cz</a>
<b>Výrobní úsek</b>		
<b>Výrobní úsek</b>	Jan Lábus	<a href="mailto:labus@chemi.cz">labus@chemi.cz</a>
<b>Vedoucí provozu</b>	Tomáš Domín	<a href="mailto:domin@chemi.cz">domin@chemi.cz</a>
<b>Vedoucí výroby</b>	Roman Svárovský	<a href="mailto:svarovsky@chemi.cz">svarovsky@chemi.cz</a>
<b>Vedoucí montáží</b>	Milan Krištof	<a href="mailto:kristof@chemi.cz">kristof@chemi.cz</a>
<b>Konstrukce</b>	Jiří Trnečka	<a href="mailto:trnecka@chemi.cz">trnecka@chemi.cz</a>
<b>Příprava výroby</b>	Helena Němečková	<a href="mailto:nemeckova@chemi.cz">nemeckova@chemi.cz</a>

**Sídlo**

PLASTIME.CHEMI s.r.o.  
 Liberecká 4800/73  
 466 01 Jablonec nad Nisou  
 Česká republika

**Provozovna ELOX**

PLASTIME.CHEMI s.r.o.  
 Liberecká 4800/73  
 466 01 Jablonec nad Nisou  
 Česká republika  
 Tel.: +420 483 311 852  
 Fax: +420 483 310 720  
 E-mail: [info@eloxjbc.cz](mailto:info@eloxjbc.cz)  
<http://www.eloxjbc.cz>

<b>Manažer provozu</b>	Evžen Englberth	<a href="mailto:evzen@eloxjbc.cz">evzen@eloxjbc.cz</a>
<b>Vedoucí výroby</b>	Josef Pekař	<a href="mailto:pekar@eloxjbc.cz">pekar@eloxjbc.cz</a>



# GALVANICKY VYLOUČENÉ SUBMIKROSKOPICKÉ KOMPOZITNÍ POVLAKY V MATRICI NA BÁZI NI

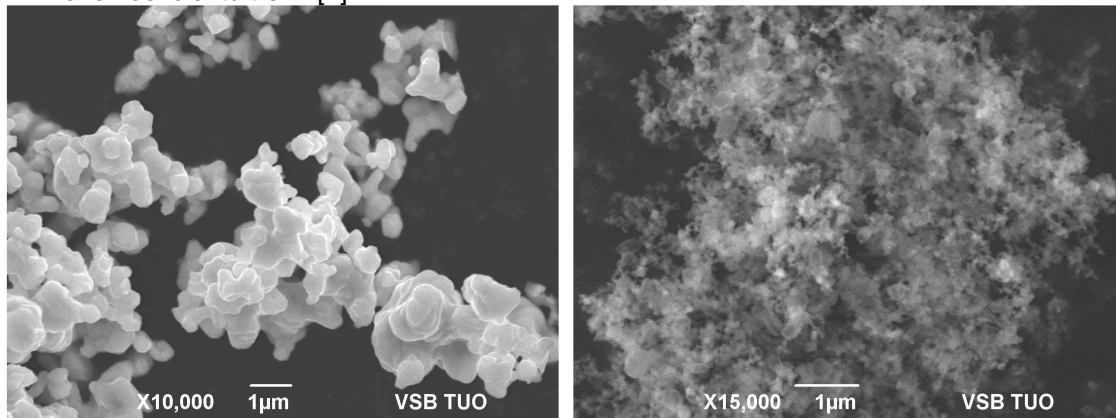
Ing. Jan Garay, Ing. Xenie Ševčíková, Ing. Kateřina Konečná  
VŠB – TUO, Fakulta strojní – Katedra mechanické technologie, Ostrava Poruba

## Anotace

Katodicky vyloučené kompozitní povlaky s jemně dispergovanými částicemi karbidů účelně kombinují charakteristické vlastnosti kovové matrice se specifickými vlastnostmi dispergované fáze. Na základě dostupných poznatků a informací se vhodnými materiály kovové matrice jeví použití kovů skupiny železa zejména niklu pro jeho technologičnost a ekonomickou výhodnost ve srovnání s procesními parametry náročností na cenu a energie podporujícími technologie galvanického vylučování povlaků kobaltu a železa, nebo případně slitinových matic.

## Úvod

Materiály vhodné pro dispergované fáze jsou skupiny látek, jejichž využití lze rozdělit dle požadovaných vlastností konečné kompozitní soustavy do dvou základních skupin. Na látky s pozitivním vlivem na životnost součásti, fyzikálně mechanické vlastnosti, odolnost proti opotřebení, oxidaci, žáruvzdornost a vysokou tvrdost. Do této skupiny se řadí také karbidy, kterými se budeme nadále zabývat v konkrétním případě dispergované fáze viz. Obr. 1, karbidu wolframu (WC) a karbidu křemíku (SiC). Druhá skupina je tvořena látkami se specifickým zaměřením na zvyšování tribologických vlastností kompozitní soustavy. Mezi zástupce této skupiny se řadí siričky ( $\text{MoS}_2$ ) a selenidy ( $\text{MoSe}_2$ ), které podporují vznik alternativy samomazných kovových materiálů, které jsou již v oboru povrchových úprav úspěšně implementovány do oblasti neelektrolyticky vylučovaných povlaků se zvláštní specifikací nízkého koeficientu tření. [1]



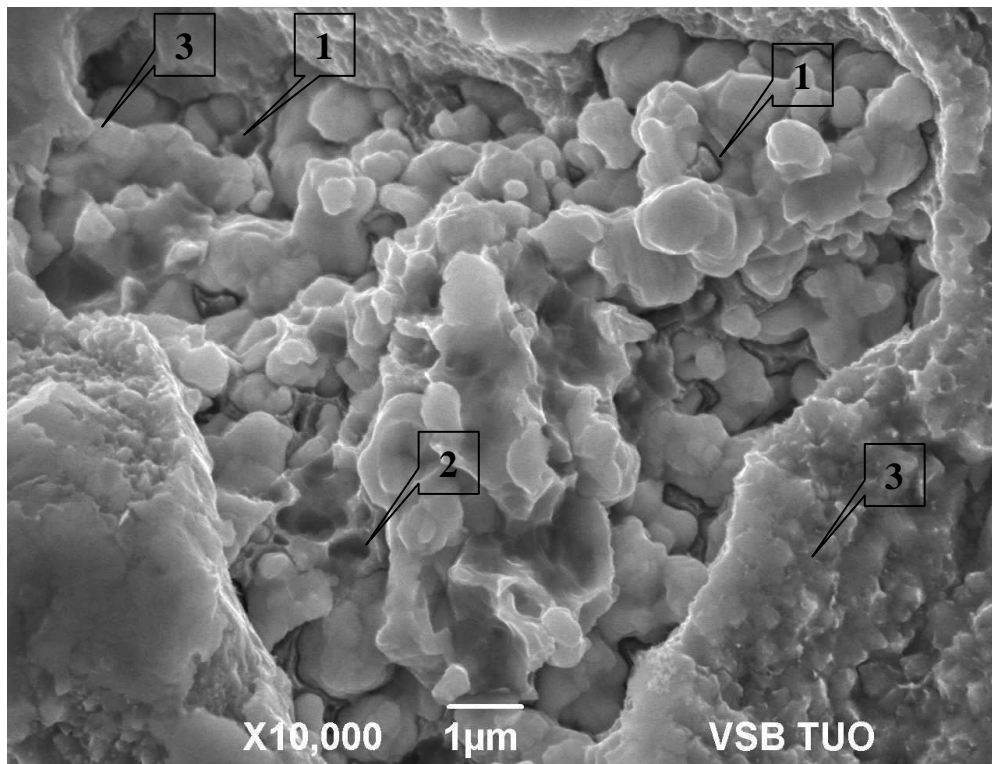
Obr. 1 Mikroskopická dokumentace (SEM) dispergované fáze karbidů (WC, SiC) ve formě prášků. Levý snímek znázorňuje WC karbidy velikosti (100 – 300 nm), snímek vpravo SiC karbidy (40 - 100 nm).

V posledních letech byly vyvíjeny, navrženy, testovány a následně vyrobeny nanokompozitní materiály využívané a využitelné napříč technologickým spektrem strojírenského průmyslu a jiných odvětví, dosahujících minimalizace rozměrů „nanočástice“ o velikosti pod 1  $\mu\text{m}$  se zaměřením na zvyšování kvality užitečných vlastností materiálů a výrobků s přímou vazbou na ekologii, ekonomiku a hospodářské ukazatele současnosti. Tyto materiály můžeme blíže specifikovat jako heterogenní systém, ve kterém společně existují základní fáze (matrice) a disperzní fáze. Disperzní fáze je tvořena částicemi jedné nebo více látek, které jsou rozptýlené v základní matrici. Mezi komponenty kompozitních materiálů může docházet k difúzním procesům, rozpouštění, vzájemnému míšení nebo k tvorbě nových fází. Nanotechnologie zahrnuje technické rozvoje materiálů na nanometrickou velikost a jedná se o technologii, která využívá jevy a struktury, které mohou nastat jen v nanometrickém měřítku. Takové jevy zahrnují kvantová zadržení, která mohou vyústit v různé elektromagnetické a optické vlastnosti materiálu mezi nanočástice. Fyzikální vlastnosti a děje atomů, molekul, makromolekul a makromolekulárních shluků jsou závislé principy Van der Waalsových přitažlivých sil. Transport dispergované částice k povrchu katody je možno do určité míry srovnat s pohybem kationtu v procesu elektrolytického vylučování kovu. Záleží ovšem značně na velikosti částice. Pokud se jedná o částici velmi malou tj. menší než 1  $\mu\text{m}$ , lze její chování přirovnat k chování iontu. U částic větších rozměrů je pak již proces pohybu částice ke katodě více ovlivněn takovými faktory, které pohyb iontů ovlivňují jen málo. Rozhodující se jeví opodstatněná nezbytnost pozitivního náboje částic. [2]

Kompozitní elektrolytický povlak se řadí do specifické kategorie kompozitních materiálů. Kompozitní elektrolytický povlak je povlak s kovovou elektrolyticky vylučovanou matricí, ve kterém je rozptýleno určité množství tuhých, kovových nebo nekovových částic v disperzním stavu a určující faktory metody závisí na množství částic přivedených do blízkosti povrchu katody na principech elektroforézy a adsorpci částic na povrchu katody v návaznosti na hydrodynamické podmínky a jejich výslednou koncentraci ve vyloučené vrstvě. Lze očekávat, že počet interakcí pevných částic se zvyšuje s koncentrací částic v elektrolytu. Jelikož velikost částic je v nm, je třeba adekvátně stanovit způsob udržení rovnoměrné koncentrace ve všech místech elektrolyzátoru. Zásadní roli hraje i katodická proudová hustota, která je těsně spjata s přepětím katody. Na jedné straně tedy urychluje migrační

proces, na druhé straně s rostoucí katodickou proudovou hustotou roste i rychlost tvorby matrice. Koncentrace částic zakotvených ve vyloučené vrstvě kompozitních povlaků, závisí na počtu srážek částic s povrchem katody. Jejich počet lze nepochybně zvyšovat zvýšením koncentrace částic v objemové složce elektrolytu.

Příprava kompozitních elektrolytických povlaků není náročná na energii a technologická zařízení vyjma potřeby udržení suspenzí ve stabilní fázi a zajištění transportu dispergovaných částic ke katodě, podpoře jejich adsorpci na povrchu katody a zamezit případné aglomeraci. V závislosti na průměrné velikosti částic je zapotřebí dosažení rovnoměrné koncentrace tuhých částic v elektrolytu, což je požadavek tím naléhavější, čím jsou částice větší, neboť s jejich rostoucí hmotností roste i rychlost jejich sedimentace, požadavky na adsorpci částic souvisí a ovlivňují schopnost zabudování a udržení stability částice v matici viz obr. 2.



Obr. 2 Mikroskopická dokumentace (SEM) povrchového reliéfu kompozitního povlaku Ni+WC. Oblast č. 1 – WC karbidy, č. 2 – oblast Ni matrice s důlky po vypadnutí WC částic, č. 3 matrice.

Matrice na bázi niklu je vhodná pro tvorbu kompozitních povlaků. Vzhledem k tomu, že metodika elektrochemického vylučování niklu je dobře známa a Ni povlaky mají vhodné mechanické vlastnosti, jeví se niklová matrice pro zabudování kompozitních částic jako vyhovující. Z technického i ekonomického hlediska mají kompozitní povlaky mnoho výhod. Je možné vytvořit povlaky s maticí z kovů a s různými částicemi, kde kombinací vhodných matic a částic lze získat povlaky s požadovanými fyzikálně-mechanickými vlastnostmi. Tloušťku povlaku je možné regulovat trváním elektrolyzy. V návaznosti na stávající poznatky z oblasti elektrolytického vylučování kompozitních materiálů, byl realizován experiment, na bázi galvanického nanášení Ni vrstev ze sulfamátového elektrolytu s karbidy SiC (40 - 100 nm) a WC (100 – 300 nm) na ocelový plech rozměru 50 x 50 mm. Experimentální šetření závislosti na katodické proudové hustotě a obsahu kompozitních částic v elektrolytu bylo zaměřeno na vylučování niklové matrice, množství vnesených karbidů, tloušťce komplexních vrstev, sledování fyzikálně mechanických a chemických vlastností vyloučených vrstev při rozdílných proudových hustotách a v neposlední řadě na analytickém rozboru kompozitní vrstvy při proměnlivém obsahu SiC a WC v sulfamátovém elektrolytu. Zhodnocení stavu elektrolytického vylučování Ni a ověření parametrů pro experimentální část.

#### Měření charakteristik povlaku:

- Podrobnější šetření kompozitního povlaku bude provedeno rastrovací elektronovou mikroskopií (REM) na mikroskopu typu JEOL JSM – 6490LV, který disponuje energiově dispersním analyzátozem (EDS) INCA x-act.
- Metalografické šetření základního materiálu, povrchu a tloušťky kompozitního povlaku bude provedeno metodou příčného řezu pomocí světelné mikroskopie optického mikroskopu Olympus GX 51, dokumentace za počítačové podpory Quick Photo Industrial 2. 2.
- Měření drsnosti kompozitního povlaku bylo provedeno pomocí přístroje Mitutoyo SurfTest SJ-301 pro měření byly voleny a definovány parametry měření přístroje viz tabulka 1. Funkce přístroje je koncipována na

úrovni měření a analýza povrchové textury materiálu v součinnosti s normativními předpisy národních a mezinárodních norem. Výstupem jsou grafická znázornění s možností importace a využití dat pomocí počítačové podpory.

**Měřené parametry drsnosti:**

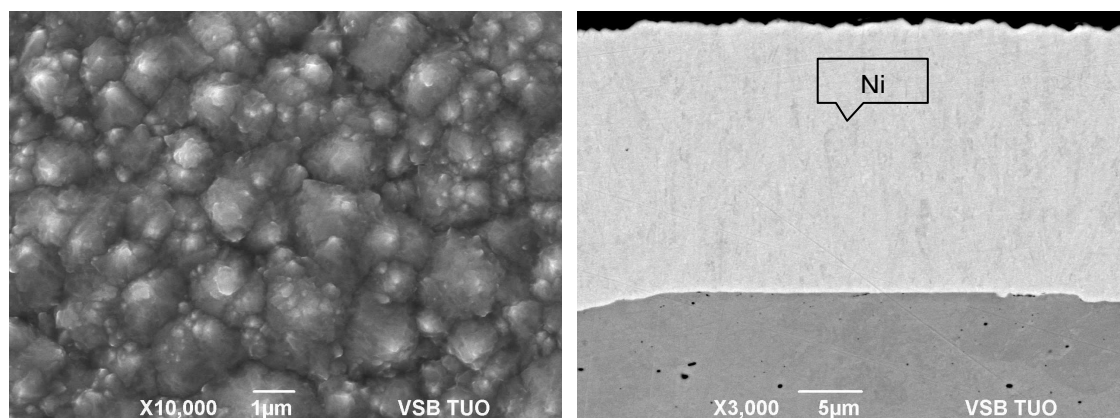
- Ra – průměrná aritmetická úchylka posuzovaného profilu [ $\mu\text{m}$ ],
- Ry – maximální výška profilu [ $\mu\text{m}$ ] (dle JIS 94),
- Rz – nejvyšší výška profilu [ $\mu\text{m}$ ],
- Rq – průměrná kvadratická úchylka posuzovaného profilu [ $\mu\text{m}$ ],
- Rp – nejvyšší výška výstupku profilu [ $\mu\text{m}$ ],
- Rv – největší hloubka prohlubně profilu [ $\mu\text{m}$ ],
- Rsk – šikmost posuzovaného profilu (součinitel asymetrie) [-],
- Rku – špičatost posuzovaného profilu [-],
- $\lambda\text{c}$  – délka měřeného úseku [mm]. [3]

Stanovení proudových hustot a doby vylučování bylo nastaveno dle požadované tloušťky povlaku 30  $\mu\text{m}$ . Hmotnosti galvanicky vyloučené vrstvy byly zaznamenány pro základní Ni matrici a následně pro kompozitní soustavy. Pracovní parametry elektrolytického procesu byly voleny experimentálně, tj. čas, teplota elektrolytu, pH a proudová hustota, viz tabulka 1. Teplota sulfamátové lázně 50  $^{\circ}\text{C}$ , proudové hustoty 1  $\text{A}/\text{dm}^2$ , 2  $\text{A}/\text{dm}^2$  a 3  $\text{A}/\text{dm}^2$ , byly stanoveny pro umožnění vícečetného šetření, které nám umožnilo na základě vizuálního a metalografického hodnocení provést selekci vzorků, které vykazovaly nejrozsáhlejší implementaci dispergovaných částic. Určujícím faktorem doby vylučování byla požadovaná tloušťka povlaku 30  $\mu\text{m}$ , jejichž rozsah a to ve smyslu obousměrné tolerance cca 5  $\mu\text{m}$  zaručuje adekvátní provedení případného měření mikrotvrdomosti a koresponduje s návrhem proudové hustoty. Experimentální vylučování probíhalo tedy v časovém rozmezí 60, 90 a 180 minut v návaznosti na proudovou hustotu. Objem sulfamátové lázně 1000 ml., hmotnost dispergovaných částic 20 g SiC / 1000 ml. elektrolytu a 20 g WC / 1000 ml. elektrolytu.

**Tabulka 1. Popis technologických charakteristik vzorků, volených pro experimentální šetření**

Elektrolytické vylučování kompozitních povlaků ze sulfamátového elektrolytu při teplotě 50 $^{\circ}\text{C}$ s množstvím karbidů 20 g/1000 ml.						
vzorek č.	Složení povlaků	Proudová hustota [ $\text{A}/\text{dm}^2$ ]	Doba pokovování [min]	Míchání [ot/min]	Hmotnost vyloučeného povlaku [g]	Tloušťka povlaku [ $\mu\text{m}$ ]
1	Ni	2	90	300	0,74	30
2	Ni+SiC	2	90	300	0,77	32
3	Ni+WC	2	90	300	0,85	18 - 40

Kontrolní metalografické šetření základní Ni matrice ověřilo čistotu lázně, vylučovací schopnosti elektrolytu a kvalitu Ni povlaku jako vyhovující, což je podloženo dokumentací uvedenou na obr. č. 3.

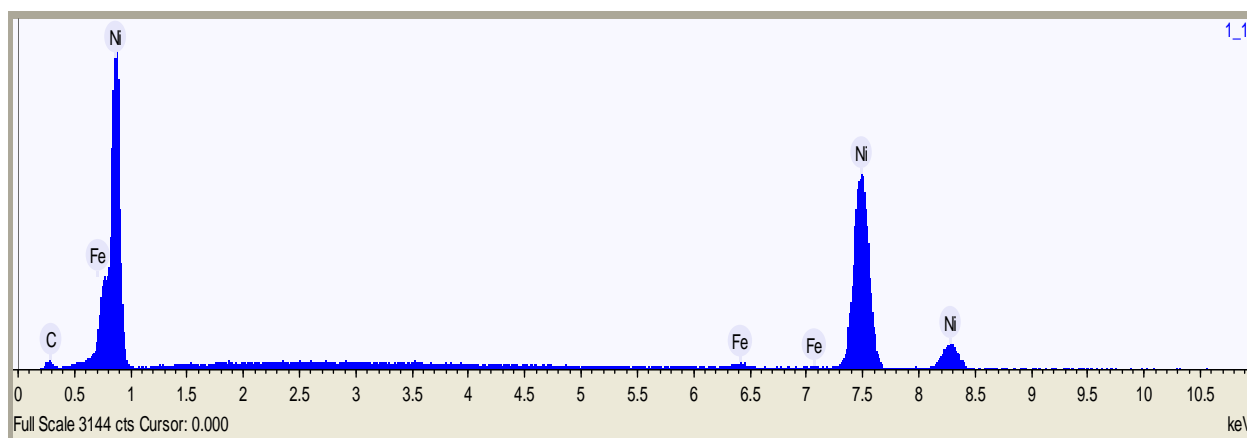


Obr. č. 3 Mikroskopická dokumentace (SEM) základní galvanické matrice experimentálních kompozitních povlaků. Levý snímek povrchový reliéf (SEI) bez viditelných anomálií, vpravo dokumentováno (BEC) kontrola přilnavosti a kvality povlaku – vyhovující.

Tabulka 2. Chemická analýza povlaků v místě 1, 2, 3 předpokládaného výskytu dispergované částice

Chemická analýza povlaku Wt %				
Vzorek č.	Fe	Ni	W	Si
1	0,91	99,09		
2		99,42		0,58
3		20,04	79,96	

Čistota lázně v návaznosti na čistotu povlaku byla ověřena energiově dispersní analýzou, EDS analysis INCA x-act, pomocí rastrovací elektronové mikroskopie (REM). Výsledné hodnoty energiově dispersní analýzy uvádí tabulka č. 2, která slučuje výsledná šetření všech uvedených povlaků, vzorků č. 1 – 3. a dotváří ucelenou představu vizualizace složek jednotlivých kompozitních povlaků.



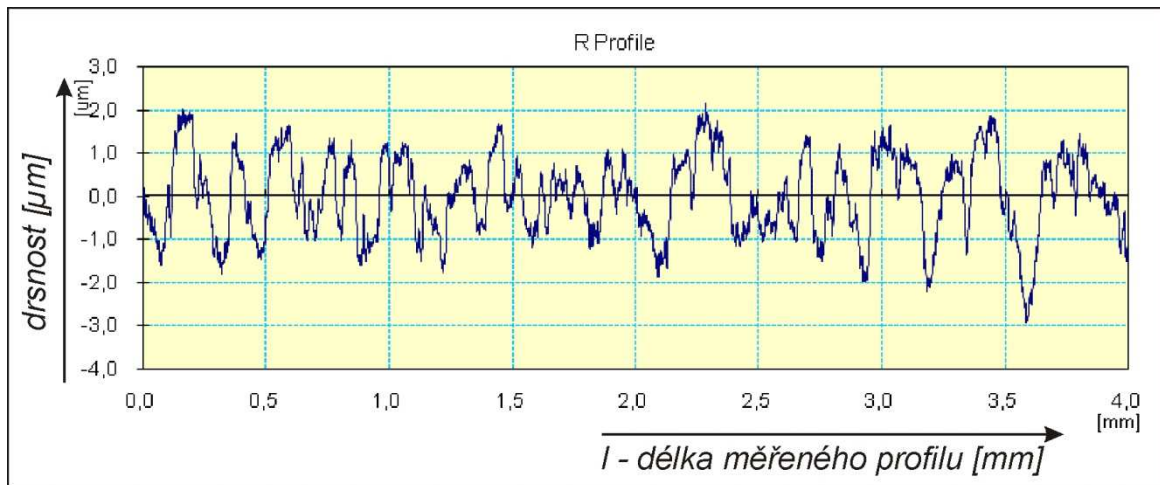
Graf 1. Analýza EDS základní Ni matrice sulfamátového elektrolytu

Drsnost povrchu povlaku galvanicky vyloučeného základního povlaku Ni matrice a vliv dispergovaných částic na případné změny drsnosti bude zkoumána na úrovni měření a analýzy povrchové textury selektovaných vzorků, viz tabulka 1. Tabulky uvádějící naměřené hodnoty drsností obsahují pouze výsledné průměrné hodnoty měření, tyto byly stanoveny na základě četnosti měření v rozsahu minimálního počtu deseti měření. Naměřené hodnoty a grafická znázornění přehledně uvádí tabulky 3, 4, 5 a grafy 2, 4, 6.

Tabulka 3. Tabulka naměřených hodnot drsnosti povrchu Ni povlaku

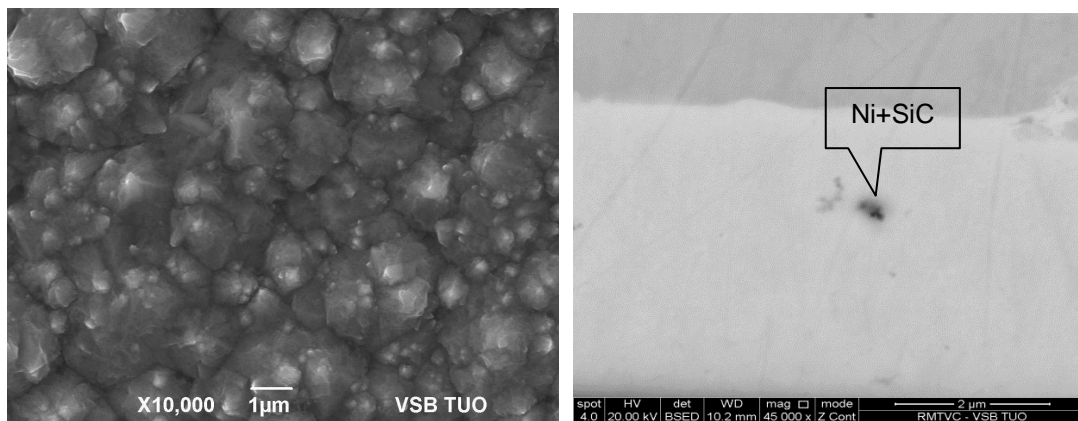
<b>Vzorek:</b>	1						
<b>Parametry:</b>	$\lambda_c = 0,8 \text{ mm}$ , $l = 4 \text{ mm}$						
<b>Měření</b>	<b>Ra</b> [ $\mu\text{m}$ ]	<b>Rz</b> [ $\mu\text{m}$ ]	<b>Rq</b> [ $\mu\text{m}$ ]	<b>Rp</b> [ $\mu\text{m}$ ]	<b>Rv</b> [ $\mu\text{m}$ ]	<b>Rsk</b> [-]	<b>Rku</b> [-]
<b>Průměrné hodnoty</b>	0,80	3,98	0,95	1,92	2,06	+	2,20

Profil vzorku č. 1



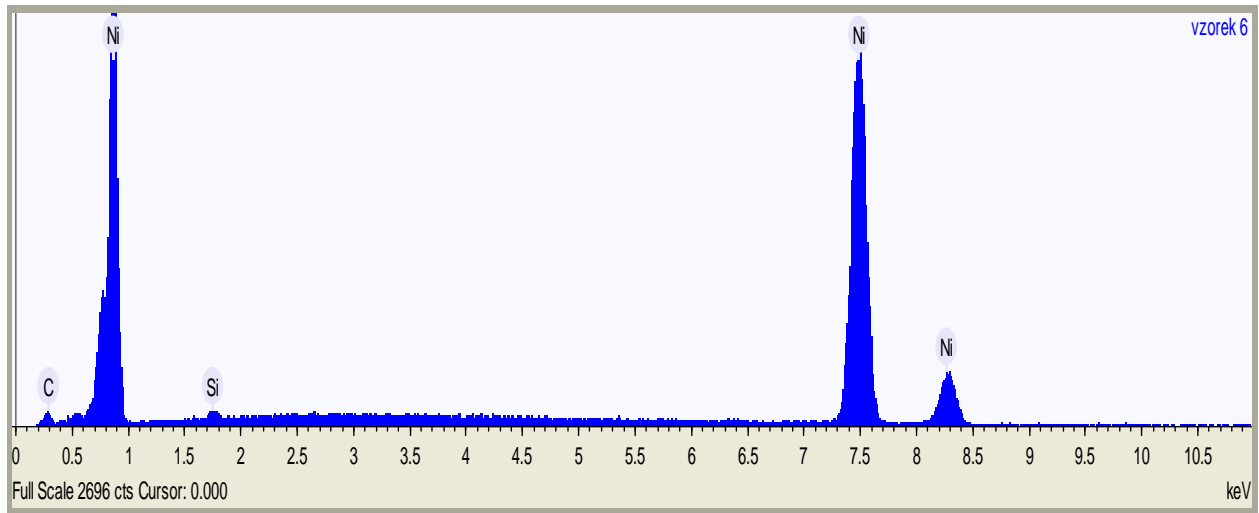
Graf. 2 Graf drsnosti Ni povrchu - základní matrice

Povlak byl rovnoměrný, bez viditelných známek trhlin, pórů, nečistot, nepokovených míst s vyhovující přilnavostí. Kompozitní povlak Ni+SiC dosahoval rovněž výše uvedených vlastností, což je zřejmé z mikroskopické dokumentace doložené obr. 4.



Obr. č. 4. Mikroskopická dokumentace (SEM) kompozitního povlaku Ni+SiC, ojedinělý výskyt SiC karbidů. Levý snímek povrchový reliéf (SEI) kompozitního povlaku. Bez viditelných anomálií, vpravo dokumentováno (BEC) kontrola přilnavosti a kvality povlaku – vyhovující.

Ojedinělý výskyt SiC v Ni matrici a na povrchu matrice svědčí o převládající tendenci karbidů křemíku náhodného ulpívání, než li vytvoření rovnoměrné ucelené struktury. Z dostupných informací, zkušeností a prezentací vyplývá přednostní volba alternativy kompozit obsahujících SiC karbidy vylučovaných chemickými procesy s případnou alternativou následného tepelného zpracování.

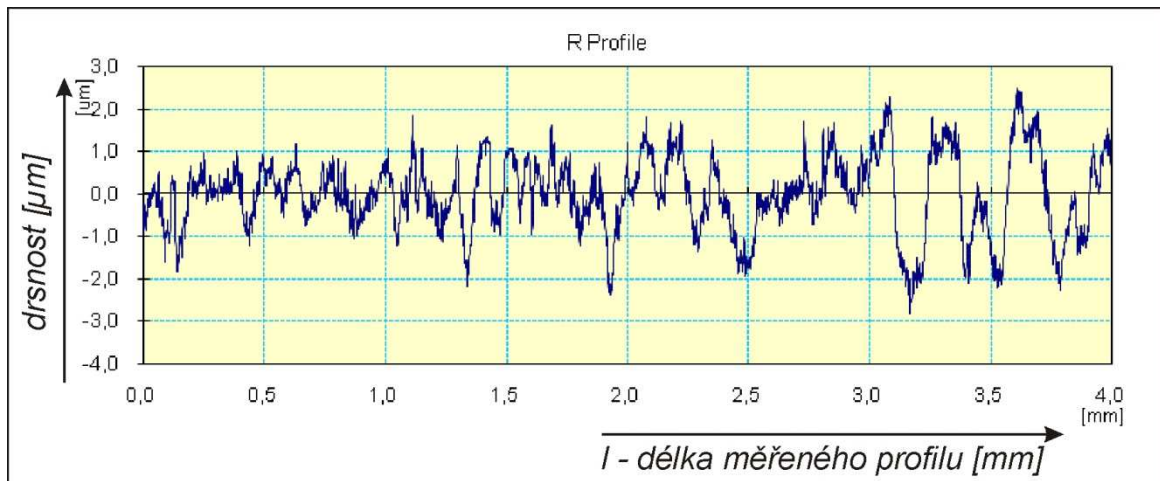


Graf 3. Analýza EDS základní Ni matrice sulfamátového elektrolytu s obsahem karbidů

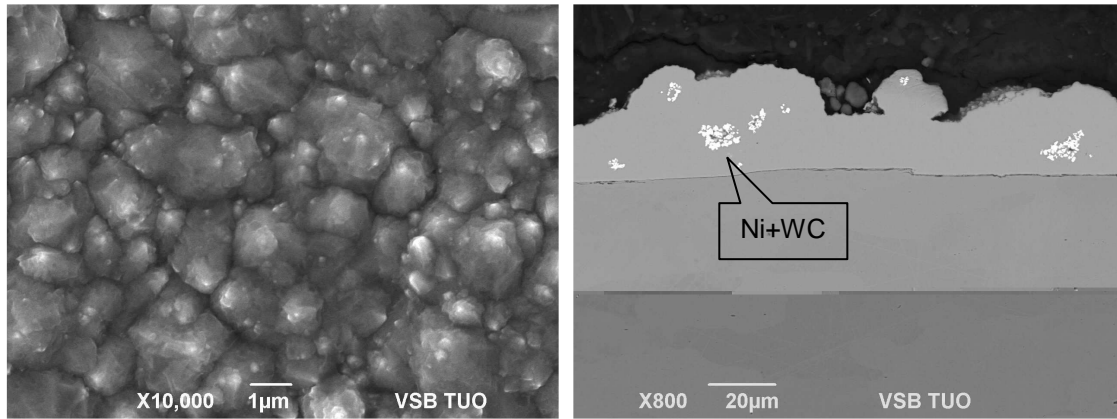
Tabulka 4. Tabulka naměřených hodnot drsnosti povrchu Ni+SiC

<b>Vzorek:</b>	2						
<b>Parametry:</b>	$\lambda_c = 0,8 \text{ mm}$ , $l = 4 \text{ mm}$						
<b>Měření</b>	<b>Ra</b> [ $\mu\text{m}$ ]	<b>Rz</b> [ $\mu\text{m}$ ]	<b>Rq</b> [ $\mu\text{m}$ ]	<b>Rp</b> [ $\mu\text{m}$ ]	<b>Rv</b> [ $\mu\text{m}$ ]	<b>Rsk</b> [-]	<b>Rku</b> [-]
<b>Průměrné hodnoty</b>	0,74	3,91	0,91	2,24	2,28	+	2,86

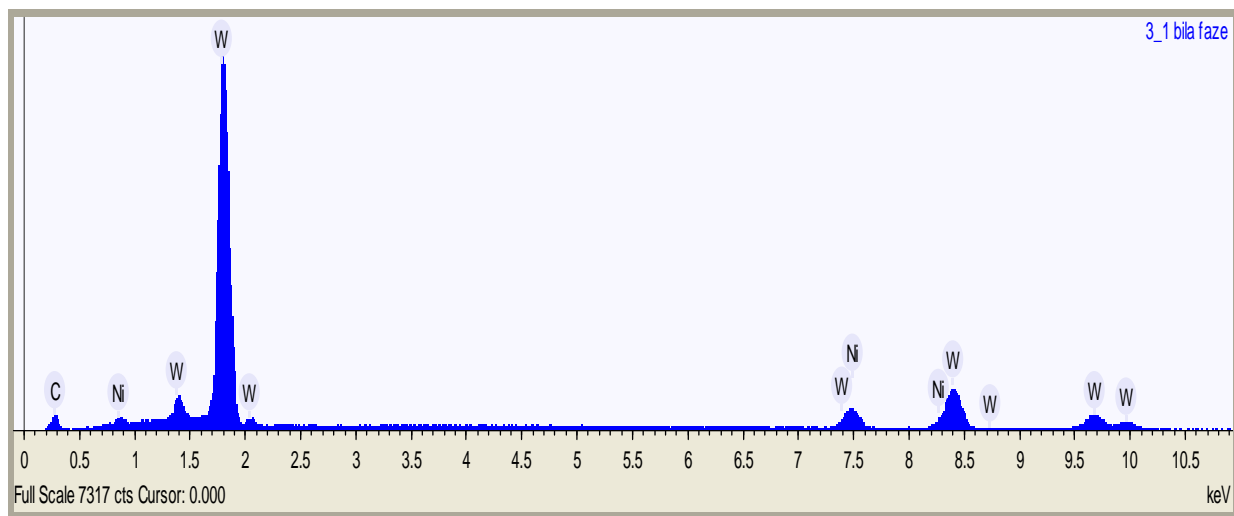
Profil vzorku č. 2



Graf. 4 Graf drsnosti povrchu galvanického povlaku Ni+SiC



Obr. č. 4. Mikroskopická dokumentace (SEM) kompozitního povlaku Ni+WC, výskyt WC karbidů převážně ve shlucích. Levý snímek povrchový reliéf (SEI) kompozitního povlaku. Bez viditelných anomálií, vpravo dokumentováno (BEC) kontrola přilnavosti a kvality povlaku – vyhovující, viditelné obrůstání shluků karbidů Ni matricí.

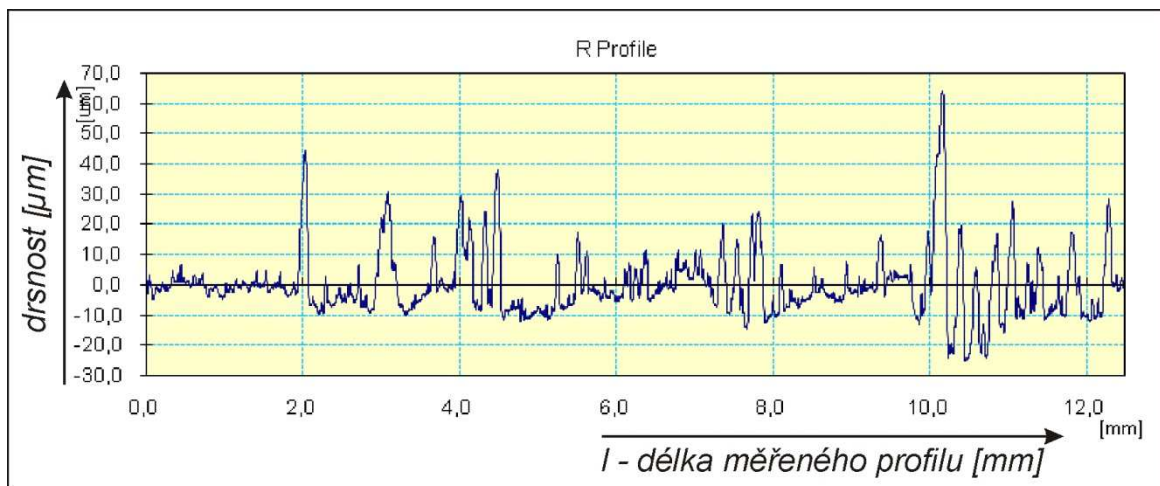


Graf 4. Analýza EDS v oblasti shluků WC karbidů

Vizuální kontrolou povlaku byla zjištěna změna barevnosti a strukturní textury povrchu, která byla způsobena shlukováním WC karbidů v důsledku jejich vylučování na úrovni objemového charakteru s prostorovou orientací.

Tab. 5 - Tabulka naměřených hodnot drsnosti povrchu kompozitního povlaku Ni+WC

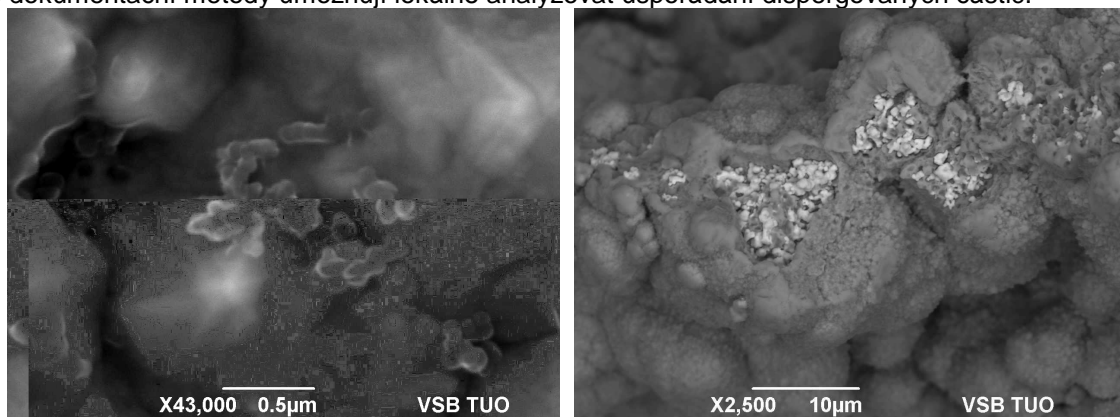
<b>Vzorek:</b>	3						
<b>Parametry:</b>	$\lambda_c = 2,5 \text{ mm}$ , $l = 12,5 \text{ mm}$						
<b>Měření</b>	<b>Ra</b> [ $\mu\text{m}$ ]	<b>Rz</b> [ $\mu\text{m}$ ]	<b>Rq</b> [ $\mu\text{m}$ ]	<b>Rp</b> [ $\mu\text{m}$ ]	<b>Rv</b> [ $\mu\text{m}$ ]	<b>Rsk</b> [-]	<b>Rku</b> [-]
<b>Průměrné hodnoty</b>	5,29	44,89	7,74	34,05	10,84	+	9,32



Graf. 1 Graf drsnosti povrchu kompozitního povlaku Ni+WC

### Závěr

Elektrolytické vylučování submikroskopických povlaků Ni+SiC a Ni+WC dle experimentálního návrhu pracovních parametrů elektrolyzéry limitováno požadovanou tloušťkou povlaku 30  $\mu\text{m}$ . Toto byl jeden z mála úspěšně dodržovaných parametrů. Požadavky na kvalitu povlaku byly kladeny převážně na rovnoměrné vylučování po celé ploše vzorku s dobrou přilnavostí, což bylo splněno převážně v rámci Ni matrice. Rozdíl hmotností vyloučených povlaků s obsahem dispergovaných částic, ve srovnání s povlaky bez těchto částic, dokládá jejich přítomnost, byť někdy v neidentifikovatelné formě, která se vzhledem k dosaženým poznatkům, může charakterizovat jen s dostatečnou dávkou nadsázky jako submikroskopický kompozitní povlak, nicméně některé dokumentační metody umožňují lokálně analyzovat uspořádání dispergovaných částic.



Obr. č. 5. Vlevo mikroskopická dokumentace (SEM) kompozitního povlaku Ni+SiC, které byly obtížně dokumentovatelné na hranici možnosti přístroje. Snímek vpravo, nežádoucí aglomerace WC karbidů a obrůstání těchto shluků Ni matricí.

### Literatura:

- [1] MOHYLA, M., VÍTEK, J., KRISTOFORY, F., NEJEDLÝ, P. *Výzkum mechanických vlastností kompozitních materiálů s katodicky vylučovanou matricí*. Technická zpráva grantu GAČR č. 106/00/1096, VŠB TU Ostrava 2002
- [2] DEDELOUDIS, C., KAISHEVA, M., K., MULESHKOV, N., MULESHKOV, T., NOWAK, P., FRANSAER, J., CELIS, J., P. *Plating & Sur. Fin. August 1999, 57*
- [3] ČSN EN ISO 4287. *Geometrické požadavky na výrobky (GPS) – Struktura povrchu: Profilová metoda – Termíny, definice a parametry struktury povrchu*. Praha: Český normalizační institut, 1999.



# GALVANICKÉ „BLACK AND WHITE“

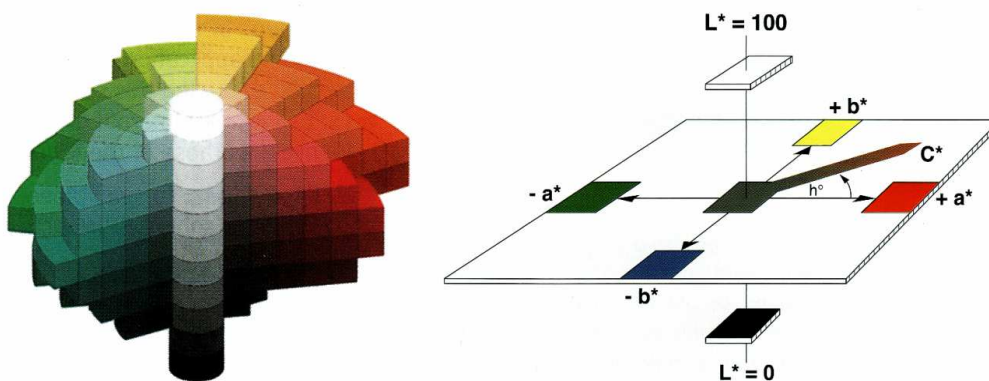
Ing. Vladislava Ostrá  
Solid Galvanotechnik, spol. s r.o., Ledec nad Sázavou

## Úvod

Zatímco laická veřejnost vnímá (často) jeden odstín černé a jeden odstín bílé, odborná veřejnost vnímá hned několik odstínů černé i bílé. Největší možnosti odstínů těchto dvou barev poskytují organické povlaky (nátěrové hmoty), kde můžeme skutečně hovořit o „Black and White“. Naproti tomu si musíme v galvanice vystačit jednak s omezenými možnostmi vytvoření „černých“ a „bílých“ povlaků a jednak s faktem, že kovová bílá je v podstatě stříbrná a že kovová černá nebude v porovnání s organickými povlaky nikdy černá.

## Světlost

Hodnocení odstínů barev (barevnost) se provádí v systému barev CIE (Commission Internationale de l'Éclairage). Tento systém je charakterizován parametrem světlosti  $L^*$  a dvěma osami barevnosti  $a^*$ ,  $b^*$  (souhrnné označení  $L^*a^*b^*$ ). Celý systém je tak třídímním souřadnicovým systémem, viz Obr. 1. Osa  $a^*$  udává podíl barvy červené (kladné hodnoty) a zelené (záporné hodnoty) a její měřítko je od +100 do -150. Osa  $b^*$  udává podíl barvy žluté (kladné hodnoty) a modré (záporné hodnoty) v rozsahu od +150 do -100. Osa  $L^*$  je hlavním údajem charakterizujícím světlost a je v rozsahu od +100 do 0. Ideálně černé těleso má v tomto systému souřadnice  $0^*0^*0^*$ , naopak ideálně bílé těleso se liší pouze v hodnotě světlosti a má souřadnice  $100^*0^*0^*$ .



Obr. 1 Systém CIELAB v prostorovém znázornění (vlevo) a ve zjednodušeném souřadnicovém provedení (vpravo). V oblasti galvanického pokovení má největší význam hodnota světlosti  $L^*$ . Obecně tedy platí, že čím nižší je hodnota  $L^*$ , tím tmavší je výsledný povlak.

## Černé povlaky – „Galvanické Black“

Černé povlaky lze v galvanice vytvořit různými metodami a to jak pomocí neušlechtilých, tak ušlechtilých kovů. Doposud se tmavé vrstvy vytvářely pomocí černého niklování nebo černého rhodiování.

Tab. 1 Hodnoty světlosti vybraných „černých“ galvanických povlaků.

Povlak	Světlost $L^*$
Ruthuna <sup>®</sup> 477	40
Ruthuna <sup>®</sup> 475	50
Rhodium	50 – 60
Ruthuna <sup>®</sup> 490	63 – 65

## Nikl

Povlaky černého niklu jsou velmi křehké, mají malou odolnost proti otěru a kvůli minimální korozní odolnosti slouží čistě pro dekorativní účely. Vzhledem k tomu, že nikl může vyvolávat těžké alergie a jeho použití je omezeno směrnici 94/27/ES a 2004/96/ES, je nutné v mnoha případech hledat jeho náhradu. Obecné pracovní podmínky pro černé niklování jsou uvedeny v Tab. 2.

## Rhodium

Naproti tomu na černé rhodium se nevztahují žádné restriktce a lze ho použít i na výrobcích přicházejících do přímého kontaktu s lidským tělem. Povlaky černého rhodia jsou tvrdé (až 800 HV 0,05) a mají vysokou odolnost proti otěru. Díky dobré korozní odolnosti je lze použít jak pro dekorativní (šperky), tak pro technické aplikace (elektrotechnika). Dosažitelná světlost  $L^*$  se pohybuje mezi 50 – 60. Nevýhodou rhodiovacích lázní je vysoká a často se měnící cena rhodia na burze (za posledních 8 let se cena pohyboval mezi 30 a 230 EUR/g). Podobně jako u lázní pro černé niklování není možné nastavit úroveň odstínu výsledného povlaku. Lázně pro (černé) rhodiování jsou jedním ze stěžejních produktových pilířů společnosti Umicore. V nabídce jsou jak lázně pro technické (Rhoduna<sup>®</sup> T), tak pro dekorativní účely (Rhoduna<sup>®</sup> 275).

Tab. 2 Pracovní parametry a běžně dosažitelné tloušťky černých povlaků.

Parametry	Jednotky	Černé niklování	Černé rhodiování
Hodnota pH lázně	[1]	4,5 – 6,0	< 1
Proudová hustota	[A.dm <sup>-2</sup> ]	0,1 – 0,5	1
Pracovní teplota	[°C]	20 – 30	20 – 40
Tloušťka povlaku	[μm]	do 2	0,1

### Ruthenium

Novější možností pro vytvoření je černé rutheniování. Povlaky černého ruthenia mají stejně dobrou odolnost proti otěru jako povlaky rhodia. Na rozdíl od rhodia je ale ruthenium výrazně levnější (v závislosti na burzovních cenách až o 90 %). Další výhodou je možnost nastavení odstínu černého ruthenia pomocí černicí přísady, světlost L\* výsledného odstínu může být tmavší než u rhodiových nebo niklových povlaků. Rozsah světlosti je mezi 40 – 65. Nevýhodou ruthenia je jeho křehkost, proto je maximální tloušťka vyloučených povlaků omezena do 2 μm.

Společnost Umicore má k dispozici hned několik typů lázní pro černé rutheniování, například:

Ruthuna<sup>®</sup> 475 je kyselá lázeň vytvořená speciálně pro malé zákazníky - zlatníky, kteří pokovují v kádinkách. Dosažitelná hodnota světlosti L\* je kolem 50.

Ruthuna<sup>®</sup> 479 je kyselý elektrolyt vhodný jak pro závěsové, tak pro bubnové pokovování. Pomocí černicí přísady lze dosáhnout hodnot světlosti L\* až 40, jedná se tak o nejtmaší černý galvanický povlak.

Ruthuna<sup>®</sup> 490 je neutrální lázeň. Díky tomu lze povlak ruthenia vylučovat přímo na slitinách mědi nebo niklu bez nutnosti drahých mezivrstev zlata nebo palladia. Hodnota světlosti L\* těchto povlaků je 63 – 65.

Tab. 3 Pracovní parametry a běžně dosažitelné tloušťky černých povlaků ruthenia.

Parametry	Jednotky	Ruthuna <sup>®</sup> 475	Ruthuna <sup>®</sup> 479	Ruthuna <sup>®</sup> 490
Hodnota pH lázně	[1]	1	1,2	7 – 9
Proudová hustota	[A.dm <sup>-2</sup> ]	1,5	1,5	1,0
Pracovní teplota	[°C]	65	65	65
Tloušťka povlaku	[μm]	0,2 – 0,3	0,2 – 0,3	0,3
Obsah ruthenia	[g.l <sup>-1</sup> ]	2	5	2



Obr. 1 Využití černého ruthenia v dekorativní oblasti.

### Bílé povlaky – „Galvanické White“

Podobně jako u předešlé skupiny povlaků i zde je možné vytvořit brilantní povlak jak pomocí neušlechtilých, tak i ušlechtilých kovů. Vzhledem k vysokým nárokům na světlost povlaku, hlavně v dekorativní oblasti, je mnohem častější využití ušlechtilých kovů. Hodnoty světlosti vybraných povlaků jsou uvedeny v Tab. 2.

Tab. 4 Hodnoty světlosti vybraných „bíých“ galvanických povlaků.

Povlak	Světlost L*
Stříbro	96 – 98
Rhodium	86 – 90
Platina	83 – 84
Palladium	83 – 85
Nikl	82
Ruthenium	75
Černé ruthenium	40 – 60

## Stříbro

Povlaky stříbra jsou nejsvětlejšími galvanicky vyloučenými povlaky. I přes neustále vzrůstající cenu stříbra na burze se jedná stále o nejlevnější povlaky ušlechtilých kovů (přepočteno na m<sup>2</sup>). Stříbrné povlaky lze bez problémů vylučovat závěsově i bubnově. Další výhodou je jednoduchá údržba lázní, rychlá vylučovací rychlost a možnost využití i pro technické účely (vysokonapěťové díly). Nevýhodou těchto povlaků je ale jejich nižší korozní odolnost, která se projevuje černáním nebo tzv. naběhnutím (zežloutnutím). Pro zvýšení korozní odolnosti je pak nutné použít následnou povrchovou úpravu – tzv. naběhovou ochranu (např. Anlaufschutz 613, 614).

## Rhodium

Povlaky rhodia mají téměř stejnou světlost jako povlaky stříbra, ale na rozdíl od stříbra nečernají a nenabíhají. Mají vynikající odolnost proti korozi a odolnost proti otěru. Z technologického hlediska mají malý elektrický odpor. Nevýhodou rhodia je ale jeho vysoká cena. V nabídce společnosti Umicore jsou lázně vhodné pro technické i dekorativní aplikace (Rhoduna<sup>®</sup> TD), lázně pro dekorativní aplikace (Rhoduna<sup>®</sup> J1) i lázně pro čistě technické aplikace (Rhoduna<sup>®</sup> T).

Novinkou v oblasti rhodiování je lázeň Rhoduna – Alloy<sup>®</sup> společnosti Umicore. Ve složení lázně je část (drahého) rhodia nahrazena (levnějším) rutheniem. Finanční úspory v porovnání s čistým povlakem rhodia mohou činit až 20 %, v závislosti na aktuálních cenách rhodia a ruthenia na burze. Některé vlastnosti povlaku zůstávají v porovnání s čistým rhodiem stejné (vzhled, světlost). Dosažitelná světlost L\* je kolem 88,5. Podíl ruthenia naopak zvyšuje odolnost proti otěru v porovnání s čistým rhodiem.

Tab. 5 Porovnání pracovních podmínek „bílých“ rhodiovacích lázní společnosti Umicore.

Parametry	Jednotky	Rhoduna <sup>®</sup> TD	Rhoduna <sup>®</sup> J1	Rhoduna <sup>®</sup> T	Rhoduna - Alloy <sup>®</sup>
Hodnota pH lázně	[1]	< 1	< 1	< 1	kyselá, bez kontroly
Proudová hustota	[A.dm <sup>-2</sup> ]	1,0	1	1,0	3 – 5
Pracovní teplota	[°C]	40	20 – 40	35 – 45	40 – 50
Tloušťka povlaku	[µm]	0,5	0,3	max. 3	1
Obsah rhodia	[g.l <sup>-1</sup> ]	2	2	5	1,6 (poměr Rh:Ru = 4:1)

## Platina

Povlaky platiny jsou třetím nejsvětlejším povlakem v galvanice. Využití nachází hlavně v dekorativních aplikacích, např. šperky, koupelnové doplňky a psací potřeby. Platinové povlaky jsou vzhledově velmi podobné těm rhodiovým, dají se ale vyloučit ve větších tloušťkách. Nevýhodou je jejich nižší tvrdost (cca. 500 HV) a také nižší odolnost proti otěru (cca 3,5 mg/1000 zdvihů) v porovnání s rhodiovými povlaky (cca 900 HV a cca 2 mg/1000 zdvihů).

V nabídce společnosti Umicore je nyní nově i lázeň Platuna – Alloy<sup>®</sup>. Princip této lázně je stejný jako u Rhoduna – Alloy<sup>®</sup>, část obsahu platiny v lázni se nahradí levnějším rutheniem. Finanční úspora tak může činit až 25 %. Vzhled povlaku zůstává stejný jako u čisté platiny. Dosažitelná světlost povlaku L\* je mírně vyšší a dosahuje hodnot 84 – 86. Povlak Platuna – Alloy<sup>®</sup> má vyšší odolnost proti otěru než povlak čisté platiny.

Tab. 6 Porovnání pracovních podmínek platinovacích lázní společnosti Umicore.

Parametry	Jednotky	Platuna <sup>®</sup> K	Platuna <sup>®</sup> N1	Platuna - Alloy <sup>®</sup>
Hodnota pH lázně	[1]	1,5	< 1	< 1
Proudová hustota	[A.dm <sup>-2</sup> ]	1,0	1,5	3 – 5
Pracovní teplota	[°C]	30 – 50	25 – 40	30 – 40
Tloušťka povlaku	[µm]	1	1	1
Obsah platiny	[g.l <sup>-1</sup> ]	6	2	1 (poměr Pt:Ru = 1:1)

## Závěr

Galvanické pokovování neposkytuje takové možnosti v oblasti variability odstínů černé a bílé jako organické povlaky. Avšak propůjčují výrobkům vzhled s nádechem luxusu. To si uvědomuje i společnost Umicore, která se již mnoho let věnuje vývoji a inovacím v oblasti galvanických „Black and White“ povlaků.

INZERTNÍ  
PŘÍLOHA