



**ČESKÁ
SPOLEČNOST
PRO POVRCHOVÉ
ÚPRAVY**

46.

**CELOSTÁTNÍ
AKTIV
GALVANIZÉRŮ**

**SBORNÍK
PŘEDNÁŠEK**

JIHLAVA | 5. – 6. 2. 2013

Česká společnost pro povrchové úpravy,

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

Hlavní cíle společnosti jsou :

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

Vedení společnosti ČSPÚ

Prezident společnosti

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

Výkonný výbor společnosti

Ing. Tomáš Fuka, CSc., WPE a.s., Praha
Ing. Kateřina Kreislová, SVÚOM, s.r.o., Praha
Doc.Ing. Vladimír Mejta, CSc., VŠCHT ÚAT Praha
Ing. Petr Šzelag, Pragochema, s.r.o., Praha – Uhřetěves
Lubomír Šubert, Enthone, s.r.o., Brno
Ing. Xenie Ševčíková, VŠB Ostrava
Ing. Miroslav Valeš, VZLÚ Praha

Tajemnice, sekretariát

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

Hlavní mediální partneři

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

„**Povrchová úprava**“ odborný server působící v oblasti povrchových úprav a ochrany materiálů
www.povrchovauprava.cz

„**Tribotechnika**“ odborný časopis pro odborníky v České a Slovenské republice
www.tribotechnika.sk

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

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



**ČESKÁ
SPOLEČNOST
PRO POVRCHOVÉ
ÚPRAVY**

46.

**CELOSTÁTNÍ
AKTIV
GALVANIZÉRŮ**

**SBORNÍK
PŘEDNÁŠEK**

JIHLAVA | 5. – 6. 2. 2013

Vydala: Česká společnost pro povrchové úpravy, Lesní 2946/5, Jihlava v rámci 46. celostátního aktivu galvanizérů v Jihlavě.
Vyšlo v nákladu 180 ks. Tisk: ETIS s.r.o., Žižkova 10, Jihlava

- únor 2013 -

ISBN 978-80-903709-8-2

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

opět otvíráte sborník přednášek, dnes již ze 46. Aktivu galvanizérů, který se koná v tradiční dobu, v tradičním městě a na tradičním místě. Kde jinde, než v Jihlavě a v krásném prostředí hotelu Mahler, který se stává novodobou „Mekkou“ našich setkání a já věřím, že i v letošním roce proběhne tato odborně společenská událost k naprosté spokojenosti všech zúčastněných.

Loňský rok, rok 2012, měl být rokem nového rozvoje našeho průmyslu a tím i našeho oboru, technologií povrchových úprav. V řadě podniků a institucí se tato vize naplnila ale bylo i takových, kde potíže přetrvávaly a přicházely spíše horší časy. Opět se ukázalo, jak velmi křehkým a lehce zranitelným místem jsou ne vždy naplněné představy o rozvoji hospodářství.

Pro rok 2013 vybral přípravný výbor nosné téma letošního Aktivu :

Rozvoj povrchových úprav po roce 2012

K tomuto tématu, se jako vloni, přihlásil značný počet autorů a bylo přihlášeno 31 odborných přednášek a příspěvků. To opět svědčí o tom, že i širěji zvolené téma je živé a aktuální. Pro velký počet zájemců jsme zavedli letos poprvé sekci posterů, neboť není v silách pořadatelů zajistit všem autorům dostatečný přednáškový čas a současně se pro nové a mladé autory z řad studentů a doktorandů vytváří prostor k prezentování jejich odborných příspěvků a prací. Věřím, že se to pozitivně 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 se mohly prezentovat a seznámit širokou odbornou veřejnost se svými výsledky a nabídkami.

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 :

Prof. doc. Miroslav Mohyla, DrSc.
doc. Ing. Viktor Kreibich, CSc.
Ing. Pavel Nejedlý

Za výbor ČSPÚ

Ing. Ladislav Obr, CSc.
prezident společnosti

V Jihlavě, 5.2.2013

PŘEHLED PŘEDNÁŠEK:

7	Defekty v přilnavosti elektrolytických povlaků Kateřina Kreislová, Libor Turek, Martina Jágllová
16	Měření vodíkové křehkosti pro úpravu kadmiováním Ing. Alena Faltýnková
19	Odmašťování budoucnosti Enprep BIOCLEAN Lubomír Šubert
21	Univerzální PosiTector® Ing. Libor Keller, CSc.
24	Vybrané příklady drsných struktur povlaků žárového zinku Ing. Vlastimil Kuklík
30	Nové výrobky firmy DICO pro galvanické pokovení kovů a plastů Ing. Karel Čapoun, Dipl. Ing. Michael Bremicker
32	Využití lázně ACHROLYTE od firmy ENTHONE jako alternativa dekorativního chromování Ing. Pavel Vodehnal
35	Degradace účinnosti galvanizačního zdroje výstupním vedením Ing. Vlastimil Vrátný, Ing. Lukáš Krahulík
40	International Galvanizing Awards 2012 Ing. Petr Strzyž
43	Kompozitní povlak zinek–teflon Ing. Miroslav Valeš a kol., Ing. Jan Kudláček Ph.D. a kol.
48	Specifika odmašťovacích lázní čistěných mikrofiltrací Petr Szelag
54	Co je třeba hlídat pro dosažení optimální kvality vypouštěné odpadní vody Ing. Jindřich Kuběna
57	Tanátové konverzní povlaky a jejich využití při stabilizaci korozních produktů železa T. Tribulová, P. Pokorný
62	Zpracování odpadních vod z procesů předúprav Ing. Lukáš Fuka, Ing. Tomáš Fuka, Ing. Tomáš Fuka, CSc.
68	Využití svíčkových filtračních vložek PP EKOFIL, filtračních tkanin a ochranných obleků OPO v galvanizovnách. Ing. Vladimír Dušek, Ing. Václav Polák
72	Samoupínací elektrovodná lůžka v galvanotechnice Ing. Eduard Vrzáček
75	Závažné havárie v galvanizovnách Ing. Jaroslav Růžička
80	Vnitřní napětí katodicky vyloučených povlaků kovů Ing. Xenie Ševčíková, Ph.D., Ing. Jan Garay, Ing. Pavel Nejedlý
86	Difuze železa do elektrolyticky vyloučených zinkových povlaků Ing. Josef Trčka, Ph.D.
90	TRIMAC III – Trojmocné dekorativní pokovování Jaromír Vrbata
93	Dodatočné úpravy anodicky oxidovaného hliníka M. Zemanová, P. Krivdová, J. Híveš
97	Tepelná stabilita fosfátových povlaků P. Pokorný, V. Brožek
105	Antikorozní povlaky MacDermid 2013 Bohumil Dvořák
110	Příspěvek k charakterizaci a tvorbě konverzních povlaků na bázi ceru P. Pokorný, T. Tribulová
116	Inzertní příloha

Defekty v přilnavosti elektrolytických povlaků

Kateřina Kreislová, Libor Turek, Martina Jáglová

SVÚOM s.r.o. Praha

Úvod

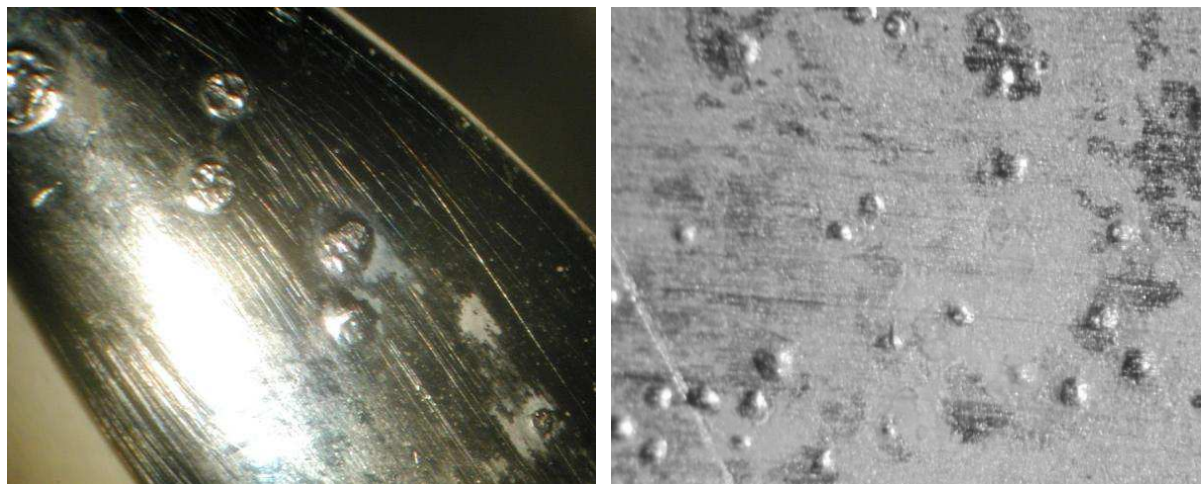
Elektrolytické povlaky musí splňovat celou řadu požadavků - vedle dobrých mechanických a korozních vlastností je to co nejlepší přilnavost, minimální množství pórů, vyrovnávací schopnost, případně lesk, hloubková účinnost, krycí schopnost a další. K dosažení požadovaných ochranných i funkčních vlastností je nutné, aby byly povlaky dobře přilnavé k podkladu. Přilnavost (adheze) je souhrn adhezních i mechanických sil vztažených na jednotku plochy, kterými je povlakový systém poután k upravovanému povrchu, a závisí na:

- materiálu substrátu a povlaku,
- druhu technologie,
- způsobu oddělování povlaku od podkladu.

Kovové povlaky elektrolyticky vyloučené na kovových podkladech mají obvykle přijatelnou přilnavost. Přilnavost elektrolyticky vyloučených povlaků je zajišťována adhezními a mechanickými silami, které jsou výsledkem interakce jednotlivých atomů. Atomy povlakového kovu jsou vázány k sobě navzájem a jsou vázány k povrchu meziatomovými silami, které vytvářejí kovové, kovalentní, iontové, polární, nebo jiné typy vazeb. Vynikající přilnavost se dosáhne v případě, že síla vazby je vyšší než pevnost v tahu nejslabší složky; tj. ve zkoušce přilnavosti kvantitativní metodou nedojde k selhání přilnavosti (odloupnutí) na rozhraní povlak-podklad, ale ve vrstvě povlaku.

Vady povlaku jsou nejčastěji zapříčiněny neúčinným odmaštěním a nedostatečnou aktivací, které se projevují špatnou přilnavostí povlaku jako puchýře, nebo odloupnutí, které může vzniknout při působení tlaku na povlak, ohybu součástky, proříznutí povlaku a při tepelném namáhání. Jedním z projevů snížené přilnavosti elektrolytických povlaků je vznik puchýřů po korozních zkouškách nebo po delší expozici v prostředí s vyšší vlhkostí (Obrázek 1). Puchýře a snížení přilnavosti mohou být výsledkem nedostatečné předúpravy povrchu – odstranění mastnot, nečistot nebo oxidů; vzniku kovových mýdel z obráběcích nebo jiných provozních kapalin; nebo zbytků z čisticích prostředků, které lze identifikovat pod vrstvou kovového povlaku.

Obrázek 1 – Příklady puchýřů na elektrolyticky vyloučených povlacích po korozní zkoušce



Dále se negativně mohou projevit i nevhodné technologické parametry při vylučování povlaku. Pro odstranění defektů je nutné prověřit celý systém odmašťování a aktivace, sestavit správný technologický postup, provést výběr kvalitních lázní, provádět pravidelný chemický rozbor a doplnění lázně.

1 Zkoušky přilnavosti elektrolytických povlaků

K měření přilnavosti elektrolyticky vyloučených povlaků lze použít různé techniky [1], ale obecně je problematické definovat kvantitativní parametry přilnavosti, tj. sílu potřebnou k odloupnutí povlaku, a použít takovou techniku, kterou lze tyto numerické hodnoty měřit. Podle normy ČSN ISO 2819 *Kovové povlaky na kovových podkladech* –

Elektrolyticky a chemicky vyloučené povlaky – Přehled metod pro zkoušení přilnavosti se doporučuje celé řada zkoušek přilnavosti elektrolyticky vyloučených povlaků, ale tyto zkoušky jsou kvalitativní a nelze je kvantifikovat. Nejčastěji jsou používány zkoušky přilnavosti - ohybová zkouška, zkouška leštěním, oděr pilníkem nebo jiným nástrojem, apod.. Kvantitativní hodnocení přilnavosti lze provést metodou vtláčování nebo vrypovou metodou [2]. Pokud jsou v normách pro konkrétní povlaky obsaženy konkrétní metody zkoušení přilnavosti, je vhodné použít tyto metody. Tabulka 1 ukazuje vhodnost jednotlivých zkoušek pro nejběžnější typy kovových povlaků.

Tabulka 1 - Vhodnost zkoušek přilnavosti pro různé kovové povlaky

Zkouška přilnavosti	Kov povlaku									
	Cd	Cr	Cu	Ni	Ni+Cr	Ag	Sn	slitina Sn-Ni	Zn	Au
leštěním	x		x	x	x	x	x	x	x	x
leštěním kuličkami	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
odtržením (pájení)			x	x		x		x		
odtržením (lepení)	x		x	x		x	x	x	x	x
pilování			x	x	x			x		
dlátem		x		x	x	x		x		
ryskami	x		x	x	x	x	x		x	x
ohybem a navíjením		x	x	x	x			x		
broušením a řezáním		x		x	x			x		
tahem	x		x	x	x	x		x	x	
tepelným rázem		x	x	x	x		x	x		
hloubením podle Erichsena		x	x	x	x			x		
hloubením podle Romanoffa		x	x	x	x	x		x		
kuličkováním				x		x				
navodíkováním		x		x	x					

Ohybová zkouška se provádí u tenkých podkladů, kdy je materiál přehýbán přes trn, jehož průměr je 4násobkem tloušťky materiálu. Povlak se vyhodnocuje v místě deformované plochy a sleduje se odlupování a praskání povlaku nebo vznik puchýřů. Křehké povlaky mohou při této zkoušce popraskat, ale pokud nedojde k odloupení povlaku, trhliny nejsou důkazem snížené přilnavosti (Obrázek 2).

Obrázek 2 – Povlak ZnNi po ohybové zkoušce přilnavosti - výskyt prasklin, ale povlak se neodlupoval



Zkouška leštěním – na povlak na ploše do 6 cm² se působí po dobu asi 15 s. Vhodným nástrojem je ocelová tyč o průměru 6 mm s hladkým polokulovitým koncem. Přítlak musí být dostatečný, aby byl povlak leštěn, ale nesmí dojít k jeho poškrábání. Po zkoušce nesmí dojít ke vzniku puchýřů nebo odloupení povlaku. Zkouška není vhodná pro povlaky s velkou tloušťkou.

Zkouška oděru pilníkem – na část povlaku se působí pilníkem a povlak se zkontroluje, zda došlo k porušení na rozhraní při pilování v úhlu cca 45° směrem k povrchu povlaku. Tato zkouška není vhodná pro měkké nebo tenké povlaky. Obdobou je zkouška broušením a řezem.

Zkouška tepelným rázem – výrobek se ohřeje v sušárně předepsaným způsobem (Tabulka 2) a následně se ochladí ponorem do vody s laboratorní teplotou. Po zkoušce se vzorek hodnotí na vznik puchýřů a odlupování. Zkouška tepelným rázem může vyvolat nepříjemné metalurgické změny - ohřev může aktuálně zvýšit přilnavost povlaků zvýšením difuze nebo vzniku slitinové mezivrstvy na rozhraní povlak-podklad.

Tabulka 2 – Podmínky zkoušky přilnavosti tepelným rázem

podkladový kov	kov povlaku	
	chrom, nikl, nikl+chrom, měď, cín-nikl	cín
ocel	300°C	150°C
slitiny zinku	150°C	150°C
měď a slitiny mědi	250°C	150°C
hliník a slitiny hliníku	220°C	150°C

Zkouška dlátem – povlak na vzorku je podroben úderům do zjištění vzniku puchýřů nebo odlupování povlaku. Přesná kritéria hodnocení je nutné dohodnout s odběratelem.

Zkouška kolmého odtrhu - pásek pocínované oceli nebo mosazi se pájkou nebo vhodným lepidlem spojí s povrchem zkoušeného povlaku a v úhlu 90° se odtrhne. Poškození povlaku je ukazatelem nízké přilnavosti. Měření jsou platná, pokud kohezí a adhezí vlastnosti lepidla jsou lepší než u zkoušeného povlaku. Metoda je specifikována v normě ČSN EN 13144 *Kovové a jiné anorganické povlaky - Metoda kvantitativního měření přilnavosti zkouškou tahem*. Typickými povlaky, pro které se zkouška používá, jsou elektrolyticky vyloučené povlaky mědi niklu, nikl-chromu, stříbra, cínu, slitiny cín-nikl, zinku a zlata.

Zkouška vlačováním - laboratorní metody hodnocení adheze. Zkoušky vlačováním se nejčastěji používají pro pokovený plech. Nejběžnější jsou zkouška hloubením podle Erichsena (kulový razník o průměru 20 mm) a zkouška podle Romanoffa (sada nastavitelných matic pro lisování přírubových patič). Při další metodě je indentorem diamantový hrot o vrcholovém úhlu 120° a míra adheze je kritické zatížení L_c , při kterém dojde k prvnímu odhalení substrátu. Vzorek se pohybuje horizontálně konstantní rychlostí a indentor je vlačován do povrchu vzorku konstantní nebo plynule se zvětšující silou.

Zkouška ryskami – v povlaku se provedou 2 nebo více paralelní nebo kolmé řezy. Vzdálenost mezi řezy by měla být cca 10násobkem nominální tloušťky povlaku, minimálně 0,4 mm. Jestliže dojde k porušení povlaku mezi řezy, není přilnavost povlaku dostatečná.

Zkouška navodíkováním - pokovená část je zapojena jako katoda v roztoku, z kterého se vylučuje pouze vodík. Tlak plynného vodíku, který difunduje určitými povlaky a hromadí se v místě jakýchkoli diskontinuit mezi povlakem a podkladovým kovem, může vyvolat zpuchýřování povlaku. Elektrolytická zkouška se používá pouze pro povlaky, které jsou propustné pro vodík vyvíjející se na katodě.

Z mnoha praktických důvodů se přilnavost elektrolyticky vyloučených povlaků k podkladu hodnotí ohybovými zkouškami, pokud to je možné.

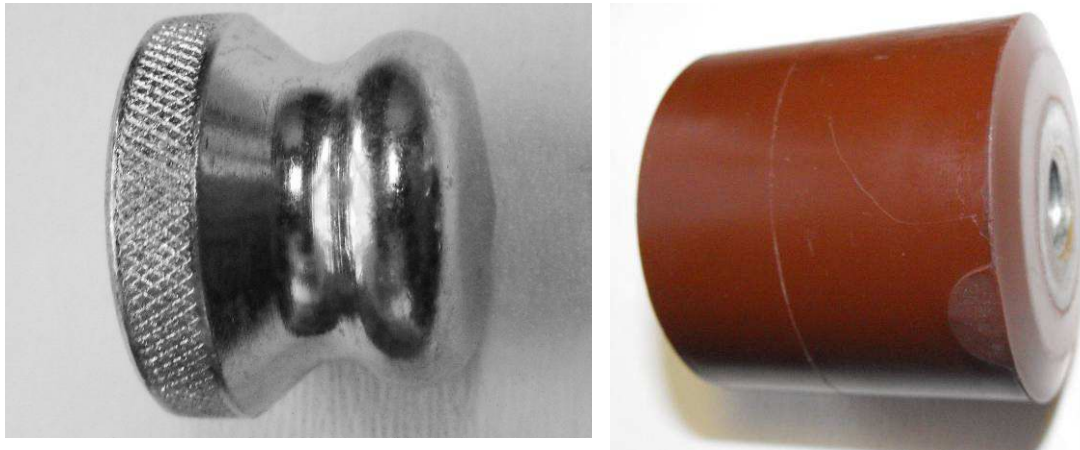
Dále jsou uvedeny případy, kdy byla přilnavost elektrolytických zinkových, resp. slitinových zinkových povlaků nepříznivě ovlivněna technologickými parametry při vylučování povlaků. Ke zjištění nedostatečné přilnavosti elektrolytických povlaků došlo až po dalších výrobních operacích a zjištění příčiny bylo možné až po detailním metalografickém posouzení elektrolytických povlaků. Dle normy ČSN EN ISO 2081 *Kovové a jiné anorganické povlaky - Elektrolyticky vyloučené povlaky zinku s dodatečnou úpravou na železe nebo oceli* se přilnavost zinkového povlaku ověřuje zkouškou leštěním kuličkami, odtržením lepení, ryskami a tahem.

2 Specifikace zkoušených povlaků

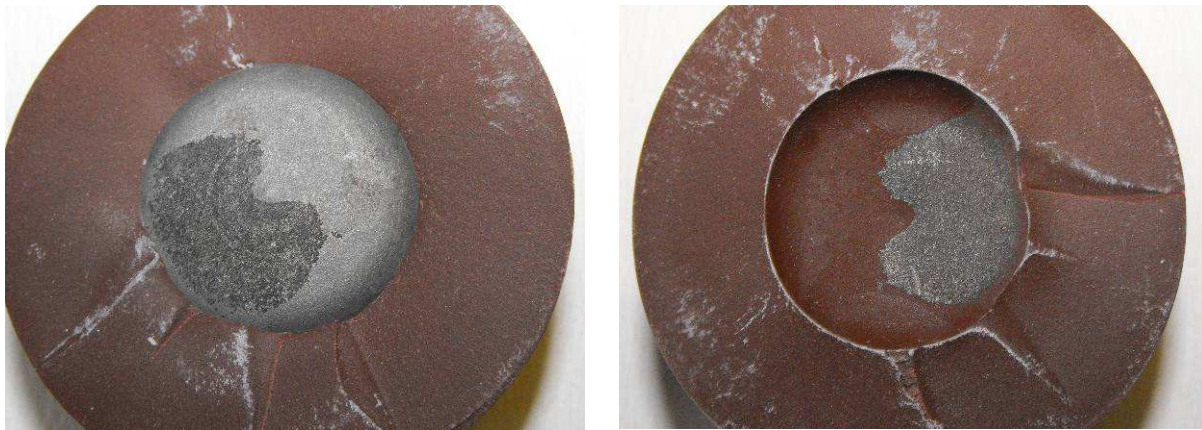
- zinkový povlak na závitových vložkách soudkových izolátorů pro sběrače trolejbusového vedení (Obrázek 3). Před zalisováním do plastové hmoty je povrch pokovených závitových vložek mechanicky upraven kuličkováním.

U tohoto výrobku je ověřována přilnavost plastové hmoty k závitovým vložkám (pevnost při přetržení 22,5 kN). Na vložkách, které byly zalisovány a nevyhovely zkoušce na přilnavost, došlo ke ztrátě přilnavosti – odtržení, odloupení kovového povlaku od podkladu resp. ve vrstvě povlaku, tj. část vrstvy zůstala ulpělá na plastové části izolátoru (Obrázek 4).

Obrázek 3 – Závítová vložka a soudkový izolátor



Obrázek 4 – Soudkový izolátor se zalisovanou závítovou vložkou po zkoušce přetržením



- slitinový povlak zinek-nikl o tloušťce 8 - 12 μm na díle, který se skládá ze základny, na které je připevněno nýtované oko (Obrázek 5), přitom každá část součástky má jiného dodavatele; další povrchovou úpravou je nanesení kataforézního laku (KTL) v tloušťce 10 - 25 μm .

Na části součástky – nýtovaném oku - je povlak povrchové úpravy drsný, nesouvislý. Po zkoušce korozní odolnosti expozicí v neutrální solné mlze dochází k odlupování vrstvy povrchové úpravy v celku, tj. jak vrstvy organického povlaku, tak i vrstvy kovového slitinového povlaku (Obrázek 6).

Obrázek 5 – Součástka se slitinovým Zn-Ni povlakem (a) a následně kateforeticky naneseným nátěrem (b)



Obrázek 6 – Nedostatečná přilnavost povrchové úpravy



3 Elektrolytický zinkový povlak na závitových vložkách

Hodnoceny byly:

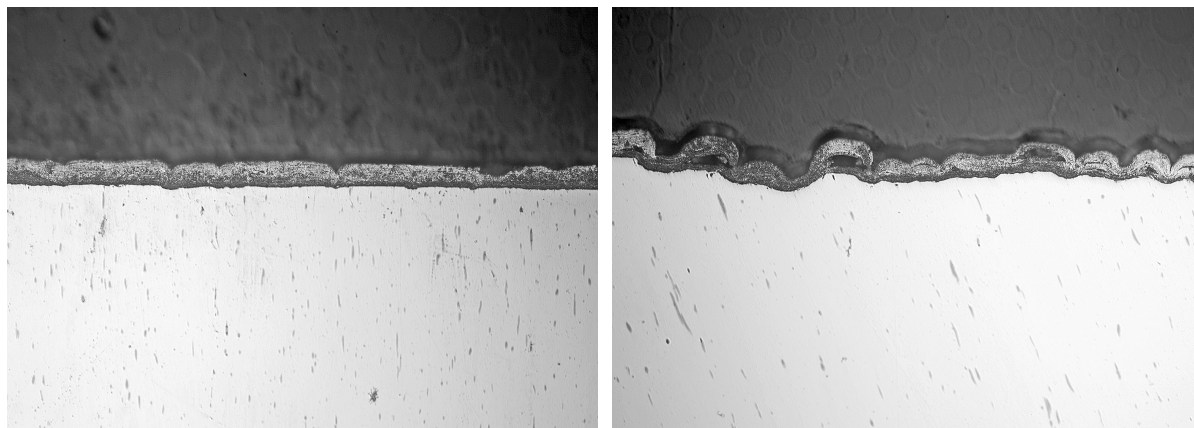
- závitové vložky ve stavu po dodání (vzorky A),
- závitové vložky po zalisování do plastového izolátoru, které nevyhověly zkoušce na přilnavost (vzorky B).

Z dodaných vzorků závitových vložek A a B byly zhotoveny příčné řezy povlakem, které byly vizuálně hodnoceny.

Na metalografických výbrusech byla ověřena tloušťka povlaku podle ČSN EN ISO 1463 *Kovové a oxidové povlaky - Měření tloušťky povlaku – Mikroskopická metoda*. U vzorků A byly tloušťky povlaku relativně rovnoměrné a dosahovaly průměrné hodnoty cca 22 μm . U vzorků B byly zjištěny extrémní rozdíly v tloušťkách zinkového povlaku na jednotlivých plochách. Tato skutečnost ukazuje na nedodržení technologických parametrů elektrolytického procesu.

Na výbrusech je patrná nedostatečná vyrovnávací schopnost povlaku a především vakance mezi vrstvami zinkového povlaku a rozvrstvení povlaku a i menší vakance mezi zinkovým povlakem a povrchem ocelového podkladu. Defekty jsou jasně patrné i na dílu, který nebyl zalisován – vzorek A (Obrázek 7). Na metalografickém výbrusu vzorku B je zřejmé, že rozvrstvení zinkového povlaku je významnější (Obrázek 8) – je možné, že se na tomto defektu podílelo kuličkování nebo tepelné namáhání dílů při zalisování a polymeraci epoxidové části soudkového izolátoru.

Obrázek 7 – Metalografický výbrus zinkového povlaku na závitové vložce A, 250x zvětšení



Obrázek 8 – Metalografický výbrus zinkového povlaku na závitové vložce B (zalisované), 250x zvětšení



Protože k rozvrstvení zinkového povlaku došlo ještě před tepelným namáháním – viz vzorek A, lze příčinu defektů, které následně při zkoušce izolátorů přetržením vedly k odloupení vrstev zinkového povlaku, spatřovat jednoznačně v technologii pokovení – nedodržení některého z parametrů technologie (složení lázně, teploty lázně, proudových podmínek vylučování povlaku, atd.).

Přestože zkouška přilnavosti tepelným rázem není primárně určena pro zinkové povlaky na oceli, protože by mohlo dojít k difuzi mezi železem a zinkem, a tedy zvýšení přilnavosti povlaku, byla zkouška vzhledem k nespojitostem v povlaku zjištěným na metalografických výbrusech použita. Vzorek závitové vložky byl zahřát na teplotu 300°C po dobu 30 min a následně prudce ochlazen ponorem do vody. Po zkoušce byly na povrchu zinkového povlaku zjištěny drobné puchýře o průměru 0,1 – 0,5 mm.

4 Elektrolytický slitinový povlak zinek-nikl na součástkách

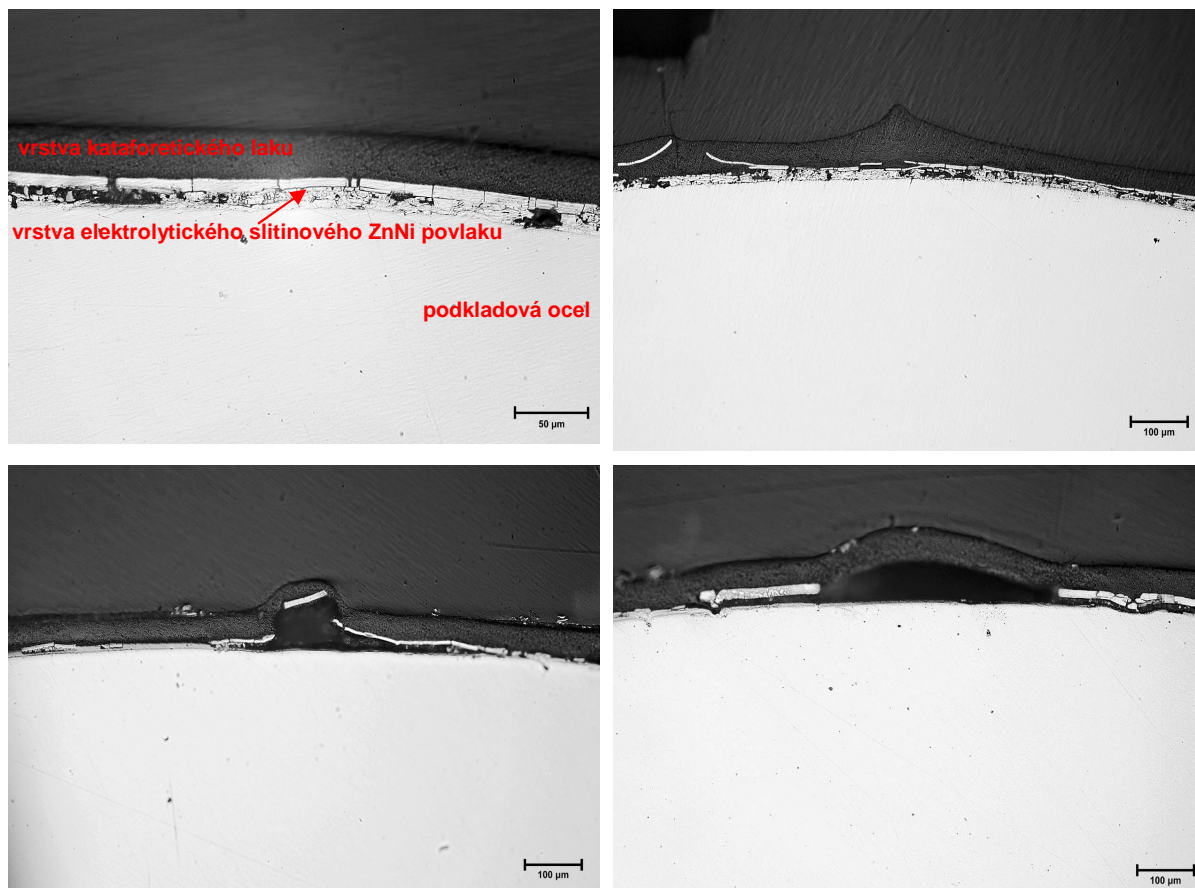
Hodnoceny byly:

- součástky s povlakem ZnNi a s kataforetickým povlakem (vzorky A),
- součástky pouze s povlakem ZnNi (vzorek B).

U všech dodaných vzorků byly zhotoveny metalografické výbrusy ze středové a spodní části oka a pro srovnání i ze střední ploché části dílu, kde nedošlo ke snížení přilnavosti povrchové úpravy.

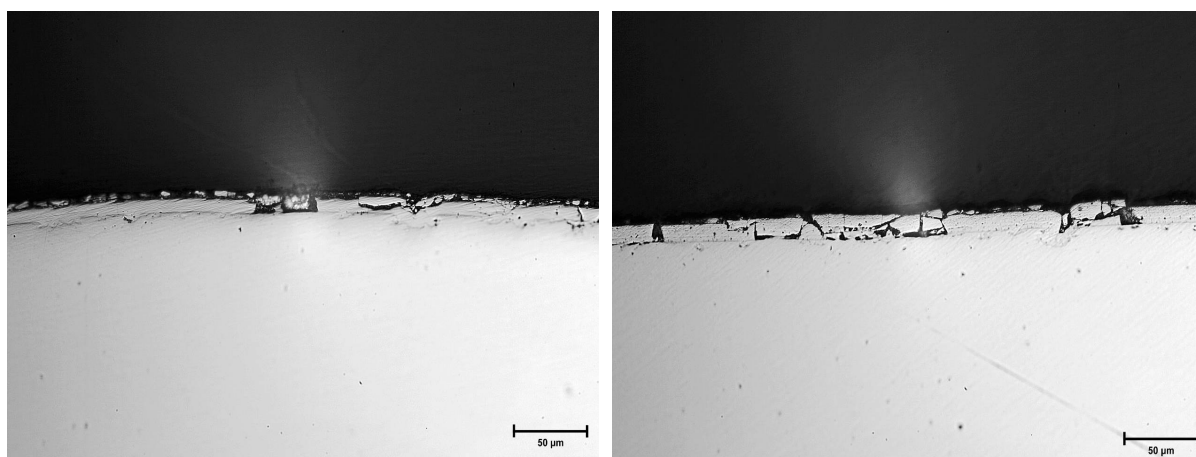
Ze všech snímků je zřejmé, že došlo k průniku kataforetického laku pod a/nebo do vrstvy elektrolytického slitinového ZnNi povlaku (Obrázek 9). Nesouvislé oddělené části slitinového ZnNi povlaku jsou zabudovány do vrstvy kataforetického laku. Míra poškození se pak projeví na celkové a/nebo částečné ztrátě přilnavosti povrchové úpravy nebo na vzhledu povlaku (drsnoty). Na plochách, kde byly vizuálně patrné defekty v povrchové úpravě, je vrstva elektrolytického slitinového povlaku zcela rozpadlá a ve vrstvě kataforetického laku jsou i vakance (bubliny) a další defekty.

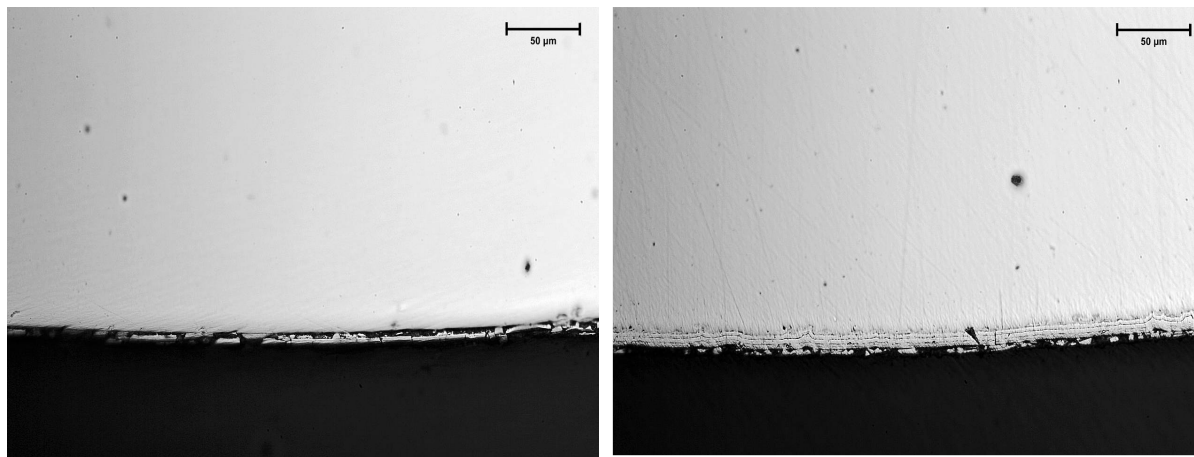
Obrázek 9 – Metalografické hodnocení povrchové úpravy v místech defektů (oko), 500 x



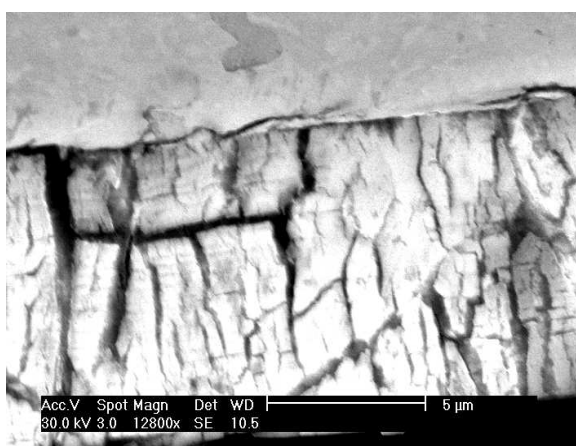
Na vzorku nýtovaného oka bez katóforetický naneseného povlaku jsou ve slitinovém povlaku patrné nejen trhliny kolmé k povrchu podkladové oceli o šířce cca 5 μm , ale i výrazné trhliny rovnoběžné s povrchem (Obrázek 10). Elektrolyticky vyloučený povlak ZnNi je charakteristický mikrotrhlinkami intermetalické γ fáze $\text{Ni}_2\text{Zn}_{11}$ procházejícími přes celou vrstvu povlaku, ale zjištěné defekty výrazně překračují obvyklou velikost těchto trhlín (cca 1 μm , Obrázek 11). Na Obrázku 10 je zřetelná vrstevnatost povlaku, tj. několik linií a mezer v kovovém povlaku. Na vzorku B tyto defekty již nejsou tak patrné, protože právě v místě těchto defektů došlo po mechanickém namáhání nýtováním k odloupení části ZnNi povlaku – na povrchu oceli jsou zbytky 1 nebo 2 linií ZnNi povlaku (Obrázek 12).

Obrázek 10 – Defekty ve slitinovém povlaku ZnNi, 500 x zvětšení

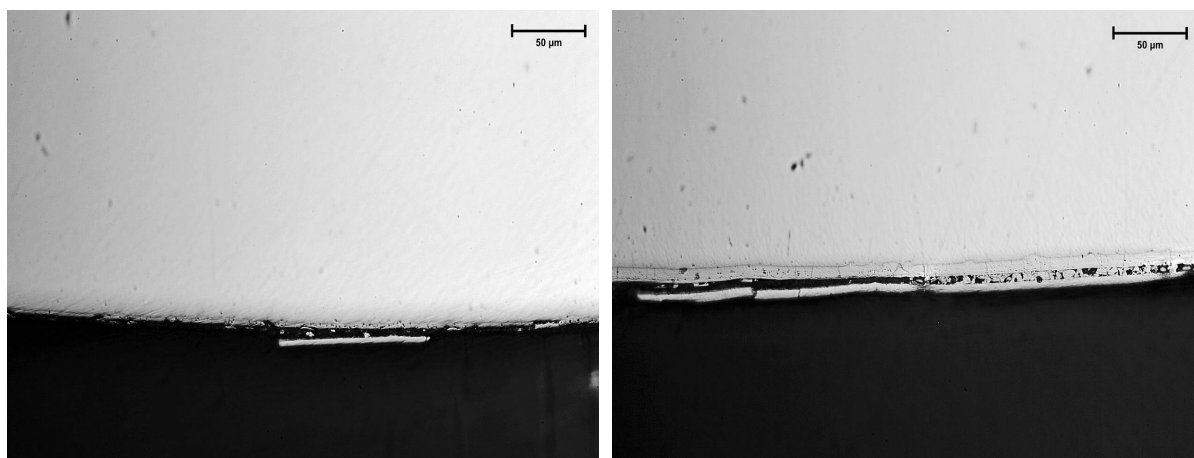




Obrázek 11 – Typická struktura slitinového povlaku ZnNi, 1200x zvětšení



Obrázek 12 – Defekty ve slitinovém povlaku ZnNi, 500 x zvětšení

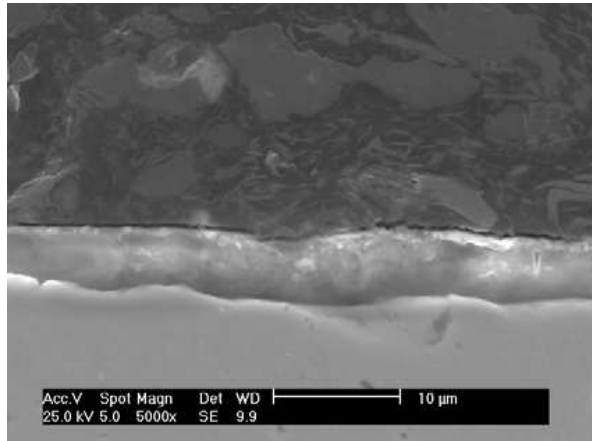


Závěr

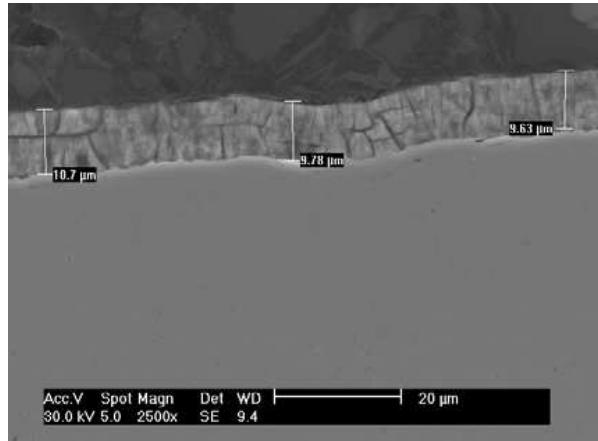
Selhání přilnavosti elektrolytických povlaků se může projevit až při následném užití součástek. Většina metod hodnocení přilnavosti poskytuje pouze orientační, kvalitativní výsledky. Určení příčiny nedostatečné přilnavosti (nedostatečná příprava povrchu, nevhodné technologické parametry vylučování povlaku) lze určit obvykle na metalografických výbrusech při podrobném zkoumání stavu rozhraní povlak-podklad a struktury vyloučeného povlaku. Strukturu povlaku je nutné porovnávat s typickým povlakem s dobrou přilnavostí (Obrázek 13).

Obrázek 13 – Typické struktury elektrolytických povlaků zinku

zinkový povlak



slitinový ZnNi povlak



Příspěvek by zpracován v rámci projektu MPO – IF 07/2011.

Literatura

1. K.L. Mittal, A critical appraisal of the methods for measuring adhesion of electrodeposited coatings, in Properties of Electrodeposits: Their Measurement and Significance, R. Sard, H. Leidheiser, Jr., and F. Ogburn, Editors, Chap. 17, pp. 273-306, The Electro-chemical Society, Princeton, N.J., 1975
2. J. W. Dini, Electrodeposition - The Materials Science of Coatings and Substrates, Noyes, Park Ridge, NJ, 1993, Ch. 3, pp. 46–89

Měření vodíkové křehkosti pro úpravu kadmiováním

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

Nejběžnějším kovem používaným v leteckém průmyslu je vysokopevnostní ocel o tvrdosti vyšší než 220 ksi. Vysokopevnostní ocel je zejména využívána na podvozky letadel, hydraulické actuátory a na závěs motoru. Tento materiál trpí bohužel jednou velkou nečností, a tou je vodíková křehkost.

Zde se však budeme zabývat vztahem vodíkového křehnutí a pokovovacího procesu - kadmiování. Tento proces je stále požadován v leteckém průmyslu jako nejlepší protikorozní ochrana pro podvozky a jejich díly. Z tohoto důvodu má i tento proces výjimku při používání, i když i zde je možné vidět trend hledání vhodné náhrady.

Vodíková křehkost

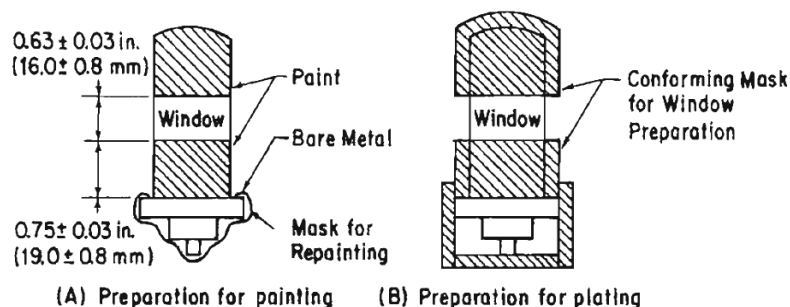
Kadmiování je elektrochemický proces, při kterém dochází k vývoji vodíku při pokovení a tím možnosti vniknutí atomárního vodíku do kovu. Vzhledem k tomu, že se jedná o proces při normální teplotě, nepředpokládá se reakce vodíku s uhlíkem (z důvodu nízké teploty), ale jedná se zde o tzv. typ reverzibilního vodíku, který při vhodných podmínkách lze z materiálu odstranit. Přesto je nesmírně důležité dodržovat doporučení výrobců, hlídat pokovovací proces a hlavně dbát na požadované odvodňování, které zajistí odstranění naabsorbovaného vodíku do oceli.

Problematika stanovení vodíkové křehkosti v kadmiové lázni

Vzhledem k vysoké náchylnosti vysokopevnostních ocelí k vodíkové křehkosti je potřeba znát rizikové procesy ve výrobě a jejich možnou eliminaci. Tam, kde to není možné, je zapotřebí hlídat samotný proces a jeho kontrolou zjišťovat stav navodňování. K tomuto účelu lze využít dvou norem, které se stanovením vodíkové křehkosti zabývají. Jedná se o normu ASTM F 519: Standardní zkušební metoda pro mechanické zkoušení vodíkové křehkosti z pokovovacích procesů a chemikálií pro údržbu v letectví nebo ASTM F 326: Standardní zkušební metoda pro elektronické měření pro vodíkové křehkosti z kadmiového pokovení.

ASTM F 326: Standardní zkušební metoda pro elektronické měření pro vodíkové křehkosti z kadmiového pokovení

Tato metoda využívá sondy, která je vytvořena z kovové vakuové skořepiny, jako iontového lapače k vyhodnocení vlastnosti elektrolyticky vyloučeného kadmia ve vztahu k propustnosti vodíku. Po kalibraci se část sondy pláště pokoví při nejnižší proudové hustotě, se kterou se setkáme při kadmiování. Při následném odvodňování sondy za přísně kontrolované teploty, je hodnota iontového proudu, která je úměrná tlaku vodíku zaznamenána jako funkce času. Z těchto dat a kalibračních údajů sondy, se získá číslo vztahující se k pórovitosti povlaku vzhledem k vodíku.



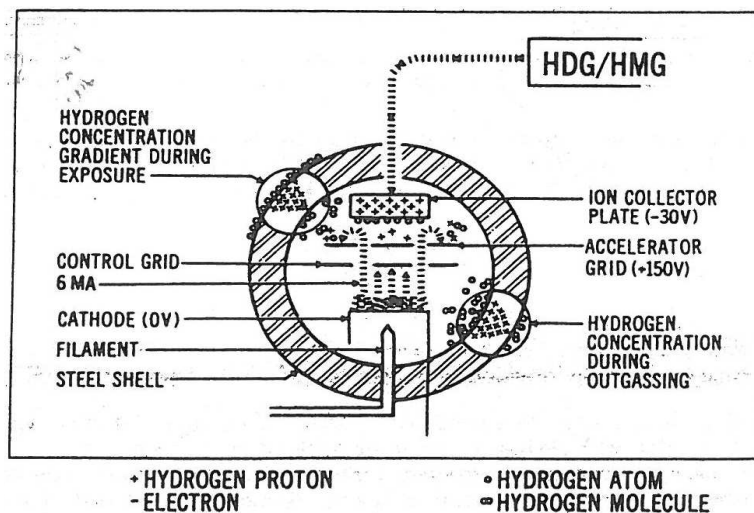
Obr. č. 1 - Sonda

Zařízení pro ASTM F 326

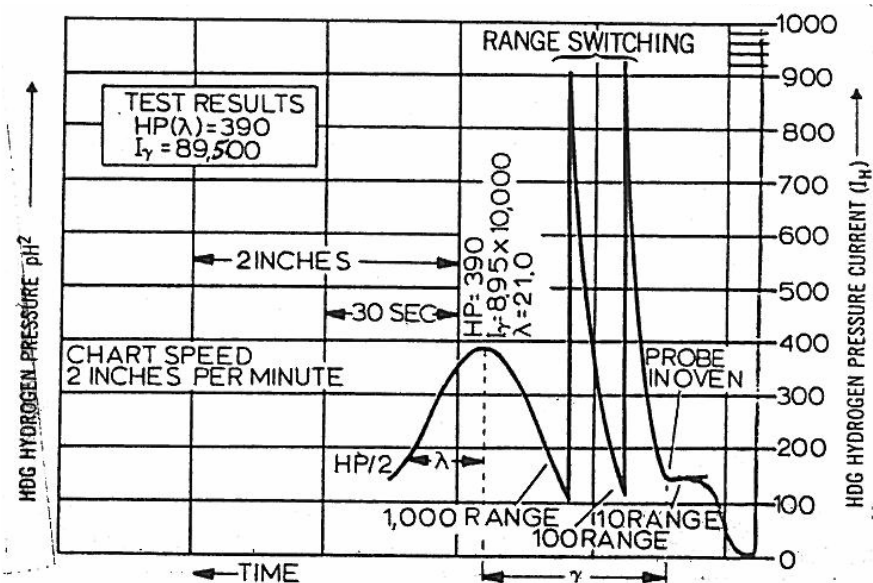
Norma ASTM (American Society for Testing and Materials) uvádí, co se měří a čím, ale samotné zavedení testovacího procesu je náročné na místo, jeho vybavení a další pomocné přístroje, které jsou potřeba k testovacímu procesu a bez nichž je nákup zařízení zbytečnou investicí.

Potřebné zařízení + pomocné vybavení pro stanovení vodíkové křehkosti kadmiovacího roztoku:

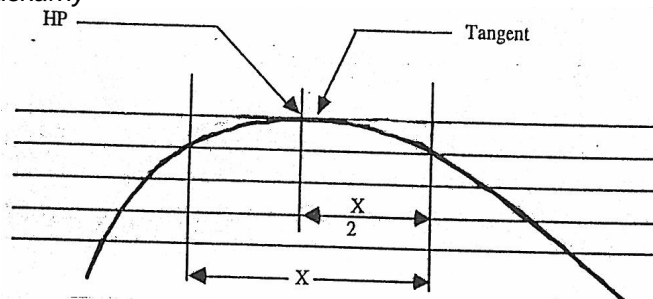
- Lawrenceův přístroj a detekční sonda – jedná se o přístroj, který vyhodnotí údaje sondy, má v sobě zabudované dvě pece, záznamové zařízení a elektronickou odvodňovací jednotku. Princip detekční sondy je znázorněn na obrázku č.2.
- Pomocné zařízení pro pokovení – jedná se o běžné laboratorní vybavení (kádinky, teploměry), dále míchací zařízení, kadmiové a uhlíkové elektrody a chemické roztoky
- Mycí zařízení tzv. PWS systém – jedná se o promývací systém, který musí po dobu 30 sec dávat horkou a studenou vodu v konkrétním teplotním rozmezí.
- Povrchová aktivační jednotka tzv. SAU systém – jedná se o tryskační zařízení, kde se upne sonda a jejím otáčením dochází k rovnoměrné aktivaci povrchu, povolený úbytek materiálu je přesně stanoven.



Obr. č. 2 - Schematické znázornění měření sondy




Obr. č. 3 - Zápis výsledků z tiskárny




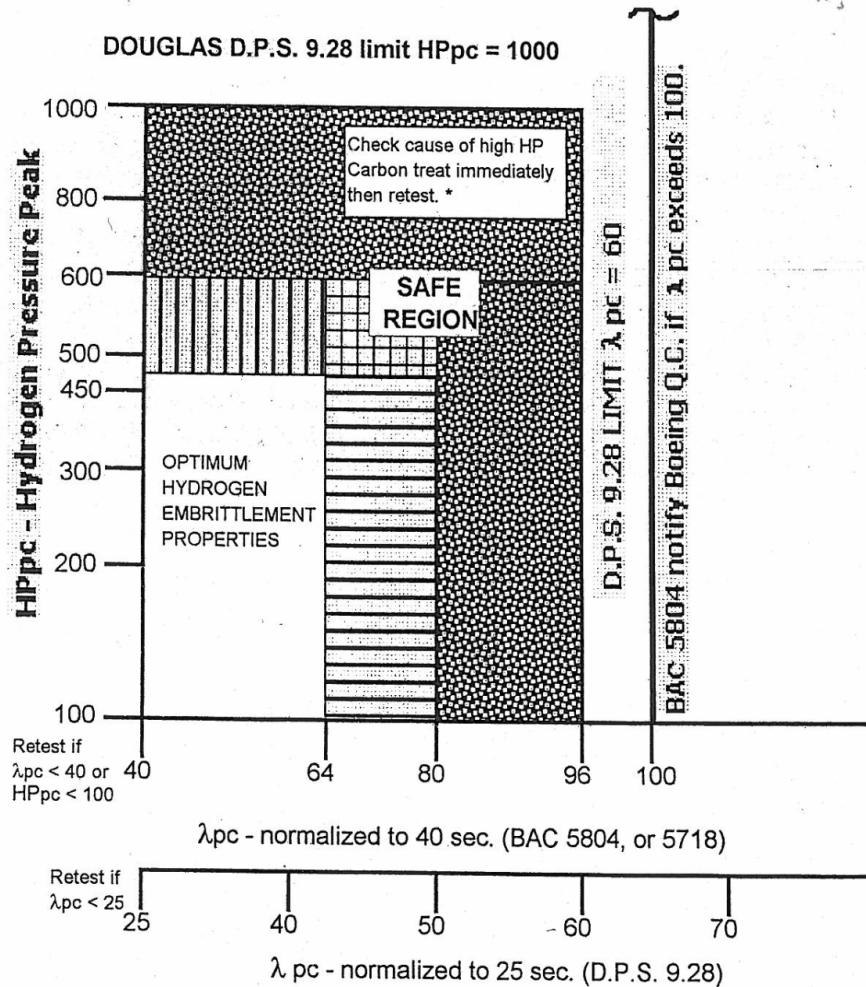
Obr. č. 4 - Ruční výpočet hodnoty λ

- Vyberte linku v blízkosti vrcholu a změřte vzdálenost mezi průsečíky křivky a zvoleného řádku. V polovině vzdálenosti mezi těmito dvěma body vyznačte vrchol HP píku.
- Označte polovinu HP hodnoty
- Vzdálenost mezi HP a polovinou HP vynásobená rychlostí záznamníku je hodnota λ v sekundách.

Example: (1.2 inches) X (30 sec)/ inch = 36 seconds

 Schedule Carbon treating bath to remove organics, then retest.
Typically organics cause long λ .

 Schedule corrective action, then retest. *Typical causes of HIGH HP are: 1. Low Cd concentration. 2. Low efficiency. 3. High carbonate content. 4. Metallic contamination removed by dummy procedure (see dictionary). See training course.



Obr. č. 5 - Limity λ a HP

Závěr

Stanovení vodíkové křehkosti pro kadmiovou lázeň lze tedy stanovit 2 způsoby: elektronicky podle ASTM F326 nebo mechanicky podle ASTM F519. Každá metoda má své klady i zápory, ovšem to co hovoří zcela ve prospěch této uvedené metody je čas stanovení. Doba stanovení vodíkové křehnutí dle normy ASTM F519 je 200 hodin, zatím co dle normy ASTM F326 jsou to cca 4 hodiny. Hodnoty HP nám také naznačí možnost chyby v lázni viz obrázek č.5.

Odmašťování budoucnosti Enprep BIOCLEAN

Lubomír Šubert

Enthone s.r.o.

Operace odmašťování je nedílnou součástí procesu přípravy povrchu materiálu před každou aplikací systému protikorozi ochrany. Výchozí stav povrchu dílce může být velmi rozdílný z pohledu znečištění. Jedná se o znečištění nebo stav povrchu, který je chemicky propojen s materiálem např. okuje a korozi zplodiny nebo o nečistoty, které nemají chemické propojení se základním materiálem, kam patří mastnoty, prach, anorganické soli apod. (jsou k povrchu vázány fyzikálními silami) a právě tyto nečistoty můžeme odstranit odmašťováním.

Technologických procesů sloužících k odstranění nežádoucích látek z povrchu je celá řada. Každý z těchto procesů je charakteristický tím, že produkuje větší nebo menší množství odpadních vod s poměrně vysokou koncentrací anorganickým látek a dalšího odpadu obsahujícího ropné látky, které je třeba následně likvidovat. Nezanedbatelnou položkou u procesu odmašťování jsou energetické náklady, protože většina těchto přípravků má velmi dobrou účinnost právě za zvýšené teploty.

Co je to ENPREP BIOCLEAN?

Jedná se o odmašťovací lázeň vhodnou pro ponorové i postřikové odmašťování, která v sobě prakticky spojuje dva procesy. První proces se týká vlastního odmaštění povrchu, které je zabezpečeno tenzidovou složkou obsaženou v lázni. Tenzidová složka reaguje emulgačně s mastnými nečistotami a odstraňuje je z povrchu zboží. Druhý proces je představován biologickou složkou, která vytváří optimální prostředí pro růst mikroorganismů, které jsou schopny metabolicky rozkládat emulgované oleje v tenzidové směsi. Rozklad emulgovaných nečistot probíhá aerobním způsobem, za přítomnosti kyslíku a produktem tohoto rozkladu je oxid uhličitý a voda. Tímto je koncentrace odmaštěných olejů a mazadel v odmašťovací lázni udržována na velmi nízké úrovni. Prakticky si můžeme tento stav přirovnat k téměř stále nově nasazené tenzidové odmašťovací lázni.

Aditiva použitá v procesu ENPREP BIOCLEAN neobsahují žádné speciální kultury, ani geneticky upravené mikroorganismy! Biologického rozkladu olejů je dosaženo přírodními mikroorganismy, které jsou přítomny na zboží a vneseny do lázně! Pokud se tyto mikroorganismy dostanou do nevhodného prostředí (kyselého nebo silně alkalického) dochází k jejich úhynu a tím je zajištěno, že tyto mikroorganismy se nevyskytují v následných procesech při vytváření galvanického povlaku.

V praxi to pak dále znamená, že při vhodných pracovních podmínkách a udržení správného pracovního prostředí pro mikroorganismy může být životnost této odmašťovací lázně téměř neomezená. Koncentráty dodávané pro proces ENPREP BIOCLEAN, a také odmašťovací roztoky z nich připravené neobsahují žádné těžké kovy, kyanidy, sloučeniny Cr^{6+} ani organická komplexotvorná činidla. Oplachové vody po této odmašťovací lázni se likvidují jako slabě alkalické odpadní vody. Pokud by došlo k likvidaci samotné odmašťovací lázně, pak tato probíhá standartně jako u běžné slabě alkalické odmašťovací lázně neutralizací.

V porovnání pracovních podmínek s klasickými alkalickými odmašťovacími lázněmi je největší rozdíl v provozní teplotě. Teplota je u klasických odmašťovacích postupů jedním z významných faktorů, které mají vliv na dobrou účinnost. Obecně se dá říci, že čím vyšší teplota u klasického alkalického odmašťování, tím lepší výsledky odmašťovacího procesu. Tento parametr má velký vliv na hospodárnost procesu a především energetické náklady. Tyto představují významnou nákladovou položku u procesu chemického odmašťování a vždy je třeba najít optimální poměr mezi koncentrací aktivních složek v odmašťovací lázni a provozní teplotou.

Teplota.

Optimální teplota pro vytvoření dobrých pracovních podmínek pro mikroorganismy se pohybuje do 45 °C. Tenzidové složky odmašťovací lázně mají při této teplotě velmi dobrou účinnost a zajišťují kvalitní odstranění všech emulgovatelných nečistot na povrchu upravovaného zboží. Snížení teploty řádově o desítky stupňů představuje významné snížení energetických nákladů. Současně snížení teploty má za následek snížení odpařování a emisí z odmašťovací lázně a přispívá ke zlepšení pracovního prostředí.

Zařízení

Na vany nebo jejich vyložení je možné použít materiály odolávající alkáliím (PVC, PP, PE, nerez) s tepelnou odolností do 60 °C. Doporučuje se pohyb lázně, který je zajištěn vzduchováním. Vzduchování má rozhodující vliv na vytvoření vhodného prostředí pro mikroorganismy, protože biologický rozklad olejů probíhá za přítomnosti kyslíku!

Výhodné řešení vzduchování jak z pohledu účinnosti tak také z pohledu investičních nákladů představuje čeřicí registr, který se běžně používá v biologických čistírnách odpadních vod, a který zajišťuje tvorbu dostatečného množství vzduchových mikrobublinek.



Je možné také pracovat s přídatným zařízením "BIOCLEAN MODUL H", který provádí potřebné provzdušňování, automatické dávkování chemikálií a udržování pH. Použitím modulu se provoz odmašťovací lázně stává plně automatickým.



Hodnota pH lázně

Kontrola pH je jeden z nejdůležitějších parametrů pro provoz této lázně. Po nasazení nové lázně je hodnota pH okolo 10 a musí být nastavena na rozmezí 8,8 až 9,4. Pokud je používán BIOCLEAN MODULE H, hodnota pH se nastaví automaticky prostřednictvím řídicího panelu pH Modulu. Pokud je pH příliš vysoké, činnost mikroorganismů se zpomaluje a může se nám objevit nezemulgovaný olej na hladině.

Pokud se pH sníží pod 8,8 mikroorganismy se stávají hyperaktivními a výrazně napadají tenzidový systém. Spotřeba tenzidů pak může být většinou vyšší než je nezbytné.

Doba a účinnost odmašťování

Doba odmašťování závisí na stupni znečištění odmašťovaných dílců a druhu konzervace nebo mazadla. Obecně řečeno, 5 až 10 minut je dostatečná doba pro odmaštění všech běžně znečištěných materiálů. Z používaných mazadel je problematické odstraňování leštících past a vodorozpustných laků, kde použití biologické odmašťovací lázně je třeba odzkoušet případ od případu.

Odpady

Použití biologické odmašťovací lázně výrazně redukuje množství odpadu u operace chemického odmašťování. Významným způsobem se snižuje produkce kalů vznikajících při neutralizaci a likvidaci koncentrované klasické alkalické lázně a také tvorba kalů přímo v odmašťovací lázni je drasticky omezena, protože ropné látky se působením bakterií rozkládají na oxid uhličitý a vodu.

Proces biologického odmašťování ENPREP BIOCLEAN přináší ve srovnání s alkalickou odmašťovací lázní celou řadu výhod, které se projeví především ve výrazných materiálových a energetických úsporách. Nezanedbatelná je také skutečnost, že se jedná o ekologický proces, který výrazným způsobem redukuje tvorbu a produkci odpadů a přispívá k ochraně životního prostředí.

Univerzální PosiTector®

Ing. Libor Keller, CSc.
TSI Systém s.r.o. Brno

Přístroje PosiTector® amerického výrobce DeFelsko Corp. jsou známě již více než 40 let. V poslední době se výrazně rozšířily jejich měřicí možnosti a přibýlo mnoho nových a užitečných uživatelských vlastností. Díky novému uspořádání základní jednotky přístroje PosiTector® a použitím systémového konektoru pro snímače a sondy se podařilo obsáhnout všechny potřebné měřicí metody jednotným typem přístroje. Tak je možné přístroj PosiTector® konfigurovat jako povlakoměr, jako měřidlo klimatických podmínek, jako profiloměr a nebo jako tloušťkoměr.

Základní jednotka PosiTector® se nabízí ve dvou modelech, ve standardním a v pokročilém. Standardní model s monochromatickým displejem umožňuje využívat všechny měřicí metody, přitom má základní paměť pro 250 naměřených hodnot a pro komunikaci využívá USB rozhraní. Pokročilý model je vybavený vysoce kontrastním barevným displejem, který umožňuje zobrazit grafy výsledků měření a snímky měřených konstrukcí. Tento model disponuje navíc bezdrátovým rozhraním Bluetooth a nově i komunikační technologií WiFi. Jeho velká paměť dat umožňuje uložit až 100 000 naměřených hodnot rozdělených až do 1 000 souborů.

PosiTector® 6000

Povlakoměr vznikne, připojíme-li k základní jednotce jeden ze snímačů: magnetoinдуктивní (F) pro feromagnetické podklady, vířivoproudý (N) pro neferomagnetické a kombinovaný (FN) s automatickým přepínáním měřicí metody. K dispozici jsou kompaktní a kabelové varianty standardních snímačů, mikrosnímače a širokorozsahové snímače, pokrývající měřicí rozsah od jednotek μm až do 13 mm tloušťky povlaku s rozlišením až 0,1 μm . Je možné vybírat z celkem 22 typů snímačů. Úplnou novinkou je robustní snímač FHXS s rozsahem do 10 mm a s teplotní odolností do 250°C.



Obr. 1: PosiTector® 6000

PosiTector® 200

Unikátní ultrazvukový povlakoměr, který umožňuje měřit povlaky na nekovových podkladech, je vytvořený připojením jedné ze tří sond B, C nebo D. Sonda B měří polymerové povlaky na plastech a dřevě do tloušťky 1000 μm . Pro povlaky na betonu a laminátu je určena sonda C s rozsahem do 3,8 mm a pro silné měkké polymerové nebo polyuretanové povlaky do 7,6 mm je k dispozici nová sonda D. Ve standardním provedení měří PosiTector® 200 celkovou tloušťku povlaku, pokročilé provedení umožňuje rozlišit až 3 vrstvy povlaku a zobrazit jejich tloušťky.



Obr. 2: PosiTector® 200

PosiTector® DPM

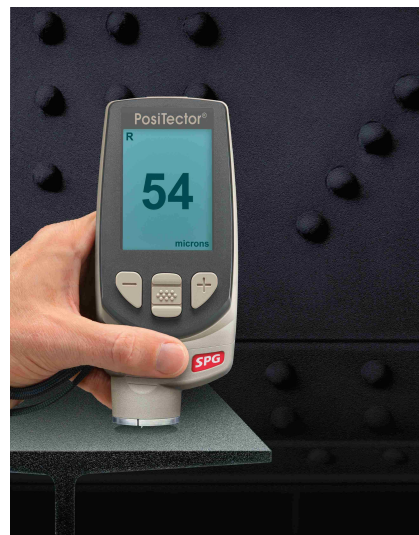
Pro měření klimatických podmínek, které jsou důležitým parametrem při aplikaci povrchových úprav, je možné využít snímač DPM, který obsahuje prostorový a kontaktní povrchový teploměr a vlhkoměr. Je možné připojit i teploměrnou sondu s magnetickým upínačem a dlouhým kabelem. Přístroj určí hodnotu rosného bodu a vypočítá potřebné teplotní rozdíly. Může fungovat i jako dlouhodobý záznamník klimatických podmínek.



Obr. 3: PosiTector® DPM

PosiTector® SPG

Měření povrchového profilu je důležité při povrchových úpravách abrazivně čištěných konstrukcích. Snímač DPM měří odolným hrotem z karbidu wolframu hloubku prohlubni v povrchu konstrukce vůči ocelové základně. Stejně jako u ostatních měřicích metod lze naměřené hodnoty ukládat do paměti přístroje pro další zpracování, dokumentaci a archivaci.



Obr. 4: PosiTector® SPG

PosiTector® Kit

Povlakoměr, měřidlo klimatických podmínek a profiloměr tvoří skupinu přístrojů, které najdou společné využití při každém provádění a při každé kontrole povrchových úprav. Proto je v nabídce sestava vytvořená z jedné základní jednotky, která může být standardní nebo pokročilá, z vhodného snímače tloušťky povlaku a ze snímačů DPM a SPG. Sestava je doplněna praktickým plastovým kufříkem.



Obr. 5: PosiTector® Kit

PosiTector® UTG

Měření tloušťky povrchově upravovaného materiálu je důležité například pro stanovení životnosti udržovaných konstrukcí. Nyní je možné ultrazvukové sondy tloušťkoměru připojit k základní jednotce PosiTector® a vytvořit tak z povlakoměru tloušťkoměr. Dvojitá sonda (C) slouží hlavně pro měření horších, korozi napadených povrchů. Jednoduchá sonda (M) najde uplatnění zejména při měření tloušťky materiálu přes vrstvu povrchové úpravy.



Obr. 6: PosiTector® UTG

PosiTector.net

Základní jednotka PosiTector® umožňuje moderní způsob přenosu a zpracování naměřených dat využitím internetové aplikace PosiTector.net. Tato volně dostupná aplikace nabízí bezpečnou centralizovanou správu naměřených hodnot. Měření se po připojení k internetu okamžitě synchronizují na zabezpečeném serveru, do přístroje se také mohou stahovat zaznamenané komentáře a doplňující obrázky. Připojení je snadné pomocí standardního prohlížeče z libovolného místa na světě. Pak už nic nebrání vytváření dokonalých protokolů se všemi podklady právě tam, kde je to zapotřebí. Data je možné také sdílet s autorizovanými spolupracovníky nebo exportovat do dalších aplikací. Výhodou je také volba libovolného jazykového prostředí v aplikaci PosiTector.net pro bezproblémovou komunikaci.



Obr. 7: PosiTector.net

PosiTector® Advanced

Pokročilá základní jednotka je nyní vybavena bezdrátovou technologií WiFi, která rozšiřuje její komunikační možnosti. Tak je možné jednoduše pomocí tabletu nebo chytrého telefonu připojit přístroj k internetu a synchronizovat měření s PosiTector.net. Také je možné bezprostředně stahovat aktualizace přístroj PosiTector® a mít tak vždy k dispozici poslední verze programového vybavení. Pomocí aplikace PosiSoft Mobile Manager v tabletu nebo telefonu se také snadno doplní poznámky k měření a označení datových souborů, je možné ihned vkládat pořízené fotografie měřených míst. Navíc lze připojit k jednomu WiFi bodu několik přístrojů PosiTector® současně a sledovat průběžně postup měřicích prací.

Pro případ, kdy tyto komunikační technologie nemůžete využít a přesto potřebujete vložit do přístroje PosiTector® popis naměřených souborů, je k dispozici nová funkce vkládání textu přímo ovládací klávesnicí základní jednotky PosiTector®. Ale to už je opravdu příslovečná „třešnička na dortu“.

PosiTector® dnes představuje komplexní přístrojový systém, který umožňuje měření významných veličin při posuzování kvality povrchových úprav. Kombinace měření tloušťky povlaků, sledování klimatických podmínek, hodnocení profilu povrchu a možnost měření tloušťky povlakovaného materiálu spolu s širokými a dokonalými možnostmi ukládání naměřených dat a s možností vytvářet podrobnou měřicí dokumentaci s bezpečnou archivací dat poskytuje zcela nový dokonalý uživatelský komfort při práci s přístroji PosiTector®.

TSI System s.r.o.
www.tsisystem.cz

Vybrané příklady drsných struktur povlaků žárového zinku

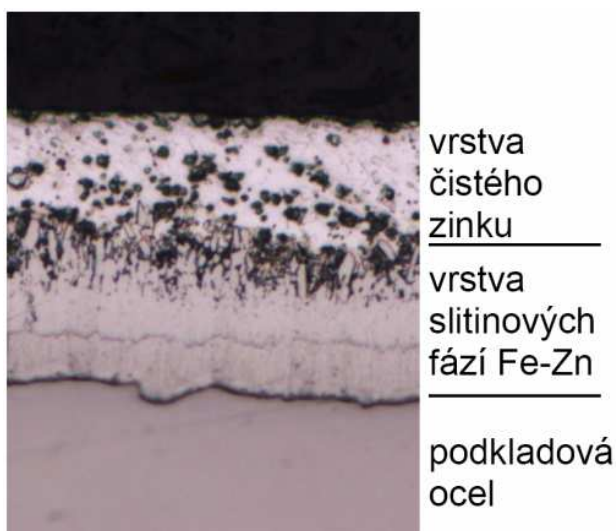
Ing. Vlastimil Kuklík
Wiegel CZ žárové zinkování s.r.o.
v.kuklik@wzz.wiegel.de

Anotace

Cílem příspěvku je podat zhotovitelům povlaků a jejich zákazníkům vysvětlení k možným příčinám vzniku některých drsných struktur povlaků žárového zinku a poskytnout informace o případných opatřeních k omezení jejich výskytu.

Standardní struktury povlaku

Tloušťka i struktura výsledného povlaku závisí na celé řadě faktorů ovlivňujících průběh metalurgické reakce. Podstatný vliv zde má chemické složení zinkované oceli, zejména obsah křemíku přidávaného do uklidněných ocelí jako dezoxidační činidlo. Rovněž struktura a kvalita povrchu oceli i tloušťka její stěny a v neposlední řadě přítomnost cizorodých látek na povrchu nebo v povrchové vrstvě substrátu ovlivňují vlastnosti povlaku. Kombinace těchto faktorů vede k tomu, že se povlak vytvořený při závěsovém zinkování v komerčních zinkovnách vyznačuje celou škálou různých morfologických odchylek. V praxi se nejčastěji vyskytují dvě základní struktury, které se tvoří na ocelích neuklidněných křemíkem (obr. 1) a na ocelích uklidněných křemíkem (obr. 2).



Obr. 1 Povlak na oceli neuklidněné



Obr. 2 Povlak na oceli uklidněné křemíkem

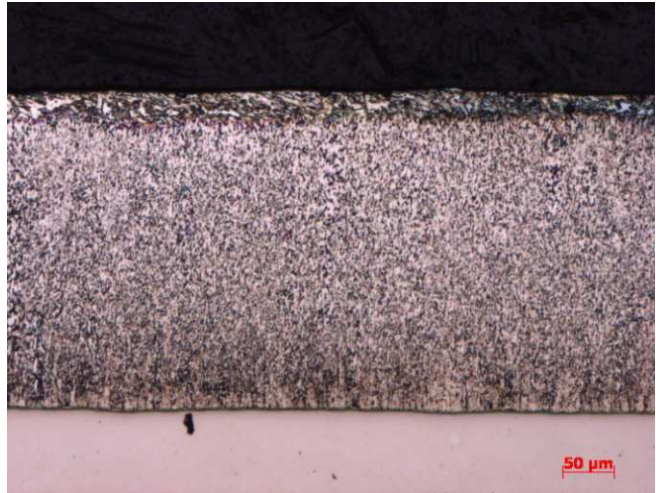
Příklady nestandardních drsných struktur

Stečeniny a řasy

Křemík v koncentraci mezi 0,03% až 0,12% u tzv. Sandelinových ocelí vyvolává ve zvýšené míře uvolňování atomů železa ze substrátu a jejich difúzi do zinkové taveniny obklopující stěnu dílce. Při dosažení určitého stupně saturace zinkové taveniny železem se zde tvoří jemné krystalky tvrdého zinku a vzniká velmi viskózní kašovitá hmota (obr. 4), která ulpívá na stěně zinkované součásti. Při vynořování dílce ze zinkové lázně pak způsobuje vznik stečenin (obr. 3). V některých zinkovnách se daří takovéto postižení pozinkovaných dílců eliminovat legováním zinkové lázně niklem, který nadměrné rozpouštění železa v zinku dokáže potlačit.



Obr. 3 Povlak postižený stečeninami



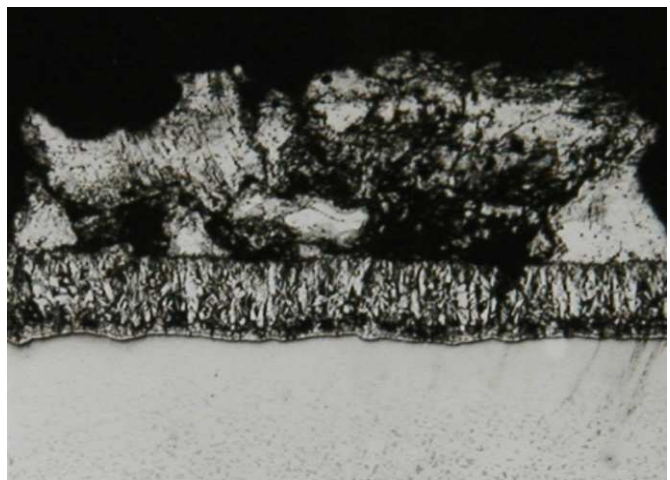
Obr. 4 Řez povlakem na Sandelinově oceli

Hrudky

Hrudky v povlaku vznikají ulpěním krystalů tvrdého zinku. Tyto krystaly tvrdého zinku, na rozdíl od tvorby zinkového povlaku, který je tvořen difúzním procesem, vznikají na cizorodých krystalizačních jádrech přeměnou za rovnovážných podmínek. Předpokladem pro takovou přeměnu je dostatečně vysoká koncentrace železa rozpuštěného v zinkové lázni. Jestliže dojde k dostatečnému nasycení zinkové taveniny železem, mohou některé cizorodé částice (zadržený mořící roztok, kontaminovaný povrch oceli apod.) posloužit jako krystalizační jádra, na kterých krystaly tvrdého zinku poměrně rychle narostou (obr. 6). K přeměně zinkové taveniny saturované železem na krystalky tvrdého zinku může přispět pokles teploty zinkové taveniny obklopující zinkovanou součást, především z důvodu přestupu tepla do zinkovaného materiálu. Pokud některé konstrukční prvky zinkovaného dílce mají při vynořování horizontální polohu, volné krystalky tvrdého zinku se mohou na takovém povrchu zachytit a pak zůstávají zalité ve vrstvě ulpěného čistého zinku (obr. 5). Prevence spočívá především v čistotě dutin dílců předávaných k pozinkování.



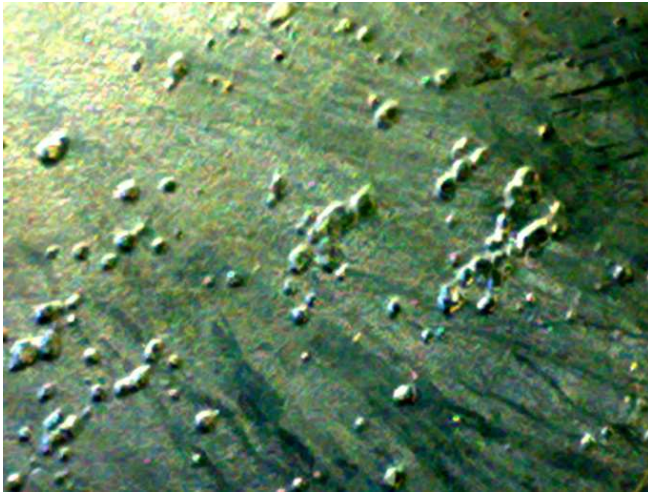
Obr. 5 Naplavené hrudky tvrdého zinku



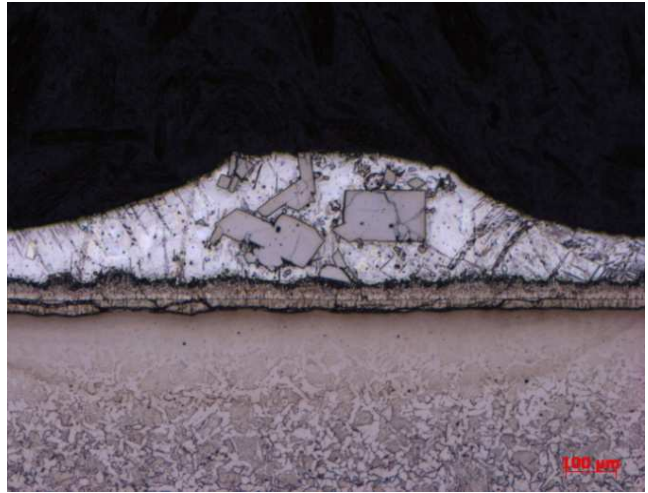
Obr. 6 Řez naplavenou hrudkou

Krupice

Krupice je obdobou postižení povlaku hrudkami. Vyskytuje se zpravidla na plechových výrobcích z neuklidněné oceli a projevuje se jako drobné výstupky, které na pohled připomínají jemný písek zalitý v povlaku (obr. 7). Na metalografickém výbrusu je možno ve struktuře povlaku zjistit jednoklonné krystalky železo-zinkové slitiny ζ zalité ve vrstvě čistého zinku (obr. 8). Tyto krystalky vznikají přímou přeměnou z likvidu. Jejich vznik nesouvisí přímo s přítomností cizorodých částic jako krystalizačních jader, ale objevuje se pravděpodobně pouze v důsledku dostatečné saturace zinkové taveniny železem. Vznik krupice v zinkovém povlaku je pak podmíněn vytvořením rovnovážných podmínek pro fázovou přeměnu. V komerčních zinkovnách je obtížné tyto rovnovážné podmínky předem definovat a spolehlivě narušit.



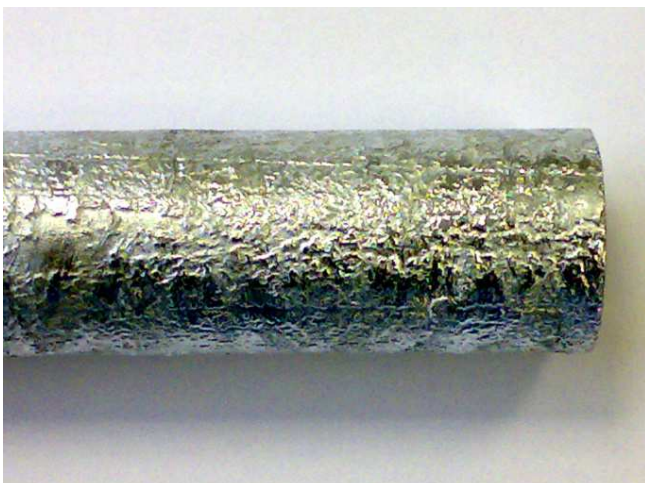
Obr. 7 Krupicí postižený povlak



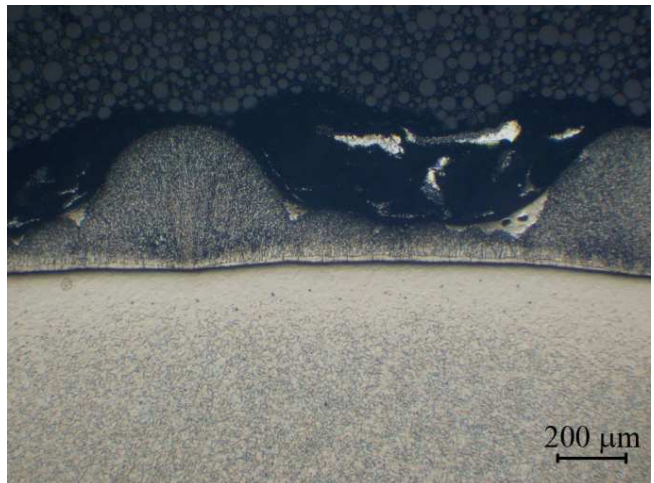
Obr. 8 Krystaly tvrdého zinku zalité v povlaku

Směsné struktury povlaku

Zinkování součásti s povrchem hladkým a nepostiženým necelistvostmi, který se však vyznačuje místními odchylkami ve struktuře a v chemickém složení oceli může v konečném efektu vyvolat dojem, že byl pozinkován silně korozně napadený materiál (obr. 9). Lokální odlišnosti v reaktivitě substrátu způsobí, že nanesený povlak je charakterizován takzvanou směsnou strukturou. Na výbrusu jsou velmi dobře zřetelná místa se strukturou povlaku odpovídající Sandelinově obsahu křemíku, která jsou vystředána s místy vyznačujícími se povlakem vytvořeným na nízkokřemíkaté oceli (obr. 10). Legování zinkové lázně niklem může vznik takovýchto směsných struktur potlačit. Zlepšení lze dosáhnout rovněž normalizačním žiháním.



Obr. 9 Příklad směsné struktury



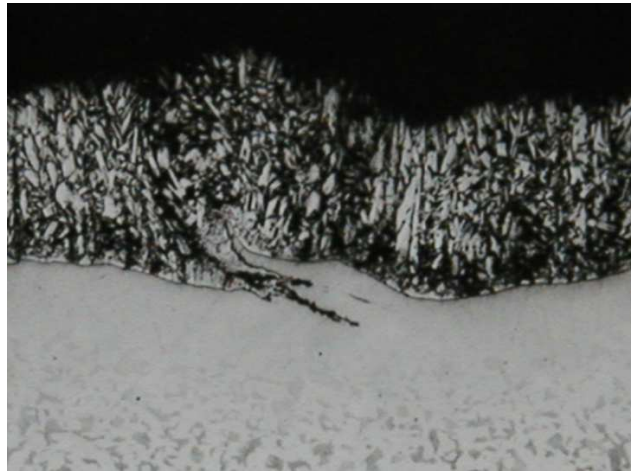
Obr. 10 Metalografie směsné struktury

Šupiny

Kované nebo za tepla tvářené polotovary mohou být postiženy vizuálně obtížně zjiitelnými povrchovými necelistvostmi – šupinami a přeložkami. Při žárovém zinkování vždy dojde k jejich významnému zvýraznění (obr. 11). Šupiny se vychlípí ve tvaru jehliček nebo ostnů (obr. 12). Jedná se o velmi nepříjemnou vadu povlaku, neboť při pohmatu hrozí poranění. Dodatečná náprava vyhlazením je prakticky nemožná, neboť vychlípené jehličky obvykle obsahují ocelová jádra a přebroušení povrchu způsobí jejich obnažení. Vzhledem ke spolehlivě fungující katodické ochraně sice koroze takto obnažené oceli při běžných podmínkách expozice v atmosférickém prostředí nehrozí, norma EN ISO 1461 však při přejímacích zkouškách nepřipouští absenci zinkového povlaku. Součásti určené k žárovému pozinkování by neměly být zhotovené těchto polotovarů.



Obr. 11 Povlak na trubce tvářené za tepla



Obr. 12 Šupina na podkladové oceli

Strupovitost

Nerovnosti uspořádané do pravidelných řad (obr. 13) se nazývají strupovitost a mají původ v narušeném povrchu podkladového kovu (obr. 14). Příčinou je zpravidla nedodržení postupu při prvovýrobě, např. nedostatečné dávkování mazacího prostředku při tažení nebo kalibrování za studena. Ke zvýraznění tohoto jevu může přispět přítomnost křemíku v použité oceli. Povrchové makrotrhliny způsobují, že zinek se železem reaguje na volné ploše jinak než ve stísněných prostorách trhlinek a zinkový povlak na substrátu narůstá nepravidelně. Jedná se o vadu, jejíž výskyt není možno při běžné praxi předpovědět.



Obr. 13 Strupovitost na trubce



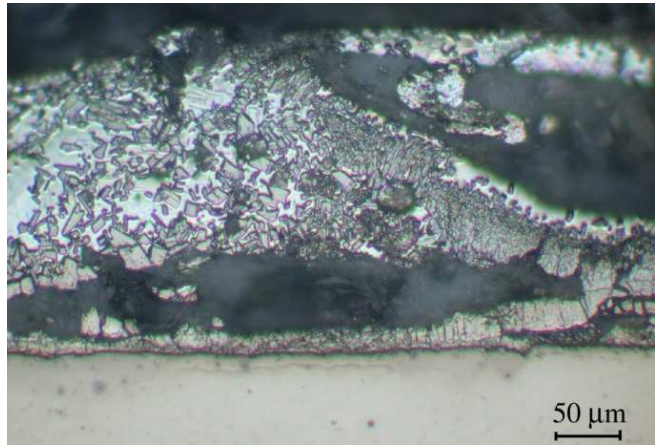
Obr. 14 Povrchová necelistvost substrátu

Puchýře

Puchýřem (obr. 15) je nazývána vada, kdy se v povlaku vytvoří dutina čoučkovitého tvaru. Technická norma ČSN EN ISO 1461 uvádí, že puchýřem se rozumí vypouklé místo na povlaku, které se vyznačuje tím, že zde povlak nemá kontakt s kovovým podkladem (obr. 16). Puchýře se vyskytují poměrně vzácně, a to zpravidla při zinkování tenkých plechových výrobků z neuklidněné oceli vyznačující se zvýšenou schopností absorbovat nascentní vodík vznikající při moření. Tvoří se na rozhraní mezi slitinovou fází ζ a tuhnoucí vrstvou čistého zinku v okamžiku vynořování součásti ze zinkové lázně. Vznik puchýřů způsobuje atomární vodík unikající ze substrátu, pokud se vytvoří podmínky pro jeho rekombinaci pod vrstvou tuhnoucího čistého zinku, který brání unikání molekulárního vodíku do ovzduší. Protikorozní odolnost povlaku vyznačujícího se puchýřovitostí není snížena. Pokud by z estetických důvodů takto postižený povrch pozinkovaných součástí omezoval jejich použití, je nutno zaměřit polotovary za jiný.



Obr. 15 Puchýře



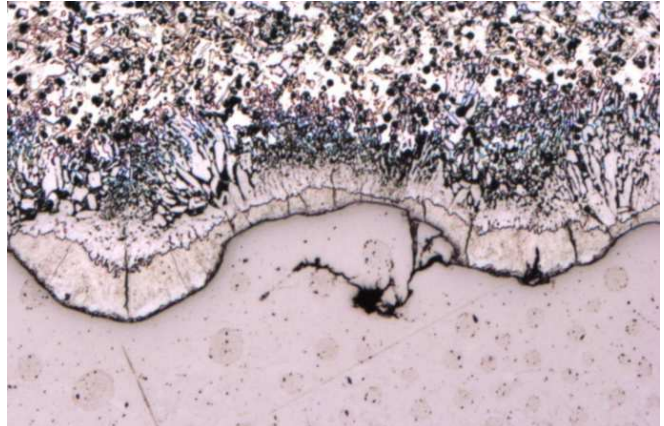
Obr. 16 Řez puchýřem

Hrubý podklad

Povrchové nerovnosti podkladu se zinkováním zpravidla nevyrovnejí. U hrubých podkladů (obr. 18) vyvolá pozinkování naopak dojem ještě většího zvýraznění drsnosti (obr. 17). Jedná se obvykle o optický efekt způsobený větším kontrastem na světlé, lesklé ploše. U žárového zinku platí stejně jako u organických nátěrů, že nanesením povlaku nelze nerovnosti spolehlivě vyrovnat.



Obr. 17 Povlak na hrubém podkladu



Obr. 18 Hrubý povrch podkladové oceli

Škraloup



Vadou způsobenou chybou zinkovny je škraloup (obr. 19). Na povrchu zinkovací lázně se nepřetržitě tvoří oxidy, které obsluha zinkovacího pracoviště v čase prodlení vsázky v zinkové lázni společně se zinkovým popelem vyplaveným na hladinu pomocí stěrek stáhne do čela vany, odkud se vybírají. Pokud na hladině zůstanou zbytky zinkových oxidů, může tento škraloup při vyořování pozinkovaného zboží ulpět na stěnách zinkovaného dílu.

Obr. 19 Škraloup

Obecné doporučení

Norma ČSN EN ISO 1461, kterou jsou stanoveny technické podmínky pro povlaky žárového zinku nanášené ponorem, v článku 6.1 uvádí, že „drsnot“ a „hladkost“ jsou relativní pojmy, drsnot povlaku dosahovaná při žárovém zinkování závěsovým způsobem se liší od drsnoti dosahované při žárovém zinkování prováděném kontinuálním způsobem. V praxi nelze vytvořit definici, která by pokrývala všechny požadavky. Hlavním účelem povlaků žárového zinku je protikorozní ochrana oceli. V případě zvláštních požadavků zákazníka na jakost povlaku se doporučuje, aby pro takový požadavek byl spolu s objednávkou dodán vzorek a v objednávce bylo vyspecifikováno vymezení důležitých funkčních ploch na součásti včetně zvláštních požadavků. Na vzorku, který následně poslouží jako etalon pro porovnání, si zákazník po dohodě se zinkovnou ověří dosažitelnou kvalitu povlaku na těchto plochách. Nezbytnou podmínkou garance standardu kvality povlaku však je, že celá zakázka musí být zhotovena ze stejné tavby jako etalon. V případě použití oceli z jiné výrobní dávky nemusí být jakost povrchu pozinkovaného dílce srovnatelná se vzorkem.

Nové výrobky firmy DICO pro galvanické pokovení kovů a plastů

Ing. Karel Čapoun, Dipl. Ing. Michael Bremicker

DICO Süd Bohemia – Holetín

0. Úvod.

Firma DICO vstoupila do galvanoven v bývalém Československu před výše než 40 lety. V počátečních fázích se jednalo zejména o technologie vylučující lesklé niklové a chromové povlaky. Vedle, již v této době přitažlivé ekonomice provozu dodávaných technologií, to byla zejména technicky zcela revoluční chromovací lázeň, která se ihned začala provozovat v několika galvanických provozech.

U chromovací lázně šlo především o technologii s velmi nízkým obsahem kysličníku chromového, pracující prakticky nezávisle na obsahu mědi a zinku s malou citlivostí ke chloridu a vylučující lesklé povlaky i v oblasti velmi nízkých proudových hustot. Nutno však připomenout i vynikající odkovovací technologie, které se s úspěchem provozují i v současnosti.

Samozřejmě, že v průběhu následujících let se nabídka firmy DICO rozšířila a v současnosti pokrývá téměř všechny základní galvanické technologie, včetně předběžné povrchové úpravy a vytváření konverzních povlaků. Od začátku devadesátých let minulého století se firma pravidelně podílela i na přednáškové činnosti nejen zde v Jihlavě, ale i na tehdy „konkurenčních“ akcích v Kroměříži a Českých Budějovicích.

Před deseti lety byla založena v České republice pobočka firmy s registrovaným označením DICO Süd Bohemia. Předkládaná přednáška je pouze příspěvkem k čtyřicetileté resp. desetileté činnosti v tuzemských podmínkách.

1. Technologie vytvářející kovové povlaky.

Daleko nejpoužívanější technologií v oboru je vytváření zinkových povlaků. Je proto zcela logické, že se těmto postupům věnujeme na prvním místě.

1.1. Zinkové povlaky z kyselých lázní.

Vedle dlouhodobě ověřené technologie DICO Zn ss 420 pracující již ve třetím generačním cyklu, představuje firma zcela nový postup DICO Zink Glanz 5-1. Tato lázeň byla formulována z vysoce kvalitních surovin, která vylučuje lesklé povlaky i při vysoké teplotě lázně. Přednosti lze popsat následovně:

- pracuje se stejně dobrými výsledky v lázních obsahujících amonný kationt, stejně jako bez jeho přítomnosti;
- samozřejmě lze použít pro pokovení na závěsech i pro hromadné v bubnech;
- provozuje se při nízké i vysoké koncentraci zinku, stejně jako při nízkých i vysokých teplotách;
- je méně citlivá na nečistoty mastného charakteru, což je příznivé při nasazovacích koncentracích;
- bod zákalu >70°C;
- vylučuje měkké vysocelesklé povlaky s velmi dobrým vyrovnávacím účinkem;
- vyznačuje se vynikající zabíhavostí a kryvostí;
- povlak je snadno pasivovatelný (modré, žluté, olivové i černé vrstvy)

1.2. Zinkové povlaky z alkalických lázní.

Porovnání výhod a nevýhod zinkovacích postupů z kyselých nebo alkalicky pracujících lázní je zcela v kompetenci přítomných techniků a proto uvádíme pouze některé z předností těchto technologií.

Technologie ZN CY 2000 zejména:

- 1) Poskytuje vysocelesklé zinkové povlaky do tloušťky 40µm zcela bez prasklin.
- 2) Lze použít pro závěsové i hromadné zinkování.
- 3) Vylučované vrstvy mají vysokou duktilitu, což je výhodné pro zboží, které je následně mechanicky zpracováno (ohýbáno, tvarováno).
- 4) Pracuje až do teploty 40°C, což je zvláště výhodné v letním období.
- 5) Pracuje v širokém rozmezí poměru Zn/NaOH.
- 6) Ani při vysokém lesku nevykazuje sklon k puchýřkování.
- 7) Vyznačuje se i vysokým proudovým výtěžkem.

1.3. Konverzní povlaky – utěšňování.

Prakticky všechny vyloučené zinkové vrstvy se opatřují konverzním povlakem (pasivace, chromátování). Zde je vhodné připomenout, že jejich pojmenování je uzančně dojednáno, i když označení pasivace nebylo zvoleno příliš šťastně. Nicméně jako chromátování jsou myšleny potupy zahrnující přítomnost šestimocného chromu, zatímco všechny ostatní spadají pod název pasivace (Zn Pas th 0116, Zn Pass Fe, Zn Ps 24).

Na tomto úseku nabízí firma DICO:

modrou, žlutou, černou pasivaci

žluté, černé a olivové chromátování

Z předností uváděných technologií je to např. snadná údržba a dlouhodobá životnost lázní.

Stále vyšší nároky na korozní odolnost konverzních povlaků vyvolaly potřebu dodatečné úpravy, tzv. utěšňování.

Tento postup je využíván již několik desetiletí. Rovněž firma DICO nabízí na tomto úseku:

DICO SEALER Starseal

Jedná se o anorganicko-organický přípravek v tekutém stavu. Aplikuje se ponorem, ev. postřikem. Optimální ochranné účinnosti se docílují při tloušťce vrstvy 0,2 – 2µm, což je samozřejmě použitelné na spojovací materiály

(šrouby, matky).

Starseal dobře kotví ve všech našich pasivních i chromátových vrstvách na zinku a slitinách zinku (Zn Ni, Zn Fe, Zn Co).

Speciálně upravený postup utěšňování **Farbsealer** umožňuje vybarvování pasivních vrstev. Takto lze vytvořit **černé, modré, žluté, zelené a červené** odstíny vrstvy.

1.4. Slitinové povlaky na bázi zinku.

Mnohdy již velmi malé množství „legujícího“ kovu (Fe, Co) znamená nezanedbatelný příspěvek ke zvýšení korozní stability vyloučeného povlaku. V případě přísady niklu jde o vyšší koncentrace (12 – 15%). Též firma DICO dodává nově připravené technologie.

1.4.1. Kyselá lázeň Zinek – Nikl.

Tato technologie vylučuje povlaky s požadovanou koncentrací niklu. Jako přednosti lázně lze uvést:

- Povlaky se vyznačují vysokým leskem.
- Postup je zvláště vhodný pro vytvrzované díly.
- Lze použít pro závěsové i hromadné pokovení.
- Jelikož neobsahuje amonný kation, lze i jednoduše neutralizovat.
- Rovnoměrný nárůst povlaku.

1.4.2. Alkalická lázeň Zinek – Nikl.

Technologie DICO ZN-NI ALK 290 je opět vhodná jak pro závěsové, tak i hromadné pokovení. Tak, jako většina alkalických lázní se vyznačuje velmi dobrým rozložením lesku i při nízkých proudových hustotách s rovnoměrnou koncentrací niklu v optimálním rozmezí. S nově zavedenými postupy pasivace (viz odst. 1.3) představuje ochranný systém s vysokou korozní odolností. Doporučuje se zejména pro tvarově komplikované díly.

1.4.3. Alkalická lázeň Zinek - Železo

Vyvinutý systém ZN-FE 0117 je vhodný pro závěsové i hromadné pokovení. Vysocelesklé povlaky se vylučují až do proudové hustoty 6 A/dm² a lze je spolehlivě chromátovat ev. „pasivovat“ a reprezentují tak korozně vysoce spolehlivý systém. Zde se uplatňují též nové postupy ZN-FE-PS 2012 L ev. žluté chromátování ZN-FE-PG 3014. Povlak se dále vyznačuje rovnoměrně rozloženým leskem a to i v nízkých proudových hustotách, což předurčuje použití i pro tvarově náročné díly. Vysoká duktilita i použití na výrobcích, které jsou následně mechanicky zpracovávány (ohýbání, tvarování).

1.5. Technologie DICO – MAGIC – VELVET.

V tomto případě se jedná o vylučování vysoce lesklých povlaků, které mohou být antracitově tmavé, šedé, ev. mít vzhled vysoce legované oceli.

V rozsahu 0,1 až 4 A/dm² se vylučují na podkladovou vrstvu niklu. Je třeba upozornit, že v případě překročení mezních hodnot, se povlak přestane vylučovat. Pokud je základní vrstva matná, získá se i trvale matný povlak MAGIC – VELVET. Korozní odolnost je vyšší než u vrstev lesklého chromu, což platí především v prostředí, kde se jako rozhodující korozní stimulátor uplatňuje chloridový aniont.

2. Souhrn

Na závěr se sluší připomenout, že je mnohdy obtížné najít přesnou hranici pro označení – nový výrobek. Technologie se stejným označením mnohdy pracují po letech již v poněkud obměněném složení (viz zmínka v úvodu odstavce 1.1). Ještě výraznějším příkladem je pro to technologie lesklého mědění z kyselá lázně DICO Cu 2020. Jak je známo, jsou lázně tohoto typu dosti citlivé na již i malé množství cizí organiky. Mnohdy se projevuje negativně již od koncentrace 10 mg/l. Jde často nejen o organické nečistoty zavlečené do lázně a rozkladné produkty vznikající při pokovování, ale mnohdy se podobně nepříznivě projevují i vlastní leskutvorné přísady, jsou-li použity ve větší koncentraci. Shora uvedená technologie byla formulována tak, aby tyto vlivy byly minimalizovány. Toto zadání splňovala technologie v rozpoznatelné míře již v počátcích praktického použití, nicméně v průběhu několika let došlo k úpravě koncentrací jednotlivých složek tak, že se tyto vlastnosti jednoznačně zlepšily. Lze tedy jako výhody této technologie vyzdvihnout:

- 1) Značná tolerance k dávkování.
 - 2) Minimální, až žádné rozkladné produkty, takže není zapotřebí čištění pomocí peroxidu vodíku nebo aktivního uhlí.
 - 3) Dobře pracuje i při zvýšené teplotě.
 - 4) Snadný převod ze všech známých elektrolytů.
 - 5) Pro nasazení a údržbu se používá pouze jedna komponenta.
- Vyznačuje se samozřejmě i dalšími přednostmi:
- 6) Vylučované povlaky mají zrcadlový lesk již po 5 minutách expozice.
 - 7) Vynikající zabíhavost lesku i v nízkých proudových hustotách, což je viditelné i na odvrácené straně plíšku v Hullově komůrce.
 - 8) Vhodná pro všechny druhy lázní, včetně lázní se zvýšenou koncentrací kyseliny sírové.
 - 9) Jednoduchá údržba.
 - 10) Nízká spotřeba, tj. výhodná ekonomika provozu.

Podobně by se mohly rozebrat i některé technologie předúpravy: NUVAT, APC, TENSACID, FERLON i PICTAX.

Využití lázně ACHROLYTE od firmy ENTHONE jako alternativa dekorativního chromování

Ing. Pavel Vodehnal

ENTHONE s.r.o. Brno

Hromadné chromování malých dílců je obtížné. Je vyžadováno speciální zařízení, které ve většině galvanických provozů není k dispozici. Dekorativní chromování těchto drobných dílců na závěsech je nákladné, protože klade značné nároky na přípravu a navazování dílců. Alternativou chromového povlaku je povlak Sn-Co vyloučený z lázně ACHROLYTE. Rozdíl ve vzhledu těchto dvou povlaků je téměř nepoznatelný. Lázeň ACHROLYTE je možné využívat jak pro hromadné, tak i pro závěsové pokovování.

Vlastnosti a výhody elektrolytu ACHROLYTE

ACHROLYTE je unikátní elektrolytický proces, který umožňuje vylučování vysoce lesklých dekorativních povlaků, které na niklovaných dílcích se podobají chromu.

ACHROLYTE nabízí lepší krycí schopnost než chromovací lázně, a tím dovoluje pokovení komplikovanějších dílců. Kryvost elektrolytu ACHROLYTE mnohonásobně překračuje chromovací elektrolyty.

Účinnost je 90 – 95 %.

ACHROLYTE je vhodný pro pokovení na závěsech i v bubnech

ACHROLYTE je slabě alkalický elektrolyt s nízkou koncentrací kovů. Neobsahuje fluoridy ani silné komplexační sloučeniny.

ACHROLYTE je možné použít na přímé pokovení niklu, mědi, mosazi a zinku.

Provozní podmínky

ACHROLYTE A	40 g/l
ACHROLYTE B	6 – 9 g/l
ACHROLYTE EC Brightener	10 ml/l
Teplota	20 – 30 °C
pH	8,5 – 9,5
Míchání	mechanické, stlačený vzduch se nesmí použít
Filtrace	kontinuální přes aktivní uhlí
Anody	neroz
Vana	PP nebo ocelová vyvločkovaná PVC
Kat. proudová hustota	0,2 – 1,5 A/dm ²
Anodická proudová hustota	minimum 1,5 A/dm ²

Funkce a vlastnosti produktu

ACHROLYTE A a ACHROLYTE A LIQUID obsahují sloučeniny kobaltu, vodící soli a komplexotvorné látky. Tekutá forma zjednodušuje dávkování.

ACHROLYTE B obsahuje sloučeniny cínu, vodící soli a komplexotvorné látky.

Zařízení

Vany	PP, ocelové vyložené PVC nebo PPH
Anody	vysoce legovaná ocel (číslo materiálu 1.4301)
Topení	ponorné ohříváče, tepelné výměníky, vyhřívací hady
Filtrace	kontinuální
Pohyb	rotace bubny, popř. pohyb zboží plus pohyb elektrolytu vlivem filtrace

Pracovní podmínky

	optimum	rozmezí
teplota	45°C	40 – 50°C
katod. proudová hustota	0,5 A/dm ²	0,3 - 1 A/dm ²
anod.proudová hustota	>1,5 A/dm ²	
pohyb zboží		rotace bubnu nebo pohyb zboží
doba expozice	2 - 3 minuty	
filtrace		kontinuální 4x objem za hodinu
rychlost vylučování		cca 0,15 µm/min při 0,5 A/dm ²

Údržba elektrolytu

K udržení dobré kvality vyloučených povlaků je obzvlášť důležité sledovat hodnotu pH elektrolytu a koncentraci ACHROLYTE B v lázni.

Koncentrace ACHROLYTE B by se měla nejméně jednou denně kontrolovat a případně korigovat přidáním ACHROLYTE B. Pro stanovení je k dispozici jednoduchá titrační metoda.

Hodnota pH by se měla kontrolovat elektrometricky pokud možno v krátkých intervalech a kontinuálně udržovat konstantní. Upravuje se pomocí hydroxidu sodného, popř. kyseliny sírové.

ACHROLYTE A, popř. ACHROLYTE A LIQUID se spotřebovává převážně výnosem, takže v krátkém čase nemůže dojít ke kritické změně. K dispozici je metoda pro stanovení.

U starších elektrolytů může být zatížení zlepšeno zvýšením obsahu ACHROLYTE A na 50 g/l (odpovídá 125 ml/l ACHROLYTE A LIQUID).

Životnost elektrolytů ACHROLYTE není neomezená a je v první řadě určena pomalým přibýváním solí (sodné a sloučenin cínu-IV).

Barva povlaku

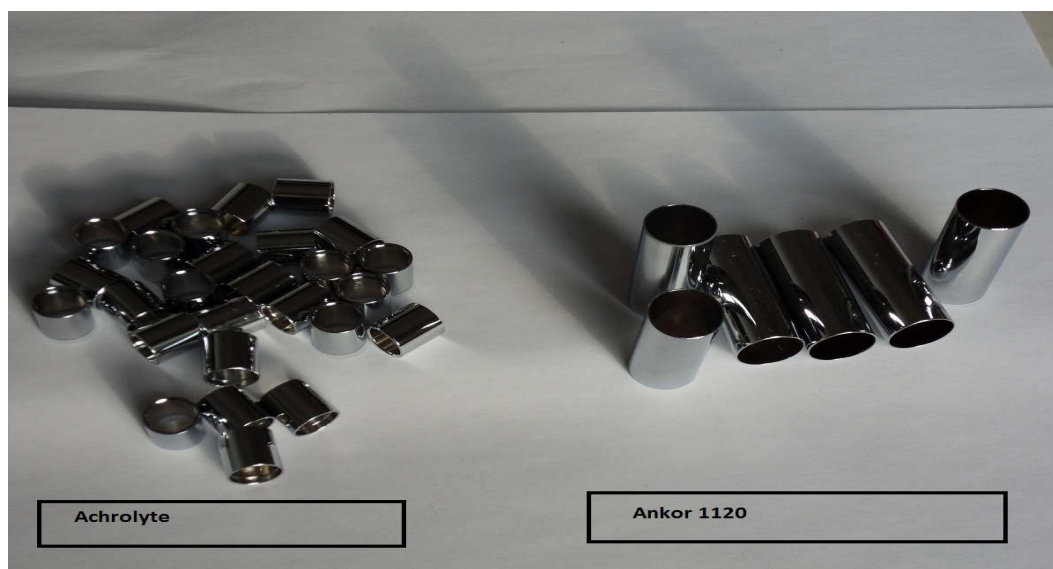
Pracovní podmínky dovolují určitou flexibilitu v odstínu vylučovaného povlaku, což umožňuje nastavení požadovaného vzhledu.

Odstín se může měnit od vzhledu chrómu po atraktivní teplý kovový odstín.

V praxi se konstantní odstín zajistí běžnou kontrolou lázně.

Vrstvy obsahují cca 80 % cínu a 20 % kobaltu a mají barvu jako chrom.

Tvrdost povlaku je cca 400 HV.



Anodická proudová hustota

Nízká anodická proudová hustota (nižší než 2 A/dm^2) bude zvyšovat tvorbu Sn^{4+} a tím snižovat životnost lázně. Proto je doporučeno, aby anodická proudová hustota co možná nejvyšší aniž by se snížila vodivost a lesk vyloučeného povlaku.

Čištění odpadních vod

Vzhledem k nízké koncentraci kovových iontů, nejsou čištěním odpadních vod problémy. Běžným naředěním se koncentrace kovů sníží pod hodnoty, které jsou požadovány většinou nařízením. V případě, že se vypouští pracovní lázeň, je možné přítomné kovy odstranit oxidací chlornanem při pH 9,5 a následnou filtrací.

Degradace účinnosti galvanizačního zdroje výstupním vedením

Ing. Vlastimil Vrátný, Ing. Lukáš Krahulík

DEHOR-elspec. Litvínov s.r.o.

Vzhledem k všeobecně neustálým snahám o snižování energetické náročnosti se výrobci napájecích zdrojů pro galvanotechniku stále snaží zvyšovat účinnost svých výrobků. Bohužel se často setkáváme se situací, kdy naprosto vynikající účinnost napájecího zdroje degraduje výstupní stejnosměrné vedení ke galvanizační vaně. Takové vedení dokáže snížit účinnost celku řádově o desítky procent!

Proces galvanického pokovování je založen na poměrně velkých stejnosměrných proudech a malých napětích přiváděných do zboží zavěšeného v galvanizační lázni. Na stejnosměrné vedení od napájecího zdroje ke galvanizační vaně je tedy kladen náročný požadavek na velké proudové zatížení s minimálním napěťovým úbytkem. Situace na vedení je dána Ohmovým zákonem.

$$R = \frac{U}{I}$$

kde R je pro naše vedení součet odporu materiálu vedení a všech přechodových odporů na spojích. Příčný odpor tvořený svodem mezi vodiči lze za běžných podmínek zanedbat a dále jej neuvažujeme.

$$R = R_{MAT} + R_{sp1} + \dots + R_{spx}$$

R_{MAT} je pro různé materiály různý. Nejčastěji se používá jako materiálu pro vedení hliník nebo měď. R_{MAT} vypočteme z délky, průřezu a měrného odporu materiálu vedení.

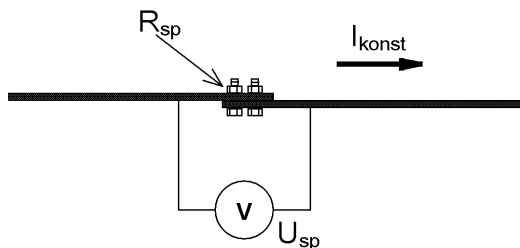
$$R_{MAT} = \frac{\rho \cdot l}{S}$$

Dle tabulek je udáván měrný odpor materiálu při 20°C následovně:

	Měď	Hliník
Měrný odpor ρ [$\Omega \cdot \text{mm}^2/\text{m}$]	0,0175	0,0282

Přechodové odpory na spojích R_{spi} jsou proměnné a obtížně přímo měřitelné. Jejich hodnotu zjistíme nepřímo výpočtem pomocí Ohmova zákona ze změřeného proudu a napětí.

$$R_{spi} = \frac{U_{spi}}{I_{spi}}$$



Účinnost vedení (%) zjistíme z poměru výkonů

$$\eta_V = \frac{P_2}{P_1} \cdot 100$$

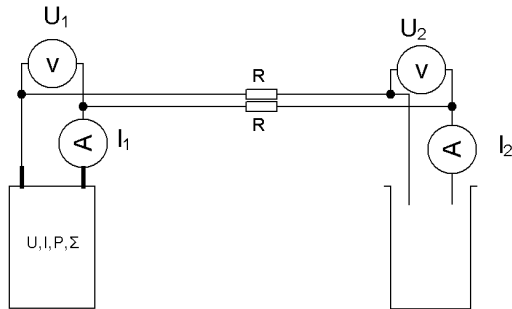
kde P_1 je výkon zdroje a P_2 je výkon na vaně. Výkony spočítáme z napětí a proudu.

$$P_i = U_i \cdot I_i$$

Celková účinnost zdroje s vedením k vaně je pak

$$\eta_{celk} = \frac{\eta_v \cdot \eta_z}{100}$$

kde η_z je štítková účinnost zdroje



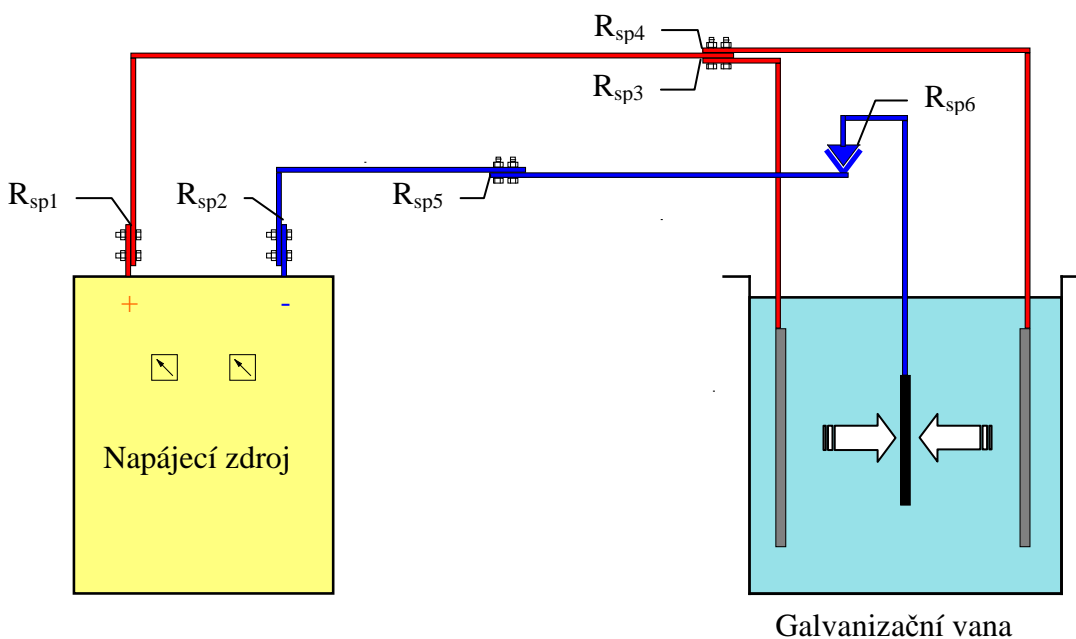
Pokud se podíváme na celkovou situaci zdroj – galvanizační vana, pak vidíme, že elektrický proud je v galvanotechnice použit pouze jako nosič nanášeného materiálu. V ideálním případě tedy chceme, aby tekla proud galvanizační lázni při nulovém napětí. Tedy aby úbytky na vedení, spojích, závěsech, lázni a zboží byly nulové. Neboť ztrátový výkon roste s napětím při konstantním požadovaném proudu.

$$P_{ztr} = U \cdot I_{konst}$$

a napěťový úbytek roste z Ohmova zákona s odporem

$$U = R \cdot I_{konst}$$

Každý úbytek ze jmenovaných lze tedy optimalizovat velikostí odporu. Dále se budeme zabývat pouze ztrátovým výkonem na vedení. Výkonové ztráty v lázni dále neřešíme.



Návrh vedení:

Chceme připojit zdroj 1000A/10V k galvanizační vaně vzdálené 10m. Štítková hodnota účinnosti zdroje je 90%. Jaká bude účinnost vedení a celková účinnost sestavy zdroj-vedení pro měděný pas průřezu 10x100mm, hliníkový pas 10x100mm (počet spojů 14) a kabel CY 4x240mm².

$$R_{MAT} = \frac{\rho \cdot l}{S} = \frac{0,0175 \cdot 20}{1000} = 0,00035\Omega,$$

R_{spi} stanovíme z praxe pro nové Cu vedení na $7\mu\Omega$ a pro Al $11,3\mu\Omega$

$$R = R_{MAT} + 14 \cdot R_{spi} = 0,00035 + 14 \cdot 0,000007 = 0,000448\Omega$$

$$U_v = R \cdot I = 0,000448 \cdot 1000 = 0,448V$$

$$P_{ztr} = U \cdot I = 0,448 \cdot 1000 = 448W$$

$$P_1 = U_1 \cdot I_1 = 10 \cdot 1000 = 10kW$$

$$P_2 = U_2 \cdot I_2 = 9,552 \cdot 1000 = 9.552kW$$

$$\eta_v = \frac{P_2}{P_1} \cdot 100 = \frac{9,552}{10} \cdot 100 \approx \underline{\underline{95,5\%}}$$

$$\eta_{celk} = \frac{\eta_v \cdot \eta_z}{100} = \frac{95,5 \cdot 90}{100} \approx \underline{\underline{86\%}}$$

Obdobně vypočteme ostatní, výsledky jsou v následující tabulce.

Materiál	počet spojů	η vedení [%]	η celku [%]	P_{ztr} [W]
Cu 10x100	14	95,5	86	448
Al 10x100	14	92,8	83,5	722
Cu 4x240	4	96,1	86,5	393

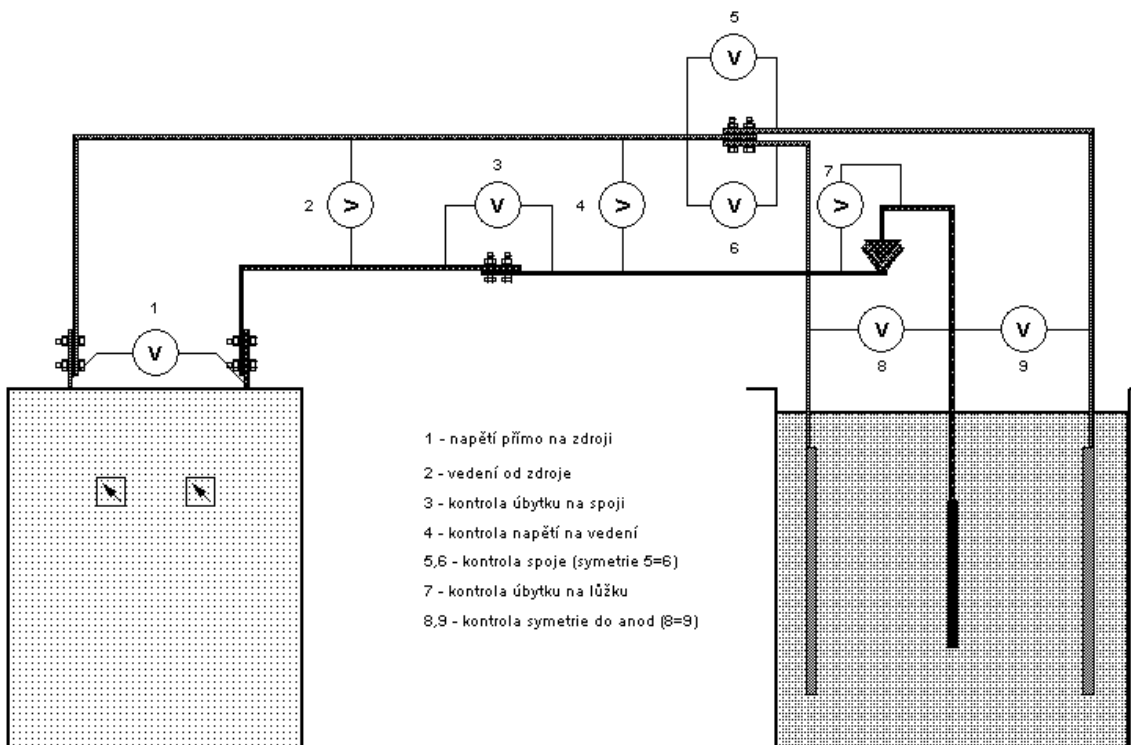
Z předchozích výpočtů vyplývá, že nejlepších výsledků vedení se dosáhne za pomoci měděných kabelů. Vedení má pouze čtyři spoje a to na dobře přístupných místech, je tedy minimalizována možnost vzniku přechodového odporu, navíc jsou spoje dobře kontrolovatelné. Výhodou je i velká flexibilita vedení. Určitou nevýhodou je minimální poloměr ohybu vedení vůči průřezu vodiče, nižší proudové zatížení a také podstatně vyšší pořizovací cena.

Prevence:

Pokud máme dobře navržené a fungující vedení je dobré je v pravidelných intervalech kontrolovat. Zejména je potřeba neustále kontrolovat a čistit pohyblivé spoje (jako jsou dosedací lůžka na vanách). Šroubované spoje čistíme až po zjištění zvýšeného přechodového odporu, který zjišťujeme buď voltmetrem, nebo termokamerou. Pokud se jedná o vedení holými pasy je potřeba kontrolovat uchycení pasů izolačními držáky, zda nedochází k jejich vypalování, či uvolnění. Případný zkrat na vedení by mohl způsobit úraz nebo požár, popř. poškození napájecího zdroje. Stejně tak je u holých pasů potřeba zabránit jejich zkratování např. klíčem, šroubovákem, či jiným kovovým předmětem. U vedení řešeného kabely je potřeba kontrolovat kvalitu izolace a to zda nejsou vodiče tepelně přetěžovány, neboť hrozí požár od izolace vodičů, dále kontrolujeme upevnění kabelových ok a jejich přechod do kabelu. Je zapotřebí zabránit vnikání nečistot a vlhkosti mezi žílu kabelu a její izolací, jinak hrozí nekontrolovatelná koroze uvnitř kabelu.

a) Kontrola vedení voltmetrem

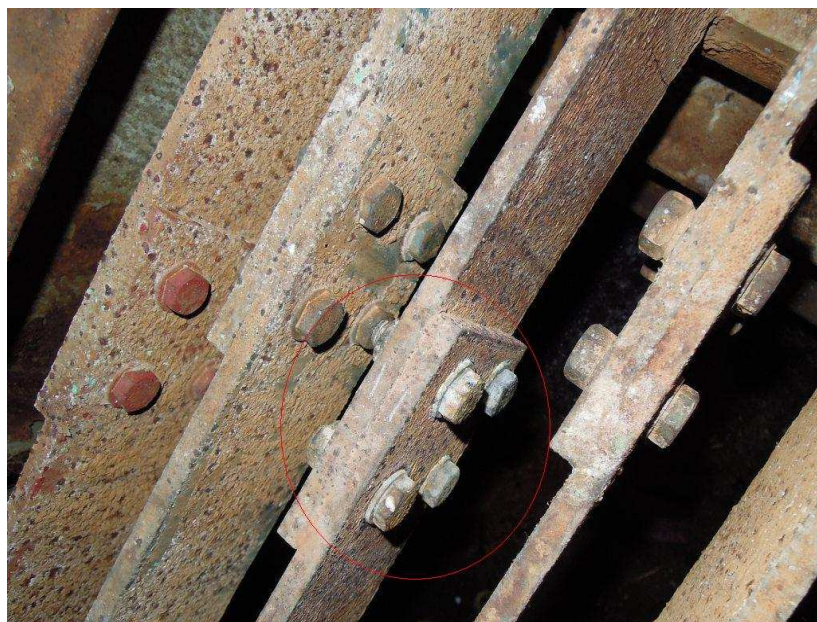
Jedná se o nejjednodušší a nejrychlejší zjištění stavu vedení. Změříme napětí na napájecím zdroji a poté na závěsu se zbožím na vaně. Měření provádíme při stanoveném známém proudu. Změřený úbytek mezi zdrojem (1) a vanou (8,9) vypovídá o stavu vedení. Můžeme jej porovnávat s teoreticky vypočteným nebo s naposledy změřeným. Pokud zjistíme zvýšený úbytek, tak postupně dalšími měřeními (2,3,4,5,6,7) diagnostikujeme místo závady.



Nevýhodou této metody je, že voltmetr musí být dobře nakontaktován na vedení, aby nevznikalo zkreslení.

b) Kontrola vedení termokamerou

Tato metoda kontroly má výhodu v bezkontaktnosti měření. Jednoduše se nasnímají všechny místa spojů při daném proudu ve vedení a podle teploty se vyhodnotí. Dobře je ze snímků s časovým odstupem vidět vývoj přechodových odporů a jejich zahřívání. Nevýhodou je, že z prostorových důvodů nelze někdy nasnímat všechna místa vedení. Navíc to, že spoje mají správnou teplotu, ještě neznamená, že vedení je v pořádku. Může nastat typ poruchy spoje, který termokamera nezjistí a to např. spoj úplně přerušovaný oxidací (viz obr).



2 x úplně nevodivé spoje na Al pasnici 10x100



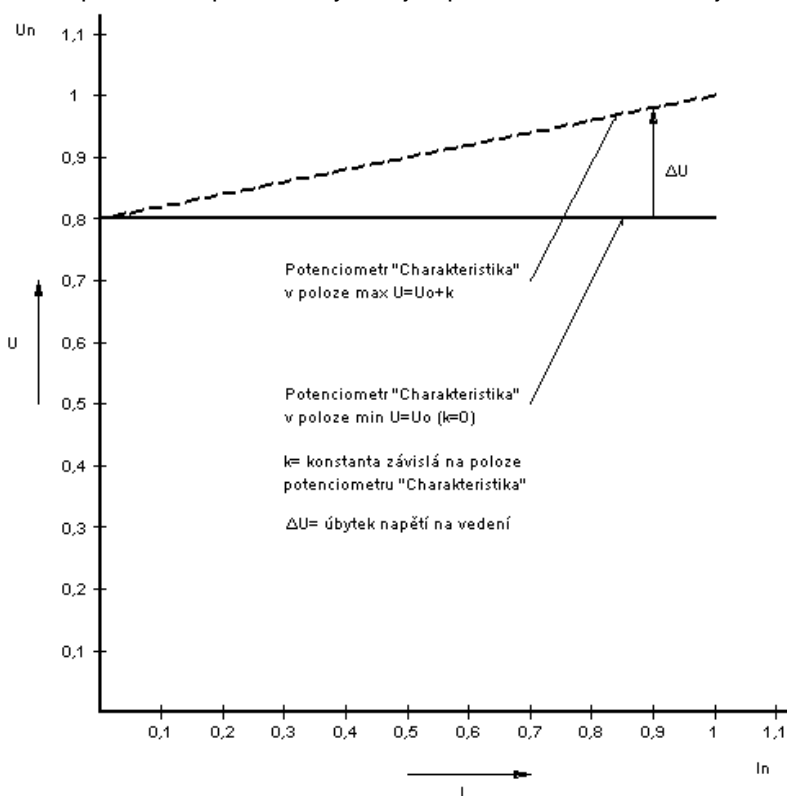
c) Kontrola proudu klešťovým ampérmetrem

Klešťovým ampérmetrem lze zjistit nesymetrii proudů na přívodech do anod a např. zkrat způsobený na vedení. Lze také dobře zjišťovat přechodové odpory jednotlivého zavěšeného zboží u hromadného závěsu.

Kompenzace úbytku na vedení

Kompenzace úbytku na vedení slouží k vytvoření požadovaného napětí na konci vedení (u vany) bez ohledu na úbytek na vedení. Lze jej realizovat dvěma způsoby:

1. Kompenzace úbytku na vedení úpravou voltampérové charakteristiky, tak aby zdroj kompenzoval úbytek napětí na vedení. U tyristorových zdrojů typu galfont je pro toto nastavení potenciometr s názvem „Charakteristika“. Tento způsob kompenzace vyžaduje opakované nastavení a je závislý na stavu vedení.



2. Kompenzace úbytku na vedení změnou měřicího bodu napětí. Tento způsob kompenzace spočívá ve zpětnovazebním měření napětí v místě, kde požadujeme nastavené napětí (tj. na konci vedení u vany), tím se úbytek napětí na vedení zahrne do regulační odchylky zdroje a kompenzuje se přímo v regulaci zdroje. Takováto kompenzace není zcela závislá na stavu vedení a dobře kryje změny ve stavu vedení. Nevýhodou této kompenzace je, že potřebuje podél vedení další dva měřící vodiče a že při poruše vedení zdroj přestane regulovat.

V praxi se nejčastěji používá kombinace obou způsobů kompenzace úbytku.

Závěr:

Jak jsme se přesvědčili, není účinnost napájecího zdroje jediným důležitým článkem při energetických úsporách v galvanotechnice. Ztrátový výkon na vedení k vaně není nepříznivý jen na účinnost celku, ale nese sebou problémy i s chlazením prostor, ve kterých je umístěno. Na nekontrolovaných přechodových odporech může dojít k neřízenému vyvíjení tepla či dokonce vzniku požáru. Proto je vhodné před instalací zdroje věnovat řádnou pozornost návrhu vhodného vedení k vaně a po uvedení do provozu doporučuji řídit se výše popsanými preventivními opatřeními.

International Galvanizing Awards 2012

Ing. Petr Strzyž

Asociace českých a slovenských zinkoven

V roce 2009 Evropské sdružení asociací žárových zinkoven (EGGA) vyhlásilo 1. ročník soutěže o nejlepší evropskou stavbu s užitím žárově pozinkované oceli - European Galvanizing Award 2009. Pro rok 2012 (2. ročník) byla soutěž přejmenována na International Galvanizing Awards a měla již celosvětovou působnost. Vybíralo se z projektů realizovaných v letech 2009 – 2011 nejenom v Evropě, ale i v dalších zemích světa. Vítěz, v tomto roce vítězové, byli oceněni v průběhu mezinárodní konference žárového zinkování INTERGALVA 2012 v Paříži.

Cílem International Galvanizing Awards bylo ocenit architekty, stavební inženýry a konstruktéry za nejúčelnější a nejvíc inovativní užití žárově pozinkované oceli v architektuře a stavebnictví. Neméně důležitým faktorem byla funkčnost a estetika konstrukce. Speciální pozornost pak byla věnována projektům demonstrujícím přínos žárového zinkování k udržitelné výstavbě.

Hlavním posláním soutěže je zviditelnění a propagace staveb, u kterých je použita žárově pozinkovaná ocel.

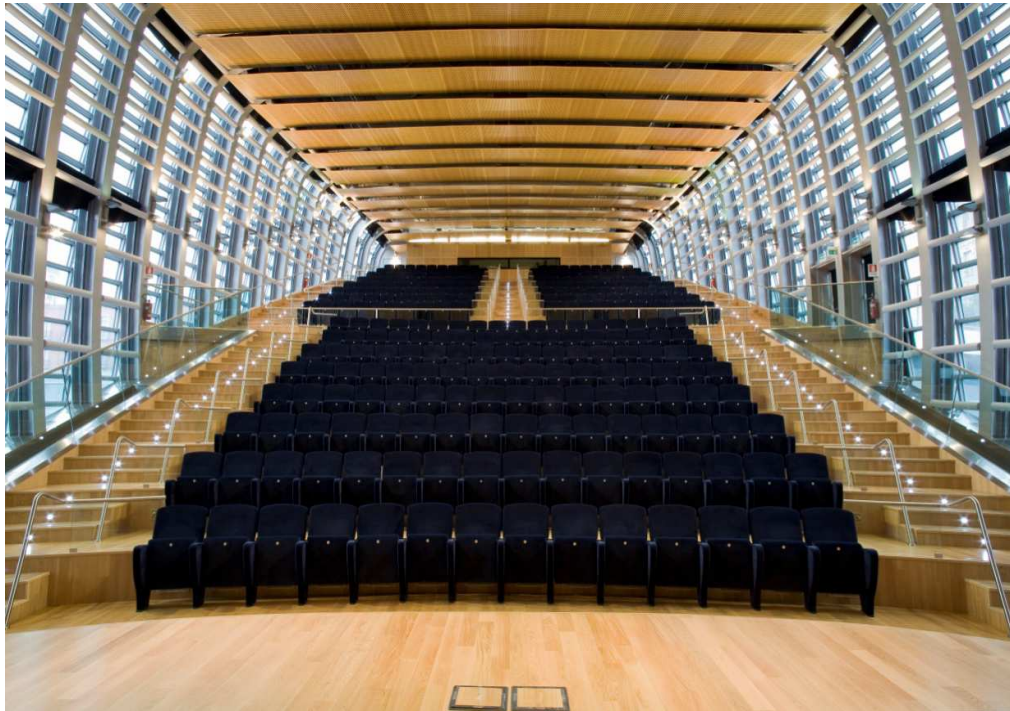
Jednotlivé národní a regionální asociace z celého světa přihlášily do soutěže celkem 46 projektů. Vítězný projekt vzešel z volební procedury, které se účastnily všechny asociace. Po sečtení všech hlasů měly největší počet bodů tyto dva projekty:

Skandinávie

AE Hall, Stockholm International Fair



La Porta del Parco - Complex of Integrated Services for Culture and Health, Naples



Českou a Slovenskou republiku reprezentoval vítěz soutěže Czech and Slovak Galvanizing Award 2012 – projekt Pokoj v krajině, Ing. Akad. Arch. Jana Šěpky.



Kompozitní povlak zinek–teflon

Ing. Miroslav Valeš a kol. - Výzkumný a zkušební letecký ústav, a.s.
Ing. Jan Kudláček Ph.D. a kol. – ČVUT v Praze

Povrchové úpravy, včetně galvanických, jsou v současné době již na velmi vysoké úrovni jak z hlediska technologií vylučování, tak i z hlediska vlastností, které výsledné povlaky poskytují. Také proto se může zdát, že se míra pokroku a inovací v posledních letech snížila a že již nevznikají zcela nové a převratné typy povlaků. Tradiční typy povrchových úprav byly již v průběhu mnoha let vycizovány takřka k dokonalosti a tak lze v poslední době, až na výjimky, sledovat pouze drobná vylepšení stávajících technologií. Hnacím motorem těchto inovací a změn v povrchových úpravách byla v posledních letech zejména otázka zdravotní, hygienické a ekologické přijatelnosti technologií a materiálů, umocňovaná legislativními požadavky. V důsledku těchto požadavků došlo k omezení některých typů technologií (materiálů) a nutnému nahrazení jinými technologiemi (povlaky). Nově se prosazující technologie a povlaky obvykle vycházejí ze stávajících znalostí a vědomostí, i když obvykle bývají nově modifikovány s cílem poskytnout co možná nejuvěrnější alternativu k indexovaným technologiím a materiálům. V omezené míře k inovacím přispívá i postupný vývoj techniky jako takové, zejména v oblasti řízení a automatizace. Objevují se i snahy o využití nových, netradičních materiálů, souvisejících nejčastěji s magickým označením „nano“; faktický přínos a četnost jejich rozšíření je prozatím ale spíše zklamáním.

Zcela nové technologie tak vznikají dnes již opravdu velmi výjimečně a ojediněle. Jedním z mála příkladů zcela nového typu povrchové úpravy je funkčně-ochranný povlak zinek-teflon (dále Zn-PFTE), jehož vývoj probíhal v období 2009-2012 a to zejména ve spolupráci Výzkumného a zkušební leteckého ústavu, a.s. v Praze, Fakulty strojní ČVUT Praha a firmy CVP galvanika s.r.o. Příbram. Jedná se o anorganicko-organický kompozitní povlak, jehož matrice je tvořena běžným zinkovým povlakem, ve kterém jsou homogenně rozloženy částice teflonu (PTFE). V důsledku zapracování teflonových částic do Zn tak vzniká částicová kompozitní struktura.

Hlavním cílem vývoje byla nová technologie povlakování, která bude vcházet z tradičního galvanického zinkování, ale na jejímž konci bude nový typ povlaku, poskytující kombinaci ochranných protikorozičních vlastností, založených na katodické ochraně substrátů, se zlepšenými tribologickými ukazateli, zejména pak co do snížení hodnoty koeficientu tření. Tato možná alternativa k jiným již existujícím druhům povrchových úprav základních materiálů typu běžné konstrukční uhlíkové oceli, reaguje na konkrétní požadavky z průmyslu, kde je společná kombinace protikorozičních a tribologických vlastností vyžadována, a v mnoha případech jsou tyto požadavky již dokonce přímo zakotveny v příslušných oborových normách a předpisech (automobilový průmysl, vzduchotechnika, letectví, apod.).

Součástí vývoje byla jednak samotná technologie povlakování (postup, druh a složení lázně, typ PTFE, jeho forma pro použití v povlaku, zrnitost a koncentrace, dále návrh speciálního typu vany, řešení cirkulace lázně, jednotlivé technologické parametry – pH, T, t, A, ...), ale i řešení mnoha dalších souvisejících oblastí, jako použití různých metod sledování a hodnocení parametrů povlakování, či vlastností samotného povlaku (koeficient tření, otěruvzdornost, koroze, metody pro analýzy povlaků – gravimetrie, termogravimetrie, mikroskopie, SEM, GD OES, RTG, Raman, ESCA, IČ, ...). Lze konstatovat, že několikaleté úsilí přineslo očekávané a požadované výsledky, zejména:

- byla vyvinuta a ověřena kompletní technologie povlakování kompozitním povlakem Zn-PTFE. Tato technologie je založena na použití slabě kyselých lázní, do níž je přidávána teflonová disperze příslušného typu a zrnitosti. Použitá zinkovací lázeň pracuje na bázi chloridových elektrolytů. PTFE disperze je běžně komerčně dostupná. Podíl disperze je určen v závislosti na požadovaných parametrech výsledného kompozitního povlaku. Lázeň obsahuje další potřebné přísady jako surfaktanty a leskutvorné přísady. Technologie aplikace se od běžného zinkování odlišuje zejména zinkovací vanou, která je tvarově a konstrukčně upravena tak, aby docházelo k rovnoměrné distribuci PTFE částic při cirkulaci lázně a nedocházelo k nehomogenitě, usazování na dně, aglomeraci částic, apod. Vana je dále vybavena jak topnými tělesy, tak i chladícím okruhem, pohybem katodové tyče, a systémem cirkulace lázně. Technologickou operaci povlakování Zn-PTFE lze obecně vřadit jako alternativní operaci za obvyklé zinkování.

- povlak vyloučený touto technologií byl podroben mnoha analýzám různého typu, zaměřené jak na jeho složení a homogenitu, tak i na jeho vlastnosti. Předmětem sledování a hodnocení byly zejména vzhled, protikoroziční odolnost, koeficient tření vybraných typů funkčních dvojic (kombinace Zn-PTFE, Zn, ocel), otěruvzdornost, a některé další vybrané jakostní ukazatele.

- technologii povlakování Zn-PTFE byl Úřadem průmyslového vlastnictví ČR udělen patent č. 302895. Tímto se tato technologie stala pro své praktické využití chráněnou z hlediska autorských práv.

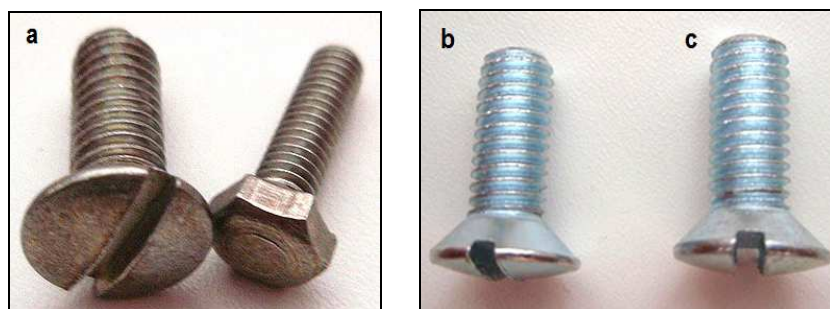
- technologie povlakování Zn-PTFE byla, na základě řádné licenční smlouvy, poloprovozně nasazena na nově zbudované lince ve firmě CVP galvanika, provoz 02 v Příbrami. Současně proběhlo i ověření funkčnosti jak samotné technologie povlakování, tak i ověření vlastností povlaků z této linky.



Obrázek č. 1: galvanická linka pro vylučování kompozitního povlaku Zn-PTFE

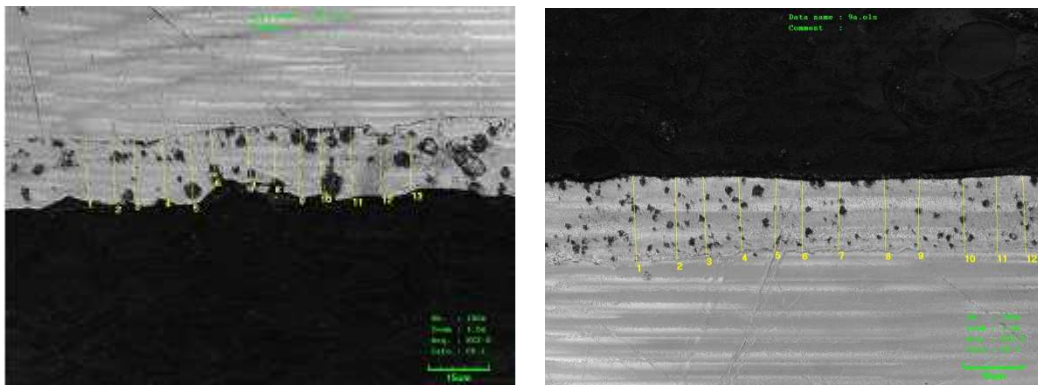
V další části textu jsou uvedeny některé zobecněné ukazatele vybraných jakostních parametrů, které kompozitní povlak Zn-PTFE charakterizují.

Po vzhledové stránce není na první pohled patrná žádná významná odchylka od tradičních povlaků Zn; v případě vrstev s následnou konverzní úpravou je vzhled dán stejně finálním povlakem.

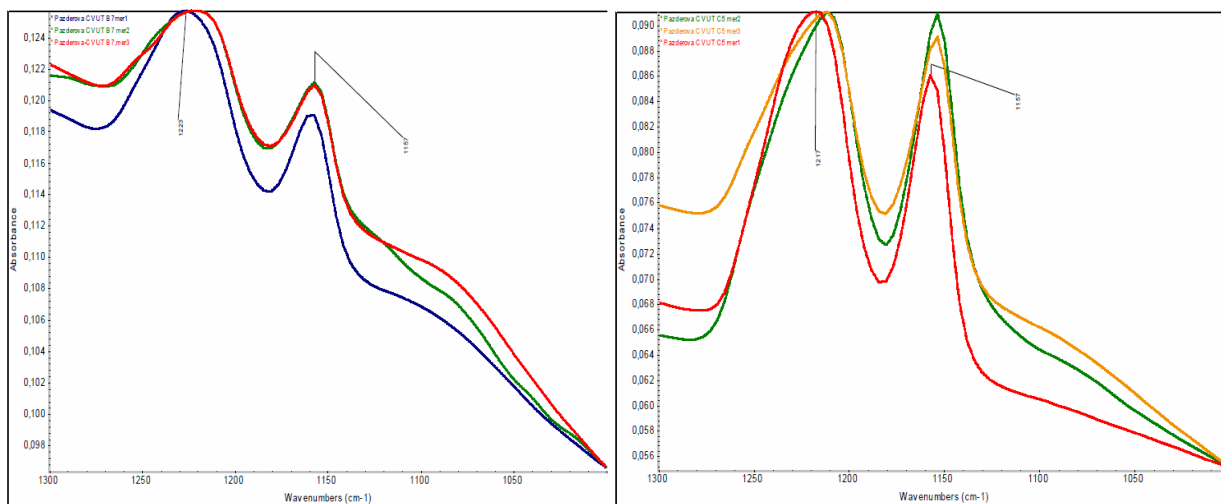


Obrázek č. 2: šrouby s aplikovaným povlakem Zn-PTFE (a) a dále Zn+chromát (b) a Zn-PTFE+chromát (c)

Při rozboru mikrostruktury lze již přítomnost PTFE v povlaku zaznamenat. Tady je ale nutno konstatovat, že žádná z mikroskopických metod se neukázala být pro praktické využití dostatečně kvalitní a 100% přesnou metodou, např. pro zjišťování množství PTFE v povlaku a homogennost jeho distribuce. Proto byly tyto metody používány pouze jako doplňkové. Pro zjišťování přítomnosti PTFE v povlaku se nakonec nejvíce osvědčila infračervená spektroskopie. Na následujících obrázcích jsou uvedeny mikroskopické snímky řezu kompozitním povlakem Zn-PTFE a dále příklady výsledků IČ analýzy, provedené na základě vyhodnocení IČ spekter formou srovnání reálných spekter naměřených na vzorcích s povlakem Zn-PTFE se spektry standardů PTFE. Přítomnost PTFE je tak zjištělná pomocí shody peeků absorpce v příslušných vlnkách.

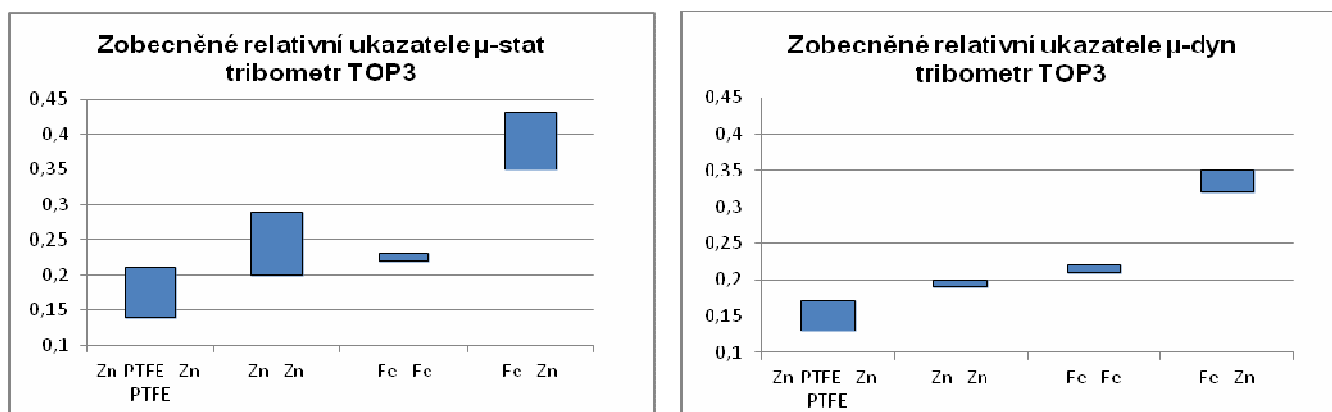


Obrázek č. 3: Mikroskopické snímky řezu Zn-PTFE povlakem

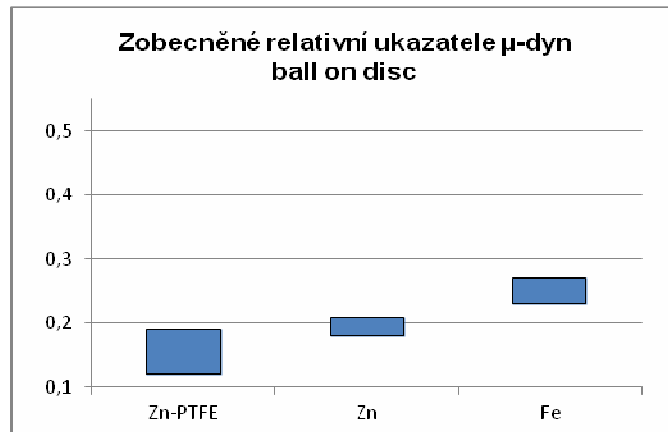
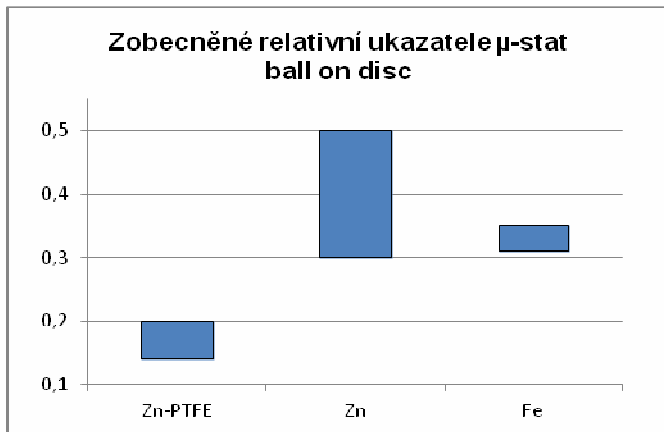


Obrázek č. 4: Příklady IČ analýz Zn-PTFE povlaku s významnými peeky na vlnočtech odpovídajících PTFE

Jedněmi z nejdůležitějších hledisek při zjišťování a hodnocení vlastností povlaků byly koeficienty tření. Příslušná měření probíhala nejvíce na tribometru TOP3, založeném na translačně-oscilačním pohybu, zajišťující vzájemný relativní pohyb dvou zkušebních těles, přičemž funkční dvojici vždy tvořila zkušební tableta a zkušební destička. Měření probíhala při použití různých kombinací materiálů/povlaků. Jako doplňková tribologická měření byla prováděna i měření na principu „ball on disc“. Relativní porovnání zobecněných údajů zjištěných koeficientů tření u vzorků s povlakem Zn-PTFE oproti vzorkům s běžným povlakem Zn, resp. pouze ocelových vzorků bez povlaku, jsou znázorněna na Obrázcích č. 5 a č. 6. Tyto výsledky jsou založeny na získaných výsledcích reálných měření.



Obrázek č. 5: Zobecněné ukazatele statického i dynamického součinitele tření naměřené na tribometru TOP3

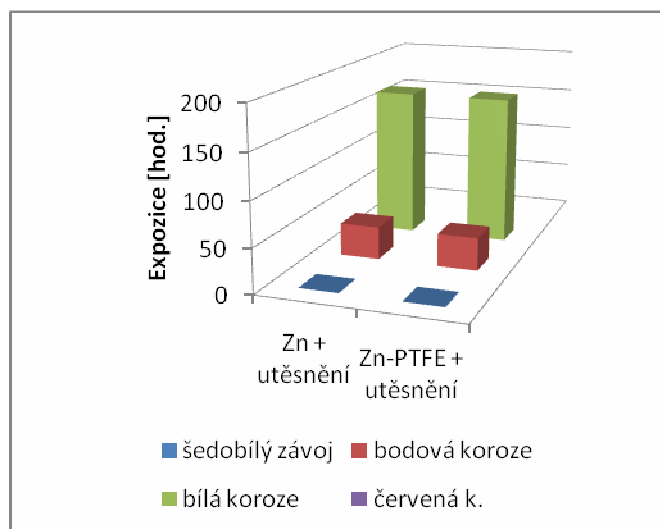
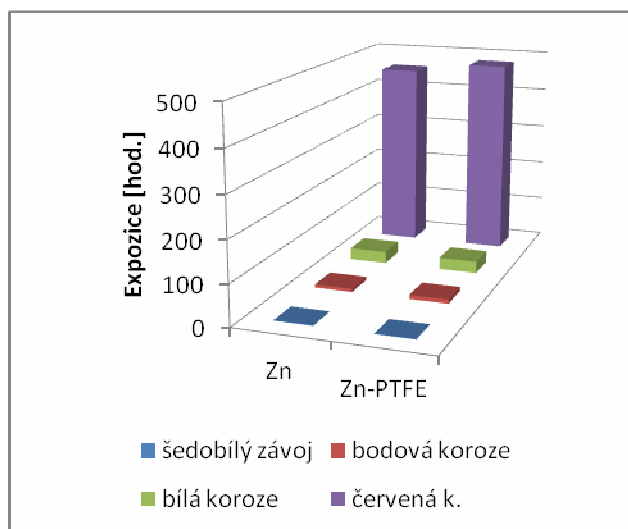


Obrázek č. 6: Zobecněné ukazatele statického i dynamického součinitele tření naměřené metodou ball on disc

Z výsledků je patrné významné snížení statického i dynamického koeficientu tření v případě povlaku Zn-PTFE, resp. funkčních dvojic s tímto povlakem. Při podrobnější analýze výsledků lze vysledovat i zřetelný trend snižování koeficientu tření se vzrůstajícím obsahem PTFE v kompozitním povlaku.

Sledována a hodnocena byla i otěruvzdornost a to jednak za pomoci sledování hmotnostních úbytků a dále sledováním doby do porušení/poškození povlaku, např. zadření funkční dvojice. Ve většině případů byla otěruvzdornost u povlaků Zn-PTFE významně lepší než u jiných materiálů; v některých případech ale došlo i ke zhoršení ukazatelů otěruvzdornosti. Obvyklou příčinou byl vznik lokálních mikro svarů. Celkově lze ale hodnotit přínos povlaku Zn-PTFE i ke zlepšení otěruvzdornosti za významný.

Korozní odolnost byla ověřována standardní zkouškou v neutrální solné mlze dle normy ČSN ISO EN 9227. Zkouška byla zaměřena na relativní porovnání výsledků u povlaku tradičního Zn a kompozitního povlaku Zn-PTFE. Sledován byl zejména vznik, případně rozsah, „šedobílého závoje“, korozních důlků, a produktů bílé a červené koroze. Získané výsledky korozních zkoušek jsou shrnuty na Obrázku č. 7.



Obrázek č. 7: Porovnání korozní odolnosti

Na základě obdržených výsledků lze konstatovat, že z hlediska relativního porovnání povlaků Zn-PTFE (Zn-PTFE+pasivace) s běžnými povlaky Zn (Zn + pasivace), nebyly shledány žádné významné rozdíly v korozní odolnosti obou zmíněných typů povlaků. V ojedinělých případech byla dokonce patrna vyšší protikorozní odolnost u povlaku Zn-PTFE, než u běžných zinkových povlaků, což je možno odůvodnit inertností částic PTFE v prostředí provedené korozní zkoušky.

Kompozitní povlak Zn-PTFE představuje jedno z možných řešení pro aplikace, ve kterých je vyžadována kombinace protikorozní odolnosti a nízkého koeficientu tření. Tento povlak nabízí řešení bez nutnosti dalších, speciálních přídavných vrstev, např. kluzných. Technologie povlakování, resp. povlak samotný, je nový jak v tuzemském měřítku, tak i z hlediska celého světa, což je podloženo více rešeršemi, včetně prověření Úřadu průmyslového vlastnictví ČR, který této technologii udělil patent. Technologie, resp. výsledné vlastnosti povlaku, byly nejen odzkoušeny laboratorně, ale také v rámci poloprovzónní instalace technologie v reálné galvanovně.



Tato práce vznikla v rámci řešení projektu TIP č. FR-TI1/047 podpořeného účelovou dotací MPO ČR.

Specifika odmašťovacích lázní čištěných mikrofiltrací

Petr Szelag

Pragochema, spol. s r.o. Praha, vyzkum@pragochema.cz

Mikrofiltrace vodných odmašťovacích lázní je neúčinnější metoda regenerace a způsob prodloužení životnosti odmašťovacích lázní. Pro regeneraci mikrofiltrací jsou vyvinuty speciální odmašťovací přípravky a doplňovací tenzidové směsi, které proces regenerace usnadňují. Také zařízení pro mikrofiltraci odmašťovacích lázní prodělalo vývoj a v současné době jsou k dispozici výkonné automaticky fungující kompaktní zařízení. Přesto tento způsob regenerace není dosud tak rozšířen jak by zasluhoval.

Současná situace v legislativě a stoupající náklady na likvidaci odpadních vod a v budoucnu i očekávané zdražení surovinových vstupů pro odmašťovací lázně (v souvislosti s evropskou legislativou REACH) však zákonitě vyvolá potřebu lepšího hospodaření se odmašťovacím přípravkem. Proto je nezbytné věnovat rozvoji technologií regenerovatelných mikrofiltrací stálou pozornost.

Regenerace odmašťovacích lázní mikrofiltrací je nejen nejdokonalejší, ale i nejnáročnější metodou udržení dlouhodobého provozu odmašťovací lázně. Specifické vlastnosti membránového procesu přímo vyžadují zvláštní formulaci odmašťovacích lázní určených pro tuto technologii. Ne každá odmašťovací lázeň je vhodná pro čištění mikrofiltrací. V následujícím textu jsou shrnuty zkušenosti s vývoje a aplikace mikrofiltratelných odmašťovacích přípravků.

Formulace odmašťovacích lázní pro čištění mikrofiltrací

Princip regenerace odmašťovací lázně mikrofiltrací se zdá být velmi prostý, spočívá v odfiltrování částic mastnot na jemné filtrační přepážce s otvory řádu desetin až setin mikrometru. Problémy, které souvisejí se složením odmašťovacího elektrolytu a projevují se při reálném provozu mikrofiltrační jednotky, jsou následující:

- ucpávání membrán jemnými částicemi anorganických složek odmašťovací lázně
- zachycování tenzidů odmašťovací lázně na membráně a nepropouštění účinných a pro odmašťování nezbytných tenzidů do permeátu
- adsorpce ionogenních organických povrchově aktivních látek na povrchu membrány a tím ucpání membrán
- bobtnání plastových membrán vodorozpustnými ředidly

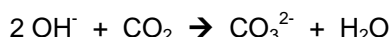
Při formulaci odmašťovacích lázní je nutné vyhnout se složkám, které tvoří jemné částice procházející běžnou filtrací. To vše při obvyklých pracovních podmínkách lázně, teplotě a koncentraci. Dále je nutné vystříhat se látkám, které poškozují membrány mikrofiltru. Dále jsou uvedeny složky odmašťovacích lázní, které působí problémy při mikrofiltraci a případné způsoby jak jejich vliv eliminovat.

Anorganické složky odmašťovačů ve vztahu k mikrofiltraci

Křemičitany

Metasilikát sodný je základní složkou řady oblíbených alkalických odmašťovacích lázní. Při hydrolyze v lázni je zdrojem hydroxylových iontů a významně napomáhá emulgaci a dispergaci odmašťovaných nečistot. Výborně inhibuje slitiny hliníku a zinek proti rozpouštění v alkalickém prostředí. Je součástí univerzálních odmašťovacích lázní pro chemické a elektrolytické odmaštění, zejména pro barevné kovy. Je relativně levný. V kapalných přípravcích je často přítomen jako draselná sůl. V lázních s nízkou alkalitou se používají i silikáty s vyšším poměrem (modulem 1,5-2,5) SiO₂ a Na₂O, tak je zachována emulgační, dispergační a inhibiční účinnost i při snížené alkalitě lázně. Typickým použitím jsou mycí přípravky na nádoby, kde disilikáty omezují napadení skla alkáliemi.

Nebezpečí pro mikrofiltraci spočívá v tvorbě solů a gelů kyseliny křemičité při jejich hydrolyze a poklesu alkality odmašťovací lázně. Pokles alkality lázně je obvykle způsobem konverzí hydroxylových skupin reakcí se vzdušným oxidem uhličitým. Míchání lázně vzduchem proces konverze značně urychluje.



Dále se hydroxylové skupiny spotřebovávají při zmýdelňování tuků rostlinného a živočišného původu a pro neutralizaci případných kyselých složek přenášených z předchozích operací (moření).

Při poklesu pH lázně a vyčerpání alkalické kapacity lázně vznikají z křemičitanů sóly a gely kyseliny křemičité, která ucpává mikrofiltrační membránu. Je pravděpodobné, že se tvorby gelu účastní i nerozpustné kovové soli křemičitanů. Křemičitany ve formě solů často procházejí předběžnou filtrací, ale zachycují se na mikrofiltrační membráně. Řada formulací lázní pro mikrofiltraci proto křemičitany vypouští a nahrazuje jejich účinek kombinací jiných alkálií a povrchově aktivních látek.

Pokud se zvýší alkalita křemičitanové lázně a přidají se speciální dispergátory, je možné regenerovat mikrofiltraci i lázně s křemičitany. Dlouhodobým provozem lázně Pragolod 55 UF bylo ověřeno, že spodní, zcela bezpečnou hranici poměru metasilikátu sodného a hydroxidu sodného je poměr 2,75 : 1. V obvyklých univerzálních lázních je volen poměr metasilikátu a hydroxidu okolo 1:1. Tento poměr zaručuje s dostatečnou rezervou, že se problémy s křemičitany neobjeví.

Dalším vývojem bylo zjištěno, že přídavek speciálních dispergátorů umožňuje úspěšně mikrofiltrovat i lázně formulované jenom z metasilikátu, bez další alkalizace hydroxidy. Přesto se tyto lázně pro mikrofiltraci nedoporučují, protože kladných výsledků bylo dosaženo na zařízení s automatickým zpětným proplachem (tlakovým rázem). Zpětný tlakový ráz se zapnul automaticky při překročení nastaveného odporu membránového modulu. Zařízení pracovalo se zpětným proplachem v intervalu několika sekund, z toho je zřejmé, že odpor membrán byl značný.

Fosforečnany

Fosforečnany v alkalických lázních zajišťují vázání iontů tvrdosti vody a výbornou oplachovatelnost zboží. Více se v současné době používají polyfosforečnany, difosforečnan, tripolyfosforečnan a hexametrafosforečnan které jsou účinnější. Jejich hydrolyzou však fosforečnany v odmašťovacích lázních vznikají, takže jsou přítomny i v lázních, ve kterých nejsou součástí nasazovacího koncentrátu. Fosforečnany tvoří také hlavní složku lázně pro železnaté fosfátování, která může být čištěna mikrofiltrací.

Fosforečnany snadno tvoří málorozpustné kovové soli s řadou obecných kovů (Fe, Zn, Ca, Mn, Mg ...). Soly jsou obvykle stálé v oblasti pH 3-12. Při nižším i vyšším pH se rozpouštějí. V alkalickém prostředí odmašťovacích lázní se pak kovy vážou na komplexotvorné látky. Při změně pracovních podmínek a vyčerpání lázně může dojít ke krystalizaci nerozpustných fosfátů. Ty mohou způsobovat komplikace při mikrofiltraci. Obvykle se tvoří dobře krystalické sraženiny, které nepředstavují pro mikrofiltraci problém. Řada moderních odmašťovacích lázní obsahuje inhibitory tvrdosti vody, z nich některé fungují pod hranicí koncentrace nezbytné pro komplexaci iontů kovu („threshold inhibition“) a zároveň modifikují krystalovou strukturu nerozpustných solí („crystal distortion“). K takovým inhibitorům tvrdosti vody patří soli fosfonových kyselin. Způsobují tvorbu velmi jemných sraženin, které nemají tendenci usazovat se na pevných površích, (omezení tvorby úsad na teplosměnných plochách). Patrně také procházejí předběžnou filtrací.

Je možné že tyto sraženiny působí problémy při startu mikrofiltrace po delší přestávce. Je pravděpodobné, že dochází ke krystalizaci fosforečnanů při přerušení činnosti a poklesu teploty lázně v mikrofiltru. Obvykle ale odpor modulu po zahřátí lázně na provozní teplotu sníží svůj odpor a pracuje normálně. Běžné krystalické sraženiny fosforečnanů se bez větších problémů odstraňují předfiltrací.

Ostatní anorganické složky

Alkalické hydroxidy, uhličitany, polyfosfáty, boráty, dusitany, dusičnany tvoří spolu s výše jmenovanými křemičitany a fosforečnany většinu běžných anorganických aniontů v alkalických odmašťovacích lázních. Méně často se vyskytují i chloridy a sírany v odmašťovacích lázních pro potravinářství. Tyto látky nepůsobí žádné problémy. Někdy jsou znečištěny mechanickými nečistotami, které se bez větších problémů odstraní v předfiltraci. Nebezpečí tvorby nerozpustných sloučenin (např. síranu vápenatého) je malé, protože těžké kovy jsou vázány stabilnějšími sekvestranty nebo maskovány inhibitory tvrdosti vody.

Odmašťovací lázně pracující v kyselé oblasti pH nebo lázně pro sdruženou operaci odmašťování–moření mohou obsahovat také volné anorganické kyseliny, chlorovodíkovou, fosforečnou a sírovou, výjimečně fluorovodíkovou, fluoroboritou, amidosírovou, dusičnou apod. Pokud jsou v nízkých koncentracích nepůsobí problémy, při vyšších koncentracích mohou působit agresivně na membrány a mikrofiltračního zařízení. Problémy mohou nastat spíše se změnou ionogennity tenzidů nebo mořících inhibitorů (viz dále). Lázně tohoto typu nebyly systematicky studovány, nemáme s nimi dostatek zkušeností. Volné anorganické kyseliny se používají v přípravcích na regeneraci membránových modulů.

Organické složky odmašťovačů ve vztahu k mikrofiltraci

V odmašťovacích lázních a příbuzných přípravcích se vyskytuje několik organických funkčních složek, které jsou kombinovány s anorganickými složkami. Existují i oba extrémy, lázně bez anorganických složek nebo bez organických přísadových látek. Obvyklá je však kombinace obou složek, výhodná jak z funkčního tak ekonomického hlediska. V lázních můžeme nalézt organické složky s funkcí :

- povrchově aktivní látky
- komplexotvorné látky
- tlumiče pH
- pasivační nebo inhibiční látky
- rozpouštědla

Nejvýznamnější složkou jsou povrchově aktivní látky, nichž hlavní jsou tenzidy. Tenzidy nejvýznamněji ovlivňují základní funkční vlastnosti v současných odmašťovacích lázních. Nesou převážnou část odmašťovací, emulgační,

dispergační, antiredepoziční účinnosti. Významně ovlivňují deemulgaci mastnot, pěnivost, odpěňovací schopnost a řadu dalších vlastností odmašťovače. Nové typy odmašťovacích lázní obsahují obvykle vyváženou směs tenzidů, pro dosažení optimalizované kombinace vlastností. Často se k jednomu základnímu složení odmašťovací lázně přidávají další tenzidové složky, které významně změny charakter lázně (z neemulgující na emulgující ap.)

Povrchově aktivní látky také nejvíce ovlivňují vlastnosti lázní a jejich vhodnost pro regeneraci mikrofiltrací. V odmašťovacích lázních fungují jako :

- odmašťovací, mycí nebo prací látky
zajišťují hlavní funkci odmašťovací nebo čistící lázně
- emulgátory a deemulgační přísady
emulgují mastnoty a stabilizují nebo naopak destabilizují micely kapalných nečistot a podporují jejich spojování do větších kapek a oddělení na hladině lázně
- smáčedla
zajišťují rychlé smáčení odmašťovaných povrchů a pevných nečistot nebo dobré rozprostření a homogenizaci tenzidového premixu s anorganickými solemi při míchání práškových odmašťovacích přípravků
- dispergátory
dispergují mechanické částice nečistot a jiných částic vznikajících v průběhu odmašťování
- solubilizátory
rozpuštějí ve vodě zcela nerozpustné látky, takže tvoří pravé roztoky
- antiredepoziční látky
zabraňují zpětné depozici nečistot na očištěném povrchu kovu, zejména při naředění lázně při oplachování
- hydrotropní látky
umožňují míchat homogenní kapalně koncentráty tenzidů s anorganickými složkami, které by se jinak rozdělily na dvě oddělené kapalné fáze
- látky ovlivňující bod zákalu tenzidů
zvyšují nebo snižují bod zákalu tenzidové směsi při daných pracovních podmínkách lázně, jsou často významné pro pěníení lázní a mikrofiltraci
- inhibitory kovů, inhibitory moření, pasivační látky
snižují rozpouštění kovů v kyselé nebo alkalické oblasti pH v odmašťovací lázni, nebo pasivují či inhibují povrch kovu po odmaštění, zajišťují tak mezioperační ochranu odmaštěného povrchu
- odpěňovače a nebo látky zvyšující pěnivost a potlačující vznik aerosolů
snižují pěnivost a stabilitu pěny odmašťovací lázně pro odmaštění postřikem nebo naopak zvyšují pěnivost a stabilitu pěny pro šamponování apod., tvorbou vrstvy pěny na hladině elektrolytických odmašťovacích lázní omezují tvorbu dráždivých aerosolů odmašťovací lázně
- látky zlepšující oplachovatelnost
zlepšují kvalitu oplachu po odmaštění a zkracují expoziční dobu oplachování

Pro zajištění optimální funkce lázně se v odmašťovacím přípravku obvykle kombinuje řada povrchově aktivních látek. Naopak jedna povrchově aktivní látka může zajistit více funkcí v odmašťovací lázni. U jednoduchých přípravků bývají obvykle kombinovány 2-3 povrchově aktivní látky. U složitějších přípravků jde až o 5-8 povrchově aktivních látek.

Tenzidy podle ionogenity

Obecně se tenzidy dělí na anionaktivní, kationaktivní, neionogenní a amfoterní. V odmašťovacích lázních se mohou vyskytovat všechny typy tenzidů. Obecně platí, že nevhodné jsou kationaktivní tenzidy pro jejich snadnou a často nevratnou adsorpci na materiálech membrán. Adsorpcí je ovlivněna silně nábojová struktura povrchu kanálků a tím i pohyb iontů přes membránu. Ostatní typy tenzidů nejsou obvykle problémem, pokud splňují další kritéria použitelnosti.

U některých tenzidů, hlavně amfoterních, záleží na oblasti pH, jak se projeví jejich ionogenita. V kyselých prostředích se kvarterizuje organicky vázaný dusík a amfoterní tenzidy (např. betainy) se stávají kationaktivní. Obdobně se chovají i ethoxylované mastné aminy, které se v neutrálním a alkalickém prostředí chovají jako neionogenní. Tento fakt je nutné mít na zřeteli, jedná-li se o regeneraci kyselých a silně kyselých odmašťovačů nebo přípravků pro sdruženou operaci odmaštění - moření. Dále je nutné změnu ionogenity tenzidů brát do úvahy při kyselé regeneraci membránového svazku. Tenzidy uvedeného charakteru ze zbytků alkalické odmašťovací lázně se kyselým čistícím přípravkem spolehlivě převedou do kationaktivní formy. Při podezření, že odmašťovací lázeň obsahuje tyto tenzidy, je bezpečnější, před aplikací kyselého regeneračního roztoku svazek dobře promýt vodou nebo nejlépe alkalickým regeneračním roztokem.

Vliv kationaktivních tenzidů nebo tenzidů měnících svou ionogenitu lze potlačit přidávkem neionogenních tenzidů. Proto ve směsích tenzidů se mohou kationaktivní tenzidy vyskytovat. Bez problémů je možné kombinovat ethoxylované mastné aminy s neionogenními a anionaktivními tenzidy pro mikrofiltratelné přípravky, pracující

v neutrálním až silně alkalickém pH. Tyto tenzidy jsou pro formulaci výhodné zejména svým vysokým bodem zákalu (viz dále).

Tenzidy podle bodu zákalu

Tenzidové složky odmašťovacích lázní vytvářejí v lázni asociované útvary - micely. Chovají se tedy jako koloidní částice. Tvorba micel jejich tvar a velikost je ovlivňována řadou faktorů. Patří k nim struktura molekuly tenzidů, ionogenní či neionogenní charakter, solnost roztoků, pracovní teplota a řada dalších veličin. Jsou známa nebo naměřena data o chování řady obvyklých tenzidů používaných zejména v textilním průmyslu. Předpovědět chování složitějších směsí tenzidů je však velmi obtížné a musí se provést mnoho praktických funkčních zkoušek. Velikost micel tenzidů je různá a pokud jsou řádu desítek nm a větší, tvoří v lázni zákal. Bod zákalu, teplota při které se v roztoku tenzidu vytvoří zákal, je jedna z důležitých charakteristik tenzidu a jsou stanoveny uzanční metody jeho měření v různých prostředích. Konkrétní hodnotu bodu zákalu tenzidu nebo směsi tenzidu je možné ovlivnit složením a pracovními podmínkami odmašťovací lázně. Rozhodující je zejména teplota odmašťování. Bod zákalu velmi často určuje pěnovitost lázně. Lázně s neionogenními tenzidy, pracující při teplotách nad bodem zákalu pění podstatně méně, než stejná lázeň pracující pod bodem zákalu.

Proč je tvorba micel tenzidů v lázních tak významná? Velikost micel může vzrůst natolik, že se stanou neprůchodné přes mikrofiltrační membránu a permeát, vyčištěná lázeň, ztrácí svou nejúčinnější složku. Kromě velikosti se patrně při průchodu kanálkem membrány uplatňuje i nábojový charakter micely. Na základě zkoušek bylo zjištěno, že tenzidové směsi vykazující zákal, se zachycují při mikrofiltraci na membráně a procházejí do permeátu jen velmi málo. Proto je možné považovat téměř všechny lázně pracující nad bodem zákalu (zakalené vlivem zvětšené velikosti micel tenzidů) za nevhodné pro mikrofiltraci a naopak. Toto jednoduché a patrně ne zcela exaktní kritérium se dalšími zkouškami potvrdilo. Kritérium bodu zákalu zároveň velmi usnadňuje formulaci lázně, protože ke stanovení bodu zákalu lázně je zapotřebí jen teploměr a vizuální pozorování kádinky s lázní při ohřevu a ochlazování.

Bod zákalu tenzidů je dán strukturou tenzidu zejména poměru vlivu hydrofobní a hydrofilní části tenzidu. Poměr obou strukturních částí se vyjadřuje hodnotou HLB (hydrofilic lipophilic balance). Tato hodnota se dá vypočítat pro různé typy tenzidů podle různých kritérií. Dobře však popisuje chování jen neionogenních tenzidů ethylenoxidovaných mastných alkoholů. Obecně platí, že tenzidy s nízkým HLB mají i nízký bod zákalu a naopak.

Nízký bod zákalu tenzidu ještě neznamená, že je takový tenzid vyloučen z formulací odmašťovacích lázní pro mikrofiltraci. Bod zákalu konkrétního tenzidu s nízkým bodem zákalu lze zvýšit jinými tenzidy s vysokým bodem zákalu nebo bez bodu zákalu (bod zákalu vyšší než 100°C). Dále se dají použít netenzidové suroviny, většina hydrotropních látek, dispergátory, ředidla apod. Vyřešení aplikace tenzidů s nízkým bodem zákalu u odmašťovacích lázních je často klíčovým problémem formulace lázně, protože zejména neionogenní alkoxylované tenzidy se středním HLB a relativně nízkým bodem zákalu jsou velmi účinné složky odmašťovacích lázní. Obecně platí, že nelze předem odhadnout jaký bod zákalu bude mít směs tenzidů v konkrétním anorganickém základu odmašťovací lázně. Vše je nezbytné ověřit a navržené složení korigovat podle výsledků praktických zkoušek.

Obtížnost návrhu tenzidové směsi je komplikována i faktem, že při provozu lázně se jednotlivé tenzidové složky nepotřebovávají se stejnou intenzitou. To vede ke změnám poměru tenzidů v lázni a k postupné změně vlastností lázně (třeba i změně bodu zákalu). Nerovnoměrná spotřeba složek tenzidů spočívá v rozdílné schopnosti tenzidů vázat se na kapénky mastnot při tvorbě micel. Obecně platí, že tenzidy s nízkým HLB, u nichž převažuje vliv hydrofobní složky, se snadno vážou na mastnoty a spolu s nimi se odstraňují při oddělování oleje v odlučovačích nebo při mikrofiltraci. V lázni zůstává větší podíl tenzidů s vyšším HLB, které svou hydrofilitou jsou ve vodě dobře rozpustné. I tyto tenzidy se však podílejí na tvorbě difúzní části elektrické dvojvrstvy micel s mastnotami a stabilizují je, proto se také ve zvýšené míře ztrácejí z lázně.

Tenzidy a solubilizace

Tenzidy hlavně ethoxylované mastné alkoholy, alkyfenoly alkylnaftalény, mastné aminy a mastné kyseliny s vysokým stupněm ethoxylace (15 a více EO) a také některé sulfonáty a směsi těchto tenzidů jsou schopny solubilizace mastnot nebo jiných ve vodě nerozpustných látek. Protože mají i zároveň vysoké HLB a vysoký bod zákalu tvoří tenzidy se solubilizovanými mastnotami pravé roztoky. Membránový mikrofiltrační proces není schopen takto solubilizované mastnoty zachytit a oddělit z odmašťovací lázně.

Solubilizace je i jedním z triků, kterými zvýšíme bod zákalu jiných tenzidů s nízkým stupněm ethoxylace.

Pokud se solubilizace bude týkat látek silně adsorptivních je zde určité riziko, že v solubilizované formě se tyto látky bez problémů dostanou do kanálků membrány a zde převládne vliv hydrofobních funkčních skupin polymeru membrány a hydrofobní solubilizovaná látka se adsorbuje. Důkazy že by se tak dělo nebo problémy s membránami vyvolané solubilizovanými látkami nemáme.

Komplexotvorné látky a inhibitory tvrdosti vody

Komplexotvorné látky tvoří významnou součást odmašťovacích lázní. Jejich koncentrace v koncentrátech odmašťovacích přípravků se pohybuje v procentech u běžných lázní až do desítek procent v elektrolytických anodických odmašťovacích lázních s odrezovacím účinkem. Plní řadu funkcí:

- vážou do komplexu ionty z tvrdé vody, které mohou snížit účinnost některých povrchově aktivních látek
- vážou do komplexů kovové ionty hydrolytických produktů a hydratované oxidy na povrchu kovu, které se do lázně přenášejí z předchozích operací (moření) nebo vznikly na povrchu kovu při předchozím zpracování a manipulaci
- zabraňují vzniku hydrolytických produktů kovů v odmašťovací lázni a brzdí jejich vznik při následném oplachování
- rozpouštějí fosfátové vrstvy z předchozího tváření a vážou do komplexu ionty kovů z kovových mýdel a zabraňují jejich tvorbě v lázni
- mikroskopicky zdrsňují odmašťovaný povrch (elektrolytické odmašťovací lázně)
- odrezují povrch kovu (jen speciální přípravky)

Z anorganických složek lázně jsou to polyfosforečnany a ve speciálních případech i kyanidy. Z organických látek jsou to soli karboxylových kyselin z nich nejčastější jsou glukonany, glukohexonáty které jsou snadno biologicky rozložitelné, dále citrany, vlnany, šťavelany, apod. Z látek s organicky vázaným dusíkem jsou to ethanolaminy a soli EDTA a NTA. Soly kyseliny ethylendiamintetraoctové jsou levné a velmi účinné, ale biologicky téměř nerozložitelné, proto se už používají zřídka a jejich používání omezuje legislativa. Řada solí organických kyselin funguje v slabě alkalických tenzidových přípravcích i jako tlumiče pH.

Významné jsou i soli fosfonových kyselin a kopolymery kyselin maleinové a akrylové nebo jiné polykarboxyláty. Tyto látky kromě komplexotvorné aktivity fungují jako inhibitory tvrdosti vody, blokují růst větších krystalků vápenatých a hořečnatých solí a zabraňují jejich usazování na zboží, stěnách vany a zejména topných tělesech. Fungují i pod hranicí koncentrace nezbytné pro komplexaci iontů kovu („threshold inhibition“) a zároveň modifikují krystalovou strukturu nerozpustných solí („crystal distortion“).

Z funkce komplexotvorných látek zároveň vyplývá i nebezpečí pro proces mikrofiltrace. Je-li v lázni příliš vysoká koncentrace kovů a komplexotvorné látky nestačí na jejich navázání do rozpustných komplexů, dojde k vytěsnění iontů slabě komplexně vázaných jinými ionty, tvořícími silnější komplexy. Uvolněné ionty pak tvoří jemné sraženiny, které mohou ucpávat membrány. Inhibitory tvrdosti vody pak brání růstu krystalů sraženin tak účinně, že jemné sraženiny mohou procházet předfiltrací. V lázních pro mikrofiltraci je lépe inhibitorům tvrdosti vody se vyhnout. Nahrazují se polyfosfáty nebo biologicky odbouratelnými komplexotvornými látkami.

Pasivační nebo inhibiční látky

Tyto látky bývají většinou součástí sdružených operací odmaštění-moření, odmaštění-pasivace, odmaštění-omílání-pasivace a plní v odmašťovacích lázních následující funkce:

- snižují rozpouštění kovů v kyselé nebo alkalické oblasti pH v odmašťovací lázni
- pasivují či inhibují povrch kovu po odmaštění
- zajišťují mezioperační ochranu odmaštěného povrchu

Z anorganických složek působí pasivačně na povrch oceli a železných kovů dusitany, boráty a křemičitany. Křemičitany blokují rozpouštění hliníku a zinku ve středně alkalických prostředích. Zabraňují i selektivnímu odzinkování mosazi.

Organické inhibitory také blokují rozpouštění kovů v alkalickém nebo kyselém prostředí. Jejich hlavní aplikace je v adsorpční nebo chemisorpční inhibici kovových povrchů a zajištění mezioperační ochrany odmaštěného povrchu po usušení do další technologické operace nebo pro manipulaci a skladování odmaštěné produkce. Využívá se k tomu široký sortiment organických látek. Pro železné kovy jsou obvyklé ethanolaminy, které se aplikují na kovový povrch ze zředěných odmašťovacích lázní dvoustupňovou technologií. V prvním stupni se v koncentrovanější lázni na bázi ethanolaminů a za vyšší teploty povrch kovu odmastí. V oplachu je lázeň o nižší koncentraci a za normální teploty kde se ethanolaminy na povrchu zachytí usuší a pasivují povrch železa. V případě barevných kovů se často používají dusíkaté heterocyklické sloučeniny (deriváty imidazolů a substituovaných triazolů). Slitiny hliníku se chrání estery kyseliny fosforečné a fungují i jako dobré odmašťovací tenzidy.

V alkalických odmašťovacích lázních nebudou působit tyto látky zásadní problémy. Zaslouhují však zvýšenou pozornost pro jejich silnou povrchovou aktivitu, obvykle polární charakter a silnou adsorpční schopnost. Nemáme však dostatek praktických zkušeností se všemi těmito látkami. Praktické zkušenosti máme s ethanolaminy, které jsou bez problémové. V mikrofiltratelné lázni pro odmašťování slitin mědi používáme směs tří derivátů dusíkatých heterocyklů pro ochranu mosazi a lázeň je bez problémů mikrofiltratelná.

Domníváme se, že nebezpečí hrozí jen v kyselých prostředích, vlivem kvarterizace organicky vázaného dusíku a kationizace molekuly dusíkatých inhibitorů. Pozornost zaslouhují i sírné sloučeniny v kyselém prostředí např.

deriváty thiomocoviny. Tyto látky jsou velmi silně vázány na kovy. Nemáme s nimi při mikrofiltraci žádné zkušenosti.

Rozpouštědla

Do odmašťovacích lázní se přidávají rozpouštědla ve vodě nerozpustná a ve vodě rozpustná. Plní následující funkce:

- pomáhají vytvořit vysoce koncentrované kapalné koncentráty odmašťovacích lázní
- rozpouští tuky a převádějí je do kapalné, snadno emulgovatelné formy
- zrychlují odmašťování

Nerozpustná rozpouštědla se používají v emulzních odmašťovačích, kde jsou hlavní odmašťovací složkou. Jsou to dnes většinou dearomatizované uhlovodíky úzkého destilačního rozmezí, což umožňuje přesně regulovat jejich hořlavost. Dále se používají alfaolefiny a d-limonen. Nasazení mikrofiltrace při provozu těchto lázní je nemožné. Mikrofiltrace se však může uplatnit při likvidaci vyčerpaných emulzních koncentrátů odmašťovačů nebo regeneraci oplachových vod po emulzních odmašťovačích.

Z rozpustných ředidel se používají ethanol a propanol pro snížení viskozity tenzidových směsí. Při zředění koncentrátu nepracovní lázeň je jejich obsah v lázni zanedbatelný a mikrofiltraci neovlivňuje.

Nevhodnou složkou jsou pro řadu plastových mikrofiltračních membrán ve vodě rozpustná ředidla typu alkyglykoleterů (Dovanoly, Solvenony) nebo N-methylpyrrolidon. Tyto látky se používají, jednak pro zvýšení účinnosti zejména tenzidových odmašťovacích lázní, jednak pro přípravu vysoce koncentrovaných kapalných koncentrátů tenzidů. Zejména při zvýšené teplotě způsobují bobtnání polymerů mikrofiltrační membrány a mohou zcela zablokovat průchod permeátů. Poškození membrán bývá často nevratné.

Ve zvýšené míře se tato ředidla a jim podobná používají v silně alkalických odstraňovačích nátěrů. Zbobtnání a rozpad polymerů lakových bází je v těchto jejich hlavním úkolem. Navíc lázně pracují při teplotách okolo 80°C. Tyto lázně jsme netestovali. Domníváme se, nasazení mikrofiltrace s plastovými membránami by v tomto případě byla katastrofa.

Shrnutí zásad formulace přípravků pro mikrofiltraci

1. Vyhní se kationaktivním tenzidům, amfoterní jsou podezřelé
2. Odmašťovací lázeň musí mít bod zákalu tenzidové směsi vyšší alespoň o 10 °C než je její obvyklá pracovní teplota
3. Nepoužívej ve vodě rozpustná ředidla, chceš-li použít plastové moduly
4. V kyselé oblasti pH může být všechno jinak

Co je třeba hlídat pro dosažení optimální kvality vypouštěné odpadní vody

Ing. Jindřich Kuběna

Úvod

Kromě správně navržené koncepce technologie zneškodňování odpadních vod, což zpravidla provozovatel tohoto zařízení nemůže sám nijak ovlivnit a dodržování výkonnostních parametrů zneškodňovacího zařízení, je k dosažení optimální kvality vyčištěné odpadní vody třeba sledovat dodržování základních parametrů technologie zneškodňování odpadních vod, které mají zásadní vliv na kvalitu vypouštěné odpadní vody.

Přehled základních parametrů, kterým je třeba věnovat pozornost při zneškodňování odpadních vod s cílem dosažení požadované optimální kvality vypouštěné odpadní vody a které může ovlivnit provozovatel tohoto zařízení :

1. Dodržování provozního řádu.
2. Kvalitní komunikace s jednotlivými provozovými povrchových úprav, ve kterých zneškodňované odpadní vody vznikají.
3. Použití odpovídajících chemikálií pro zneškodňování odpadních vod.
4. Dodržování optimálních parametrů zneškodňování, zejména navržené rozmezí pH, které má obvykle pro dosažení požadované jakosti vypouštěných odpadních vod zásadní vliv.
5. Stav jednotlivých prvků strojně – technologického zařízení, včetně zařízení pro řízení zneškodňovacího procesu (měření pH, hladin, průtoku apod.)
6. Potřebná provozní chemická kontrola a aplikace jejích závěrů do řízení provozu zneškodňování odpadních vod.
7. Kvalita a kvalifikace obsluhy zneškodňovacího zařízení.
8. Správná údržba jednotlivých prvků strojně – technologického zařízení, včetně zařízení pro řízení zneškodňovacího procesu.
9. Pravidelné provádění technicko – bezpečnostních prověrek provozu zneškodňování odpadních vod, včetně včasné realizace jejich závěrů.
10. Respektování závěrů a doporučení z různých prověrek kontrolních orgánů, které se v minulosti uskutečnily.

Doporučení k jednotlivým uvedeným parametrům

Ad 1. Každé zařízení pro zneškodňování odpadních vod (neutralizační stanice) musí mít zpracovaný a veřejnoprávními orgány schválený, provozní řád, kterým se řídí obsluha při provozování tohoto zařízení. Jeho součástí by, mimo jiné, měly být přesné číselné údaje o požadované jakosti vypouštěné odpadní vody, které zpravidla vychází z platného vodoprávního povolení. V provozním řádu by měly být uvedeny i kvalitativní ukazatele i tzv. „meziproduktů“, tj. jednotlivých dílčích větví odpadních vod, samostatně upravených (např. kyanidových vod) před jejich smícháním s ostatními odpadními vodami. Tyto údaje by se měly průběžně kontrolovat pomocí provozní kontroly, která by měla být podrobněji popsána v provozním řádu. Důležitou součástí provozního řádu je i systém odběru vzorků jednotlivých vod. Provozní řád by měl být pravidelně čas od času kontrolován, zejména z důvodů jeho aktuálnosti. Tato kontrola by měla proběhnout v čase podle aktuální potřeby, nejméně však vždy při provedení technicko – bezpečnostní prověrky zařízení. Platný provozní řád by se měl co nejpřesněji dodržovat. V případě aktualizace provozního řádu je samozřejmě nutné jej po doplnění nebo po změnách nechat schválit vodoprávními, popř. i dalšími veřejnoprávními orgány.

Ad 2. Kvalitní komunikace s jednotlivými provozovými povrchových úprav, ve kterých vznikají jednotlivé zneškodňované odpadní vod je velice důležitá. Jedná se zejména o tyto případy :

a) Četnost a množství vypouštěných jednotlivých koncentrátů nebo polokoncentrátů, což může mít velice významně negativní vliv na provoz zneškodňovací stanice a na kvalitu vypouštěné odpadní vody na výstupu ze zneškodňovacího zařízení. V opačném případě je vhodné aby byla obsluha zneškodňovací stanice informována i v případech, kdy do zneškodňovací stanice momentálně přitéká velmi zředěná odpadní voda.

b) Hlášení o každé mimořádné situaci v jednotlivých provozech povrchových úprav, které by mohly mít i zdánlivě nepatrný vliv na množství nebo kvalitu vypouštěných odpadních vod. Zejména je třeba hlásit každý mimořádný únik chemikálií do odpadních vod.

c) Velmi důležitá je i zpětná vazba ze zneškodňovací stanice směrem k jednotlivým provozům povrchových úprav. Zejména se jedná o situace, kdy ve zneškodňovací dochází k nejrůznějším problémům až i k haváriím, kdy není možné zabezpečit kvalitní zneškodnění odpadních vod nebo dosahovat požadovanou jakost vyčištěných vod. V těchto případech je obvykle třeba významně omezit vypouštění odpadních vod z jednotlivých provozů povrchových úprav, případně i přerušit jejich provoz až do vyřešení dané mimořádné situace.

Způsob komunikace mezi jednotlivými provozy je třeba volit podle místní situace a zvyklostí. Je však nezbytné, aby tato komunikace fungovala pohotově a kvalitně.

Ad 3. Použití chemikálií pro zneškodňování jednotlivých odpadních vod, které vychází z platného provozního řádu je klíčové. V případě, že by vznikla v provozních podmínkách potřeba některé zneškodňovací chemikálie změnit nebo nahradit, je to možné uskutečnit **pouze pod odborným dohledem a se souhlasem příslušného vodoprávního úřadu** a po důkladném odzkoušení v provozních podmínkách s tím, že výsledná kvalita vypouštěných odpadních vod by pak měla být minimálně stejná jaká byla před touto změnou. Je pravděpodobné, že v některých případech bude nutné provést určité zásahy do strojně – technologického zařízení, případně se mohou výrazně měnit i další parametry zneškodňování odpadních vod – např. množství a kvalita kalů, případně i jiné důležité parametry. V případech, kdy by se realizovaly takové změny, bylo by v každém případě nutné zpracovat v tomto smyslu dodatek provozního řádu, který by měl být schválen vodoprávním úřadem, případně dalšími veřejnoprávními orgány. Z výše uvedeného vyplývá že, změnám v používaných chemikáliích je lépe se vyhybat nebo je použít pouze ve zcela mimořádných a řádně zdůvodněných případech.

Ad 4. Dodržování optimálních parametrů zneškodňování odpadních vod je nesmírně důležité. Platí však, že tyto parametry jsou pro každou zneškodňovací stanici odlišné. Je to dáno zejména různou velikostí těchto stanic, typem technologie, různou skladbou odpadních vod a v neposlední řadě různými druhy technologií povrchových úprav, ve kterých odpadní vody vznikají. Dá se říci, že v podstatě neexistují dva zcela stejné provozy povrchových úprav a k nim příslušející zneškodňovací stanice. Parametry zneškodňování odpadních vod jsou jednak výkonostní (množství a složení přítékajících odpadních vod za jednotku času) a další parametry, které mají klíčový význam pro dosažení co nejlepší jakosti vyčištěných odpadních vod. Je zcela zásadní pro jakost vypouštění odpadních vod hodnota pH (zejména její rozmezí). To má i zásadní význam pro dosažení co nejnižší koncentrace zejména zbytkových kovů ve vypouštěné odpadní vodě. **Vzhledem k tomu, že hodnoty pH bývají obvykle v provozních podmínkách sledovány i regulovány pomocí různých provozních pH-metrů, je třeba těmto zařízením, zejména jejich údržbě a seřizování věnovat patřičnou pozornost a ne na ně pouze slepě spoléhat bez jakýchkoliv zásahů.** Jejich údržba spočívá v co možná nejpřesnějším dodržování provozních návodů a upozornění pro tato zařízení obvykle od jejich výrobce nebo dodavatele. Zejména je třeba tato zařízení (v souladu s provozními návody) pravidelně čistit, kalibrovat a přesně v intervalech podle návodu výrobce i pravidelně vyměňovat. Pokud jsou ve zneškodňovacích stanicích použity ionexy, je třeba dbát na to aby byl jejich provoz pravidelně sledován z hlediska dosažení požadované jakosti vody za nimi a po vyčerpání jejich užitečné kapacity byly včas a správně zregenerovány. Pokud jsou tyto ionexy použity jako poslední dočišťovací stupeň (např. k zachycování zbytkových kovů) je jasné, že v těchto případech bude správné vedení jejich provozu mít zcela zásadní vliv na jakost vypouštěné odpadní vody.

Ad 5. Stav strojně – technologického zařízení, včetně zařízení pro řízení zneškodňovacího procesu má rovněž nemalý vliv na výslednou kvalitu zneškodněných odpadních vod. Je třeba průběžně podrobně kontrolovat a sledovat aktuální stav těchto jednotlivých komponent. Při zjištění jakékoliv závady (např. netěsnosti nebo zhoršené funkce jednotlivých prvků – nádrží, potrubí, čerpadel, armatur apod.) je třeba se tím urychleně zabývat a zabezpečit jejich opravu nebo výměnu. Pokud je takových závad více nebo se projevují často, bývá obvykle vhodné v těchto případech provést mimořádnou technicko – bezpečnostní prověrku zneškodňovacího zařízení a urychleně realizovat její závěry.

Ad 6. Potřebná provozní chemická kontrola se v jednotlivých provozech provádí nejrůznějšími laboratorními nebo instrumentálními metodami s četností obvykle danou provozními předpisy. Závěry této kontroly se samozřejmě musí okamžitě promítat do provozu a do řízení procesů zneškodňování jednotlivých odpadních vod. Je vhodné průběžně sledovat provoz zařízení i vizuálně – tj. sledovat množství zákalu a barvu zejména u vypouštěné odpadní vody na výstupu ze zařízení. Při zjištění jakékoliv anomálie (zejména zhoršení) je třeba mimořádně odebrat další vzorky vody k mimořádné provozní kontrole mimo původně stanovené intervaly a zjistit příčiny, které mohly tuto situaci způsobit. Výsledky této mimořádné kontroly se také musí promítnout do způsobu řízení provozu. Kvalitu a přesnost používaných analytických metod je vhodné podle potřeby čas od času nechat prověřit nezávislou, nejlépe akreditovanou laboratoří a podle jejich výsledků a závěrů dále postupovat.

Ad 7. Je jasné, že na kvalitě a kvalitaci obsluhy velmi značně závisí úspěšnost celého procesu zneškodňování odpadních vod. Pracovníci obsluhy by měli mít alespoň základní znalosti z oboru chemie, strojírenství popř. i

elektro. Měli by být řádně zaškoleni pro obsluhu své zneškodňovací stanice a měli by absolvovat školení obsluhovateli neutralizačních stanic, zakončené závěrečnou zkouškou (např., které pravidelně pořádá Česká společnost pro povrchové úpravy zde v Jihlavě).

Ad 8. Správná údržba jednotlivých prvků strojně – technologického zařízení, včetně zařízení pro řízení zneškodňovacího procesu by měla být podrobně popsána v provozním řádu a měla by se pravidelně provádět a její pravidla by se měla co nejpřesněji dodržovat. Nerespektování tohoto požadavku, resp. absence údržby vůbec, obvykle vede k různým provozním poruchám, které obvykle končí nejrůznějšími haváriemi s fatálním dopadem na kvalitu vypouštěné odpadní vody. Neznamená to však, že i přesné a pečlivé provádění údržby může zcela vyloučit jakékoliv poruchy strojně – technologického zařízení během provozu. Je tedy třeba i v normálních provozních podmínkách bedlivě sledovat provoz jednotlivých technologických prvků a každou zjištěnou poruchu nebo anomálii neprodleně řešit tak, aby se nemohla projevit zhoršením provozních podmínek.

Ad 9. Pravidelné provádění technicko – bezpečnostních prověrek provozu zneškodňování odpadních vod je dáno čl. 130 dosud platné ČSN 75 6505. Provádí se při každé změně výroby, případně při snížení účinnosti zneškodňovací stanice, popř. po každé významnější havárii, která má dopad na kvalitu vypouštěné odpadní vody, nejméně však jednou za pět let. Tuto prověrku provádí provozovatel tohoto zařízení s touto náplní :

- a) Kontrola technického stavu jednotlivých částí zneškodňovací stanice.
- b) Vyhodnocení účinnosti zneškodňování odpadních vod podle výsledků rozborů (z akreditované laboratoře) a podle chemicko – technologického výpočtu zneškodňovací stanice ve vztahu k dodržení povolené míry znečištění.
- c) Stav odvodnění a konečné likvidace neutralizačního kalu.
- d) Zabezpečení provozu zneškodňovací stanice kvalifikovanou silou.
- e) Bezpečnost a hygiena práce.

O výsledku prověrky se sepíše zápis s uvedením požadavků na technologická, stavební a provozní opatření k odstranění zjištěných závad. Závěry a doporučení z těchto prověrek by se měly urychleně realizovat. Z různých zkušeností s těmito prověrkami vyplývá, že je vhodné aby tuto prověrku prováděla odborná komise, jejímž členem by měl být alespoň jeden externí odborník.

Ad 10. Respektování závěrů a doporučení z různých kontrol a prověrek kontrolních orgánů. Jednotlivé kontrolní orgány (např. vodoprávní úřady, Česká inspekce životního prostředí, hygienické orgány, inspektoráty práce a další) vykonávají čas od času v jednotlivých zneškodňovacích stanicích svou kontrolní činnost. Činnost každého kontrolního orgánu je obvykle zaměřena na odlišné aspekty provozní činnosti. Z těchto kontrolních akcí jsou obvykle zpracovány protokoly, ze kterých vyplývají, podle zjištění konkrétních kontrolních orgánů, různé závěry, doporučení, popř. opatření k nápravě, uložená samostatnými správními rozhodnutími. Následně obvykle bývají plnění těchto uložených opatření danými kontrolními orgány kontrolována a při zjištění jejich neplnění obvykle hrozí citelné pokuty. Vyplátí se proto tato uložená opatření důsledně plnit.

Pokud se někdy během provozu zjistí, že původně navržené parametry – tj. původní dimenzování jednotlivých prvků strojně – technologického zařízení - mají zásadně negativní vliv na proces zneškodňování odpadních vod (např. aktuální množství natékajících odpadních vod výrazně převyšuje dimenzování jednotlivých prvků zneškodňovací stanice), nezbude jiná možnost, než uskutečnit mimořádnou technicko – bezpečnostní prověrku provozu zneškodňování odpadních vod z níž obvykle vyplyne požadavek na provedení rekonstrukce zneškodňovacího zařízení, případně na výstavbu zařízení zcela nového. V těchto případech bývá i vhodné provést revizi jednotlivých technologických provozů povrchových úprav s cílem dosáhnout souladu množství i kvality vypouštěných odpadních vod s původními parametry stávajícího zneškodňovacího zařízení. V případě, že to není z nejrůznějších důvodů možné, nezbude než rozhodnout o významné rekonstrukci, popř. o výstavbě zcela nových provozů povrchových úprav, případně i včetně nového zneškodňovacího zařízení. Obě tato zařízení pak musí být vzájemně kompatibilní a musí být zabezpečena kvalitní komunikace mezi jejich řídicími pracovníky.

Závěr

Z toho, co zde bylo uvedeno vyplývá, že kromě správně zvolené koncepce zneškodňování daných odpadních vod je, pro zabezpečení co nejlepší kvality vypouštěné odpadní vody, při provozu jakéhokoliv zařízení na zneškodňování odpadních vod, třeba věnovat pozornost všem doporučením uvedeným v tomto příspěvku k jednotlivým bodům a důsledně je dodržovat.

Tanátové konverzní povlaky a jejich využití při stabilizaci korozních produktů železa

T. Tribulová, P. Pokorný (*)

Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Ústav chemické technologie restaurování památek

(*) Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Ústav kovových materiálů a korozního inženýrství

Tanátové konverzní povlaky mají dnes tradiční uplatnění v konzervátorsko-restaurátorské praxi. Součástí většiny konzervovaných archeologických nálezů ze železa je i různě silná vrstva korozních produktů, která ve většině případů nelze z předmětů z důvodu ztráty jejich vypovídací hodnoty zcela odstranit. Tyto produkty ovšem nebývají v podmínkách atmosféry příliš stálé, a proto je nutné provádět jejich stabilizaci. [1] Z tohoto důvodu také bývají tyto povlaky a jejich případné alternativy označovány jako stabilizační. Mechanismus stabilizace korozních produktů železa je založen na jednoduchém principu tvorby málo rozpustných komplexů taninu s ionty železa. Významnou výhodou tanátování je snadná aplikace tanátovacího roztoku opakovanými nátěry, mezi nesporné nevýhody ovšem patří nestabilita povlaku ve vlhkém prostředí. Změna vizuálních vlastností tanátovaných předmětů je pro archeologické nálezy přijatelná. [2]

První zmínky o použití tanátů v protikorozní ochraně byly zveřejněny již v roce 1936 [3], kdy byly tyto látky zařazeny mezi inhibitory koroze nelegované oceli. Dnes už je spolehlivě prokázáno, že lze tanáty považovat za vhodné stabilizátory korozních produktů uhlíkové oceli [4], stejně tak jako další konverzní povlaky vzniklé povrchovými úpravami jako je fosfátování nebo chromátování. Pro stabilizaci korozních produktů železa je možné využít i mimořádně specifické "amorfní fosfátování", které je složením lázně a vyloučeným povlakem částečně podobné klasickému železnatému fosfátování. Při užití amorfního fosfátování dochází k tvorbě velice stabilního a bezbarvého povlaku, ale dlouhá expoziční doba v pracovní lázni (3 h) a nutnost sušení předmětů za vysokých teplot (120 °C) omezuje možné použití této techniky a výrazně zastiňuje její přednosti [5]. Chromátování se též dříve používalo pro stabilizaci korozních vrstev na železe [6], ale v současnosti je tato technologie povrchové úpravy kvůli toxicitě a karcinogenním účinkům Cr (VI) regulačními úřady omezována a směřuje k všeobecnému zákazu v používání. S přihlédnutím na současný stav výzkumu v oblasti konverzních povrchových úprav lze pro účely konzervace korozních produktů železa definovat i jiné alternativy, například povlaky na bázi solí karboxylových kyselin s dlouhým řetězcem (dekanany) nebo povlaky na bázi organosilanů [7]. V současné době je však nepoužívanější metodou pro stabilizaci archeologických nálezů ze železa právě tanátování.

Taniny jsou polyfenolické monomery či oligomery rostlinného původu (obr. 1), které jsou rozpustné ve vodě i lihu a svými volnými fenolickými a karboxylovými skupinami jsou schopny vázat ionty těžkých kovů a železa [8] a tvořit s nimi málo rozpustné mono- nebo bis- komplexy chelátového typu, kdy jsou atomy vícevalného kovu obklopeny hydroxylovými skupinami molekuly taninu (obr. 2) [9]. Dále bylo prokázáno, že díky snadné oxidaci fenolických skupin patří taniny mezi redukční činidla, která jsou schopná částečně redukovat vrstvu korozních produktů na sloučeniny dvouvalentního železa [10].

Reakční mechanismus mezi korozními produkty železa a taniny není do současnosti přesně znám a publikované teorie se často liší.

Podle *Rosse a Francise* [11] částečně vzniká reakcí mezi svrchní vrstvou korozních produktů železa a taninu magnetit Fe_3O_4 . Jejich práce uvádí, že jsou tanáty schopny redukovat železité ionty korozních produktů na železnaté, které se dále vážou do železnatých tanátových komplexů. Tyto komplexy pak reagují s dalším podílem korozních produktů (hydratovaných oxohydroxidů) za vzniku magnetitu, podle následující rovnice (kde R je uhlíkový zbytek molekuly taninu):

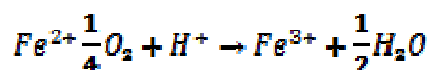
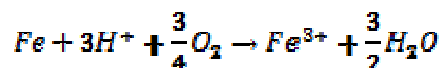


Výše uvedené schéma předpokládá, že se reakce uskuteční až poté, co dojde k vyschnutí povlakovaného vzorku. Autoři také tvrdí, že tanin je schopen přímo redukovat jednu ze složek korozních produktů železa, tzv. lepidokrocit $\gamma-FeO(OH)$ podle následující rovnice:

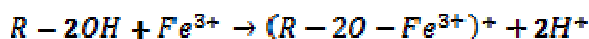


Tanin v průběhu reakce přechází na radikál, který posléze podléhá oxidaci.

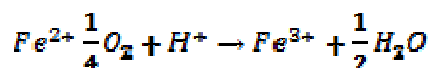
Matamala a kolektiv [12] publikovali jiný reakční mechanismus mezi taninem a povrchem nelegované oceli, resp. jejími korozními produkty. Modelovým roztokem pro popis předpokládaných reakcí byl roztok taninu v kyselině fosforečné (pH 3,2). Na nekorodovaném povrchu dochází k iniciační korozní reakci, kdy se v oblastech anodických mikročlánků rozpouští železo podle rovnic anodické oxidace:



Vzniklé kationty Fe^{3+} poté podléhají další reakci s taninem a dochází k tvorbě příslušných mono- a biskomplexů podle následujících rovnic:

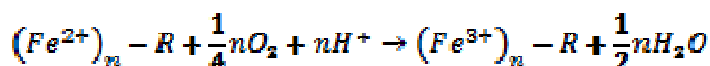


V přítomnosti korozních produktů železa (lepidokrocitu γ - $FeO(OH)$ a magnetitu Fe_3O_4) dochází rovněž k úvodnímu částečnému rozpouštění korozních produktů v kyselém prostředí za vzniku železitých kationtů dle rovnic:



Železité kationty se opět účastní reakcí s taninem podle rovnic uvedených výše. Matamala a kolektiv ukazují, že reakcemi železa a jeho korozních produktů s taninem dochází k okyselení fázového rozhraní kov-roztok, a proto lze vznik konverzního tanátového povlaku považovat za autokatalytický proces.

Podle teorie *Effidaha a kolektivu* [13] podmiňuje dobrou reaktivitu mezi taninem a korozními produkty železa schopnost taninu tvořit stabilní komplexy s železnatými i železitymi kationty. Autoři uvádějí, že v průběhu zrání tanátového povlaku v přítomnosti dostatečně kyselého prostředí dochází k dodatečné oxidaci dvojmocného železa v komplexu vzdušným kyslíkem na trojmocné podle reakce:



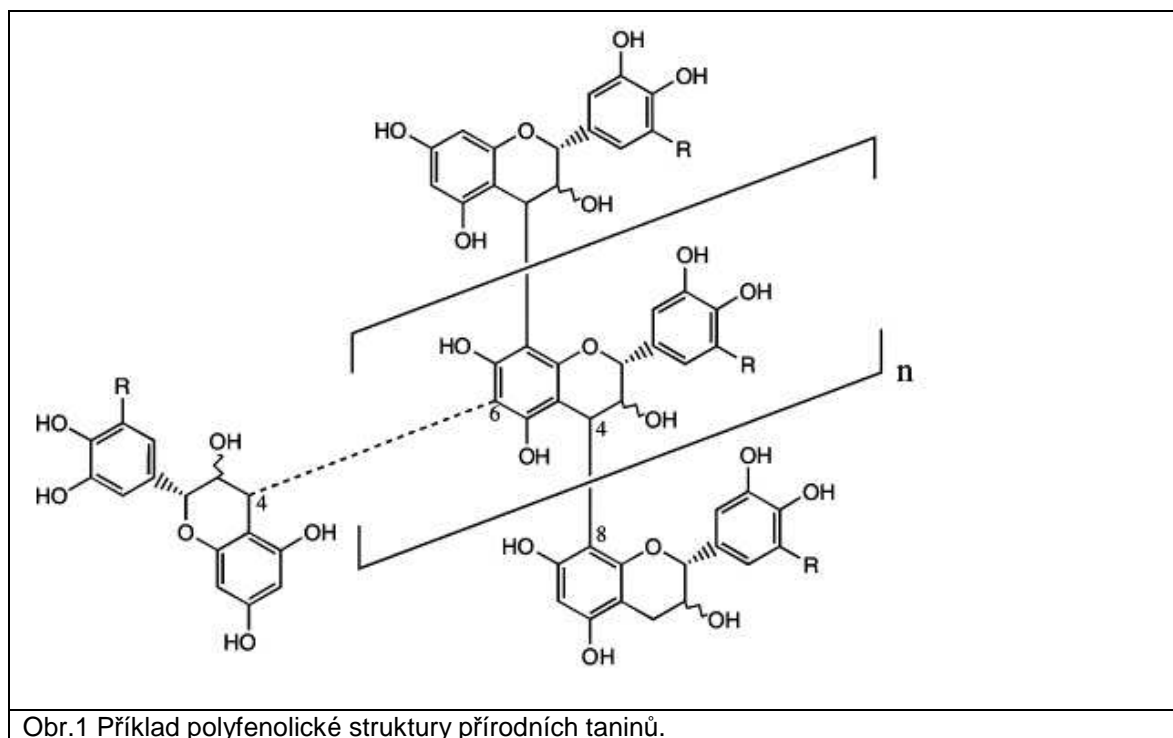
Effidah a kolektiv rovněž předpokládají, že tanin může reagovat pouze s lepidokrocitem z vnější vrstvy korozních produktů.

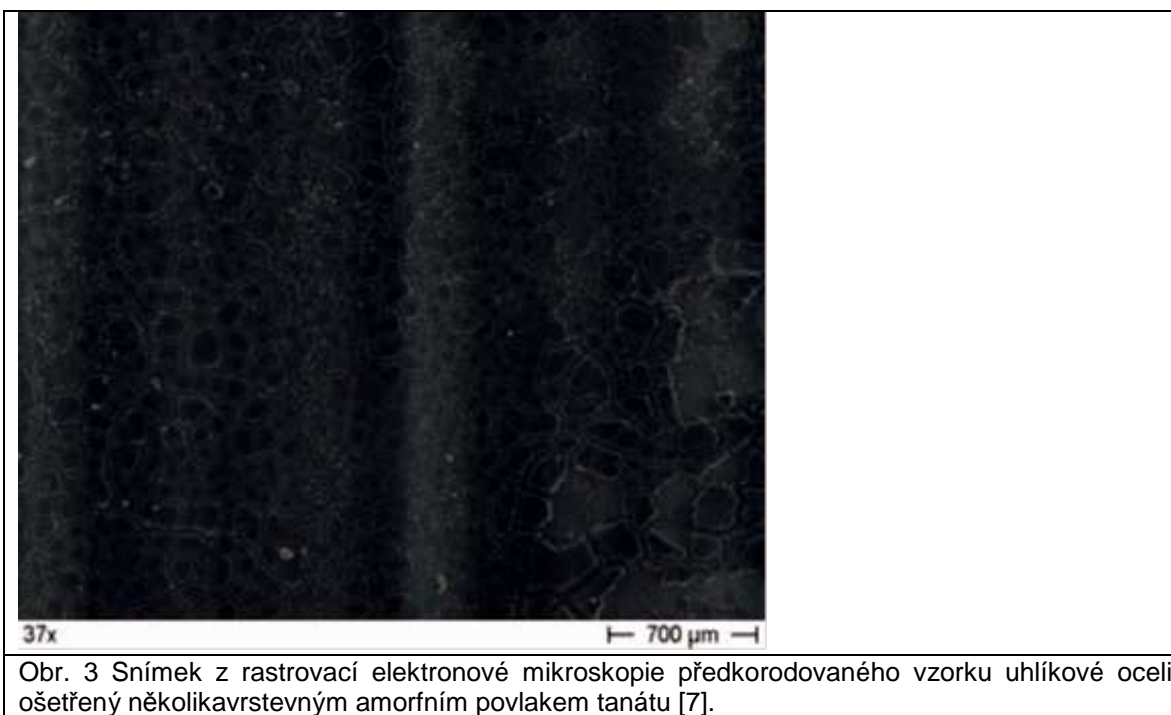
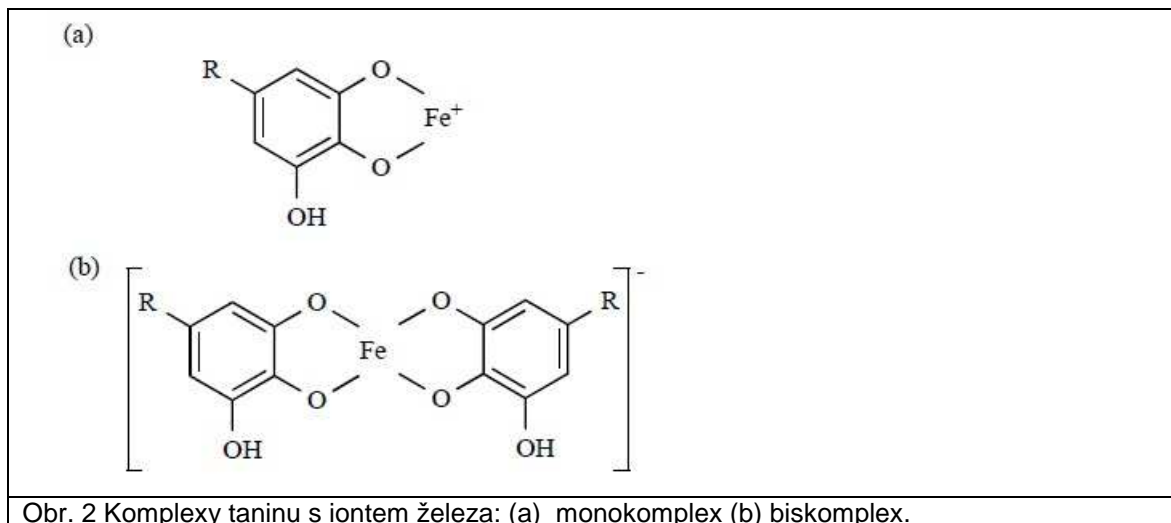
Doporučené složení tanátovacích roztoků pro stabilizaci neodstraněných korozních produktů železa se u různých autorů drobně liší. Vždy je však základem roztok taninu v destilované vodě. Další složkou je ethanol, který má funkci smáčedla často pórovitého povrchu. Nejčastěji je doporučována příprava zásobního 10 % roztoku následujícího složení [14]: 100 g taninu, 900 ml destilované nebo deionizované vody, 50 ml ethanolu a přibližně 2 ml zředěné (8,5 %) kyseliny fosforečné k úpravě hodnoty pH na 2,2 – 2,4, neboť reakce mezi taninem a korozními produkty je uspokojivá pouze tehdy, když jsou jeho roztoky dostatečně kyselé. Tento zásobní roztok se pak před použitím dále ředí podle potřeby – pro méně zkorodované předměty postačí 2 – 3 % roztok, standardně se používá 5 % roztok. Další možností je příprava roztoku taninu, který je určen už k přímému použití a jeho složení je [15]: 200 g taninu, 1000 ml destilované vody a 150 ml ethanolu. Tento roztok může navíc obsahovat i přírůstek malého množství dithioničitanu sodného ($Na_2S_2O_4$) který má funkci inhibitoru [6]. Také se uvádí použití tohoto základního roztoku s přírůstkem 100 ml 85 % kyseliny fosforečné [16]. Někteří autoři považují takto modifikované tanátovací roztoky za účinnější, jiní ovšem použití kyseliny fosforečné do tanátovacího roztoku k ošetření archeologických předmětů nedoporučují, neboť v případě nesprávného použití směsi může zbylá volná kyselina fosforečná způsobit problémy při jejich dlouhodobém uložení v depozitářích. Kompromisem, který rovněž někdy nebývá doporučován, je, že se způsob ochrany kombinuje - první nátěry jsou prováděny s roztokem s kyselinou, další bez kyseliny. Složení pracovního roztoku, stejně tak i způsob aplikace je proto třeba volit s ohledem na stav předmětu, rozsah korozního poškození a požadavky ošetření.

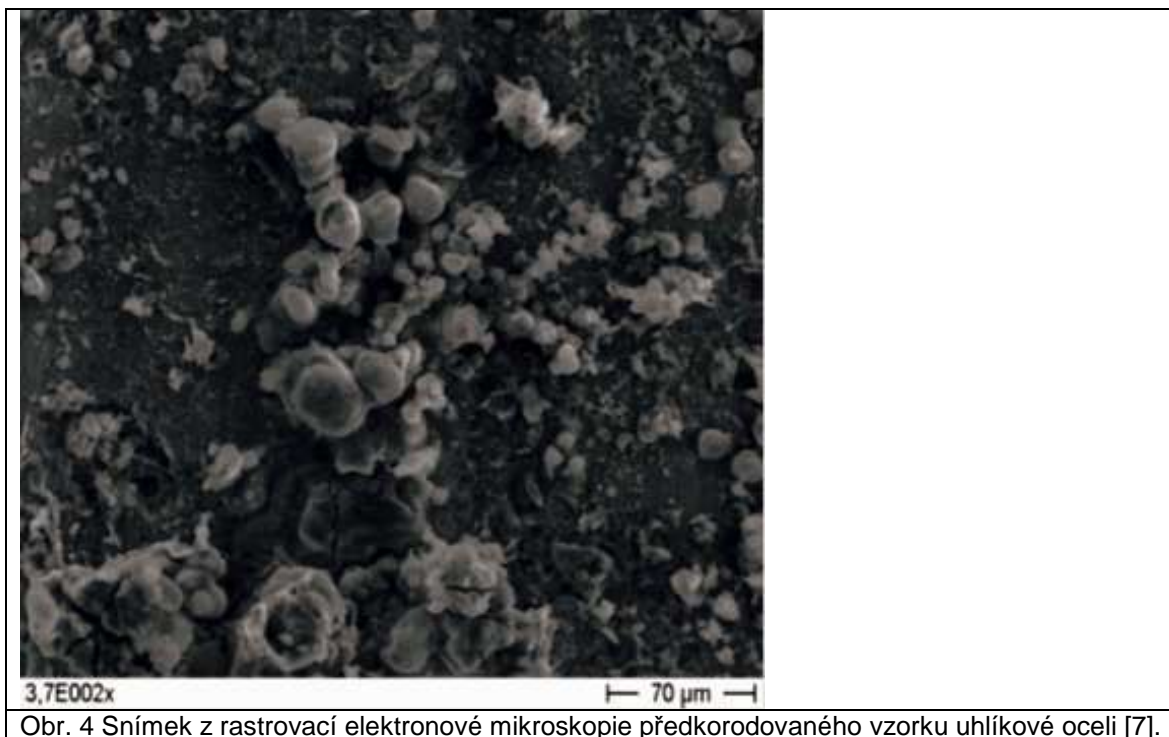
Úprava povrchu předmětů před tanátováním není příliš náročná. Nespornou výhodou tanátování je, že při porušení ochranné vrstvy lze provést lokální opravu. Přesto je jistá praxe a zkušenost výhodou. Nejprve je nutné daný předmět očistit, odmastit a příp. podle [17] i vysušit v horkovzdušné elektrické sušárně při 120 °C po dobu 2 hodin.

Vlastní tanátování se nejčastěji provádí opakovaným nátěrem tuhým kartáčem tak, aby se tanátovací směs dostala do všech štěrbin a byla tak eliminována polarizace katodických míst způsobující vznik bublin vodíku. Množství směsi nemá být velké, ale dostatečně a rovnoměrně pokrývající celou plochu předmětu. Nejčastěji se pracuje s tanátovacím roztokem o laboratorní teplotě, starší práce [16] ale také uvádí použití horkého roztoku k dosažení optimálního účinku lázně. Každá nově nanesená vrstva tanátovacího roztoku by měla schnout volně na vzduchu v čistém a bezprašném prostředí při laboratorní teplotě po dobu 24 hodin, aby došlo k tzv. „vyzrání“, které je indikováno přechodem původní rezavě hnědé barvy na černo-modrou. K tomu je důležitý přístup kyslíku, který má hlavní úlohu v procesu anodické reakce v přeměně vznikajícího tanátu dvojmocného železa na železitý tanát, který tvoří základ ochranné vrstvy. Některé postupy [17] doporučují po vyzrání, před nanesením další vrstvy, předmět umístit na 4 h do klimatizační komory o teplotě 60 °C a relativní vlhkosti 90 %, jiné [18] doporučují ještě kartáčování povrchu tvrdým suchým štětcem nebo jemnou kovovou vatou, aby se odstranily neukotvené šupinky tanátu a povrch se tak lépe připravil pro další nátěrový cyklus. Každá další vrstva se tedy nanese až po zaschnutí, nejlépe druhý den, stejným způsobem. Celý postup natírání roztokem taninu se opakuje dle potřeby, tj. podle míry poškození stabilizovaného kovového povrchu, 3 – 6 x. Na závěr je opět doporučováno kartáčování silonovým kartáčem či lehký otrysk povrchu předmětu balotinou a oplach destilovanou vodou, aby se odstranily nezreagované zbytky taninu z předmětu a došlo k částečnému snížení jeho tmavosti [18]. Poté se předmět otře suchým a čistým bavlněným hadříkem a vysuší se v elektrické sušárně při teplotě 105 °C ideálně přes noc nebo pod infračerveným světlem za vyšší teploty. Vzdušným kyslíkem se tanátová vrstva ještě dále stabilizuje a „dozraje“ [15]. Další starší práce [19] uvádějí, že byly předměty místo nátěrů pouze ponořeny do roztoku tanátu přibližně na dobu 30 min tak, aby došlo k dokonalému prosycení vrstev korozních produktů.

Vzniklá stabilizovaná vrstva tanátu železa (obr. 3) poskytuje oproti původnímu zkoodovanému povrchu železa (obr. 4) při vhodných podmínkách uložení dlouhodobou ochranu ošetřených artefaktů proti korozním procesům a může být i vhodným základem pro následující úpravu konzervačními nátěrovými hmotami, především laky a mikrokryalickými vosky, kterými se také prodlužuje ochranný účinek ošetřovaného předmětu.







Obr. 4 Snímek z rastrovací elektronové mikroskopie předkorodovaného vzorku uhlíkové oceli [7].

Použitá literatura:

- [1] Tribulová, T.: Konzervace archeologických nálezů ze železa. Bakalářské práce, VŠCHT Praha 2009.
- [2] Selwyn, L.: Metals and Corrosion: A Handbook for the Conservation Professional. Ottawa, ON: Canadian Conservation Institute, 2004.
- [3] Britský patent GB450547: Composition for and method of reducing or preventing corrosion and/or incrustation of interior surfaces in water containing systems. 1936.
- [4] Matamala, G., Smeltzer, W. and Droguett, G.: Use of Tannin Anticorrosive Reaction Primer to Improve Traditional Coating Systems. Corrosion: April 1994, Vol. 50, No. 4, pp. 270-275. 1994.
- [5] Pokorný, P.: Povrchová úprava kovů fosfátováním. Diplomová práce, VŠCHT Praha 2010.
- [6] Págo, L.: Chemická stabilizace zkorodovaných archeologických železných předmětů. In: Archeologické rozhledy 43, Praha 1991.
- [7] Křečanová, E.: Alternativní povlaky pro stabilizaci korozních vrstev železných archeologických předmětů. Bakalářská práce, VŠCHT Praha, 2009.
- [8] Okuda, T., Yoshida, T., Hatano, T.: New methods of analyzing tannins. J Nat Prod 52(1): 1-31, 1989.
- [9] Gust, J., Suwalski, J.: Use of Mossbauer Spectroscopy to study reaction products of polyphenols and iron compounds. Corros Sci 50(5): 355-365, 1994.
- [10] Afidah, A. R., Rocca, E., Steinmetz, J., Kassim, M. J., Ibrahim, M. S., Osman, H.: Antioxidant activities of mangrove Rhizophora apiculata bark extracts. Food Chem 107(1): 200-207, 2008.
- [11] Ross, T. K., Francis, R. A.: The treatment of rusted steel with mimosa tannin. Corros Sci 18: 351- 361, 1978.
- [12] Rahim, A., Kassim, J.: Recent Development of Vegetal Tannins in Corrosion Protection of Iron and Steel. Recent Patents on Materials Science 1, 223-231, 2008.
- [13] Afidah, A.R., Rocca, E., Steinmetz, J., Kassim, M. J., Adnan, R., Ibrahim, M. S.: Study of mangrove tannin and flavanoid monomers as alternative steel corrosion inhibitors in acidic medium. Corros Sci 49: 402-417, 2007.
- [14] Logan, J.: Tannic acid treatment. CCI notes 9/5, Canadian Conservation Institute, 2007.
- [15] Baláž, M.: Základy konzervovania kovov. In: Konzervátorské praktikum, Bratislava 1972.
- [16] Čupr, V., Pelikán, J. B.: Muzejní práce - základy konzervace kovů v muzeích. Kabinet muzejní a vlastivědné práce, Praha 1963.
- [17] Spoustová, Z.: Konzervace vybraných železných předmětů z archeologického výzkumu v Brně - Vídeňské ulici. Bakalářská práce, Masarykova univerzita, 2011.
- [18] Čupr, V., Pelikán, J.: Nové poznatky v oboru konzervace kovů. In: Castrum Pragense, sv. 6, Praha 2005.
- [19] Cronyn, J. M.: The Elements of Archeological Conservation. Routledge London and New York, 1987.

Zpracování odpadních vod z procesů předúprav

Ing. Lukáš Fuka, Ing. Tomáš Fuka, Ing. Tomáš Fuka, CSc.

Úvod

Procesy předúprav jsou vstupní branou materiálu do linek povrchových úprav. V těchto úvodních operacích se musí dokonale odstranit veškeré nečistoty a korozní produkty z upravovaných povrchů, které by znemožňovaly kvalitní povrchové úpravy, nebo negativně ovlivňovaly životnost funkčních lázní. Lázně používané v těchto operacích jsou charakteristické poměrně vysokou koncentrací účinných složek a rovněž tak i poměrně vysokým zastoupením rozdílného znečištění, včetně složek materiálu (nejčastěji kovy) vstupujícího zboží. Z tohoto důvodu je nutno řešit zpracování vznikajících odpadních koncentrátů a oplachových vod v systému děleného vodního hospodářství tak, aby příslušné odpadní vody byly zpracovány za optimálních podmínek v příslušných větvích čistírny. Mimo uvedené znečištění je proces čištění komplikován a legislativně omezen i z hlediska poměrně vysoké produkce rozpuštěných anorganických solí ve vyčištěných vodách. Proto jsou stejně důležité jako procesy čištění i technologická opatření v procesu předúprav, která minimalizují produkci odpadů a prodlužují životnost používaných funkčních lázní. V uvedeném přehledu jsou shrnuty nejběžnější postupy zpracování odpadních vod a technologie řešící problematiku prodloužení životnosti funkčních lázní a úspory produkce odpadních vod.

Do oblasti procesů předúprav se nejčastěji zahrnují procesy odmaštění, jak chemického, tak elektrochemického, dále moření v kyselých a alkalických lázních a případně další operace sloužící k dokonalému dočištění povrchu zpracovávaného materiálu. V řadě případů jsou tyto operace používány pouze jako mezioperační kroky, pak může navazovat operace krátkodobé pasivace a případně další zpracování, před finálním řešením povrchové úpravy. Z toho je zřejmé, že uvedené procesy jsou jednak nejčastěji používány a jednak jsou zdrojem hlavního podílu znečištění a objemové produkce odpadních vod.

Produkované odpadní vody

Z procesů odmaštění odpadají alkalické, či v menším počtu případů kyselé koncentráty odmašťovacích lázní, které obsahují poměrně vysoké koncentrace rozpuštěných anorganických solí a taktéž i ropné látky z různých zdrojů a různého složení. Současně pak obsahují i poměrně vysoké koncentrace povrchově aktivních látek, které vytváří s ropnými látkami emulze o různém stupni stability. Případně mohou být zastoupeny i komplexotvorné látky, které se používají k dočištění povrchů. Snahou výrobců je však formulovat složení odmašťovacích přípravků tak, aby přítomné komplexotvorné látky vytvářely slabé, málo stabilní komplexy kovů podléhající rozkladu za běžných podmínek čištění.

Z procesů moření odpadají vyčerpané kyselé mořící lázně na bázi kyseliny chlorovodíkové, sírové, fosforečné, případně směsi těchto kyselin s možným přídatkem kyseliny dusičné a fluorovodíkové. Dále odpadají alkalické mořící lázně na bázi hydroxidu sodného, případně i s přísadami oxidantů. V mořících lázních jsou hlavní složkou V mořících lázních jsou hlavní složkou znečištění kovy přecházející do roztoku během moření, tedy převážně v iontové formě pokud pomineme některé speciální aplikace. Totéž znečištění je pak i v oplachových vodách. V následných stupních elektrolytického odmaštění a následných dekapů je znečištění analogické, pouze se liší koncentrací lázní a nižším podílem vnášených nečistot na povrchu zpracovávaného zboží.

Pro zpracování je třeba vody zpracovávat odděleně dle koncentrace, tj. oplach a vyčerpané lázně a dále dle převládajícího druhu znečištění. V případě odmašťovacích lázní se jedná prioritně o ropné látky. Anorganické soli a povrchově aktivní látky a v případě mořících lázní pak se jedná o ionty kovů, volné kyseliny a rovněž povrchově aktivní látky a případně inhibitory.

Možnosti minimalizace produkce odpadů z operací předúprav

Minimalizace produkce odpadů je jedním z neefektivnějších zásahů z hlediska ekologického i ekonomického. Nelze samozřejmě provádět šablonovitě na úkor kvality předúprav, kdy musí být odstraněny veškeré nečistoty. Lze se však zaměřit na efektivnější využití lázní a jejich regeneraci, snížení jejich ztrát výnosem a případně využití postupů, které neprodukují odpadní vody. Pozitivních efektů lze dosáhnout v následujících oblastech:

- **kontrolní a řídicí činnost** - mnohdy přináší podstatné efekty pouze zdokonalení technologické kázně a dodržování provozních postupů. V této oblasti hraje podstatnou úlohu pozornost věnovaná spotřebě oplachových vod nejen v procesech předúprav, ale na celé lince, kdy vědomí obsluhy, že se jedná o sledovaný parametr vede k úsporám až 20% původní spotřeby oplachové vody.
- **Zásahy v oplachovém systému** – opatření v této oblasti musí respektovat požadavky na kvalitu oplachu v následném procesu povrchové úpravy, avšak i zde je možno provést smysluplné zásahy. Za procesy (odmaštění) pracujícími za zvýšené teploty je možno instalovat ekonomický oplach, z něhož jsou doplňovány ztráty funkční lázně vzniklé odparem a výnosem. Na základě provedených provozních měření se ustaví rovnováha koncentrací v tomto systému tak, že ekonomický oplach dosahuje 10% funkční lázně. Z této bilance tedy plyne, že se takto podaří zachytit až 90 % vynášené lázně, což konkrétně u odmašťovacích lázní vzhledem k jejich ceně nepředstavuje hlavní efekt, který je v oblasti ekologické,

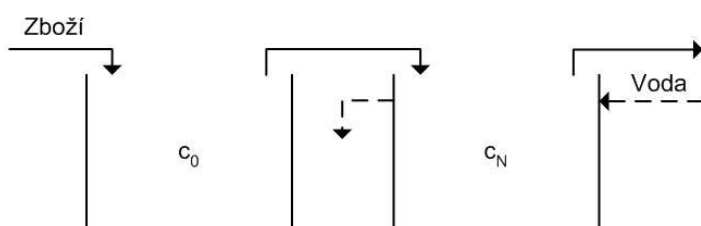
kdy se o uvedené procento záchytu sníží produkce rozpuštěných anorganických v odpadních vodách. V případě moření za studena obecně instalace ekonomického oplachu neposkytne tento efekt, pokud není ekonomický oplach jinak využíván. Instalací vícestupňových protiproudých oplachů se podstatně sníží objem produkované odpadní vody. Toto je možno posoudit z následujícího srovnání: kdy při použití metodiky výpočtu oplachů dle Kuschnerova vzorce $L = m \cdot (R)^{1/n}$ při oplachovém kritériu $R = C_0/C_n = 900$, kdy C_0 = koncentrace složky v lázni, C_n = koncentrace složky v posledním stupni oplachu V jedноступňovém oplachu ($n=1$) při výnosu lázně 0,1 l/m² činí spotřeba vody $L = m \cdot (R)^{1/n} = 0,1 \cdot 900 = 90 \text{ l/m}^2$.

Ve dvoustupňovém protiproudém oplachu pak $L = 0,1 \cdot (900)^{1/2} = 3 \text{ l/m}^2$. V obou případech je zboží stejně kvalitně opláchnuto, ale v jedноступňovém oplachu je obsaženo 0,1 litru lázně v 90 litrech oplachové vody a v druhém případě pak jen ve 3 litrech oplachové vody.

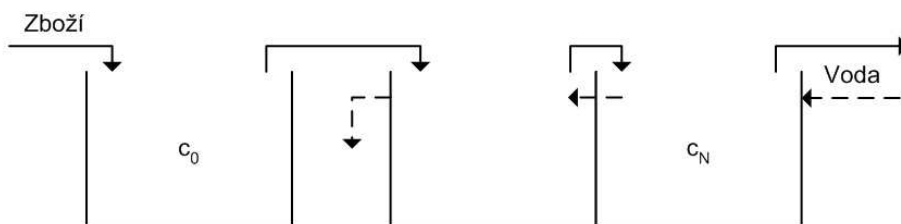
V systému dvojstupňového oplachu s zařazeným ekonomickým oplachem se při výpočtu vychází z koncentrace ekonomického oplachu, která je cca 10% oproti funkční lázni a oplachové kritérium $R = C_0/C_n = 90$, $L = 0,1 \cdot (90)^{1/2} = 0,95 \text{ l/m}^2$. V tomto objemu odpadních je však pouze 10 ml funkční lázně. Schéma uvedeného uspořádání je uvedeno v následujícím obrázku č 1

Obr č. 1 Schema variant oplachového systému

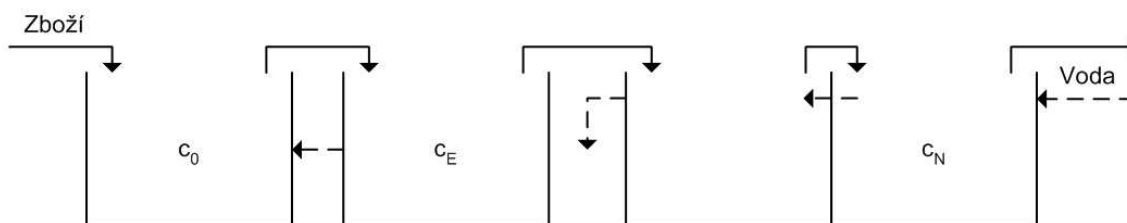
Jednostupňový protiproudý oplach



Dvoustupňový protiproudý oplach



Dvoustupňový protiproudý oplach s ekonomickým oplachem



Jak je zřejmé, zařazení dvojstupňového oplachu má i rozhodující vliv na dimenzování čistírny a investiční náklady takto realizované v lince přináší větší efekt, než při jejich vynaložení na zvýšení objemové kapacity čistírny. Pokud je to vhodné a bude zařazen v tomto systému ekonomický oplach, sníží se obsah lázně v oplachových vodách minimálně o 80% až 90%.

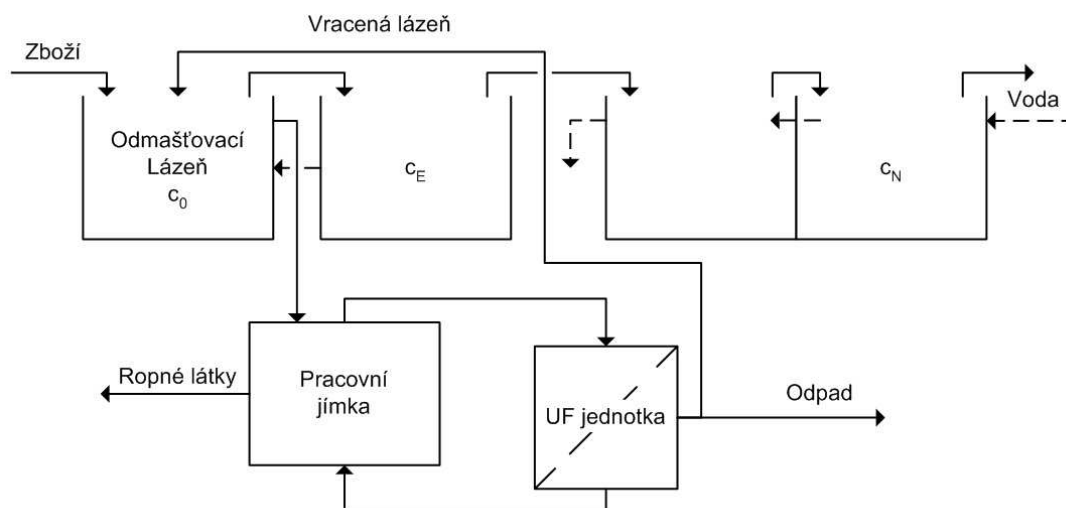
- **Údržba lázní** je aktuální zejména u odmašťovacích lázní, neboť nové technologie poskytují ekonomicky dostupné procesy k výraznému prodloužení funkčního času těchto lázní. Postupy regenerace vyvinuly od základních separačních postupů, které spočívají v separaci ropných látek pouze na základě jejich gravitačního oddělování až po současně nejpoužívanější tlakové membránové procesy, především se jedná o mikrofiltraci a ultrafiltraci, která se zapojuje do okruhu s klasickým oplachovým systémem. Přehled aplikačních možností tlakových membránových procesů je uveden v následující tabulce.

Tab. č. 1 Charakteristika pracovních podmínek tlakových membránových procesů

Proces (zkratka)	velikost pórů v membráně [nm]	pracovní tlak [MPa]	aplikační rozsah
mikrofiltrace (MF)	50 – 1000	<0,2	zákal, mikroorganismy, koloidní částice, ropné látky
ultrafiltrace (UF)	3 – 50	0,1 – 0,5	rozpuštěné makromolekuly, organické látky, ropné látky, bakterie, viry
nanofiltrace (NF)	1 – 3	0,5 – 3,5	vícemocné soli, změkčování
reverzní osmóza (RO)	Neporézní nebo pórovitá s póry <1	1,5 – 15	Demineralizace, odsolování mořské vody

Technologické schéma zapojení regeneračního systému odmašťovací lázně je uvedeno na obr. č. 2. Z odmašťovací lázně se průběžně odebírá lázeň do pracovní jímky ultrafiltru (případně mikrofiltru), kde jsou zachyceny ropné látky a vyčištěná lázeň se vrací zpět do pracovní lázně. Zachycené ropné látky se koncentrují v pracovní jímce, odkud se odpouštějí do zásobníku, odkud se po sedimentaci odpouští případně oddělená lázeň, která se vrací zpět do pracovní jímky ultrafiltru a ropné látky se předají ke spálení koncesované firmě. Koncentrace takto separovaných ropných je cca 60% a více. Ve vratném proudu odmašťovací lázně je koncentrace ropných látek v rozmezí 5 – 20 mg l⁻¹, což udržuje odmašťovací lázeň v trvale provozuschopném stavu. Zároveň se musí do odmašťovací lázně doplňovat tenzidová složka, protože tenzory jsou částečně separovány s ropnými látkami, na které jsou navázány. Tímto postupem se daří prodloužit životnost odmašťovacích lázní na 20 – 50 ti násobek původní životnosti. Z toho plyne vysoký jak ekonomický, tak ekologický efekt v úspoře emitovaných rozpuštěných látek do prostředí. Zároveň se i zkvatlní a stabilizuje účinnost odmašťovacího procesu. Dalším pozitivním efektem je, že v případě nutnosti výměny lázně lze tuto zpracovat jako pouhý alkalický koncentrát, vzhledem k nízkému obsahu ropných látek. Taktéž oplachové vody lze zpracovávat ve větvi alkalicko kyselých vod a není tedy nutno na čistírnu budovat větev vod s ropnými látkami.

Obr.č. 2 Technologické schéma regenerace odmašťovací lázně



- **Použití alternativních technologií** – tam kde je to možné použít např. místo moření tryskání, případně technologie snižující zamaštění výrobků již při jejich zpracování
- **Technologičnost výrobku** – tento požadavek platí obecně ve všech povrchových úpravách na mokré cestě, kdy výrobky musí být konstruovány tak, aby byl minimalizován objem výnosů, nesmí mít polozavřené dutiny bez odtoku.
- **Závěsová technika a způsob zavěšování** – úzce souvisí s předchozím požadavkem, kdy musí být výrobky zavěšeny tak, aby byl umožněn co možná nejrychlejší odtok a odkap roztoků. Pozornost je nutno věnovat i stavu závěsové techniky, kdy může docházet k masivnímu výnosu lázní v prostorech pod porušenou povrchovou úpravou závěsu.
- **Použití nízkokonzentrovaných lázní** - snížení výnosu lze dosáhnout snížením viskozity, případně povrchového napětí lázně, současně pak při snížení koncentrace složek klesá i hmotnostní výnos

do oplachových vod. Tento efekt je významný, neboť může podstatně přispět ke snížení obsahu anorganických rozpuštěných solí ve vyčištěné vodě.

- **Použití šedé kúry mozkové** – je sice nejjednodušší, ale silně opomíjené, většinou je vedena filozofie vedení technologického procesu mottem: „vždy se to tak dělalo, tak proč to dělat jinak.“ Zde však je třeba zohlednit vývoj v oblasti chemického složení přípravků a možností využití nových technik jak ve vedení procesů, tak k údržbě lázní a čištění odpadních vod. Nejen však tyto sofistikovanější zásahy vedou ke zlepšení stávajícího stavu. Mnohdy stačí např. nedávat již odmaštěné výrobky do nevymytých nádob v kterých byly k odmaštění dodány a v případě hromadného odmaštění malých dílců nevytlévat steklý olej z přepravy do odmašťovací lázně při plnění bubnu.

Zpracování odpadních vod

Zpracování odpadních vod kyselých a alkalických s obsahem těžkých kovů

Vznikají v předpravách z moření kovů v kyselinách a silných zásadách. K moření se používají kyselina sírová, chlorovodíková, fosforečná, méně pak kyselina dusičná a fluorovodíková. V roztoku hydroxidu sodného se moří převážně hliník a jeho slitiny. Tato skupina odpadních vod je nejrozšířenější a zpracovává se společně s ostatními vodami z linek povrchových úprav úpravou pH a oddělením vzniklých kalů. Proto se na celý proces do nedávné doby pohlíželo pouze jako na neutralizaci a také tak byly navrhovány používané reaktory. Celý proces je však složitější. V první fázi úpravy dojde vlivem změny pH ke vzniku mikročastic hydratovaných oxidů nebo hydroxidů těžkých kovů, čímž vytvoří dispersní soustava, která musí být nadále zpracovávána tak, aby probíhala koagulace vzniklých částic kalu, tj. aby narůstaly vločky kalu a byly separovatelné z upravené vody např. sedimentací či filtrací. Proces růstu vloček lze intenzifikovat např. pomalým mícháním (narůstá počet vzájemných kontaktů mikročastic) nebo přidávkem tzv. polyflokulantů, tj. látek, které napomáhají tvorbě vloček kalu. Proto se v současné době navrhuje proces čištění s dvojestupňovým mícháním, kdy v prvním stupni rychlého míchání dojde ke vzniku mikročastic kalu a ve druhém stupni při pomalém míchání proběhne proces koagulace, při kterém se vločky kalů zvětší, eliminuje se obsah mikrovloček a kal má vyšší sedimentační rychlosti. Vzniklý kal pak již nesmí být dále před separací zbytečně přečerpáván, aby nedošlo k rozbití utvořených vloček.

Rozhodující úlohu zde hraje i hodnota pH, na které závisí nejen převedení iontů kovů z roztoku do nerozpuštěné formy, ale i vlastnosti (separovatelnost) vzniklého kalu. Proto se v praxi mnohdy nastavuje vyšší hodnota pH, než je nezbytně nutné pro převedení kovu do nerozpuštěné formy. Potřebná hodnota pH závisí jednak na druhu přítomných iontů těžkých kovů, a na kvantitativním zastoupení jednotlivých těžkých kovů v roztoku, ale také na počáteční koncentraci kovu v roztoku a formě jeho výskytu a celkovém složení odpadní vody. Proto se také uváděné hodnoty pH v různých publikacích mohou značně lišit, ale v praxi se upravuje pH většinou na hodnotu pH minimálně 8 a více.

Důležitou otázkou je také volba dávky neutralizačního činidla, která bývá někdy mylně dávána do souvislosti pouze s hodnotou pH. Z difference naměřené a požadované hodnoty pH nelze však v žádném případě usuzovat na dávku neutralizačního činidla, která je dána neutralizační kapacitou vody, tj. obsahem látek schopných vázat neutralizační činidlo. Dle neutralizačního činidla pak rozlišujeme zásadovou neutralizační kapacitu (ZNK) a kyselinovou neutralizační kapacitu (KNK). Indexem u příslušného označení se pak označuje pH do kterého byla titrace provedena, např. ZNK_{8,5}. Pro úpravu pH lze použít činidla uvedená v následujícím přehledu s jejich aplikačními aspekty:

Pro zvýšení pH lze použít těchto činidel :

- a) Hydroxid vápenatý - dodává se práškový v 20 až 50 kg balení, případně ve větším množství v cisternách a skladuje se v silech a je to nejlevnější alkalizační činidlo. (Možné je i použití oxidu vápenatého, nutno mít vlastní hasící nádrže.) Ani hydroxid ani oxid vápenatý nelze přidávat práškový, je vždy nutno připravit suspenzi - tzv. vápenné mléko, které obsahuje obvykle 10 % Ca(OH)₂. Použití práškového hydroxidu (případně oxidu) vápenatého nebo příliš koncentrovaného vápenného mléka je neekonomické, neboť částice vápna se obalí vznikajícími hydroxidy těžkých kovů a největší podíl neutralizačního činidla zůstává nevyužit. To se negativně projeví ve zvýšené produkci kalu v postupném zvyšování pH na skládkách kalu, případně již v reaktoru, což je důsledek rozrušování obalených zrn neutralizačního činidla. Kaly vznikající v průběhu úpravy pH jsou zrnité, poměrně dobře sedimentují, avšak jejich produkce je vyšší v porovnání s produktem neutralizace hydroxidem sodným, neboť se z roztoku sráží i fosforečnany, uhličitany a částečně i sírany. Hlavní nevýhodou používání hydroxidu vápenatého je nutnost přípravy vápenného mléka a použití odpovídající techniky pro dávkování.
- b) Hydroxid sodný - je v současné době dodáván jak v pevné formě, tak ve formě cca 50 % roztoku. Lze používat jak v roztoku, tak v pevném stavu, dobře se rozpouští. Při rozpouštění je nutno zohlednit značný vývoj rozpouštěcího tepla, aby nedošlo k porušení plastových nádrží. Roztoky je možno poměrně dobře a přesně dávkovat i v malém množství. V některých případech jsou vznikající kaly hůře separovatelné, než v případě použití hydroxidu vápenatého. Produkce iontově rozpuštěných látek ve vyčištěné odpadní vodě je poněkud vyšší, neboť nedochází

k vysrážení např. fosforečnanů nebo síranů. Hydroxid sodný je vhodný pro použití jak v malých, tak i ve velkých čistírnách odpadních vod.

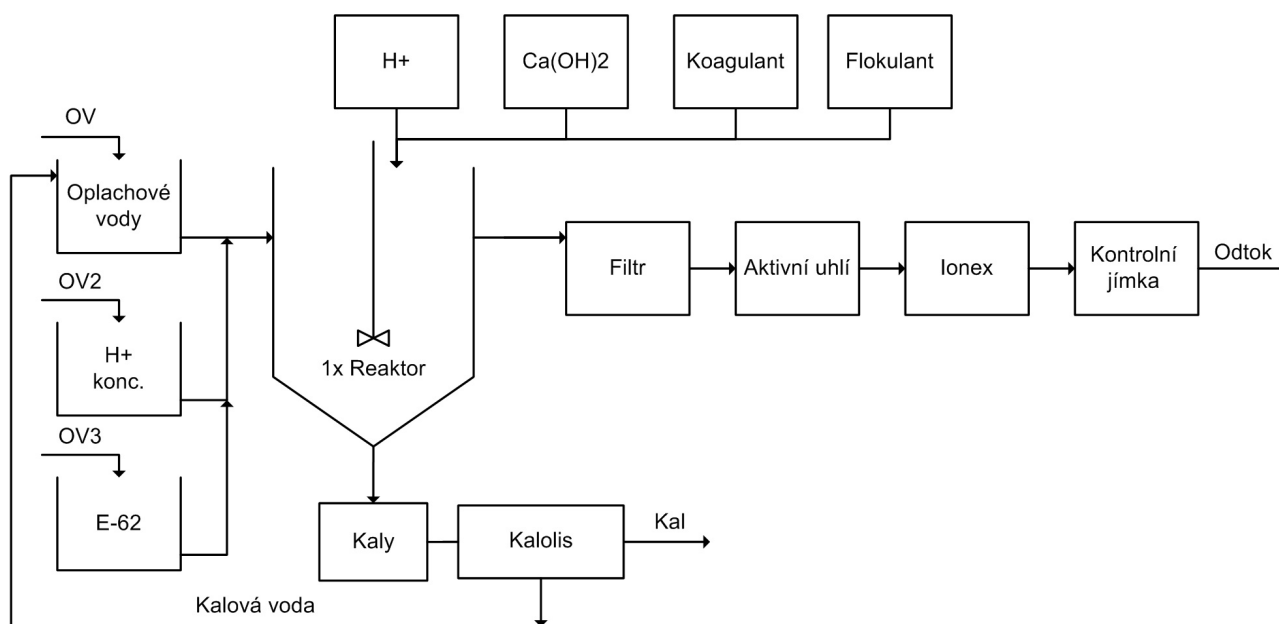
- c) Uhličitan sodný - práškový, pohlcuje vlhkost a spéká se ve špatně rozpustné kaly. Nutno skladovat v suchu a zásoby neustále obnovovat, aby nedošlo k zatvrdnutí. Dávkovat je možno jak v roztoku, tak v pevném stavu. Nevýhodou je, že při použití uhličitanu sodného vzniká velké množství oxidu uhličitého, který se uvolňuje ve formě malých bublinek. Část bublinek se zachycuje na gelovitých vločkách hydroxidů těžkých kovů, které vznikají vlivem úpravy pH a tyto částice jsou pak vynášeny k hladině a nutí k sedimentaci. Nerozpuštěné částice jsou pak vynášeny do vodoteče. Částečně se nechá situace řešit prodloužením míchání. Uhličitan sodný pro úpravu pH lze použít jen v některých případech, nebo jako záložní postup pro případy havárií. Obecně pro trvalý provoz (náhrada NaOH) není vhodný.
- d) K alkalizaci lze použít i některé vyčerpané lázně na hliník, alkalické zinkovací lázně aj. Využitím kyselinové kapacity těchto odpadů se dosáhne úspory za neutralizační činidla a rovněž se sníží celková produkce iontově rozpuštěných látek ve vyčištěné odpadní vodě, za předpokladu, že jsou zpracovávány tyto lázně z vlastní produkce.

Pro snížení hodnoty pH lze použít těchto činidel:

- a) Kyselina sírová - je možno využít jak technickou, nebo odpadní z různých chemických výrob. Při práci s koncentrovanou kyselinou je nutno zachovávat veškerá pravidla bezpečnosti práce a obdobně jako u rozpouštění hydroxidu sodného zohlednit vývoj rozpouštěcího tepla při jejím ředění. Při ředění je vždy nutno dávkovat kyselinu do vody, nikoli opačně. Pro automatické dávkování se používá zředěných roztoků, obvykle 15 – 40 %.
- b) Kyselina chlorovodíková - je obtížná při manipulaci, neboť silně dýmá a obtěžuje okolí agresivními a nedýchatelnými výparry. Obvykle se používá pouze jako havarijní řešení při nedostatku kyseliny sírové, nebo pokud je k dispozici jako odpadní produkt, který se tímto způsobem využije.
- c) Vyčerpané kyselé lázně - využívají se mořicí a opalovací lázně v koncentrovaném stavu. Výhodou je jak úspora za nákup neutralizačního činidla, tak snížení celkové produkce iontově rozpuštěných látek, pokud se zpracovává lázeň z vlastní produkce. Přídavek lázně se používá na místo přídavku pomocného koagulantu. Na tvorbu kalu má pak příznivý vliv přítomnost rozpuštěného železa, případně dalších kovů ve vyčerpaných mořicích lázních.

V případě potřeby dále snížit obsah těžkých kovů ve vyčištěné vodě se používá k dočištění vod mechanická filtrace (zachytí případné kaly uniklé ze sedimentačních separátorů) a dále pak iontoměničová jednotka s chelatačním iontoměničem určeným ke specifickému zachytu těžkých kovů. Před iontoměnič se zařazuje na jeho ochranu ještě filtr s aktivním uhlím. Obecné technologické schéma postupu zpracování alkalicko kyselých vod je uvedeno na obr. č. 3.

Obr. č. 3 Technologické schéma odstavné čistírny alkalicko kyselých vod



Zpracování emulzních odpadních vod

Pro zpracování tohoto typu vod se používají fyzikální i chemické metody. U chemických metod jsou postupy založeny na rozrušení emulze a následné separaci oddělených olejů s koagulačním dočištěním zbytkového obsahu ropných látek. Z fyzikálních postupů se používá nejčastěji flotace, mikrofiltrace, ultrafiltrace a sorpce na různých materiálech. Sorpční procesy jsou hojně používány jako dočišťovací

Prvním a nejstarším postupem čištění, který se dnes již nepoužívá, bylo čištění v alkalické oblasti, které využívalo obsahu polykřemičitanů, fosfátů a uhličitanů a hydroxidu sodného v odmašťovacích lázních, které se sráží přidávkem činidla obsahující vápník (CaCl_2 , Ca(OH)_2). Vznikající kal na sebe vázal i přítomné ropné látky a byl poté separován nejčastěji sedimentací a dále zpracován na kalolisech. Tento způsob čištění poskytoval obvykle vyšší zbytkové koncentrace ropných látek ($6 - 30 \text{ mg.l}^{-1}$) a byl proto použitelný pouze tam, kde bylo povoleno tyto koncentrace vypouštět.

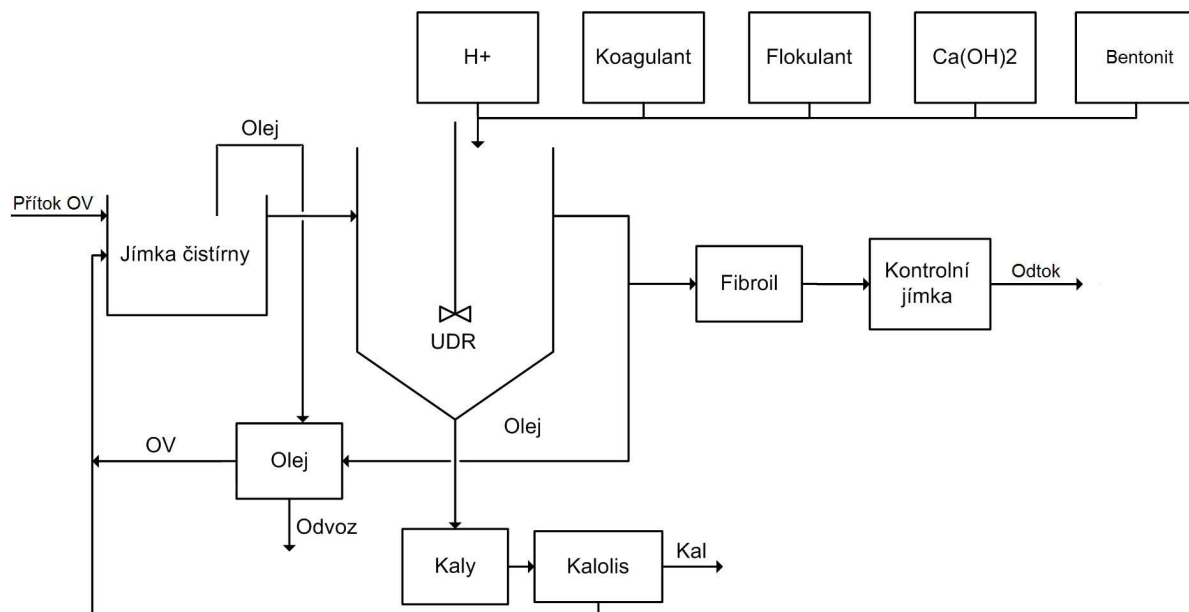
Druhý způsob čištění používaný v současnosti je tzv. kyselé dvojfázové rozrážení emulzí, které je nejvíc rozšířené. V prvním stupni procesu čištění se snížením pH ($2,5 - 4$) přidávkem silné kyseliny a koagulantu obvykle na bázi trojmocného železa rozrazí emulze. Účinnost rozrážení i rychlost vylučování uvolněných olejů se zvyšuje provzdušňováním aeračními elementy s jemným rozptylem bublin. Vyloučená olejová vrstva, která obsahuje i větší část emulgátorů se oddělí stažením z hladiny po určité době sedimentace. Ve druhém stupni se upraví pH na hodnotu $8 - 9$, nejlépe přidávkem vápenného mléka nebo hydroxidem sodným. V této fázi se již používá pouze míchání mechanickým míchadlem a dávkuje rovněž polyflokulant. Vzniklé kaly se oddělí sedimentací a obsahují zbytky olejů a je možno je spalovat či přidávat do cihlářských hlín. Tento postup poskytuje zbytkové koncentrace ropných látek $1 - 10 \text{ mg.l}^{-1}$, produkce kalů se pak pohybuje v rozmezí 6 až 20% zpracovávaného objemu vod. U tohoto typu vod je však třeba věnovat potřebnou péči i sběrným jímkám, kde je nutno pravidelně odstraňovat vyflotované oleje, aby nebyly zbytečně přisávány do reaktoru.

Dále se používá k čištění emulzních odpadních vod flotace, nebo elektroflotace která pracuje na obdobném chemickém procesu jako předešlá metoda rozrážení emulzí a která se liší od výše uvedeného postupu způsobem separace kalu. Kal a oleje jsou zde separovány ve formě plovoucí pěny z hladiny flotační nádrže.

Z fyzikálních metod je pak velmi vhodné použití ultrafiltrace, neboť zde dochází k oddělování olejů na membráně působením tlaku ($0,1 - 0,5 \text{ MPa}$). Hlavní předností této metody je to, že do čištěné vody nejsou zanášeny další rozpuštěné látky. To je významné i z hlediska dodržování limitů předepsaných pro vypouštění, neboť tam kde platí povolená hodnota 1 g.l^{-1} rozpuštěných látek se tato hranice jen velmi obtížně dosahuje při zpracování tohoto druhu odpadních vod.

V současné době se legislativně změnila i metodika stanovení obsahu tzv. ropných látek ve vyčištěných vodách. Nyní se již nepoužívá extrakční metody a vyjádření obsahu ropných látek v mg/l zvoleného ekvivalentu, ale přešlo se na stanovení plynovou chromatografií a ukazatel ve formě uhlovodíků $\text{C}_{10} - \text{C}_{40}$. Toto stanovení je citlivější a proto bude hrát použití dočišťovacích postupů větší roli. K dočištění těchto vod se pak používá sorpčních procesů na bázi fibroilových, nebo uhlíkových filtrů, dříve i vapexových filtrů (expandovaný perlit s hydrofobizovaným povrchem), které sníží obsah ropných látek řádově na desetiny mg.l^{-1} . Obecné technologické schéma čistírny pro alkalicko kyselé rozrážení emulzí, včetně dočišťovací jednotky je znázorněno na obr. č. 4

Obr. č. 4 Technologické schéma čistírny vod s obsahem ropných látek



Využití svíčkových filtračních vložek PP EKOFIL, filtračních tkanin a ochranných obleků OPO v galvanizovnách.

Ing. Vladimír Dušek, Ing. Václav Polák
Sintex, a.s. Česká Třebová

1 VINUTÉ SVÍČKOVÉ PP FILTRAČNÍ VLOŽKY EKOFIL



1.1 VYUŽITÍ A VLASTNOSTI

Vinuté filtrační vložky slouží jako náplně do svíčkových filtrů (pouzder) k filtraci kapalin a plynů znečištěných mechanickými nečistotami. Jsou vyrobeny z perforované polypropylenové dutinky, na kterou je navinuto polypropylenové hedvábí nebo polypropylenová stříž.

Vysoká chemická odolnost vláken i dutinek umožňuje použití filtračních vložek ve filtrech pracujících s agresivními kapalinami. Konstrukcí návínu vložek dosahují svíčkové filtry velmi dobrých hydrodynamických vlastností (nízká tlaková ztráta, vysoká rychlost filtrace) při vynikajícím filtračním efektu a vysoké účinnosti filtrace.

1.2 PROVEDENÍ: sériově se vinuté svíčkové filtrační vložky vyrábějí jako jednovrstvé, t.j. z jednoho typu vlákna v návínu a dodávají se ve třech základních provedeních :

- ◆ standardní technologie označené jako: typ S; SK
- ◆ speciální technologie typ O
- ◆ speciální čisté a potravinářské technologie typ O/L; O/L/K

Tyto vinuté svíčkové filtrační vložky jsou vhodné pro všechna filtrační pouzdra vyráběná v ČR a pro většinu pouzder dovážených.

1.3 Parametry standardních svíčkových filtračních vložek :

- | | | | |
|------------------|--------------------------|-------------------|--------------|
| - délka: | 5" – 125 mm; 10"- 250 mm | - vnitřní průměr: | 28 mm |
| - vnější průměr: | 61 mm | - poretita: | 0,5 - 100 µm |

1.4 SPECIÁLNÍ TYPY:

Pro některá filtrační pouzdra zahraniční výroby se vyrábějí svíčkové filtrační vložky v upravených délkách: 123; 125; 245; 250; 500; 750; 1000 mm

- | | | | |
|------------------|-------------|-------------|--------------|
| - vnější průměr: | 50 - 115 mm | - poretita: | 0,5 - 150 µm |
|------------------|-------------|-------------|--------------|

Na zakázku je možno vyrobit vložky dvou nebo třívrstvé s různou poretitou v jednotlivých vrstvách a s různým průměrem návínu, délky nebo i použitím jiného materiálu než je PPh či PPs jako např. – bavlna (B), polyesterová stříž (PE) a to jak pro standardní technologie TYP S či SK nebo pro speciální technologie TYP O.

Vyrábíme také **vinuté uhlíkové filtrační vložky a vložky s aktivním uhlím**
- v délkách 250 – 1000 mm .

1.5 ZÁKLADNÍ TECHNICKÉ ÚDAJE (sériová výroba)

ZNAČENÍ	SK	S	O	O/L
Max. teplota použití(°C)	60	60	60	60
Použitý materiál: vlákno dutinka	PPs PP	PPh PP	PPh PP	PPh PP
Rozměry: Délka (mm)	250	125 ; 250	125 ; 250	125 ; 250
průměr návínu (mm)	61	61	61	61
vnitřní prům. dut. (mm)	28	28	28	28
Porezita (µm) /velikost částic/	1;3;5;10;20;30;50 100	0,5;1;3;5;10;20; 30;50;100	0,5;1;3;5;10;20; 30;50;100	0,5;1;3;5;10;20; 30;50;100
Max. obsah příměsí (%)	0,7	1	0,1	0,05
Odolnost vůči pH	1 - 14	1 - 14	1 - 14	1 - 14
Vhodné pro technologie	standardní	standardní	speciální	speciální čisté a pro styk s potravinami
Oblast použití: průmysl	<ul style="list-style-type: none"> ♦ chemický ♦ elektrotech. ♦ fotografický ♦ galvanotech ♦ zemědělský 	<ul style="list-style-type: none"> ♦ chemický ♦ elektrotech. ♦ fotografický ♦ galvanotech ♦ zemědělský 	<ul style="list-style-type: none"> 3. chemický 4. elektrotech. 5. fotografický 6. galvanotech 7. zemědělský 8. kosmetický 9. farmaceuti. 	<ul style="list-style-type: none"> - potravinářs. - kosmetický - farmaceutic. - zdravotnictví - ostat. speciel. čistý prům.

1.6 VÝKON FILTRŮ (1 vložka délky 250 mm)

TLAKOVÝ SPÁD (Δp, kPa)	PRŮTOK (m ³ /hod)								
	Porezita filtrační vložky (µm)								
	0,5	1	3	5	10	20	30	50	100
10	0,12	0,24	0,35	0,45	0,60	0,65	0,70	0,95	1,05
50	0,70	1,20	1,80	2,10	2,40	2,50	2,70	3,30	3,70
100	-	2,00	-	3,00	3,90	-	-	5,20	5,90

Povolená odchylka: ± 20 %

Průtočné množství je závislé na:

- porezitě filtrační vložky
- tlakovém spádu
- druhu kapaliny (viskozita)
- stupni znečištění
- spektru velikosti částic
- konstrukci návínu filtrační vložky
- zanesení filtrační vložky
- filtračním systému

1.7 ODOLNOST FILTRAČNÍCH VLOŽEK (PP dutinka a PP vinutí)

ZNAČENÍ	S; SK	O	O/L
♦ Potraviny (pitná voda, alkohol. a ne-alkohol. nápoje, oleje, ...)	nevhodné	nevhodné	++
♦ Organická rozpouštědla	+	+	+
♦ Minerální oleje	++	++	++
♦ Organické a minerální kyseliny ¹⁾	++	++	++
♦ Alkalické roztoky	++	++	++
♦ Mikroorganismy	++	++	++
♦ Roztoky organických a minerálních solí	++	++	++
♦ Slabě oxid. látky	+	+	+
♦ Silně oxid. látky (chlór)	-	-	-
♦ Vodní pára	-	-	-

¹⁾ Mimo koncentrované kyseliny sírové a dusičné
 ++ velmi dobrá + dobrá - nedoporučuje se

1.8 PRACOVNÍ PODMÍNKY:

- ♦ Doporučený vstupní tlak do 0,5 MPa.
- ♦ Doporučená teplota vnějšího prostředí a filtrovaného média do 60 °C a nesmí klesnout pod bod tuhnutí filtrované kapaliny.
- ♦ Filtrační vložka musí být ve filtračním pouzdře uložena se zárukou správného utěsnění, aby nedocházelo k podcházení částic

2 FILTRAČNÍ TKANINY (FTK)



2.1 MATERIÁL FTK :

Sintex,a.s. vyrábí filtrační tkaniny a technické textilie ze 100% PESs, PESh, POPs, POPh, aramidů, bavlny a jejich směsí, případně vzájemných kombinací.

VYUŽITÍ FTK (jako filtrační medium) :

- ❖ u rukávcových impulsních filtrů jak s mechanickým oklepem, tak i vzdušným proplachem
- ❖ u kapsových filtrů
- ❖ u kalolisů od pH 1-14
- ❖ u filtrace pitné a užitkové vody
- ❖ u anodových krytů (sáčků) v galvanických lázních
- ❖ na separátory do alkalických baterií

Filtrační tkaniny nabízíme i pro vyšší teploty a to z aramidových vláken. Je zabezpečován i vývoj filtračních tkanin dle požadavků zákazníka. Dle potřeby a požadavků zákazníka zajišťujeme ušití anodových sáčků či kapsových filtrů.

O P O - TKANINA NA OCHRANNÉ PRACOVNÍ ODĚVY PRO PRÁCI S KYSELINAMI, HYDROXYDY A JINÝMI ŽÍRAVINAMI



MATERIÁL :

Tkanina je vyrobená ze 100% polypropylenového vlákna bavlnářského typu a s úpravou, která zajišťuje nepropustnost běžných anorganických kyselin, louhů a jiných oxidačních činidel.

POUŽITÍ :

Polypropylenová tkanina OPO vyhovuje, dle ČSN EN 13034 +A1, zkouškám v odolnosti materiálu proti pronikání (penetraci) kapalin:

- klasifikace podle odpudivosti vůči kapalinám – třída 2
- klasifikace podle odolnosti proti penetraci (průniku) kapalin – třída 3

Tato tkanina je určena pro výrobu ochranných oděvů pro pracující v chemickém průmyslu a všude tam, kde mohou pracovníci přijít do přímého styku s kapalnými oxidačními činidly, kyselinami a louhy. Oceňovanými vlastnostmi této tkaniny oproti konkurenci, jsou prodyšnost a příjemný omak.

DOPORUČENÍ :

Ochranná funkce oděvů zůstává zachována jen při dodržování doporučeného způsobu praní a užívání.

Je nutné oděvy udržovat v čistém stavu. Doporučuje se praní při teplotě 60°C, resp. chemické čištění v benzínu.

Samoupínací elektrovodná lůžka v galvanotechnice

Ing. Eduard Vrzáček

Inovace v problematice přenosu proudu v galvanotechnice

V oblasti povrchových úprav, konkrétně v galvanotechnice, je otázka přenosu elektrického proudu na katodové či anodové tyče často klíčovou pro výslednou kvalitu povrchové úpravy. Takový přenos proudu bývá často řešen pomocí elektrovodných lůžek, která jsou přímo napojena na zdroj el. proudu a svými kontaktními plochami jej přenášejí na tyč či pásnici. Základní kritéria ovlivňující kvalitu elektrického spojení jsou zejména: použité materiály, rozměry a dimenzování kontaktních ploch, kvalita povrchu kontaktních ploch a přítlak. Elektrovodná lůžka se vyrábějí v různých provedeních, z různých materiálů a nabízí se tak srovnání jejich účinnosti, životnosti, nároků na údržbu a dalších parametrů.

Často bývá přenos proudu řešen pomocí tzv. nožových lůžek, klínových lůžek bez přítlaku, lůžek s mechanickým přítlakem pomocí silentbloků nebo pomocí lůžek s pneumatickým přítlakem. Tyto již dlouho používané způsoby řešení mají ovšem i své nevýhody.

U nožových lůžek, kde je styčná plocha pro přenos el. proudu tvořena pomocí tzv. nožů/prstů, dochází po určité době k nerovnoměrné přilnavosti jednotlivých prstů k tyči. Nutnost častého seřizování správného doléhání jednotlivých prstů v lůžku tak zvyšuje nároky na jejich údržbu. V případě nesprávného dosedání jednotlivých článků či prstů v lůžku, dochází k jejich přehřívání a tím i k podstatnému zkrácení životnosti lůžka a v konečném důsledku i k snížení efektivnosti výroby.

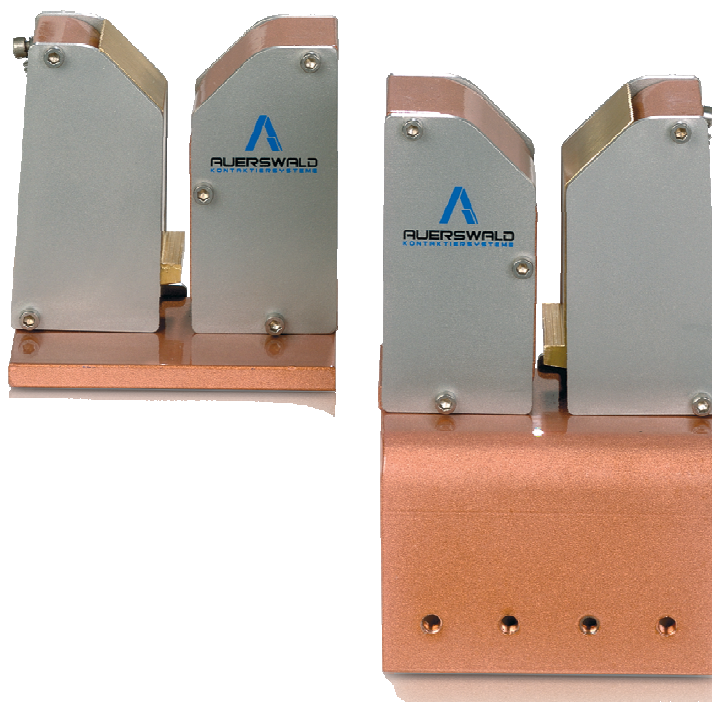
Při použití klínových lůžek může docházet k ulpívání nečistot na styčné ploše klínu a tím i ke vzniku nerovnoměrností na kontaktních plochách. Protože klínová lůžka nemají žádný vlastní přítlak k tyči a nedochází zde ani k samočisticímu efektu při zakládání katodové tyče, přítomnost těchto nečistot či nerovnoměrností snižuje dokonalost spojení mezi lůžkem a tyčí a tím dochází k nedokonalému přenosu proudu a opět ke snížení efektivnosti výroby. I zde je nezbytná pravidelná údržba a čištění lůžek.

U elektrovodných lůžek s přítlakem pomocí silentbloků je jejich účinnost často snížena nedostatečným přítlakem způsobeným chemickým stárnutím silentbloku, tj. ztrátou jejich pružnosti. Nedostatečným přítlakem dochází i ke snížení samočisticího efektu u těchto lůžek a zvyšují se tak i nároky na údržbu a čištění. Tím opět dochází v konečném důsledku ke snížení efektivnosti provozu.

Galvanická lůžka s pneumatickým přítlakem bývají používána zejména pro specifické aplikace, jako např. vany, kde dochází ke vztlaku katody (např. pokovování plastů). Instalace takových lůžek bývá, vzhledem k nutnosti přívodu vzduchu, často i vody na chlazení i připojení na řídicí elektroniku, často složitá a bývá spojena i s vyššími investičními náklady. Složitá konstrukce těchto lůžek může být často zdrojem vyšší poruchovosti.

K odstranění vzniklých závad lůžek je třeba odstávek linky pro opravu lůžek, jejich očištění nebo výměnu. Obecně lze tedy konstatovat, že u výše zmíněných typů elektrovodných lůžek po určité době v provozech nastává zhoršení či ztráta přenosu el. proudu na tyč. Tato skutečnost s sebou nese kromě snížení efektivnosti výroby i další nevýhody a rizika, kterými jsou nejen zvýšení nákladů na provoz, obnovu a údržbu linek, ale i přehřívání jednotlivých součástí lůžka a ohrožení bezpečnosti provozu, v krajních případech i možnost vzniku požáru.

Společnost Auerswald je odborníkem v tomto oboru a představuje na trhu nový, efektivnější způsob přenosu proudu na katodu či anodu. Samoupínací galvanická lůžka Auerswald jsou výhodnou alternativou při řešení nevýhod všech výše uvedených standardně používaných lůžek a současně nabízí nespočet dalších výhod. Předností těchto lůžek je především jejich promyšlená, patentovaná konstrukce, jenž zajišťuje dlouhodobě ideální spojení kontaktních ploch mezi lůžkem a tyčí.



Obr. č. 1: Samoupínací elektrovodná lůžka

Části lůžek, jimiž prochází el. proud jsou vyráběny výhradně z měděných, ohýbaných dílů a nikoliv z litiny, kde je možnost vzniku vzduchových bublin zapříčiňujících zhoršení vodivosti tohoto materiálu. Díky tomuto způsobu výroby je navíc dosahováno rychlejších dodávek i v případě specifických požadavků zákazníka. Použitím rozdílných materiálů pro smýkácí lyžinu a tělo lůžka je zabráněno zadírání při pohybech lyžiny. Další výhodou této konstrukce je možnost rychlé a snadné výměny jakékoli části lůžka i na nainstalovaném lůžku. Tím nevznikají žádné nebo jen velmi krátké odstávky provozu. Lůžka jsou opatřena bočními nerezovými kryty, které eliminují poškození kontaktních ploch při zakládání tyče do lůžek pod nesprávným úhlem či vzpříčení tyče v lůžku a zaručují optimální sevření mezi katodovou tyčí a lyžinou. Díky robustní, odolné konstrukci je použití lůžek vhodné i pro aplikace s pohyby či vibracemi. Lůžka jsou konstruována tak, aby nedocházelo k jejich přehřívání a proto není nutnost dodatečného chlazení vodou. U všech lůžek Auerswald je zaručena velmi dlouhá životnost a dokonalý chod.

Typy elektrovodných lůžek:

Samoupínací lůžka KSS a samoupínací lůžka pro bubnové linky KST

Tato lůžka jsou určena pro všechny typy galvanických van. Díky promyšlené konstrukci samoupínacího systému není potřeba žádného pomocného přitlaku a tyč je v lůžku optimálně sevřena vlastní vahou resp. vahou zavěšeného zboží. Tato lůžka jsou efektivním, cenově příznivým řešením pro většinu aplikací.

Lůžka s pneumatickým přitlakem KSP

Představují ideální řešení pro použití v galvanických linkách se vztlakem katodové tyče. Díky pneumatickému systému je dosaženo velkého přitlaku, čímž je zabráněno nadzvedávání tyče při přenosu proudu.

Samořídící lůžka s pneumatickým přitlakem KSPS

Tato samořídící lůžka využívají pneumatický přitlak a vlastní řídicí systém. Není nutné je tedy připojovat na samostatnou řídicí jednotku. Tím je dosaženo snížení nákladů na elektroniku, kabeláž a nároků na prostor pro jejich aplikace.

Samoupínací závěsná lůžka KHKU / KHAL

Tato lůžka využívají, stejně jako lůžka KSS a KST, samoupínacího systému. Jsou efektivním řešením pro uchycování zboží na tyč. Umožňují velmi rychlé připevnění, jakož i sejmutí galvanizovaného zboží bez dalších pomocných upevňovacích předmětů.



Obr. č. 2: Závěsné elektrovodné lůžko

Všechny tyto aspekty mají pro zákazníky přínos především v podobě zvýšení efektivity a bezpečnosti výroby a snížení nákladů na provoz. V neposlední řadě odpovídají i doporučením organizací zabývajících se energetickými úsporami v průmyslu resp. v galvanotechnice (např. O.Ö. Energiesparverband, Ministerium für Umwelt, Klima und Energiewirtschaft, Baden-Württemberg).

Pro ČR a SR je obchodním zastoupením firmy Auerswald společnost **HENNLICH s.r.o.** Prostřednictvím svého **o. z. MERES** jsou tak pro provozovatele či výrobce galvanických linek zajištěny možnosti odborných konzultací přímo v provozech, návrhy technických řešení a dodávky výše zmíněných produktů.

o. z. MERES
HENNLICH s.r.o.

Českolipská 9
412 01 Litoměřice
tel.: 416 711 207
fax: 416 711 999
meres@hennlich.cz
www.hennlich.cz/meres

Závažné havárie v galvanizovnách

Ing. Jaroslav Růžička, Praha

Technicky a provozně předvídatelné havarijní situace v provozovnách povrchových úprav jsou poměrně dobře vyhodnotitelné a příprava na protihavarijní zásah, respektive prevence není složitá. Praxe provozu galvanizoven za poslední desetiletí umožnila získat dostatečné zkušenosti a poznatky, jak takovým situacím úspěšně čelit a jak objekty tohoto typu zabezpečit po stránce stavební, dispoziční apod. Poměrně bohaté zkušenosti s širším ekologickým dopadem provozu galvanizoven byly také získány v souvislosti s asanačním programem zaměřeným na odstraňování důsledků tzv. ekologických zátěží.

Tímto však nejsou zcela vyčerpány možná rizika poškození objektů galvanizoven. Jedním z nich je i případné nebezpečí vzniku požáru. Jeho příčiny mohou být následující:

- vada na elektrické instalaci,
- vznícení hořlavých kapalin,
- úmyslné zapálení objektu
- účinek blesku.

Doposud bylo málo praktických zkušeností se zvládnutím takových situací. Přitom podle §5, písmeno d, vyhlášky č. 450/2005 Sb. má být součástí vodohospodářských havarijních plánů též i zvládnutí hasebního zásahu v případě požáru.

Je proto užitečné takovéto ojedinělé případy vyhodnocovat s cílem získat podklady pro praxi protihavarijního plánování. V dalším bude probrán případ většího požáru, ke kterému došlo v jednom závodě v r. 2012.

Objekt postižený požárem byl jednopodlažní s dvěma přilehlými loděmi, rozpětí 18 m a délce 108 m. K nim přiléhaly objekty – loď o stejném rozpětí a délce 60 m, kde se mimo jiné nacházela neutralizační stanice. V dalších odloučených objektech byl dále sklad chemikálií a sklad neutralizačních kalů. Požárem zasažená linka se skládala ze tří paralelních větví tvořených řadou van, z nichž jedna zahrnovala přípravné operace pro zbývající pokovovací technologie.

Přehled jednotlivých částí linek je uveden v následující tabulce:

Lázeň	Složení lázní
moření	Konc. HCl -120-250 g/l
elektrolytické anodické a katodické odmaštění	Teplota- 30-50° C Konc.-90-200 g/l
dekapování	Konc. HCl- 30- 120 g/l
pasivace povrchu	
oplachové lázně (25,6 m ³)	
lázně alkalického chemického odmašťování (6,0 m ³)	Teplota-60-90 °C Konc. 50-100g/l
G1 – automatizovaná část linky, především určená pro závěsové pokovení hliníku niklem a cínem ev. stříbrem nebo mědí a cínem ev. stříbrem.	
odmaštění chemické(0,720 m ³)	Teplota-60-90 °C Konc. 50-100g/l
moření alkalické(0,720 m ³)	Teplota-60-90 °C Konc. 50-100 g/l
Moření kyselá (0, 740 m ³ + 0,670 m ³)	1) Koncentrace- bifluorid amonný -120g/l, HNO ₃ 4-8 ml/l 2) 150 g/l přípravku, 340 ml/l H ₃ PO ₄ , 215 ml/l HNO ₃ Teplota- 20-30° C
zinkátování alkalické (0,750m ³)	Koncentrace- 200-300 ml/l přípravku Teplota – 18-25°C
alkalické kyanidové zinkátování (0, 750 m ³)	
Oplachové vany (11,900 m ³)	

mědění alkalické bezkyanidové (0,750 m ³)	Koncentrace: Cu-7,5-18 g/l P komplex -35-40 g/l pH – 9-9,8 Teplota-50-70 °C
sulfamátový nikl (1,200m ³)	Koncentrace: Ni-85-110g/l Cl- 0,6-8 g/l H ₃ BO ₃ -30-60 g/l pH-3,5 -4,5 Teplota – 50-55 °C
kyselé cínování (1,100 m ³)	Koncentrace: Sn-14-25 g/l Kyselina metansulfonová – 150-250 g/l Teplota – 15-25 °C
kyanidové stříbření s předstříbřením (2,200 m ³)	Koncentrace Ag -1,5-35 g/l KCN – 90-160 g/l
G2 – ruční část linky, určená pro závěsové i bubnové pokovení barevných kovů a železa	
kyselé niklování (1,100 m ³)	Koncentrace: Ni – 65-80 g/l Cl-15-25 g/l H ₃ BO ₃ – 35-45 g/l pH -4,2-5,2 teplota – 45-65 °C
Cínování (2x 1,100 m ³)	Koncentrace: Sn-12-30 g/l H ₂ SO ₄ – 120-200 g/l Teplota – 10-25 °C
alkalické kyanidové mědění (1,300 m ³)	Koncentrace: Cu – 45-55 g/l CN – 20-35 g/l Teplota – 40-65 °C
stříbření s předstříbřením (2 x 1,100 m ³)	Koncentrace Ag -1,5-35 g/l KCN – 90-160 g/l
Oplachové vany (11,900 m ³)	
dekapování kyselé (2 x0, 700 +0, 700 m ³)	Konc. HCl- 30- 120 g/l
dekapování kyanidové (2 x0, 700 +0, 700 m ³)	NaCN, KCN- 15g/l
aktivace Cu (2 x0, 700 m ³)	HNO ₃ -30ml/l
pasivace Cu(2x0,700 m ³)	
G0 – je předúpravová část pro G1 a G2	
Chemické odmaštění (4 x 1,100 m ³ +0, 600 m ³)	Teplota-60-90 °C Konc: 50-130g/l
elektroodmaštění (2 x 1,100 m ³)	Teplota- 30-50 Konc.-90-200 g/l
stahování závěsů (0,800 m ³)	HNO ₃ ⁻
moření Al (0,600 m ³)	150g/l přípravku ,340ml/l H ₃ PO ₄ , 215 ml/l HNO ₃ Teplota- 20-30 °C
moření Fe a Cu (2 x 1,500 m ³)	Konc. HCl -120-250 g/l
Oplachové vany (10, 000 m ³)	

Podlahu v suterénním objektu tvoří vana se záchytnými jímkami. Neutralizační stanice slouží pro segregované zpracování jednotlivých druhů odpadních vod odstavným způsobem. Zahrnuje následující části:

- přečerpací stanice odpadních vod
- nádrže na detoxikaci chromových vod (3x12 m³)
- nádrže na detoxikaci kyanidových vod (3x12 m³)
- neutralizace odpadních alkalicko-kyselých vod 3 à 24 m³
- deemulgační stanice
- usazovací nádrže s dávkováním polykoagulantů
- vakový filtr
- dočištění odpadních vod (pískový filtr, filtr s aktivním uhlím, 2 kolony se selektivním katexem)

Rozsah poškození linky a provedené asanace

Při požáru došlo k destrukci celkem 14 van a do suterénu se záchytnou jímkou uniklo následující množství chemikálií:

1100 l Pragolod 66 -150 g/l *
2300 l HCl – 150 g/l
600 l NaOH – 30%ní
600 l 15g/l KCN
1300 l 75g/l CuCN, 125g/l KCN
1100 l 360g/l NiSO₄, 65g/l NiCl₂,
40g H₃BO₃
1300 l 100g/l Aktivace CU S-40,
80ml/l H₂SO₄ č.
600 l Alumseal 650 30%ní roztok
600 l 15g/l KCN
500 l 150g/l KCN, 25 g/l Ag
500 l 70g/l KCN, 30g/l Ag
300 l 150g/l KCN
25 l Pragogal Ni 1051
10 l Pragogal Ni 163
10 l Pragogal Ni 164

Kromě destrukce plastových van shořely i plastové vzduchotechnické rozvody, odpadové potrubí a plastové koncovky potrubního rozvodu užitkové vody (spojeno s krátkodobým únikem užitkové vody).

Hasební zásah byl prováděn pěnou a vodou, bylo odhadnuto, že celkem vzniklo cca 100 m³ směsných kontaminovaných vod, které otekly do suterénu galvanizovny, kde v úrovni podlahy jsou záchytné jímký s tím, že kyanidová jímka (obsah 5 m³) má zvýšený okraj (o 0,3m) oproti chromové jímkce (obsah 4 m³). Při zatopení suterénu nemělo dojít k přetoku akumulovaných vod do jímký kyanidových vod, kde byly uskladněny koncentráty. Takto akumulované vody v jímkce a na podlaze suterénu byly postupně přečerpávány na neutralizační stanici.

Sanace poškozeného prostoru zahrnovala následující operace:

- demontáž poškozeného podlahového roštu a poškozené technologie (potrubí, zbytky galvanizačních van)
- demontáž poškozené vzduchotechniky
- odstraňování kontaminovaných odpadů ze suterénu a jejich odvoz
- demontáž poškozených podhledů
- dekontaminace a čištění kabelové lávky
- čištění objektu
- třídění a shromažďování odpadu
- demontáž poškozených rozvodů
- odvoz odpadu
- čištění stropu
- třídění a shromažďování odpadu z přízemí a suterénu
- čištění stěn a izolací
- demontáž izolace z poškozeného potrubí
- dočišťování konstrukcí pomocí WAP
- omývání stropní konstrukce nad podhledem
- dokončení čištění podhledu a stěn
- dekontaminace použité techniky a vybavení

Během těchto prací bylo odstraněno a odvezeno celkem 11,9 t odpadů a 2,005 t oplachových vod z čištění bylo zneškodněno na neutralizační stanici provozovatele.

Vyhodnocení likvidace následku havárie

Dominujícím důsledkem požární destrukce části galvanické linky a následného hasebního zásahu spočíval v tvorbě směsi vody po hašení, hasící pěny, uniklého obsahu poškozených předupravovacích a

pokovovacích lázní, včetně van s oplachovými vodami. Souběžně došlo též i k menšímu úniku užitkové vody z poškozené části rozvodného potrubí.

Tím vznikla kvalitativně odlišná směs odpadních vod od běžné produkce oplachových vod odváděných segregovaně do sběrných jímek s následujícím přečerpáním do příslušné sekce detoxikační části neutralizační stanice.

Základní rozdíly jsou následující:

- Oproti nízkým koncentracím znečištění oplachových vod byl směsný odpad zatížen uniklým obsahem funkčních lázní, tudíž zde byly výrazně vysoké koncentrace, a to i přes vysoký podíl použité vody pro hašení.
- Použitá hasební pěna zvýšila obsah organických látek.
- Prakticky došlo ke „zrušení“ segregace odpadních vod na kyselé a kyanidové. Pozoruhodnou skutečností je relativně nízký obsah HCN v pracovním ovzduší. Potenciální možnost daleko vyššího vývinu tohoto toxického plynu byla v existenci akumulární jímky kyanidového koncentrátu, jehož obsah však nebyl hasebním zásahem ohrožen.

Vzniklá směs kyselých a alkalických – kyanidových vod s hasebními médii natekla do suterénu s malým efektem pokud jde o vyrovnání koncentrací znečišťujících látek. Egalizace těchto vod nastala až po načerpání těchto vod do reaktorů, kde po úpravě pH, dávkování chlornanu sodného, byl aplikován navíc manganistan draselný.

Spotřeby chemikálií jsou udány pouze sumárně za celou dobu havárie. Výsledek je uveden níže:

Hydroxid sodný	2000 kg
Chlornan sodný	8000 kg
Manganistan draselný	1200 kg
Kyselina chlorovodíková	2300 kg
Kyselina sírová	800 kg
Vápenný hydrát	3500 kg
Disiřičitan sodný	500 kg
Dithioničitan sodný	150 kg

Při zneškodnění detoxikovaných a alkalicko-kyselých odpadních vod došlo k průniku kyanidů, vyžadující ruční doupravu dávkováním manganistanu draselného. Toto činidlo je způsobitelné účinné oxidace kyanidů v širším rozmezí pH než chlornan sodný.

Pro doplnění uvedených údajů je dále provedeno orientační chemicko-technologické vyhodnocení průběhu zneškodňování následků havárie. Vychází se zde prioritně z bilančních údajů uniklých lázní a z odhadu velikosti kapalných odpadů při hasebním zásahu. Výsledek pro rozhodující ukazatele je uveden v následujícím:

CuCN	97,5 kg
z toho Cu	69,3 kg
CN	28,2 kg
KCN	227,0 kg
z toho CN	90,6 kg
Ag	27,5 kg
NiSO ₄	396,0 kg
NiCl ₂	71,5 kg
NaOH	180,0 kg
HCl	540,0 kg
H ₃ BO ₃	88,0 kg

Při rozlívání těchto vod na podlaze suterénu galvanizovny nedošlo k jejich homogenizaci (potvrzují to vstupní hodnoty pH z monitoringu). Nicméně ze vstupní bilance lze vyčíslit průměrnou vstupní koncentraci hlavních složek v následujících hodnotách:

CN	1188 mg/l
Cu	693 mg/l
Ag	275 mg/l
Ni	180 mg/l
NaOH	180 mg/l
HCl	540 mg/l
H ₃ BO ₃	88 mg/l

V uvedené bilanci chybí údaj o obsahu Fe (z mořících a dalších kyselých lázní), protože jeho koncentrace nebyla udána. Odborným odhadem lze jeho koncentraci určit přibližně ve stejné úrovni jako byl obsah Ni (kolem 200 mg/l). Z uvedených údajů lze odvodit, že podstatnou část vod z hasebního zásahu lze charakterizovat jako kyanidový koncentrát s vyššími obsahy kovů a s převládající kyselou reakcí.

Z hlediska účinnosti detoxikace v daném případě byla základní otázkou tvorba obtížně zlikvidovatelných kyanidových komplexů s Ni a Fe. Za běžného provozu oplachové alkalicko-kyanidové vody obsahují volné kyanidy (KCN) a komplexně vázané kyanidy (Cu (CN)₃²⁻, Ag(CN)₂⁻) v daleko nižších koncentracích určených pouze výnosem z příslušných lázní do těchto vod. Podíl CN⁻, který mohl takto přejít na formu dalších komplexů s Fe, Ni je obtížně exaktně stanovitelný s ohledem na složité podmínky homogenizace během rozlivu směsných odpadních vod. Na druhé straně zde působil vysoký obsah volných kyanidů ve prospěch jejich komplexace na uvedené kovy.

Celkový závěr a jeho zobecnění

Mimořádný případ úniku velkého množství předúpravovacích a pokovovacích lázní v důsledku požáru a následného hasebního zásahu vedl k produkci směsných odpadních vod především s vysokým obsahem kyanidů a proměnlivou hodnotou pH.

Zneškodnění těchto vod probíhalo za podmínek nezaručujících zcela účinnou detoxikaci v prvním stupni neutralizační technologie a prokazatelně došlo k průniku kyanidů do dalších stupňů. Za daných podmínek zvládnutí havarijní situace lze předpokládat účinnou detoxikaci pouze kyanidů alkalických kovů a části méně stabilních komplexů s dvojmocnými kovy.

Použitá dodatečná detoxikace pomocí KMnO₄ odpovídá obvyklým postupům v podobných případech a lze ji označit za správnou.

Požární destrukce velkého počtu van v zasažené části galvanické linky a s tím spojený jejich únik je varianta, se kterou není zatím nikde počítáno. V řadě galvanických provozů došlo v minulosti k výrazně menším havarijním únikům, i když s daleko horšími následky pro jakost vody v recipientech a proto varianta požáru by z hlediska možných následků měla být vždy předmětem komplexního rozboru. Dopad takové vážné havárie byl významně redukován existencí suterénu jako dostatečně fungujícího zachytného prostoru i poměrně velkou kapacitou neutralizační stanice. Toto byl základní faktor skutečnosti, že důsledky havarijní situace na okolí nebyly závažné.

Pro protihavarijní zabezpečení galvanizoven z hodnoceného případu vyplývají následující poznatky a doporučení:

- Respektovat prioritu hasebního zásahu za podmínky souběžného provedení okamžitých opatření (např. manipulace s uzávěry rozvodů užitkové vody, s vypínači el. proudu apod.) a potřebu následných opatření k zachycení případných přetoků vod z hasebního zásahu, úniku odpadních vod, koncentrátů apod. z objektu do okolí.
- Je nutno předpokládat znečištění prostoru požářiště zplodinami hoření, popř. vznik plyných škodlivin (HCN apod.) a asanačním pracím bude zpravidla předcházet nezbytný monitoring pracovního ovzduší.
- Počítat se vznikem směsných odpadních vod (nad rámec zavedené segregace) vyžadující odlišný technologický režim zneškodnění oproti běžnému provozu včetně potřeby zvláštního materiálního zabezpečení.
- Zajistit bezpečnou likvidaci výstupních produktů a počítat s pravděpodobným zhoršením jakosti kalů a dalších odpadů i se vznikem zcela nových druhů odpadů z asanace poškozené části objektu.
- Doplňujícím monitoringem ověřit případnou kontaminaci zemin v okolí, popřípadě podzemních vod a dále ovlivnění jakosti říčních sedimentů apod.

Vnitřní napětí katodicky vyloučených povlaků kovů

Ing. Xenie Ševčíková, Ph.D., Ing. Jan Garay, Ing. Pavel Nejedlý^(*)

VŠB – TU Ostrava

(*) GALVANIC ENGINEERING SERVICE s.r.o.- Praha

Anotace

Galvanicky vyloučené povlaky jsou hendikepovány vnitřním napětím (napjatostí), které je důsledkem mřížkových poruch a deformací vznikajících při procesu růstu, chemickými změnami absorbovaných látek a objemovou kontrakcí. Vnitřní napětí lze kategorizovat jako 1. druhu – projeví se v makroskopickém měřítku, 2. druhu – zahrnuje oblast krystalitů a zrn, 3. druhu – projevující se na úrovni atomových skupin. Vliv vnitřního napětí 2. – 3. druhu na vlastnosti katodicky vyloučených povlaků kovů, lze případně identifikovat pomocí měření tvrdosti vyloučených vrstev, zvyšující se napětí vede ke zvýšení tvrdosti vyloučené vrstvy.

Úvod

Exaktní rentgenografická metoda umožňuje měření všech druhů vnitřního napětí, nicméně pro její náročnost a omezenou možnost dostupnosti v rámci aktuální realizace experimentální činnosti byla pro potřeby hodnocení volena metoda mechanického šetření průhybu katody, která spočívá v pokovení jednostranně izolovaného pásku, smysl prohnutí je ukazatelem charakteru napětí. Metoda spirálního kontaktometru dle Brennera a Senderoffa je rovněž jednou z možných alternativ hodnocení povrchového napětí, pro realizované experimenty a následné směry dalšího vývoje výzkumu a tendence vývoje srovnávacích a inovativních šetření bude přednostně využívána metoda dilatometrická s alternativním výstupem přístroje IS – metr.

Princip dilatometrické metody (IS-metr) spočívá v měření délkových změn předpjatého, oboustranně pokovovaného pásku. Výhodou je operativní možnost automatizace měření průběhu ve velmi krátkých časových intervalech, to je s výhodou užíváno pro nastavení vyšší proudové hustoty vedoucí ke zkrácení časového intervalu nezbytného k vyloučení požadované tloušťky vrstvy, řádově v minutách. Dochází-li při pokovení ke zkrácení vzorku, vzniká v povlaku napětí tahové (kladné), prodloužení vzorku definuje napětí tlakové (záporné).

Techniky experimentálního šetření povrchového napětí

Metoda dilatometrická umožňuje provádět měření průměrného vnitřního napětí 1. druhu galvanicky vyloučených povlaků v celém jeho průřezu. Napětí 1. druhu může dosahovat hodnot přesahujících mez pevnosti vyloučeného kovu, dochází k destrukci vrstvy a v extrémním případě ke tvarové deformaci katody (základního materiálu). Rostoucí napětí snižuje kvalitu přilnavosti a korozní odolnosti vyloučené vrstvy.

Vnitřní napětí je důsledkem mřížkových poruch a deformací mřížky, ke kterým dochází během procesu galvanického vylučování kovů. Dilatometrickou metodou lze zjišťovat pouze vertikálně orientovaná napětí. Průběh napětí ve směru příčném a ve směru růstu vrstvy tímto způsobem měřit nelze. Dlouhodobé zkušenosti však prokázaly, že z údajů dilatometrických měření lze vyvozovat jednoznačné závěry o vlivu různých parametrů elektrolýzy, jako je složení elektrolytu, hodnota pH, proudová hustota nebo charakter proudu. Tímto způsobem je možné regulovat velikost napětí přímo v provozu a to tak, aby se jejich součet pohyboval kolem nulové hodnoty.

Aktivátorem vnitřního napětí je rovněž paralelní vylučování vodíku během aktivního procesu elektrochemického vylučování kovů vyšší elektronegativity, než vodík.

Tento jev popisuje tzv. Volmerova rovnice :

Vznik atomárního vodíku



Následné děje:

Adsorbce na železe



Rekombinace na plynný vodík

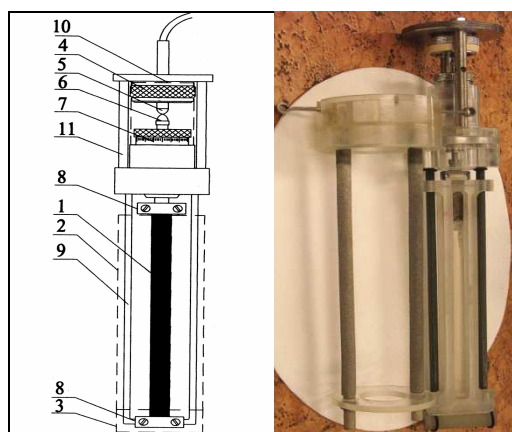


Difuze do materiálu



Vylučování a difuze vodíku během elektrolýzy, jeho tendence k nežádoucím destruktivně degradačním charakteristikám ve formě vodíkové křehkosti základu, případně pittingu povlaku další související faktory pak způsobují popraskání, puchýře a odlupování povlaku nebo povlakového systému, a to zejména u funkčních galvanických povlaků. K odstranění těchto povrchových defektů se používá směs předávaných do elektrolytu, nebo procesní úpravy nanášení povlaku aj.

Kovový povlak vyloučený v oblasti limitního proudu pro vodík generuje gradient hodnoty pH v kolmém směru k povrchu katody, proměnlivost pH v katodickém difuzním filmu v přímé závislosti procesně řízených nebo náhodných změn vzájemné kongruence fyzikálně - chemických a elektrochemických veličin a dějů, vedoucí ke zvyšující se hodnotě pH v oblasti katody, srážení hydroxidu elektroaktivních kationtů, jejich adsorbci do vyloučené vrstvy a následnému rozkladu zapříčiní vývin objemových kontrakcí a napětí.



Obr. 1 Schéma a komponenty IS - metru



Obr. 2 Měřicího pracoviště

Předpětím vzorku se zabráňuje negativnímu prohýbání vzorku během procesu pokovení a překonává se měrný tlak úchylkoměru, případně snímací sondy P2014M. Předpětí nám neovlivňuje velikost délkových změn vzorku vyvolaných vnitřním pnutím v povlaku. Při srovnávacím měření se doporučuje volit stejné předpětí. Síla předpětí se volí podle dokonalosti (rovnosti) vzorku, jeho průřezu a velikosti vnitřního napětí.

Příklady a možnosti hodnocení dilatometrickou metodou, IS – metru:

Vlivu teploty elektrolytu na vlastnosti galvanického povlaku

Měření napětí galvanicky vyloučených povlaku základního elektrolytu

Měření napětí galvanicky vyloučených povlaku s obsahem přísad majících vliv na skladbu napětí povlaku

Měření vnitřního napětí katodicky vyloučených povlaků v návaznosti na parametrech procesu a podpůrných analytických metodách:

- Teplotě
- Množství a charakteru přísad (sacharin, kyselina boritá, Laur. Síran, EL, Li⁺)
- Proudové hustotě
- Volbě typu elektrolytu
- Tloušťce vyloučeného povlaku
- Vodivosti a povrchovém napětí elektrolytu
- Stanovení koncentrace (Zn, Ni, chloridů, boridů, uhličitanů...) chelatometricky, titračně alkalimetry, vysrážením argentometricky...

Sledovat rozložení tloušťky povlaku na pokoveném vzorku, nebo určit průměrnou tloušťku povlaku na vzorku následující zkušební metodikou:

- ✓ nedestruktivně elektromagnetickým přístrojem,
- ✓ destruktivně - metalograficky

Vliv organických látek na napětí povlaků

Některé typy organických sloučenin mají schopnost snižovat napětí vylučovaných povlaků. Tyto látky jsou v galvanotechnice nazývány „inhibitory“. Jsou klasifikovány do dvou skupin - 1. a 2. třídy. Inhibitory 1. třídy, jsou látky snižující úroveň napětí. Inhibitory 2. třídy jsou látky mající mikrovyrovňovací účinek, jinými slovy tzv. leskutvorné přísady. Tyto přísady se většinou adsorbují na povrchu katody a mohou např. snižovat reakci vylučování vodíku. Nejčastěji je užíván o-toluensulfimid, resp. jeho alkalická sůl, známá pod názvem „sacharin“.

Tyto látky mají silnou adsorpční schopnost a jsou pak příčinou toho, že ve vyloučených povlacích bývá přítomna síra v koncentraci řádu setin %. Tato koncentrace je značně vysoká a negativně ovlivňuje mechanické vlastnosti povlaku, dohází ke zvýšení vnitřního napětí. Za hraniční limit obsahu síry v povlacích bez přísad je považována hodnota 0,01 %. Použití inhibitorů obsahujících síru se obsah síry zvyšuje, uváděny jsou hodnoty v rozmezí cca 0,03 - 0,08 % S.

Ve snaze omezit vznik sírové křehkosti povlaků byly učiněny pokusy nahradit p-toluensulfimid organickou přísadou s nižším obsahem síry. Bylo zjištěno, že vhodná přísada (typu EL – ze skupiny aromatických aldehydů) má na napětí značně pozitivní vliv, a že lze dokonce dosáhnout konverze napětí z tahových na tlaková, nicméně pozdější analytická šetření prokázala, že i v případě přísady EL nebyl obsah síry v povlacích dostatečně eliminován.

Z tohoto hlediska jsou možná na pováženou některé organické hydroxikyseliny, jako kyselina citronová, vinná apod., které bývají literaturou často doporučovány. Tyto látky mají rovněž komplexotvorný účinek, který zřejmě brání precipitaci zásaditých špatně rozpustných sloučenin v katodickém difúzním filmu.

Dále jsou pro tento účel používány aldehydy, případně rovněž ve spojení s aromatickým jádrem. Pro snížení povrchového napětí bývají do elektrolytu přidávány nejrůznější tenzidy ionogenní nebo neionogenní, kterých je na trhu rozsáhlá nabídka. Stanovení vhodné alternativy použití, je limitováno potřebou zajištění eliminace nepříznivých vlivů na úroveň vnitřního napětí. V tomto ohledu je osvědčený a bezproblémový laurylsíran sodný, a zatím vcelku není nutno pátrat po možné náhradě.

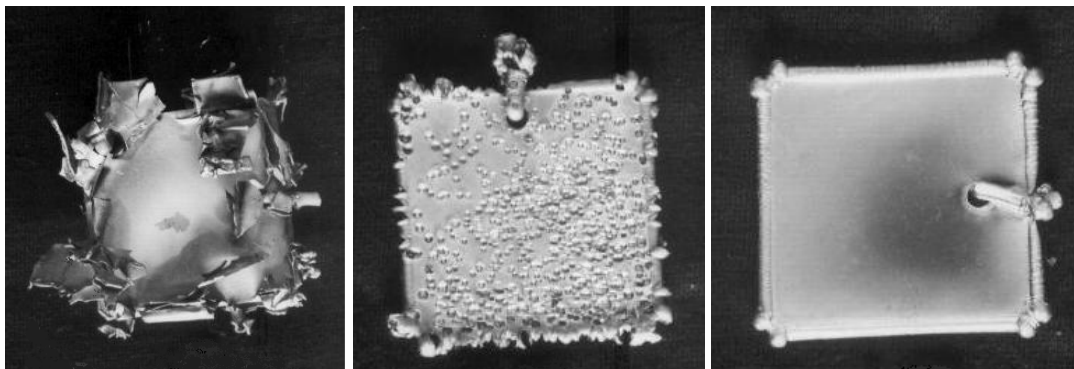
Mají-li některé anionty schopnost adsorbovat se na povrchu katody, při čemž se jedná zřejmě o chemisorpci, lze i předpokládat, že kationty, které jinak nemohou z fyzikálně-chemických důvodů projít přenosovou reakcí a vyloučit se v galvanické vrstvě, se mohou adsorbovat na základě fyzikálních sil. Adsorpční síly jsou tím větší, čím je větší počet nábojů kationtu a čím je menší jeho iontový poloměr. V tomto ohledu patří mezi kationty s největší tendencí k adsorpci Li^+ , Be^{2+} a NH_4^+ .

Vliv kationtu na vylučování kovů skupiny železa

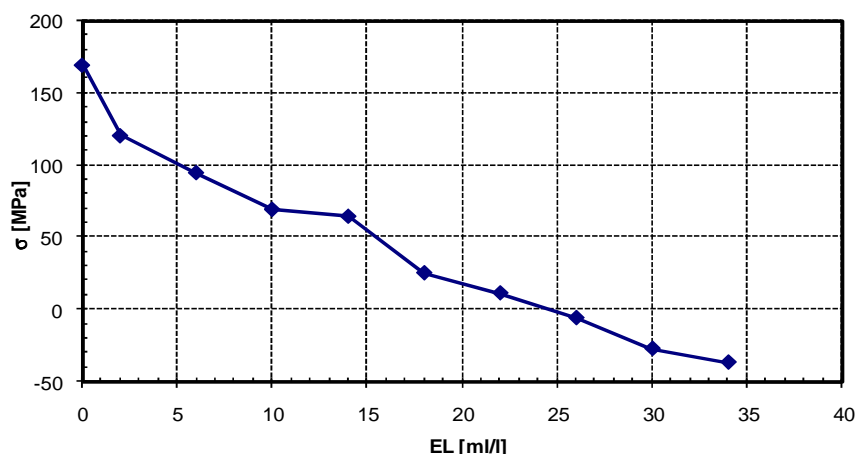
Kationty, které samy nejsou schopny přenosové reakce, mají velký vliv na průběh katodického vylučování kovů, na povrchu katody blokují aktivní centra, a umožňují tak vylučování vodíku a tímto způsobem omezují proces vylučování.

Kationty jsou na katodě schopny fyzikální adsorpce. Velikost adsorpčních sil je závislá na počtu kladných nábojů kationtu a nepřímo závislá na jeho rozměru. Z tohoto hlediska se jako nevhodnější jeví kationt – lithia a to jak k jeho malému iontovému poloměru, tak vysoké rozpustnosti svých solí. Katodicky vylučované slitiny NiFe z chloridových a síranových elektrolytů ovlivňuje lithný kationt katodický proudový účinek, chemické složení a stupeň navodíkování povlaku.

Doposud zjištěný vliv přísady EL na vnitřní napětí povlaku NiFe je uveden na obr. 4, měnící se vzhled povlaku po snížení pnutí dokumentuje obr. 3.



Obr. 3 Vliv vnitřních pnutí povlaku Ni-Fe na jeho vzhled při různém obsahu přísady EL.



Obr. 4 Vliv přísady EL na vnitřní napětí povlaku NiFe (9,75%)

Vyhodnocení naměřených hodnot

Na předem připravené pásky byly vyloučeny povlaky z chloridové lázně v případě Fe povlaků. Vylučování povlaku bylo provedeno dle zadaných vstupních parametrů. Naměřené hodnoty byly následně zpracovány dle ČSN 03 8162.

- Hmotnost vyloučeného Fe povlaku:

$$m_k = m_2 - m_1 \quad [\text{g}] \quad (6)$$

- Teoretická hmotnost Fe povlaku:

$$m_{Fe} = 2 \cdot l \cdot s \cdot t \cdot \sigma_{Fe} \quad [\text{g}] \quad (7)$$

- Vnitřní pnutí povlaku:

$$\sigma = -\frac{E \cdot d \cdot \Delta l}{2 \cdot l \cdot t} \quad [\text{MPa}] \quad (8)$$

- Katodická proudová účinnost:

$$\eta = \frac{m_k \cdot 2F}{I \cdot t_k \cdot M_{Fe}} \cdot 100 \quad [\%] \quad (10)$$

- Čas, při kterém se vyloučí požadovaná tloušťka povlaku [μm]:

$$\tau = \frac{m \cdot t_k}{m_k} \quad [\text{min}] \quad (11)$$

Elektrolytické vylučování železa z vodných roztoků na bázi chloridů

Složení chloridové lázně a parametry elektrolytického vylučování Fe povlaku:

Výchozí složení základního chloridového elektrolytu:

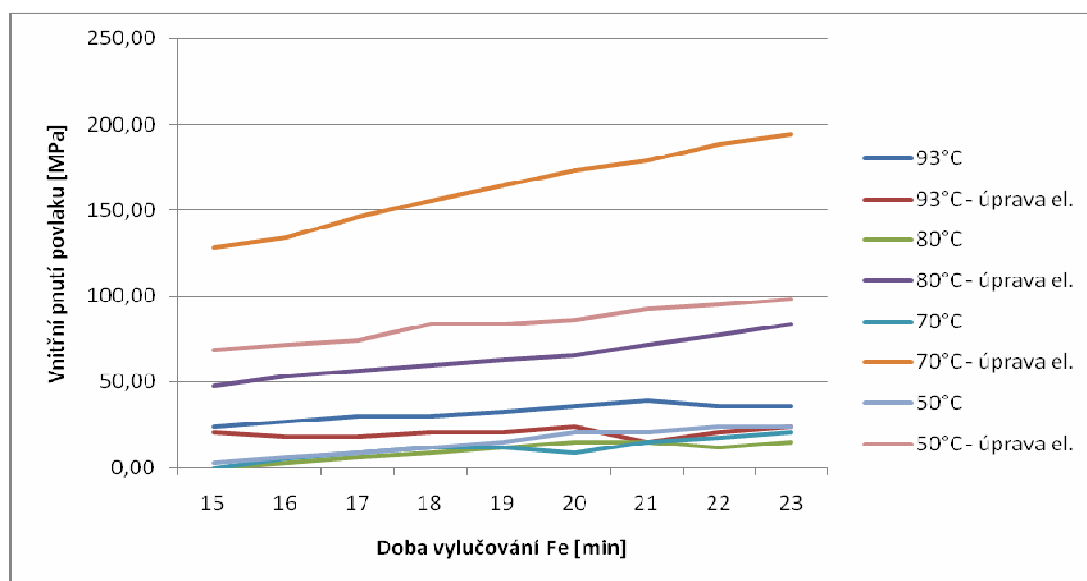
FeCl ₂ (g/l)	CaCl ₂ (g/l)	Proudová hustota (A/dm ²)	Teplota lázně (°C)	pH
250	150	2, 5, 10	93, 80,70, 50	1,5

Upraveným chloridový elektrolyt:

FeCl ₂ (g/l)	CaCl ₂ (g/l)	Proudová hustota (A/dm ²)	Teplota lázně (°C)	pH
300	200	2, 5, 10	93, 80,70, 50	1,5

Závislost vnitřního pnutí na změně složení chloridového elektrolytu

Vnitřní napětí Fe povlaku pro proudovou hustotu $2A/dm^2$

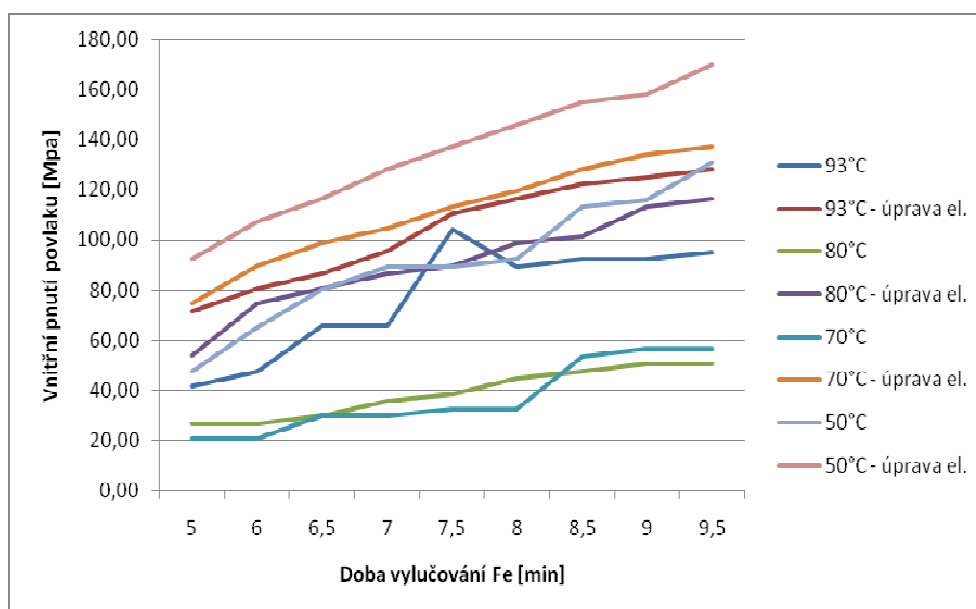


Graf 1 Vnitřní pnutí pro proudovou hustotu $2A/dm^2$

Doba vylučování pro proudovou hustotu $2A/dm^2$ byla 23minut, tloušťka povlaku vyloučená z chloridové lázně 8 μm . Z grafu 1. je patrné, že největší vnitřní napětí vykazoval povlak, který byl vyloučen z upraveného chloridového elektrolytu o teplotě $70^\circ C$. U tohoto povlaku, který byla naměřena tloušťka Fe povlaku pouze 6 μm .

Na základě realizovaného šetření můžeme konstatovat, že v daném případě, snižující se teplota chloridového elektrolytu zvyšuje hodnoty vnitřního pnutí v povlaku. Nejnižších hodnot vnitřního napětí dosahoval vzorek, který byl vyloučen z lázně o teplotě $80^\circ C$. Ovšem Fe povlak u tohoto vzorku byl vyloučen nerovnoměrně. Při proudové hustotě $2A/dm^2$, dosahují zkušební vzorky nižších hodnot napětí.

Vnitřní napětí Fe povlaku pro proudovou hustotu $5A/dm^2$

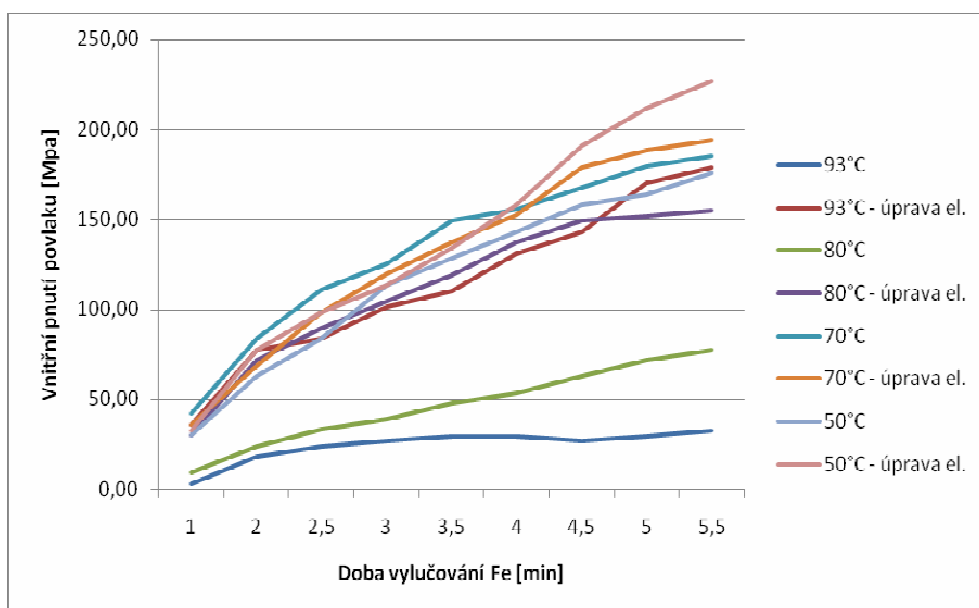


Graf 2 Vnitřní pnutí pro proudovou hustotu $5A/dm^2$

Doba vylučování pro proudovou hustotu $5A/dm^2$ byla 9,5min. teoretická tloušťka vyloučeného povlaku 8 μm . Z grafu 2. je patrné, že největší vnitřní napětí povlaku bylo naměřeno u vzorku, který byl vyloučen z upravené chloridové lázně při teplotě $50^\circ C$. Tloušťka povlaku byla u tohoto vzorku naměřena 11,5 μm .

Vzorky vyloučené z upraveného chloridového elektrolytu dosahovaly vyšších hodnot vnitřního napětí, nejnižších hodnot bylo dosaženo u vzorku, který byl vyloučen při teplotě $80^\circ C$. Povlaky vyloučené při proudové hustotě $5A/dm^2$ z elektrolytu po úpravě $FeCl_2$ 300 [g/l], dosahovaly rovnoměrnějšího vylučování povlaku. Rozsah vnitřních pnutí se pohyboval od 20MPa do 170MPa.

Vnitřní pnutí Fe povlaku pro proudovou hustotu 10A/dm²



Doba vylučování pro proudovou hustotu 10A/dm² byla 5,5 min., teoretická tloušťka povlaku vyloučená z chloridové lázně 8 μm. Nejnižší napětí povlaku bylo naměřeno u vzorku, který byl vyloučen z chloridového elektrolytu při teplotě 93°C. Povlak dosahoval tloušťky 13,8 μm.

Z grafu 3. lze vypočítat, že zbývající vzorky vyloučené při proudové hustotě 10A/dm², se v naměřených hodnotách průběhu napětí u následně vyloučených povlaků příliš neliší. Ovšem povlak, který byl vyloučen z upravené chloridové lázně při teplotě 50°C, dosahoval nejvyšších hodnot napětí v závěru vylučování. Naměřená tloušťka povlaku zde byla 9,2 μm. Zvyšující se hodnota proudové hustoty má vliv na zvyšující se povrchové napětí Fe povlaku.

Závěr

Vzorky vyloučené z chloridové lázně o teplotě 50°C dosahovaly nejvyšších hodnot vnitřního napětí ve vyloučeném Fe povlaku. Úprava elektrolytu zvýšením koncentrace FeCl₂ na 300 [g/l] se u povlaků projevila zvýšením napětí, doloženo v grafech 1 - 3.

Lze konstatovat, že snížení pracovní teploty lázně chloridového elektrolytu a navýšení hodnoty proudové hustoty má negativní dopad ve smyslu rostoucí tendence hodnot vnitřního napětí povlaků. Nejvyšších hodnot dosahoval elektrolyt o teplotě 50°C a proudové hustotě 10A/dm².

Nejnižších hodnot napětí, bylo dosaženo u chloridového elektrolytu o teplotě 93°C, tato teplota je velice energeticky náročná pro nízké proudové hustoty, kde dochází k prodloužení doby vylučování pro dosažení požadované tloušťky povlaků.

Vzorky, které byly vyloučeny z upraveného chloridového elektrolytu, vykazovaly větší vnitřní napětí v povlaku, tloušťka vyloučeného povlaku byla převážně charakteru rovnoměrného. Ověření tloušťky vyloučeného Fe povlaku bylo prováděno pomocí destruktivní metody kolmého řezu a přípravy metalografického výbrusu dokumentováno pomocí světelné mikroskopie pomocí vybavení Olympus GX51 za podpory QuickPhoto Industrial 2.1. Příprava vzorků byla prováděna v laboratořích VŠB – TU Ostrava.

Literatura

CYRUS, Z., CHOCHOLOUŠEK, J., KRISTOFORY, F. A VÍTEK, J. *Kurz galvanizérů 1*. Učební texty a návody do cvičení. 1. vyd. Ostrava: VŠB-TU Ostrava, 1996, 144 s.

SAFRANEK, W. *The properties of electrodeposited metals and alloys*. 2nd ed. Orlando : .., 1986. ISBN 0-936569-00-X.

LOWENHEIM, F. *Modern electro-plating*. 3rd ed. New York : .., 1974. str. 789. ISBN 0-471-54968-1.

VÍTEK, J.; NEJEDLÝ, P.; KRISTOFORY, F. Low-stressed nickel layers electrodeposited from a 5-sulfosalicylate bath. *Plating And Surface Finishing*. 2001, roč. 88, č. 12, s. 61 – 63. ISSN 03603164.

Obr, L. Vstup do technologie povrchových úprav. In: *Protikorozi ochrana a její provázanost v průmyslu*, listopad 2012, Jihlava. ISBN 978-80-903709-7-5.

NEJEDLÝ, P., VÍTEK, J., KRISTOFORY, F. *Příprava a údržba elektrolytů*. Sborník textů, VŠB-TU Ostrava 1995

ČSN EN 1403. *Ochrana kovů proti korozi – Elektrolyticky vyloučené povlaky – Metoda specifikace všeobecných požadavků*. Praha: Český normalizační institut, 1999.

ČSN 03 8162. *Elektrolyticky vyloučené kovové povlaky – Metoda stanovení vnitřního napětí*. Praha: Český normalizační institut, 1987.

Difuze železa do elektrolyticky vyloučených zinkových povlaků

Ing. Josef Trčka, Ph.D.

VOP CZ s.p. Brno

1 Úvod

Při žárovém zinkování ponorem se na zinkovaných dílech tvoří slitinové povlaky železo – zinek, které mají různé složení v závislosti na obsahu křemíku v oceli a v technické literatuře jsou popisovány jako tvrdý zinek. Speciální ferozinkové povlaky s obsahem železa do 10 % se vyrábějí kontinuálním žárovým zinkováním plechů a následným žiháním při teplotě 500°C. Plechy s ferozinkovými povlaky zaznamenaly v posledních letech enormní rozšíření zejména v automobilovém průmyslu z důvodů dobré tažnosti, svařitelnosti a vynikající lakovatelnosti bez použití primerů. Vykazují rovnoměrný matný vzhled, zvýšenou odolnost proti mechanickému poškrábání a srovnatelnou korozní odolnost s klasickým žárovým zinkovým povlakem. Zinkové povlaky vylučované elektrolyticky jsou tvořené čistým zinkem a jejich následná tepelná úprava s výjimkou speciálních případů nebo odvodňování se neprovádí.

2 Defekty elektrolyticky vyloučených zinkových povlaků po tepelném zpracování

Poznatek o nepříznivém vlivu teploty na jakost elektrolyticky vyloučených zinkových povlaků (zejména nevyhovující přilnavosti) byl získán z provozních zkušeností. Vnější část povrchu válcové součásti byla zinkována, vnitřní část byla fosfátována jako podklad pro vypalovací silikonový nátěr. Po tepelném zpracování silikonového nátěru se projevila snížená přilnavost zinkového povlaku tvorbou puchýřů a místního odlupování povlaku. Tepelné zpracování (polykondenzace silikonové nátěrové hmoty) se prováděla v komorové elektrické sušárně při teplotě 240 °C po dobu 2 hodin. Pro zjištění příčiny špatné přilnavosti zinkových povlaků byla provedena kontrola technologie chemické a elektrochemické předúpravy elektrolytického zinkování, kontrola složení a čistoty zinkovací lázně jakož i dodržování předepsaných proudových podmínek zinkování. Následovaly provokační zkoušky při nichž byl povrch dílů záměrně zamaštěn v různých etapách technologie předúpravy ložiskovým olejem, Emulzínem H a řepkovým olejem. Žádná z uvedených kontrol a zkoušek nevedla k objasnění příčiny špatné přilnavosti zinkového povlaku. Při opravách dílů s vadným zinkovým povlakem byl vadný povlak stahován v kyselině chlorovodíkové (1:1). Bylo zjištěno, že po tomto vymoření vykazoval povrch dílů šedočerný povlak, který nebylo možné odstranit běžnými provozními způsoby chemické a elektrochemické předúpravy. Proto bylo přistoupeno k metalografickým analýzám vadných zinkových povlaků. Bylo zjištěno, že vadné povlaky vykazují dvě vrstvy. Pevně plící spodní vrstva a oddělující se horní vrstva mají odlišné fyzikálně mechanické i chemické vlastnosti. Horní vrstva má typické vlastnosti a strukturu zinkového povlaku, je měkká a snadno leptatelná. Spodní vrstva je jemně dendritická, hůře se leptá kyselinou pikrovou, je mnohem tvrdší a křehčí. Následnou kontrolou teploty v sušárně pro polykondenzaci silikonového nátěru bylo zjištěno, že nesprávným uzavřením větrací klapky došlo k přehřátí sušárny na teplotu 300 °C což vedlo k difuzním pochodům železa do zinkové vrstvy, která se rozdvojila a horní část zpuchýřovala.

3 Ověření tvorby slitinových fází železo-zinek v zinkových povlacích

V podmínkách experimentálního vybavení Vojenského technického ústavu ochrany byla problematice změn vlastností elektrolyticky vyloučených zinkových povlaků na oceli po tepelném zpracování věnována hlubší pozornost s následujícími záměry:

1. Stanovit limitní teplotu, při níž intermetalická fáze v zinkovém povlaku může vzniknout.
2. Navrhnout vhodné analytické metody pro zjištění přítomnosti slitinových fází železo – zinek a pro stanovení obsahu železa v intermetalické fázi železo – zinek.
3. Analyzovat intermetalickou fázi železo – zinek u ocelí s různým obsahem křemíku v závislosti na teplotě a době expozice.
4. Ověřit vliv intermetalické fáze železo – zinek na kvalitu vyloučeného povlaku zinku (vzhled, přilnavost, tvárnost, tvrdost a korozní odolnost povlaku).

Popis experimentů

Elektrolytické zinkování a tepelné zpracování vzorků

Ocelové vzorky o rozměrech 30x80 mm byly v provozních podmínkách elektrolyticky pozinkovány na tloušťku 20 až 40 μm . Zinkování bylo prováděno ve slabě kyselé zinkovací lázni při následujících podmínkách:

teplota lázně	20 °C
stejnoseměrné napětí	U=1,5 V
proudová hustota	1,5 A/dm ²

Vyloučené zinkové povlaky nebyly chromátovány ani nijak chemicky upravovány.

Tepelné zpracování bylo prováděno v komorové peci L 70-S (výrobce LAC, spol. s r.o. Rajhrad), ve které byla udržována teplota s přesností $\pm 10^\circ\text{C}$ elektronickým regulátorem. Předepsaná doba expozice vzorku na dané teplotě byla sledována od okamžiku, kdy kontrolním termočlánkem dotýkajícím se povrchu vzorku byla detekována příslušná teplota. Poté byl vzorek z pece vyjmut a umístěn na keramickou destičku, kde se volně ochlazoval na teplotu místnosti.

Použité analytické metody a přístroje

Pro makroskopická pozorování do zvětšení 50x byla použita stereolupa fy Olympus. Byla používána pro hodnocení defektů zinkových povlaků vzniklých po tepelném zpracování vzorků (puchýře, praskliny, odloupená místa...) a pro hodnocení tvárnosti zinkových povlaků po zkoušce ohybem na válcovém trnu.

Ke zjištění přítomnosti intermetalické fáze v zinkovém povlaku a měření její tloušťky bylo prováděno metalografické vyhodnocování vzorků na ploše řezu kolmé k povrchu. Pro hodnocení byly vzorky vybroušeny za mokra, vyleštěny diamantovými pastami do zrnitosti 1 μm . K hodnocení a dokumentaci mikrostruktury byl používán světelný metalografický mikroskop Neophot 32 (výrobce Carl Zeiss Jena).

Pro mikroanalýzu byly použity vzorky z metalografického výbrusu příčného řezu zalisovaného do vodivé hmoty Mounting Resin-1 (výrobce fy Struers). Pro zlepšení vodivosti byly výbrusy napařeny uhlíkem.

Cílem rtg. mikroanalýzy bylo zjistit rozložení zinku a železa v zinkové vrstvě nanesené na oceli po tepelné expozici.

Mikroanalýza byla prováděna na rtg. energiově disperzním analyzátoru LINK připojeném na elektronový rastrovací mikroskop JSM-840 (obr. 1). Byla použita metoda bodové analýzy po zvolené dráze napříč zinkovou vrstvou ve směru od povrchu zinkového povlaku k ocelovému podkladu.



Obr. 1 Elektronový rastrovací mikroskop JSM – 840 a rtg. analyzátor LINK

Podmínky analýzy byly zvoleny následovně:

urychlující napětí elektronového svazku	U = 25 kV
doba sběru spektra	t = 50 s
posuv bodu po 2 μm v rozsahu celkové tloušťky zinkové vrstvy.	

Po provedené analýze byla měřená oblast fotograficky zdokumentována. Zjištěné koncentrace železa a zinku v hmotnostních % byly vyneseny do grafů v závislosti na tloušťce zinkové vrstvy.

U vybraných vzorků byla provedena kontrolní analýza rozložení zinku a železa v zinkové vrstvě metodou optické spektrometrie s dlouhým výbojem na zařízení u firmy LECO. Výhodou této metody je snadná příprava vzorků jakož i rychlost analýzy. Vzorky není třeba připravovat metalograficky.

Tvárnost zinkových povlaků s intermetalickou fází Fe-Zn byla měřena a vyhodnocována ohybem na válcovém trnu dle ČSN EN ISO 8401. Zkušební tělesa o šířce 10 mm, délce 100 mm a tloušťce 1 mm se dle této metody ohýbají na trnech se stále menším průměrem a tvárnost v % se stanovuje z nejmenšího průměru trnu, na kterém nedojde k lomu povlaku. Pro zkoušky byla použita sada trnů o průměru 25, 20, 16, 10 a 5 mm. Zkušební tělesa po provedených ohybech jsou zdokumentována na obr. 2. Tvárnost povlaku D_1 v % je dána vztahem

$$D_1 = \frac{d_1}{d + d_1} \cdot 100$$

kde d_1 je celková tloušťka zkušebního tělesa

d je průměr nejmenšího trnu, na kterém v povlaku nevzniknou trhliny.

Trhliny byly zjišťovány vizuálně na stereolupě při zvětšení 25x.

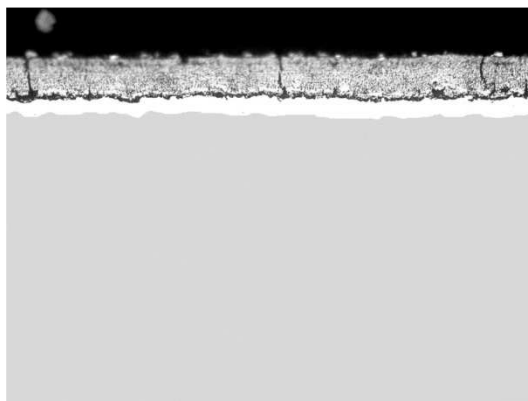


Obr. 2 Zkušební tělesa po ohybech (měření tvárnosti Zn povlaků)

Mikrotvrdotost povlaku čistého zinku a povlaku se slitinovými fázemi Fe-Zn byla měřena dle ČSN EN ISO 4516 podle Vickerse. K měření byl použit metalografický mikroskop Neophot 21 s mikrotvrdoměrem Haneman.

4 Výsledky experimentů

Tepelným zpracováním při teplotách min. 200°C dochází k difúzním pochodům při nichž se původně čistý elektrolyticky vyloučený zinkový povlak mění a vznikají intermetalické fáze, obdobně jako u žárově vylučovaných zinkových povlaků při teplotách 460 až 530°C. Tloušťka slitinových fází závisí na teplotě a době tepelného zpracování. Při teplotě 270 °C se původní homogenní a dobře přilnavá zinková vrstvy rozdvají (obr. 3).



Obr. 3 Zn vrstva po 270oC/3hod

Spodní vrstva je tvořena slitinovou fází železo-zinek, horní vrstva čistého zinku je popraskaná a vykazuje nevyhovující přilnavost, což se vizuálně projeví tvorbou puchýřů a prasklin. Vlivem tepelného zpracování dochází rovněž ke ztrátě lesku zinkových povlaků. Původní stříbřitá barva zinkového povlaku se mění na šedožlutou. Z výsledků měření tvárnosti zinkových povlaků s obsahem intermetalických fází Fe-Zn vyplynulo, že se tvárnost snížila z 17,6% na 4,0% ve srovnání s čistým zinkovým povlakem.

Výsledky měření mikrotvrdosti jsou následující:

čistý zinek	90 HV ^{0,02}
slitinová fáze Fe-Zn	237 HV ^{0,02}
konstrukční ocel 12010	276 HV ^{0,02}

Obsah železa ve slitinových fázích železo-zinek byl stanoven rtg. energiově disperzním analyzátozem a pohybuje se v rozmezí od 1% do 12% hmotnostních v závislosti na teplotě, době tepelného zpracování a obsahu křemíku v základním ocelovém materiálu.

Ověření korozní odolnosti zinkových povlaků s obsahem slitinových fází Fe-Zn bylo provedeno urychlenými porovnávacími korozními zkouškami dle ČSN ISO 9227 – Zkouškou solnou mlhou, metodou NSS. Celková doba expozice vzorků v solné komoře činila 360 hodin. V průběhu korozní zkoušky byla vizuálně hodnocena bílá koroze zinkových povlaků a červená koroze základního materiálu. Pro vyhodnocení koroze základního materiálu byly ze zkušebních vzorků po ukončení zkoušky chemicky odstraněny korozní zplodiny a rozsah koroze byl hodnocen dle ČSN EN ISO 10289 (Metody korozních zkoušek kovových a jiných anorganických povlaků na kovových podkladech – Hodnocení vzorků a výrobků podrobených korozním zkouškám). Byla stanovena zkorodovaná plocha vzorků v % a stupeň ochrany R_p . Z výsledků rozsahu korozního napadení základního materiálu pozinkovaných vzorků s intermetalickými fázemi Fe-Zn vyplynulo, že stupeň ochrany R_p je u všech hodnocených vzorků roven 0. Povrchová úprava oceli s čistým zinkovým povlakem vykazovala stupeň ochrany 1 až 2.

5 Závěr

Z uvedených výsledků experimentálních prací vyplynuly nové, doposud nepublikované poznatky o změnách vlastností elektrolyticky vyloučených zinkových povlaků po jejich tepelném zpracování. V technické praxi se provádí tepelné zpracování elektrolyticky vyloučených zinkových povlaků na ocelích s pevností v tahu nad 1050 MPa za účelem snížení vodíkové křehkosti. Doporučená teplota pro odvodňování zinkových povlaků je v rozsahu od 190°C do 210°C, minimální doba odvodňování je 24 hodin. Dalším příkladem, kdy je nutné zinkové povlaky na oceli vystavit teplotám nad 200°C je polymerace nátěrů nanesených na zinkových povlacích. V těchto případech může dojít ke snížení jejich přilnavosti, projevující se puchýřováním a odlupováním. Příčinou jsou difúzní pochody železa do zinku, nezávislé na typu a chemickém složení galvanické zinkovací lázně, z níž je zinkový povlak vylučován a v technické praxi je nelze podceňovat.

TRIMAC III – Trojmocné dekorativní pokovování

Jaromír Vrbata

MacDermid CZ, s.r.o., Praha

Trojmocné dekorativní chromování bude po roce 2016 vyžadováno po většině dodavatelů dekorativních povlaků. Firma MacDermid se vývojem trojmocných chromových lázní zabývá od poloviny 70 let minulého století. Naši vývojáři představili v roce 2005 TriMacIII. Od té doby se tento novátorský systém zabydlel ve všech odvětví dekorativního pokovování. Své první zkušenosti s tímto systémem mají i zákazníci na českém trhu. Tento článek má za úkol rozptýlit obavy a podělit se o zkušenosti s touto, u nás stále málo známou, alternativou.

Firma MacDermid prosazovala vždy síranový elektrolyt pro svoje trojmocné chromování. Síranový elektrolyt se nemusí chladit jako chloridový, má mnohem světlejší barvu a není tak agresivní k okolnímu zařízení.

Mezi velké výhody trojmocného dekor. chromování bezesporu patří jeho vysoká účinnost v oblastech nižší proudové hustoty. Opravdu to znamená, že místa, která jsou na šestimocných lázních obtížně nebo vůbec pochromovatelná, jsou u TriMacu III pochromovaná bez problémů. Šestimocné systémy mají v lázni zhruba 125g/l čistého chromu. To je 10x více než v TriMacIII. Jednoduchým doplňováním part 1 se udržuje hodnota Cr v lázni TriMacIII a to v rozmezí 10 – 14 g/l. Pro obsluhu lázně TriMacIII je velkou výhodou, že při provozu nevzniká tzv. chromová mlha, která u šestimocného systému může způsobovat zdravotní problémy. Ve vyšších proudových hustotách „nepřipaluje“.

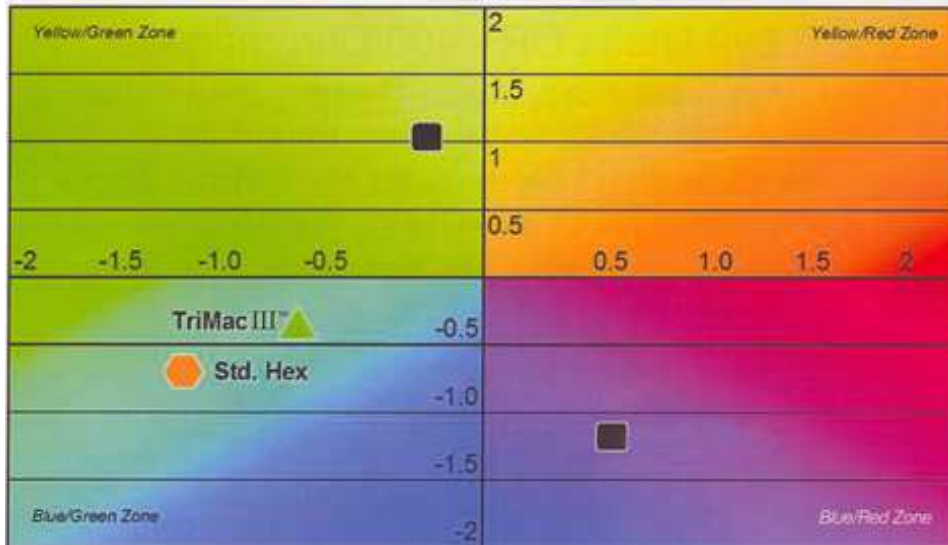
	Rozsah	Doporučeno
TriMacIII Conductivity salts	250 – 320 g/l	300 g/l
TriMacIII Part 1	120 – 240 ml/l	150 ml/l
Celkový obsah Cr kovu	10 – 20 g/l	12 g/l
Hustota	Ne vyšší než 1,3	1,2
TriMacIII Initial	10 ml/l	
TriMacIII Wetter	3 ml/l	
Teplota	50 – 65 °C	55 °C
pH	3,2 – 3,8	3,5
Katodová proudová hustota	7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

Vlastnosti vyloučeného povlaku:

Barva:

Pro vývoj byla barva vyloučeného povlaku jedním z nejdůležitějších hledisek. Konkurenční trojmocné chromovací lázně momentálně dostupné na trhu mají rozsah odchylky barvy povlaku od šestimocných aplikací 7% - 9%.

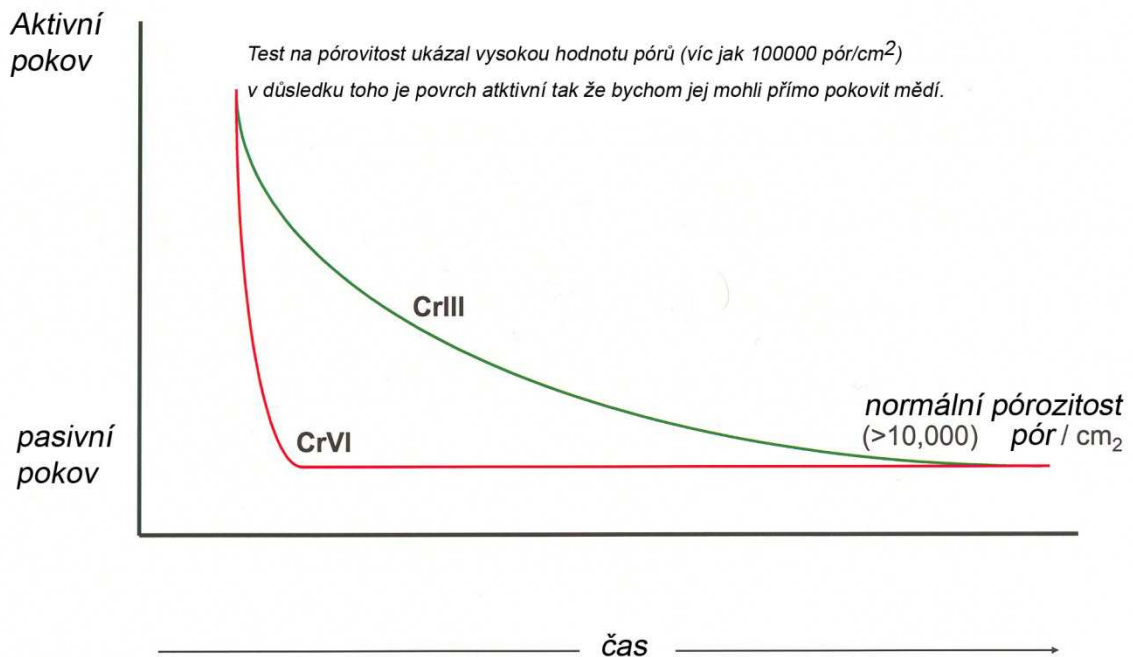
TriMac III má odchylku barvy povlaku 3% - 6% od běžných šestimocných aplikací. Odchylka 5% je téměř nezachytitelná lidským okem. Testováno na chromometru MINOLTA CR – 400.



Graf znázorňuje standardní povlak šestimocného chrómu a jeho barevnou podobnost s povlakem **TriMac III** v porovnání s konkurencí.

Korozní odolnost a pasivace povlaku.

Vyloučený povlak z trojmocných chromových lázní je velmi aktivní, na rozdíl od povlaku vyloučeného v šestimocné chromových lázní. Je tedy nutné, zboží po pokovení uchovat po dobu 24 hodin na suchém místě. Po uplynutí této doby je možné zboží zabalit a expedovat. Celková doba pasivace k získání potřebné korozní ochrany je zhruba 10 dní. Korozní odolnost vyloučeného povlaku je tedy měřitelná až po 10 dnech od pokovení.



Výsledky:

Čas	1. TriMacIII 12/05	2. TriMacIII 03/06	3. Cr ^{VI}
24h	5 x o. k.	5 x o. k.	o. k.
48h	5 x o. k.	5 x o. k.	o. k.
72h	5 x o. k.	5 x o. k.	o. k.
96h	Beze změn	Beze změn	
120h	Beze změn	Beze změn	
144h	Lehce tmavší	Lehce tmavší	
216h	Tmavé skvrny na okrajích obr. 1	Tmavé skvrny na okrajích obr.2	obr. 2
240h	Beze změn	Beze změn	



Provozní zkušenosti

Instalace lázně byla provedena v prvním čtvrtletí roku 2011 na provozu, kde se pokovuje trubkový materiál. Od začátku bylo jasné, že je potřeba zajistit provoz lázně tak, aby nedocházelo ke kontaminaci železem a niklem. Rozhodli jsme se, že použijeme Ionexové čištění lázně. Jako náplň do ionexových kolon jsme použili doporučený Resin no. 1. Vybrali jsme tento resin z důvodu jeho selektivních schopností. Dokáže pohlcovat Cu, Ni a Fe. Resin No. 1 se regeneruje pomocí NaOH a H₂SO₄. Na lázeň o objemu 3000 litrů jsme použili Ionexovou kolonu se dvěma nádobami o objemu 2 x 35 litrů. Při pokovování dílců, které nemají vnitřní plochy, pracovala ionexová kolona bez problémů. Hodnota železa v lázni se držela okolo 8 mg/l. Při pokovování trubkového materiálu se po jedné směně prudce zvýšila hodnota železa v lázni až na 20 mg/l. Při této hodnotě se začali projevovat defekty na povlaku: hnědě skvrny a menší účinnost v oblastech nižší proudové hustoty. Nejprve jsme zvýšili průtok lázně skrz ionexovou kolonu. Dosáhli jsme sice lepšího výsledku, ale účinnost kolony byla po 24 hodinách prakticky nulová a obě nádoby potřebovaly regeneraci. Regenerace trvá 12 – 20 hodin. Snížili jsme tedy průtok na původní hodnotu a rozhodli se, že přidáme ještě jednu ionexovou nádobu. Tentokrát pouze v objemu 10 litrů, ale s jinou náplní Fe resin. Fe Resin je pouze na čištění lázně od železa. Nedá se regenerovat a tudíž se, po jeho naplnění musí vyměnit. S touto změnou již trubkový program na chromovací lázni běží bez problémů. Pro bezproblémový chod lázně je zapotřebí ionexová kolona na měď a nikl a separátně je potřeba menší kolona na železo. Na jednu náplň při 2 směnném trubkovém programu čištění funguje 5 – 7 dní. V současné době provozujeme lázeň při vyšších hodnotách železa a to díky úpravě koncentrace komplexantu. Lázeň se nyní provozuje při hodnotách 8 – 35 mg Fe.

Závěrem:

Firma MacDermid se stala průkopníkem na poli trojmocného dekorativního chromování. TriMac III je relativně nový produkt, ale je již řádně prověřen u několika desítek spokojených zákazníků v USA a Evropě. Na našem trhu působí firma MacDermid relativně krátkou dobu a přesto se jí povedlo zavést tuto technologii do poměrně náročného provozu pokovování trubkového materiálu.

V roce 2016 vejdou v platnost legislativní změny, které chtějí odstranit šestimocné dekorativní chromování z galvanoven. Pokud hledáte kvalitní a stabilní alternativu k tomuto procesu, firma MacDermid je připravena Vám takovou technologii nabídnout.

Dodatočné úpravy anodicky oxidovaného hliníka

M. Zemanová, P. Krivdová, J. Híveš

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

Úvod

Anodická oxidácia (elox) patrí k povrchovým úpravám hliníka a jeho zliatin. Priaznivo ovplyvňuje dôležité vlastnosti (tvrdosť, koróznou odolnosť alebo elektroizolačnú schopnosť) pre ďalšie aplikácie. K dodatočným úpravám anodicky oxidovaného hliníka patrí aj vyfarbovanie pórovitej vrstvy oxidu hlinitého pripraveného anodickou oxidáciou. Vyfarbovanie anodicky oxidovaného hliníka elektrochemicky sa realizuje najmä použitím striedavého prúdu (AC). V súčasnosti je zaujímavou alternatívou vyfarbovania anodicky oxidovaného hliníka elektrochemicky použitie impulzového prúdu (PC).

Pokovovanie impulzovým prúdom (PC) a impulzovým reverzným prúdom (PRC) je technika, pri ktorej sa štandardný stacionárny jednosmerný prúd nahradí modulovanou (nestacionárnou) formou. Najväčšími výhodami tohto pokovovania je rovnomerné vylučovanie povlaku bez použitia aditív založených na organickej báze (napr. leskutvorné prísady). Pri impulzovom pokovovaní majú rozhodujúcu úlohu hodnoty prúdov jednotlivých impulzov a ich cykly. Na rozdiel od vylučovania jednosmerným prúdom, pri ktorom sa používa neprerušovaný vstup energie, systémy impulzového pokovovania poskytujú možnosti modulácie prúdu, čím možno dosiahnuť rozličné výsledky. Napríklad vylučovaním zlata, striebra a medi impulzovou technikou sa dosiahne jemnejšia štruktúra zrna, vyššia hustota a menší elektrický odpor. Pri chrómovaní sa získajú tvrdšie, oteruvzdornejšie povrchy a pri niklovaní možno impulzovou technikou znížiť prídavky organických zlúčenín, čím sa dajú dosiahnuť lesklejšie povlaky väčšej hrúbky a možno redukovať čas pokovovania. Okrem toho, čas vylučovania sa dá skrátiť až o 50 %. Tieto charakteristiky sú významné a umožňujú široké využitie impulzovej techniky v mnohých priemyselných odvetviach, najmä v elektronických aplikáciách [1]. Na charakteristiku postupnosti unipolárnych impulzov prúdu sú potrebné tri parametre. A to hodnota katódového prúdu I_c , dĺžka katódového impulzu τ_c (aktívna časť impulzu s polarizáciou) a interval medzi jednotlivými impulzmi, τ_r (neaktívna časť impulzu bez polarizácie).

V praxi najviac priemyselných procesov je zameraných na vyprodukovanie bronzových až čiernych povlakov a používa elektrolyty na báze solí Ni, Sn, Co alebo zmesi týchto solí. Zlaté povlaky boli príležitostne produkované v elektrolytoch na báze Se a Ag. Problémom pri vyfarbovaní môže byť prudké vylučovanie plynného vodíka, ktorý sa vyvíja pri tvorbe filmu ako výsledok krátkej periódy, kde hliník je katódou, a môže kompletne oddeliť anodický povlak od kovu. Vylučovaním vodíka pri elektrolytickom vyfarbovaní tiež dochádza k tvorbe jamiek, ktoré vytvárajú zrnitý povrch povlaku [2]. Informácie o tom, čo sa vlastne deje pri použití striedavého prúdu poskytol Doughty a jeho spolupracovníci, ktorí tvrdia, že usadzovanie kovu nastáva v katódovom polcykle po tvorbe trhlín v bariérovej vrstve oxidu, a vznikajúci film teda rastie v anódovom polcykle [3]. Títo pracovníci používali pri vyfarbovaní silno kyslý Ag - elektrolyt a kyselinu šťaveľovú pri anodickej oxidácii. Práve tieto pracovné podmienky môžu byť príčinou lokálneho poškodzovania bariérovej vrstvy počas katódového polcyklu, a preto je v anódovom polcykle potrebný istý stupeň opravy. Kov je uložený na dne anodického filmu, zvyčajne vo výške (3-5) μm v blízkosti fázového rozhrania $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Elektrolyticky vyfarbený film má každý individuálny pór na dne vyplnený kovovými čiastočkami. Kým tieto čiastočky majú značnú výšku, ich priemer je extrémne malý (15 nm - 18 nm), a preto skôr ako absorpciou svetla produkujú farbu rozptylom svetla [2].

Rozporuplná environmentálna politika Európskej únie vytvára silný tlak na používanie obnoviteľných zdrojov energie. Využívanie slnečnej energie sa realizuje prostredníctvom fotovoltaiiky a zachytávania slnečnej energie v kolektoroch. Z chemického hľadiska je zaujímavý absorbér kolektora. Povrch absorbéra t.j. anodicky oxidovaného hliníka sa upravuje tak, aby bol jeho výkon čo najvyšší. V jednoduchších a lacnejších kolektoroch sa používajú rôzne nátery. Vyššiu úroveň predstavujú tzv. selektívne konverzné vrstvy (SKV), kde je dôležitá pre dobrú funkciu solárneho systému vysoká miera absorptivity a nízka tepelná emisivita absorbéra. SKV sa získavajú anodickou oxidáciou hliníka a následným elektrolytickým vyfarbením striedavým alebo impulzovým prúdom. Hlavnou prednosťou slnečných systémov je praktická nevyčerpatelnosť a ekologická čistota slnečnej energie. Tieto výhody dávajú možnosť efektívnej decentralizovanej výroby energie s využitím materiálov, ktoré sú plne recyklovateľné. Väčšina štandardných kolektorov je rátaná na exploatáciu dlhšiu ako 20 rokov u niektorých kolektorov to môže byť aj podstatne viac. Medzinárodná Energetická Agentúra (the International Energy Agency – IEA) vyvinula program zrýchlenej skúšky životnosti pre komerčné solárne absorbéry. Účelom je testovanie solárnej absorptivity a tepelnej emisivity, ktoré by mali korešpondovať so stratami v slnečnej charakteristike systému, čo znamená že by sa nemali zmeniť do miery 5% strát. Testovací program zahŕňa tri oblasti skúmania, ktoré boli zistené ako závažné pre životnosť absorbérov: vysoká teplota, vysoká vlhkosť a kondenzácia, a SO_2 expozícia pri vysokej vlhkosti [4].

Cieľom tejto práce bolo porovnať tvorbu SKV za použitia vyfarbovania anodicky oxidovaného hliníka striedavým a impulzovým prúdom a následne preskúmať odolnosť takto pripravených materiálov oproti vysokej vlhkosti.

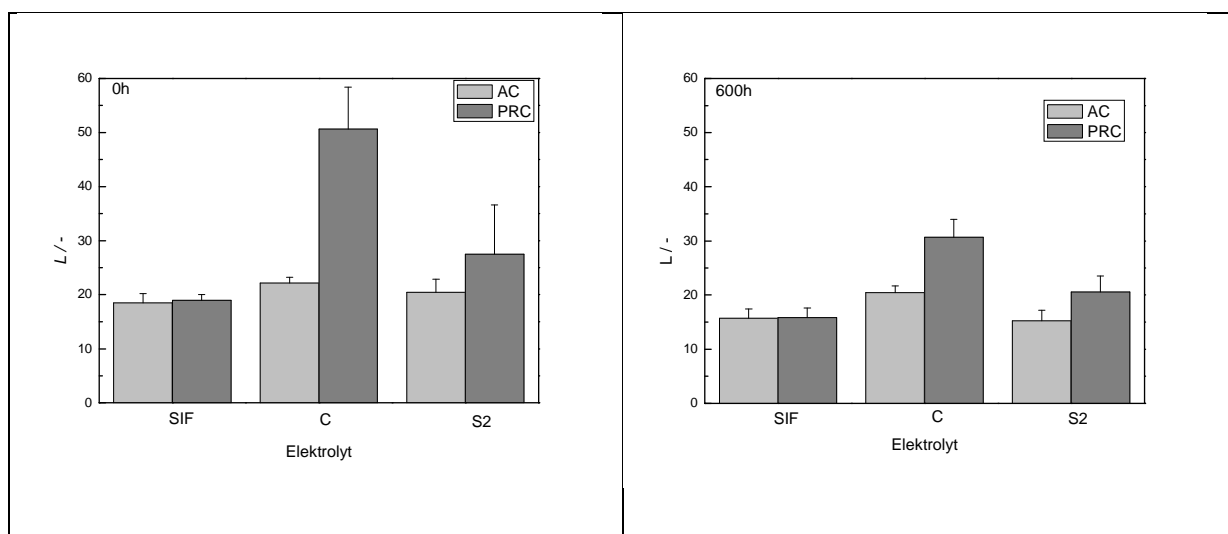
Experiment

Vzorky sa pripravili z hliníkového materiálu nastrihaním na rozmery (7x3x0,1) cm. Po predúprave odmastením, morením a vyjasňovaním sa vzorky anodicky oxidovali. Časy jednotlivých typov predúprav boli 3 min pri teplote 70°C, nasledoval 3 min oplach medzi jednotlivými operáciami. Anodická oxidácia sa uskutočnila v roztoku kyseliny sírovej koncentrácie 180 g.dm⁻³ počas 40 minút za prúdovej hustoty 1,5 A.dm⁻². V priemere hrúbka anodicky oxidovaného povlaku dosiahla 18 μm. Vzniknutá vrstva pórovitého oxidu hlinitého sa vyfarbovala harmonickým striedavým prúdom s frekvenciou 50 Hz za napätia 12 V. Vyfarbovanie impulzovým reverzným prúdom sa uskutočnilo s frekvenciou 30 Hz resp. 50 Hz, pričom plocha katódového a anódového cyklu zostala konštantná, t.j. množstvo celkového prejdeného náboja sa rovnalo nule. Použili sa elektrolyty na báze niklu (základný niklový s označením S2 a elektrolyty s komplexotvornými činidlami s označením SIF a C). Čas vyfarbovania bol pre všetky testované podmienky konštantný - 7 minút. Urýchlená skúška oproti vlhkosti sa uskutočňovala v kondenzačnej komore ZKO1 Kovofiniš (ČR). Pred a po urýchlenej skúške sa zmerali parametre farebnosti L^*a^*b spektrokolorimetrom Techkon (Germany). Na stanovenie Ni sa použila GDEOS (Glow Discharge Spectroscopy) analýza prístrojom LECCO 2000 (USA). Kvalita povlakov sa analyzovala impedančnou spektroskopiou s použitím prístroja AUTOLAB Instruments (Holandsko) model PGSTAT 30 v klasickom trojelektrodovom systéme. Pracovnou elektrodou bola analyzovaná vzorka, referenčnou strieborná elektróda a protielektrodou bola grafitová elektróda. Použitým vodivým elektrolytom bol 0,01M roztok NaCl.

Výsledky a merania

Anodicky oxidované vzorky sa vyfarbili impulzovým a striedavým prúdom v elektrolyte bez komplexotvorného činidla - elektrolyt S2 a v elektrolytoch s komplexotvorným činidlom – citrátový(C) a SIF elektrolyt. Podmienky vyfarbovania (prúd, frekvencia, čas) sa zvolili podľa predtým realizovanej práce také, pri ktorých boli výsledky vyfarbenia (kvalita a intenzita) pre daný elektrolyt najlepšie [5]. Kvalita vyfarbenia sa určovala kolorimetricky. Namerané kolorimetrické údaje (Obr.1) sa porovnávali pre vzorky vyfarbené AC a PRC. Intenzita sfarbenia sa porovnávala na základe parametra L^* , ktorý reprezentuje svetlosť farby v zmysle farebného vnemu (podľa STN 01 1718 sa nazýva *mernou svetlosťou*). Ideálna čierna má hodnotu parametra L^* rovnú nule. Výsledky posúdenia kvality vyfarbovania striedavým a impulzovým prúdom svedčia o porovnateľných hodnotách parametra L^* . Elektrolyt C obsahujúci komplexotvorné činidlo kyselinu citrónovú neposkytuje kvalitné vyfarbenie. Najvyššia intenzita sfarbenia z hľadiska parametra L^* sa dosiahla pri SIF elektrolyte (s komplexotvorným činidlom) s použitím striedavého (AC) a impulzového prúdu (PRC).

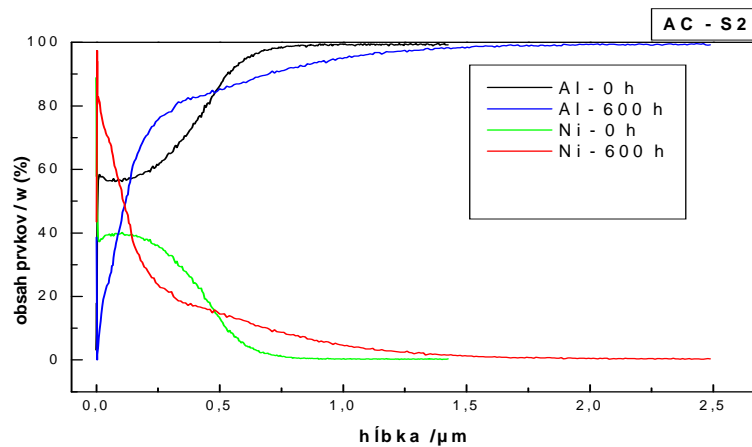
Následne sa testovali vyfarbené vzorky voči vlhkosti a to tak, že vzorky sa exponovali v rôznych časových intervaloch v kondenzačnej komore. Doba expozície vzoriek v kondenzačnej komore bola 80 h, 150 h, 300 h a 600 h. Porovnávali sa vlastnosti povlakov vzoriek pred a po expozícii v kondenzačnej komore jednak vizuálne a následne ďalšími metódami. Po expozícii 600 hodín v kondenzačnej komore sa hodnoty parametra L^* (svetlosť) znížili pre všetky skúmané vzorky. Aj vizuálne sa zaznamenala zmena farebnosti povlaku, pričom došlo k jeho zmatneniu. Kvalitný povlak aj po 600 h expozícii sa získal pri SIF elektrolyte s použitím impulzového prúdu (PRC) a striedavého prúdu.



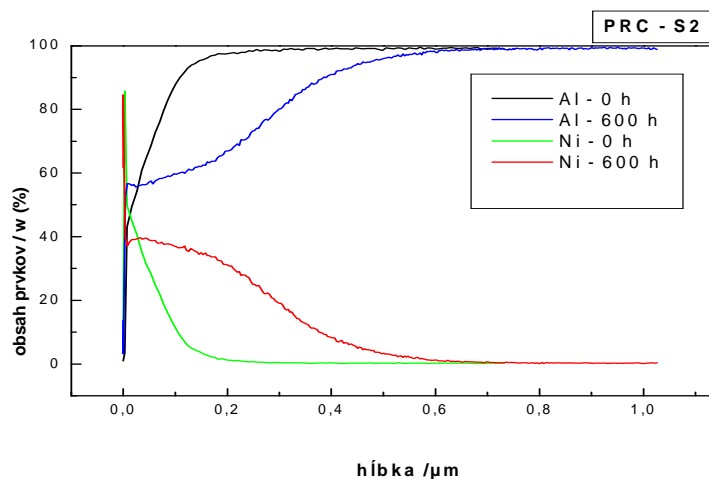
Obr. 1 Závislosť svetlosti L^* pigmentovaného povlaku od druhu elektrolytu

GDOES analýza je hĺbková analýza prvkov v povrchovej a podpovrchovej vrstve. Táto analýza ukázala, že pigmentované anodické povlaky hliníka obsahujú hliník, nikel a kyslík. Na charakterizáciu chemického zloženia povrchovej a podpovrchovej vrstvy t.j. na stanovenie Ni sa použili vzorky vyfarbené impulzovým aj striedavým

prúdom elektrolytmi SIF, S2 a citrátovým. Vzorky sa následne sťahovali v kyseline chróm-fosforečnej 10 min. Skúmali sa vyfarbené a exponované vzorky, ktorých doba expozície v komore bola 600 hodín a časový interval sťahovania bol 50 až 70 minút. Všetky vzorky sa zostrihali na rozmery 0,015x0,015 m. Pri vyhodnotení výsledkov GDOES analýzy sa zameralo na tvar hĺbkových profilov vzoriek (Obr. 2 a 3). Zo získaných záznamov sa dá uzavrieť, že Ni sa nachádza na povrchu hliníkového substrátu pre všetky skúmané vzorky. Vplyv času expozície a rovnako typ elektrolytu a prúdu nevpávajú na hĺbkový profil analyzovaných povlakov.

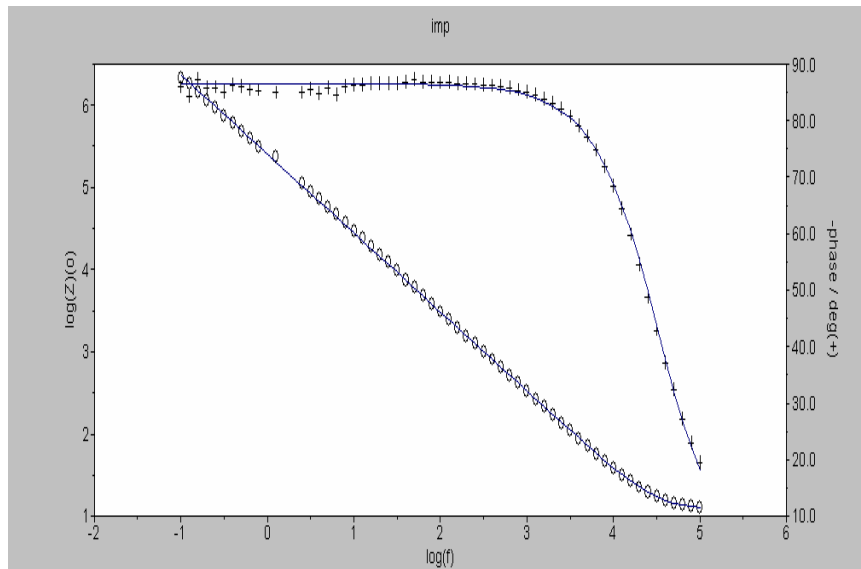


Obr. 2 GDOES záznam vzoriek vyfarbených elektrolytom S2 striedavým prúdom pred a po 600h expozícii v kondenzačnej komore



Obr. 3 GDOES záznam vzoriek vyfarbených elektrolytom S2 striedavým prúdom pred a po 600h expozícii v kondenzačnej komore

Impedančná spektroskopia je vysokoúčinná metóda na analýzu kvality povlaku. Interpretácia nameraných dát sa realizuje prostredníctvom ekvivalentných elektrických obvodov (EC), pričom namerané a nařítované dáta by sa mali prekrývať (Obr. 4). Anodicky oxidovanému hliníku pozostávajúcemu z bariérovej a pórovitej vrstvy sa prisúdiť paralelný elektrický obvod. Bariérovej vrstve zodpovedá kapacitancia C_b , pórovitému filmu C_p a roztoku v póroch rezistancia R_p . Z nameraných dát a následnej interpretácie sa dá uzavrieť, že analýza povlaku EC zodpovedá základnej schéme, avšak neidealita vrstvy sa premieta do prvku Q, ktorý je náhradou kapacitancie C. Aj tieto výsledky potvrdzujú porovnateľnú kvalitu vyfarbovania impulzovým a striedavým prúdom (okrem vyfarbovania v elektrolyte C). Vplyv 600 h expozície analyzovaných povlakov v kondenzačnej komore sa prejavil jednak vo zvýšených hodnotách R pre nasimulované EC a zároveň aj zavedením prvku n do EC, ktorý znamená zdrsnenie povrchu.



Obr. 4 Záznam impedančných dát vzorky vyfarbenej elektrolytom C striedavým prúdom

Na základe získaných výsledkov a následne realizovaných analýz možno skonštatovať, že kvalita povlakov vyfarbených striedavým a impulzovým prúdom je porovnateľná.

Táto práca sa realizovala vďaka finančnej podpore grantu VEGA 1/0985/12.

Referencie

- [1] CHOVANCOVÁ M., GÁLIKOVÁ Z., Korozie a ochrana materiálov, str.81- 84 , 2004
- [2] BRACE A. W. SHEABY P. G., The Technology of Anodizing Aluminium, 2nd Edition, Technicopy Ltd., U. K., 1979
- [3] DOUGHTY A. S., THOMPSON G. E., RICHARDSON J. A., WOOD G. C., Trans. Inst. Met. Finishing, vol. 53, p. 33-39, 1975
- [4] WÄCKELGÄRD E., J. Phys.: Condens. Matter, vol. 8, p. 5125 – 5138,1996
- [5] GÁL M., Diplomová práca, FCHPT STU, Bratislava , 2007

Tepelná stabilita fosfátových povlaků

P. Pokorný, V. Brožek (*)

Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Ústav kovových materiálů a korozního inženýrství
(*) Ústav fyziky plazmatu AVČR, v.v.i. Praha

Úvod

Fosfátování je relativně jednoduchým povlakovacím procesem, v průběhu kterého dochází na povrchu nelegované oceli k vylučování nerozpustných terciálních fosforečnanů kovů. Samotné povlakování probíhá z vodné fáze ponorem nebo postřikem. Na povrchu nelegované oceli se chemickými reakcemi zahrnujícími korozní reakci povlakovaného materiálu a rovnovážnou disociační reakci složek fosfátovací lázně vylučuje fosforečnanový povlak. Častěji má povlak krystalovou porézní strukturu se specifickými vlastnostmi dle druhu použité fosfátovací technologie [1,2].

Proces fosfátování lze dělit podle povlakotvorných kationů kovů obsažených v pracovní lázni na fosfátování železnaté, zinečnaté, zinečnato vápenaté, manganaté. Speciálním druhem je ještě fosfátování „třikationtové“ [3,4].

Lázně železnatého fosfátování neobsahují dihydrogenfosforečnan železnatý, protože snadná oxidace železa na trojvalentní kation by způsobila znehodnocení lázně. Proto lázně železnatého fosfátování obsahují dihydrogenfosforečnan sodný, draselný, případně amonný. Takto definované lázně produkují tenký amorfni povlak fosforečnanu železnatého $[\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}]$ tzv. vivianit], malé množství hydroxidu železitého a $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Morfologie typického povlaku je patrná z obrázku 1 [4,5].

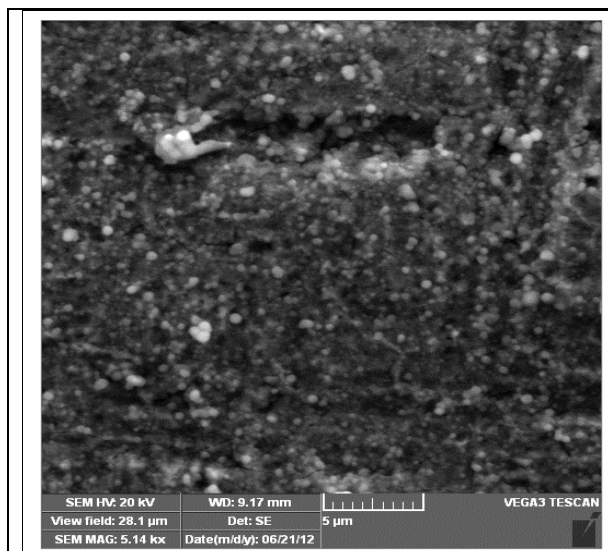
Nejčastěji využívaným druhem fosfátování je fosfátování zinečnaté, kdy se z lázně obsahující dihydrogenfosforečnan zinečnatý vylučuje krystalový povlak tvořený především fosforečnanem zinečnatým $[\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ tzv. hopeit]. Povlak blíže ocelovému povrchu je tvořen menším množstvím směsného fosforečnanu železa a zinku $[\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ tzv. fosfofylit]. Morfologii hopeitu uvádí obrázek číslo 2 [2,4].

Specifickým druhem zinečnatého fosfátování je fosfátování zinečnato-vápenaté, kdy je v lázních kromě dihydrogenfosforečnanu zinečnatého obsažen i dihydrogenfosforečnan vápenatý. Vytvořený povlak tedy obsahuje směsný fosforečnan zinečnato-vápenatý $[\text{Zn}_2\text{Ca}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ tzv. scholzit]. Kulovitá zrna scholzitu lze vidět na obrázku 3 [6].

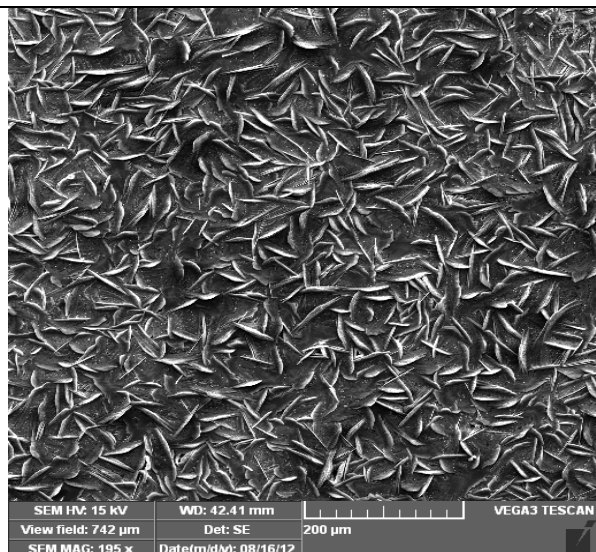
Manganaté fosfátování je typické tvorbou velice silného a semknutého krystalového povlaku tvořeného hureality [příkladné složení: $[(\text{Mn},\text{Fe})_5\text{H}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$]. Pracovní lázeň pro tvorbu tohoto povlaku obsahuje dihydrogenfosforečnan manganatý (viz obrázek 4) [7,8].

Velice specifickým druhem zinečnatého fosfátování je fosfátování „třikationtové“. V pracovní lázně je snížen obsah dihydrogenfosforečnanu zinečnatého a je doplněn kationy typu Ni, Mn, Co případně Mg. Toto složení pracovní lázně poskytuje povlak tvořený pouze fosfofylitem $[\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$. Výhodou fosfofylitických povlaků je zvýšená odolnost vůči působení alkálií a rovněž vůči podkorodování nátěru (viz obrázek číslo 5) [2,4].

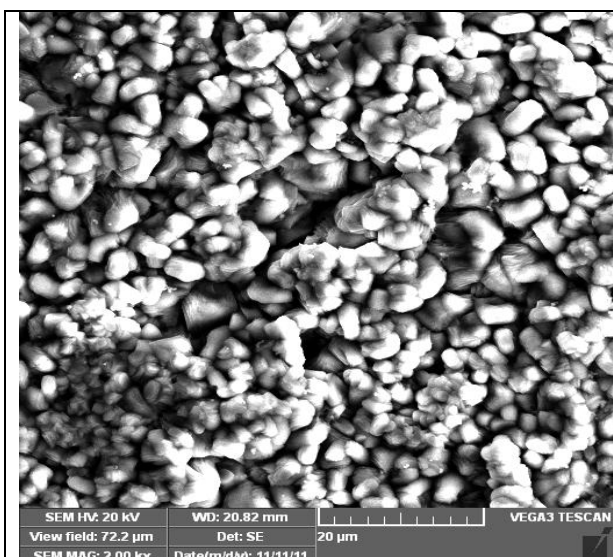
Fosfátování je nejtradičnější povrchová předúprava nelegované oceli před lakováním. Kvůli svojí pórovitosti je krystalový povlak velice nasákavý, proto usnadňuje ukotvení na něj nanášených nátěrových systémů a laků. Vrstva vyloučených fosforečnanů je navíc schopná omezit podkorodování nátěru v případě jeho mechanického poškození. Fosfátování jako předúprava povrchu před lakováním je jednoznačně nejvyšším standardem při povlakování karosérií v automobilovém průmyslu [2,7].



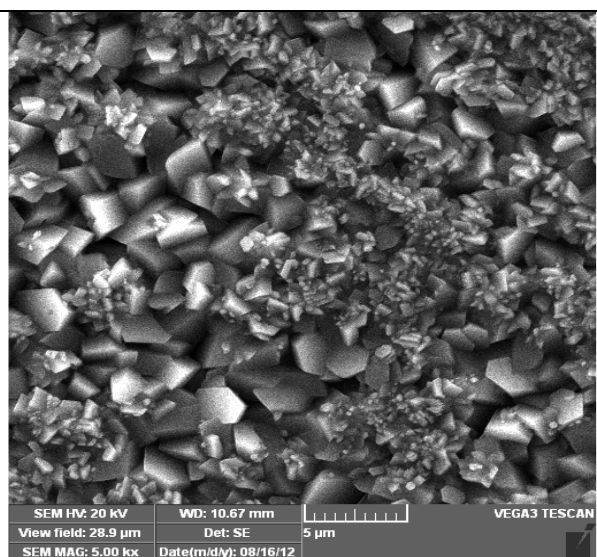
Obr.1. Snímek SEM povlaku získaného technologií silnovrstvého železnatého fosfátování. [4]



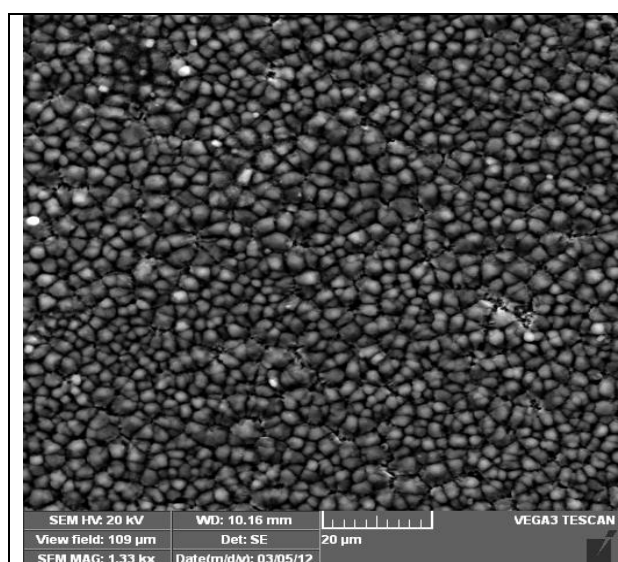
Obr.2. Snímek SEM povlaku zinečnatého fosfátu s majoritním zastoupením lupinkovitého hopeitu. [4]



Obr.3. Snímek SEM povlaku zinečnatovápennatého fosfátu. Zrna jsou tvořena jemným kuličkovým až elipsoidním scholzitem. [4]



Obr.4. Snímek SEM povlaku získaného z lázně manganatého fosfátování. Zrna jsou tvořena deskovitým minerálem hurealitem. [4]



Obr.5. Snímek SEM povlaku z lázně „tříkationového“ fosfátování. Zrna jsou tvořena kulovitými krystaly fosfofyllitu. [4]

Tepelná stálost fosfátových povlaků

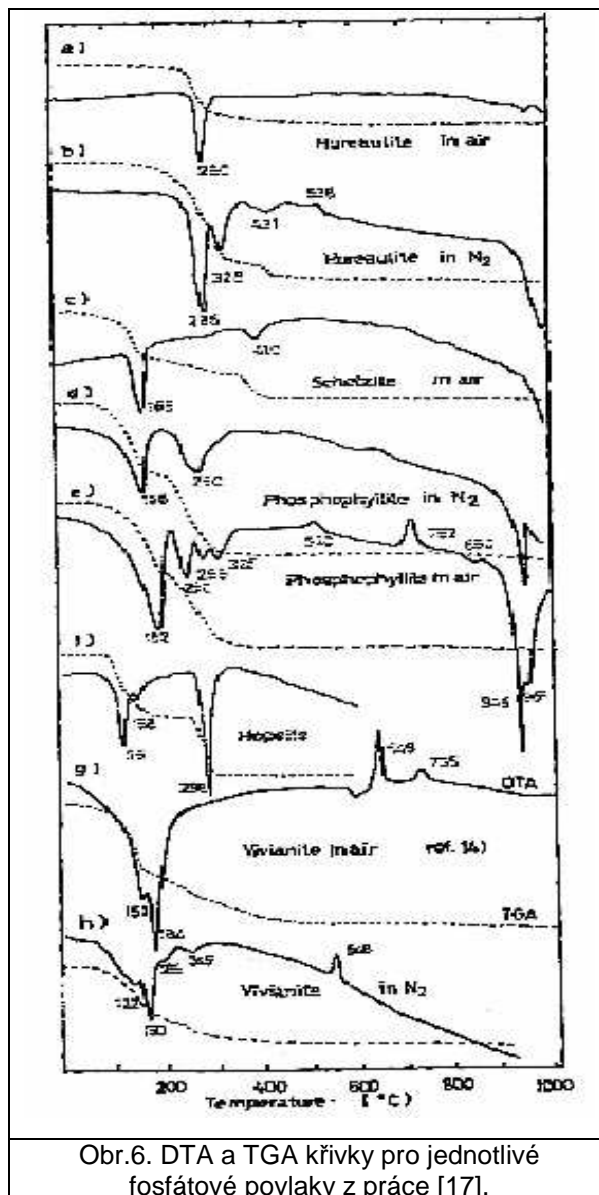
V minulosti byly zkoumány některé fosfátové povlaky z hlediska teplotní stability a byly sledovány změny ve složení povlaků a jejich adheze ke kovovému povrchu při jejich nutné dehydrataci. Snahou předešlých výzkumů bylo především blíže specifikovat počáteční dehydratační teploty (tj. teploty, kdy dojde k prvnímu uvolnění molekuly vody z krystalové struktury fosforečnanů). Pod touto teplotou je totiž možné bez problémů na fosfátech vytvářet případně dále aplikované organické povlaky, aniž by při počáteční dehydrataci fosfátů došlo ke ztrátě přilnavosti organických povlaků k podkladu, případně ke ztrátě soudržnosti mezi samotnými povlaky. Z hlediska tepelné stability bylo nejvíce studií zaměřeno na povlak manganatého fosfátu. Důvodem toho je snaha o ověření změn nasákavosti povlaku mazacími komponenty v průběhu tepelného zatěžování. Zvyšování teploty povlakovaných komponent je způsobováno vedením tepla z míst intenzivně namáhaných smykovým či valivým třením.

Bylo bezpečně ověřeno, že povlak manganatého fosfátu je tepelně stabilnější než povlak obecně častěji používaného zinečnatého fosfátu [9]. Dehydratace hurealitických povlaků byla sledována od teploty 50 °C do 600 °C. Bylo zjištěno, že k primární dehydrataci dochází pouze při teplotě 300 °C a celková ztráta hmotnosti povlaku

za touto teplotou byla pouze 1,27 hm. %. Při vyšších teplotách již ke ztrátě hmotnosti nedochází [9]. K odlišným výsledkům dehydratace povlaku manganatého fosfátu do teploty 600 °C dochází autor v práci [10]. Ve které pro studium dehydratace na vzduchu využívají termogravimetrickou analýzu. První pozvolný dehydratační krok je sledován při teplotě 150-325 °C, kdy molekula hurealitu pozvolna ztrácí 3 molekuly vody. Ke ztrátě poslední molekuly vody dochází při 325-350 °C. tento druhý dehydratační krok je však velice rychlý. Rentgenová difrakční analýza (XRD) všech dehydratačních produktů ukazuje, že po prvním dehydratačním kroku vzniká neidentifikovatelný nestechiometrický monohydrát. Po druhém dehydratačním kroku byl XRD analýzou prokázán anhydrid $Mn_3(PO_4)_2$ a malé množství Mn_2O_3 . V práci je zároveň potvrzena dobrá soudržnost kompletně dehydratovaného povlaku a ocelového podkladu. Celkový úbytek hmotnosti po dehydrataci činil 12,5 hm.%. Podobných výsledků bylo dosaženo i v práci [11]. Autoři opět docházejí k závěru, že kompletní dehydratace hurealitického povlaku je dokonána při teplotě 300 °C a rovněž metodou XRD po dehydrataci detekují anhydrid $Mn_3(PO_4)_2$ a Mn_2O_3 . V jiné práci je navíc uvedeno, že k úbytku hmotnosti povlaku dochází ještě při teplotě 535 °C, kdy se na povrchu začne objevovat MnO_2 . Ke ztrátě hmotnosti dochází podle autorů následkem úbytku kyslíku z molekuly Mn_2O_3 [12]. V práci je dále dokázáno, že ani při 600 °C nedochází při žíhání k difúzi fosforu z povlaku do ocelového podkladu. Naopak k jiným výsledkům dochází v pracích využívajících metody termogravimetrické analýzy (TGA) a diferenční kalorimetrické analýzy (DSC). Chao-Min Wang a kol. [13,14] pozorují dehydrataci hurealitického povlaku až při teplotě 295 °C. Dehydratace probíhá ve dvou krocích při teplotě 295 °C a při teplotě 325 °C. Dehydratačním produktem po obou krocích byl metodou XRD stanoven $(Fe, Mn)_3(PO_4)_2$. Metodou TGA byl dále zjištěn přechod krystalického anhydridu na parakrystalickou fázi $Fe_{0,5}Mn_{2,5}(PO_4)_2$ při teplotě 340-400 °C.

Z hlediska tepelné stability byl zkoumán i hopeit $[Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O]$. Například v práci [15] bylo technikou termogravimetrické analýzy ověřeno, že prvotní krok dehydratace povlaku zinečnatého fosfátu nastává při 115 °C. Za touto teplotou začíná v povlaku převažovat dihydrát fosforečnanu zinečnatého. Konečná dehydratace za vzniku anhydridu probíhá při teplotě 317 °C. Za vyšších teplot není sledována možná změna krystalové modifikace hopeitu. V práci [16] je studována teplotní stabilita všech tří modifikací hopeitu (α , β a γ). V případě tvorby fosfátového povlaku se přednostně utváří modifikace α . Autoři článku metodou DTA a TGA dokazují prvotní dehydrataci $\alpha - Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ až při 160 °C za vzniku korozně méně odolného a s podkladem hůře soudržejícího dihydrátu $\alpha - Zn_3(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$. Dehydratace na anhydrid probíhá při teplotě přibližně 270 °C.

Významnou studií zabývající se tepelnou stabilitu všech druhů povlaků je práce Kiyoshia Nomury a Yusukeho Ujihira [17]. Autoři využili metody TGA a DTA pro testování všech běžně dostupných fosfátových povlaků. Dle jejich výsledků dochází u hopeitických povlaků ke ztrátě krystalové vody pozvolna při 115 °C. Autoři předpokládají, že při teplotě 115 °C dochází u této krystalové struktury ke ztrátě právě dvou molekul vody a vzniká dihydrát. Anhydrid $Zn_3(PO_4)_2$ pak vzniká rychlejší dehydratací za teplot vyšších než 296 °C. Naopak velice odlišných výsledků bylo dosaženo při dehydrataci hurealitického povlaku na vzduchu. Dle záznamů z DTA a TGA dochází k dehydrataci 4 molekul vody ze struktury v jediném kroku při teplotě 280 °C. Při vyšších teplotách podle křivky DTA pouze k exotermním reakcím, souvisejícím pravděpodobně s oxidací Fe^{II} na Fe^{III} v krystalech hurealitu. Termickým analýzám byl podroben i povlak scholzitu $[Zn_2Ca(PO_4)_2 \cdot 2H_2O]$. Autoři metodou DTA prokázali, že v případě termického zatěžování povlaku scholzitu na vzduchu, dochází ke dvěma endotermním reakcím, které souvisejí s možnou dehydratací jeho krystalů. Nejprve se jedná o pík vzhledem a polohou podobný ostatním fosforečnanům objevujícím se při teplotě 165 °C. Po této teplotě ovšem nebyl analyzován případný dehydratovaný produkt. Další pík je svojí polohou a lokalizovaným minimem zcela atypický ostatním fosforečnanům. Popisuje drobnou hmotnostní změnu během endotermické reakce při teplotě 410 °C. Autoři zde ovšem žádnou analýzou neprokazovali následek zmíněné endotermní reakce. Velice zajímavých výsledků bylo dosaženo při ověřování termické stability povlaku složeného z fosfofylitu (povlak vzniklý procesem „tříkationtového“ fosfátování o složení $Zn_2Fe(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$, viz výše). Povlak fosfofylitu je z hlediska tepelné stability odolnější než povlak hopeitu do 150 °C. Ovšem na druhou stranu podléhá rozsáhlejší dehydrataci při teplotách vyšších než 600 °C. Oproti hopeitu. DTA křivka fosfofylitu vykazuje několik endotermních píků (lokálních minim) v oblasti mezi 160-325 °C, globální minimum je pak v okolí teploty 950 °C. Autoři ověřili, že dehydratace fosfofylitu na vzduchu postupuje přes následující produkty $Zn_2Fe(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$, $Zn_2Fe(PO_4)_2 \cdot H_2O$ a finálními produkty dehydratace, fázových přeměn a oxidace jsou $\alpha - Zn_3(PO_4)_2$, $FePO_4$ a předpokládaný amorfní paramagnetický produkt s obsahem Fe^{III} . DTA diagram vivianitu při tepelném zatěžování na vzduchu (povlak $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$, vzniklý procesem železnatého fosfátování) obsahuje pro fosforečnany charakteristická minima v oblastech v rozmezí teplot 150 °C – 180 °C. Předpokládá se, že povlak zcela dehydratuje již při teplotách okolo 180 °C a je proto ze všech ostatních fosfátových povlaků nejméně termicky stálý. Na obrázku 6 je záznam z měření tepelné stability fosfátových povlaků podle práce Kiyoshia Nomury a Yusukeho Ujihira.



Obr.6. DTA a TGA křivky pro jednotlivé fosfátové povlaky z práce [17].

Experimentální část

1. Předpoklady

Studie „Ověřování tepelné stability fosfátových povlaků“ vznikla jako dílčí část projektu zabývajícího se výzkumem vhodnosti těchto povlaků jako podkladů pod plazmový nástřík keramiky. **Cíl výzkumu je zřejmý: ověřit stabilitu povlaků proti termické dehydrataci, která může nastat v průběhu povlakování procesy žárových nebo plazmových nástřiků.** Vysoká dehydratace fosfátového povlaku může mít negativní vliv na jeho přilnavost k ocelovému podkladu a dehydratací vzniklé rozsáhlé praskliny v jeho struktuře mohou nepříznivě ovlivnit i jeho korozní odolnost. **Cílem tohoto dílčího výzkumu je proto navrhnout tepelně nejstabilnější fosfátový povlak.**

Na základě dostupných literárních zdrojů, lze očekávat, že nevhodnější bude povlak vzniklý z lázně manganatého fosfátování. Hurealitické povlaky jsou známé vysokou pórovitostí, tvrdostí a semknutostí krystalů [4]. Jejich další výhodou může být zvýšená tepelná stabilita ve srovnání s ostatními povlaky a stabilní integrita i za zvýšené teploty [11,12]. Na druhou stranu lze předpokládat, že povlak scholzitu (díky obsahu pouze dvou molekul krystalové vody v molekule) může vykazovat zvýšenou tepelnou stabilitu. Zároveň tato dehydratace maximálně dvou možných molekul vody z jeho krystalové mřížky nemusí způsobovat tak vysoká prnutí a tedy tendenci k tvorbě výrazných prasklin. Protože je povlak železnatého fosfátu velice tenký, vivianit obsahuje dokonce 8 krystalových vod a navíc byl již v literatuře [17] označen za nepřilíš termicky stabilní, nebyla jeho tepelná stálost dále ověřována.

2. Vlastní experiment

Tepelná stabilita fosfátových povlaků byla ověřována diferenční termickou analýzou (DTA) a termogravimetrickou analýzou (TGA). Kompletní DTA a TGA analýza byla provedena v Centrálních laboratořích VŠCHT v Praze na přístroji Setaram, model DSC 131. Obě měření byla prováděna v teplotním intervalu 20-400

°C s rychlostí ohřevu 10 °C/min na vzduchu proudícího v případě DTA analýzy rychlostí 25 ml/min a v případě TGA analýzy rychlostí 20 ml/min. Příprava vzorků na termickou analýzu byla realizována stěrem vyloučených povlaků na ocelovém podkladu (běžná uhlíková ocel třídy 11 321, dle ČSN 42 0002, v tabulce 1 je definováno přípustné složení použité oceli. Velikost podkladových vzorků byla 9,7 cm x 4,5 cm. Před fosfátováním byly použité plechy mechanicky obroušeny (P120, P1200) a odmaštěny v alkalickém odmašťovacím přípravku Pragolod 57N. Fosfátování bylo provedeno v komerčních přípravcích Pragofos 1220, Pragofos 1600, Pragofos 1920, Pragofos 2400. V průběhu celého procesu byly dodržovány přesné expoziční časy, podmínky povlakování i metodika předúpravy a sušení dle technických listů těchto prostředků. Nafosfátované vzorky byly následně umístěny do elektrické horkovzdušné sušárny na dobu 2 hodin při teplotě 40 °C. Poté byly odebrány jejich stěry.

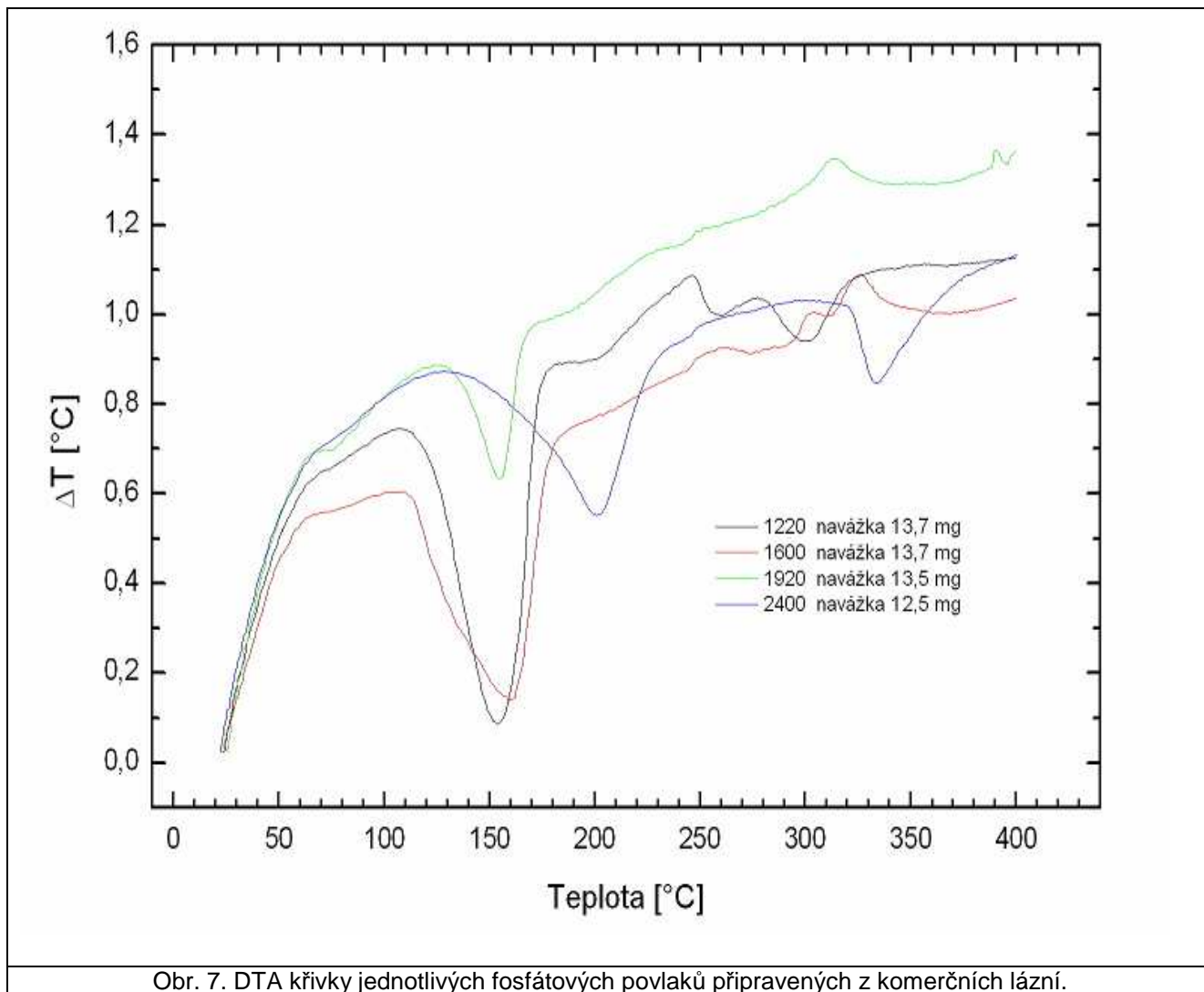
prvek	zastoupení v oceli (hm. %)
C	max. 0,65
Mn	max 0,6
P	0,045
S	0,045
Ti	0

Výsledky a diskuze

Na obrázku číslo 7 je záznam průběhu DTA křivek získaných pozvolným ohříváním povlaků vzniklých z citovaných komerčních lázní.

Černá křivka zobrazuje průběh termického namáhání hopeitického povlaku (zinečnaté fosfátování z lázně Pragofos 1220). Vidíme výrazný endotermní pík, který se objevuje při teplotě přibližně 110 °C a končí přibližně při teplotě 180 °C. Tento endotermní pík dosahuje minima při teplotě 150 °C. Zřetelný konvexní oblouk křivky (tedy endotermní pík) je pravděpodobně způsoben částečnou dehydratací hopeitu. Křivka dále pokračuje dvěma významně menšími konkávními píky při teplotách přibližně 230 °C a 260 °C. Příčina těchto exotermních píků (především však toho při teplotě 260 °C, který pravděpodobně není analytickým šumem) není znám. Další lokální endotermní oblast můžeme sledovat na křivce při teplotách přibližně 280–320 °C. Tento endotermní pík je příčinou další případné dehydratace hopeitu.

Červená křivka popisuje průběh tepelného zatěžování scholzitického povlaku (zinečnato-vápenaté fosfátování z lázně Pragofos 1600). Globální endotermní pík lze opět pozorovat v rozmezí teplot 110-180 °C, ovšem pokles teploty ve srovnání s hopeitickým povlakem je zde o něco nižší. Důvodem endotermicky zabarvené reakce při této teplotě je pravděpodobně dehydratace scholzitu. DTA křivka scholzitu již do teploty 400 °C neobsahuje konvexní pík. Objevuje se ovšem pík konkávní (exotermická reakce) při teplotě přibližně 320 °C, jehož příčina není známa.



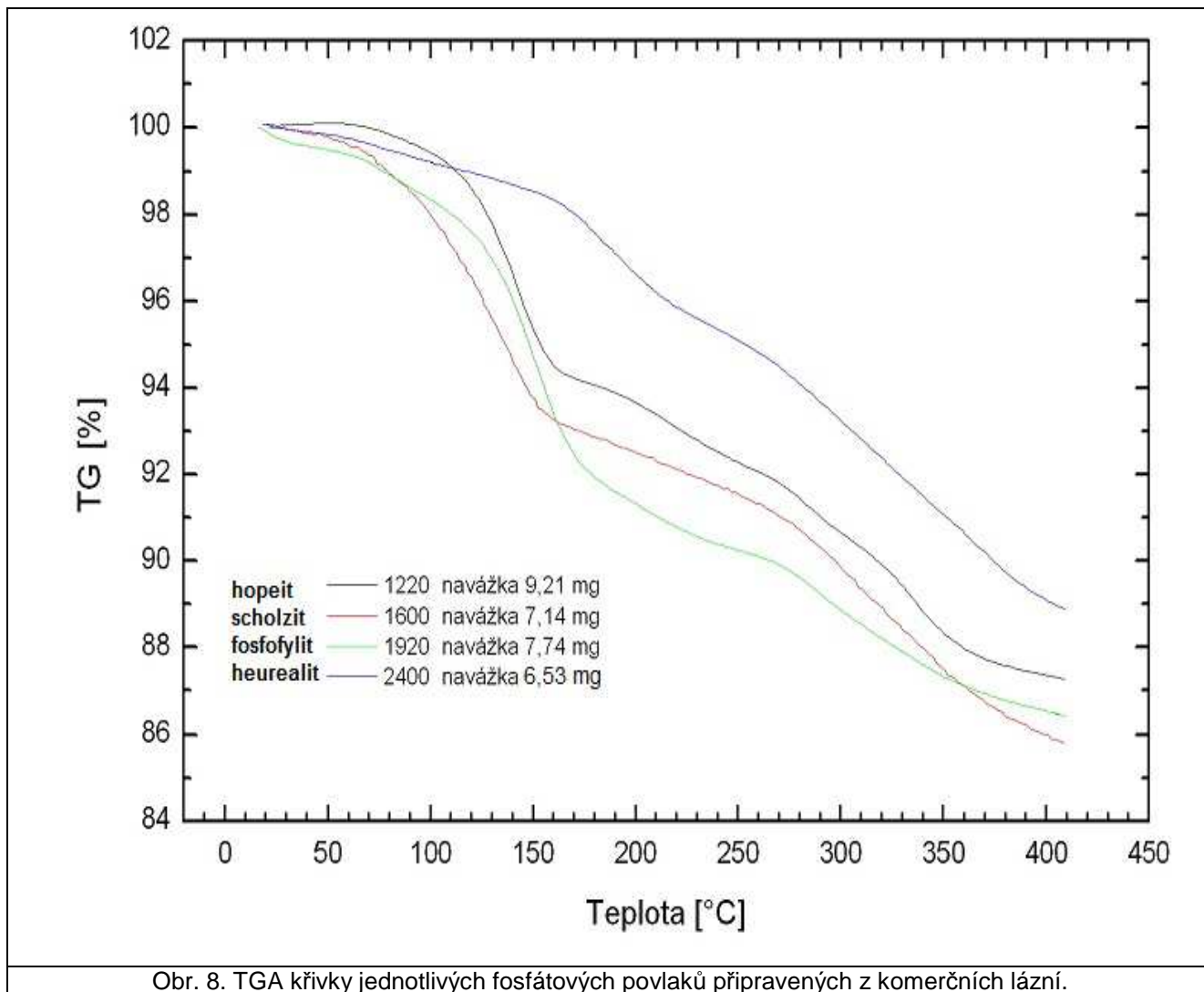
Zelená křivka demonstruje chování fosfofylitu (povlaku $Zn_2Fe(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$, získaného technikou „tříkationtového“ fosfátování z lázně Pragofos 1920). Na křivce je opět vidět nejdříve konvexní endotermní pík, který je ovšem výrazně méně teplotně zabarvený a naopak posunutý ve srovnání s křivkou scholzitu nebo hopeitu k mírně vyšším teplotám (přibližně 130-170 °C). Předpokládáme, že tento pík je spojen s částečnou dehydratací fosfofylitu. Další, tentokrát exotermní pík se na křivce objevuje až při teplotě 320 °C (stejně jako u DTA křivky scholzitu), jeho příčina není známa.

Modrá křivka popisuje chování hurealitického povlaku (povlak manganatého fosfátu vzniklý z lázně Pragofos 2400). Opět z počátku sledujeme konvexní endotermní pík posunutý k ještě vyšším teplotám, tedy k 150-230 °C. Dehydratace hurealitického povlaku pravděpodobně pokračuje dalším endotermním píkem v teplotním rozmezí 320-360 °C.

Na obrázku číslo 8 je záznam TGA křivek získaných pozvolným ohříváním povlaků vzniklých z výše uvedených komerčních lázní.

Na křivce hopeitu vidíme pozvolný úbytek hmotnosti vzorku po překročení teploty 110 °C. Celková ztráta hmotnosti v teplotním intervalu 110-150 °C je přibližně 5 hm.%. Je tedy zřejmé, že v rozmezí těchto teplot povlak dehydratuje. Další ohřev vede k dalšímu úbytku hmotnosti vzorku a při teplotě 400 °C tato ztráta dosahuje přibližně 12 hm.%.

Na křivce scholzitu je rovněž patrný skokový pokles hmotnosti vzorku o cca 6 hm.% při teplotě přibližně 100 - 150 °C. Důsledkem je tedy rovněž dehydratace povlaku.



Obr. 8. TGA křivky jednotlivých fosfátových povlaků připravených z komerčních lázní.

Úbytek hmotnosti vzorku je dále o něco strmější než v případě hopeitu a dosahuje cca 14 hm. %.

Na křivce fosfofylitu je vidět, že i v tomto případě dochází v teplotním intervalu 110 -170 °C k dehydrataci a úbytek hmotnosti je v tomto úseku teplot přibližně 10 hm. %. Celkový pokles hmotnosti fosfofylitického povlaku při tepelném zatěžování do 400 °C je přibližně 14 hm. %

Výrazně odlišné chování vykazuje hurealitický povlak, kde dochází ke skokové ztrátě hmotnosti až za teplot 170-230 °C. Tento endotermní pík opět potvrzuje, že při této teplotě dochází k dehydrataci povlaku. Ovšem ztráta hmotnosti činí pouze asi 4 hm. %. Navíc průběh křivky vypovídá o pozvolnější dehydrataci, než tomu bylo u ostatních vzorků. Celková ztráta hmotnosti u vzorku hurealitu činila přibližně 10 hm. %.

Naměřené výsledky dehydratace hopeitu jsou v dobré shodě s výsledky získanými jinými autory [15,16,17]. Ačkoli tyto práce uvádějí teplotu počáteční dehydratace vedoucí ke vzniku dihydrátu o něco vyšší, přibližně 115 °C, stejně jako rozmezí teplot konečné fáze dehydratace, tj. 300-310 °C, žádný z autorů taktéž nesleduje na křivce DTA hopeitu výskyt exotermních píků.

Výsledky dehydratace hurealitického povlaku na vzduchu jsou v dobré shodě s výsledky získanými v pracích [10,11,12], ovšem v rozporu s prací [17]. Ve výzkumech ve kterých jsou tato naměřená data ve shodě bylo potvrzeno, že u tohoto povlaku dochází ke dvěma skokovým dehydratacím a to při teplotách přibližně 150-230 °C a 320-360 °C.

Také dehydratace scholzitu je v dobré shodě s prací [17], ovšem náběh na druhý stupeň dehydratace není podle uváděných výsledků zřejmý, nejspíše proto, že je posunuta dále za teplotu 400 °C. tedy mimo interval našeho měření.

Dehydratace fosfofylitu není ve shodě s dostupnou literaturou. V práci [17] se objevují endotermní píky ještě za teplotou 220 °C, navíc exotermní pík sledovaný při teplotě 320 °C není v citované literatuře zmiňován.

Závěr

Z výsledků této práce je zřejmé, že nejdolnějším fosfátovým povlakem se jeví podle očekávání povlak hurealitický (vzniklý manganatým fosfátováním a mající složení $(\text{Mn,Fe})_5\text{H}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), jehož dehydratace probíhá při porovnání s ostatními zmíněnými povlaky v intervalu vyšších teplot a jehož ztráta hmotnosti v průběhu pozvolnější dehydratace je z fosfátových povlaků nejmenší. Další výhodou je i to, že podle křivky DTA v průběhu

ohřevu vzorku nedochází k exotermním reakcím spjatých s transformací na jiné modifikace sloučenin a tedy se vznikem častějších distorzí v krystalových mřížkách. Povlak scholzitu se naopak jeví podobně jako povlak hopeitu, u kterého byla již dříve potvrzena horší tepelná stabilita. Rovněž fosfofyllit odolává dehydrataci a nutné distorzi krystalové mřížky spjaté s tímto procesem hůře. V prospěch hurealitu dále hraje i skutečnost, že u tohoto povlaku byla potvrzena integrita i za vyšších teplot, tedy po druhém kroku dehydratace) [11,12]. Pro úplné zhodnocení tepelné odolnosti povlaků je nezbytné provést rentgenovou difrakční (XRD) a rengenofluorescenční (XRF) analýzu vzorků po jednotlivých endotermicky zabarvených reakcích, které zde byly popsány na základě provedené DTA analýzy. Právě XRD a XRF analýza těchto vzorků bude předmětem další práce.

Literatura











- [1] Pokorný P., Mejta V., Szelag P., *Příspěvek k teoretickým základům tvorby fosfátového konverzního povlaku*, 44. Celostátní aktiv galvanizérů, Ed.; 2011.
- [2] Pokorný P., Mejta V., Szelag P., Příspěvek k teorii tvorby, kategorizaci a aplikaci fosfátových povlaků. *Koroze a ochrana materiálu* **2011**, 55 (4), 146-153.
- [3] Pokorný P., Mejta V., Szelag P., Vylepšení protikorozních vlastností nátěrů prostřednictvím fosfátové povrchové úpravy. *Koroze a ochrana materiálu* **2010**, 54 (4), 196-198.
- [4] Pokorný P., Klasifikace fosfátových povlaků. *TriboTechnika* **2012**, (6), 44-47.
- [5] Pokorný P., Szelag P., Příspěvek k depozici železnatého fosfátu z lázně urychlované neoxidačním urychlovačem síranem hydrosylamonia. *Spravodaj SSPÚ*, č.1 2012.
- [6] Pokorný P., Mejta V., Szelag P., Studie lázně zinečnato-vápenatého fosfátování. *Strojárstvo/Strojírenství* **2012**, 6, 18-23.
- [7] Li L., Chhiu-Tsu L., SEM-EDS Investigations of Self-Phosphating Coatins. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1994**, 33, 3241-3246.
- [8] Pokorný P., Szelag P., Využití manganatého fosfátování při usnadnění záběhu točivých strojních součástí a snížení vlečného tření. *TriboTechnika* **2012**, (4), 24-25.
- [9] Rausch, W. *Phosphatierung von Metallen*, 2.nd ed.; Eugen G. Leuze Verlag: Frankfurt am Main, 1988.
- [10] Emberek, M. Prephosphatation au manganese et phosphatation fer-manganese des aciers fer-silicium:caracterisation physico-chimiques des surfaces et des phosphates formes. Dizertační práce, Universite de Lyon, France, 1996.
- [11] Hivart P., Hauw B., Annealing iprovement of tribological properties of manganese phosphate coatings. *Wear* **1998**, 219, 195–204.
- [12] Hivart, P., Hauw B. Seizure behaviour of manganese phosphate coatings according to the process conditions. *Tribology International* **1997**, 30 (8), 561–570.
- [13] Chao-Min Wang, Han-Chih Liau, Wen-Ta Tsai. Effect of heat treatment on the microstructure and electrochemical behaviour of manganese phosphate coating. *Materials Chemistry and Physics* **2007**, 102, 207–213.
- [14] Chao-Min Wang, Han-Chih Liau, Wen-Ta Tsai. Effects of temperature and applied potential on the microstructure and electrochemical behaviour of manganese phosphate coating. *Surface & Coatings Technology* **2006**, 201, 2994-3001.
- [15] Parhi P., et al. Room temperature metathetic synthesis and characterization of α -hopeite $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$. *Materials Reaserch Bulletin* **2007**, 43 (7), 1836-1841.
- [16] Pawling O., Trettin R. Synthesis and characterization of α -hopeite $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$. *Materials Reaserch Bulletin* **1999**, 34 (12/13), 1959-1966.
- [17] Nomura K., Ujihira Y. Mössbauer spectrometric analysis of thermal decomposition products of phosphate and oxalate coatings on steel. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **1983**, 5, 221-236.

Antikoroziční povlaky MacDermid 2013

Bohumil Dvořák

V tomto článku se budeme zabývat současnými požadavky na povrchové úpravy a to nejen pro automobilový průmysl, ale obecně se zvyšujícími nároky na výkon a vzhled finálních vrstev. Věnujeme pozornost novým lázním a jejich výkonu při současném respektování Evropských norem a nařízení.

Požadavky průmyslu na vlastnosti moderních antikorozičních povlaků:

	Antikoroziční ochrana		Vzhled a barva
	Adhezní vlastnosti		Duktilita
	Koeficient tření		Tepelná odolnost
	Elektrická vodivost vrstvy		Otěruvzdornost
	Odolnost proti agresivnímu prostředí		Odolnost proti kontaktní korozi

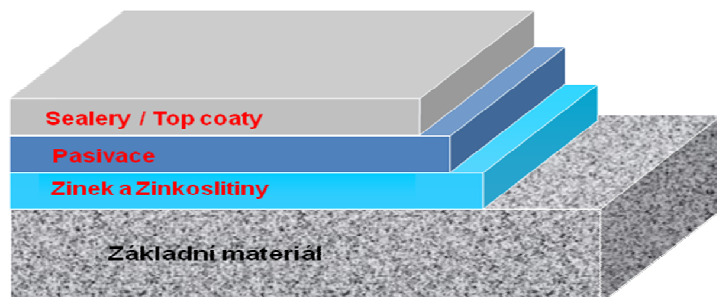
Požadavky legislativy:



„**CMR free**“ Aditiva bez „**C**“ karcinogenních, bez „**M**“ mutagenních a „**R**“ pro reprodukci toxických látek.

„**SVHC**“ (**S**ubstances of **V**ery **H**igh **C**oncern) tato databáze se neustále rozšiřuje.

Kobaltové soli jsou zařazeny do seznamu látek, které „vzbuzují obavy“ **SVHC** a mohou být zařazeny mezi „zakázané“. Proto většina výrobců již delší dobu připravuje a uvádí na trh novou řadu pasivací bezkobaltových. Přechod na tyto lázně není a nemůže být bezproblémový a proto je stále ještě celý proces ve stádiu zrodu. Nicméně poslední generace „bezkobaltových silnovrstvých pasivací“ si již nezadá co do výkonu a kvality povrchu s kobaltovými aplikacemi. Také MacDermid neustále pracuje na vylepšení a poslední generace těchto lázní již v mnohém i předčí své kobaltové předchůdce.



Bezkobaltové pasivační lázně nové generace:

TriPass ELV 7000 Bezbarvá pro Zn a ZnFe

TriPass ELV 7100 Černá pro ZnNi (Bez kobaltová alternativa k 5100v2)

TriPass ELV 7500 Bezbarvá s koloidními silikátovými částicemi

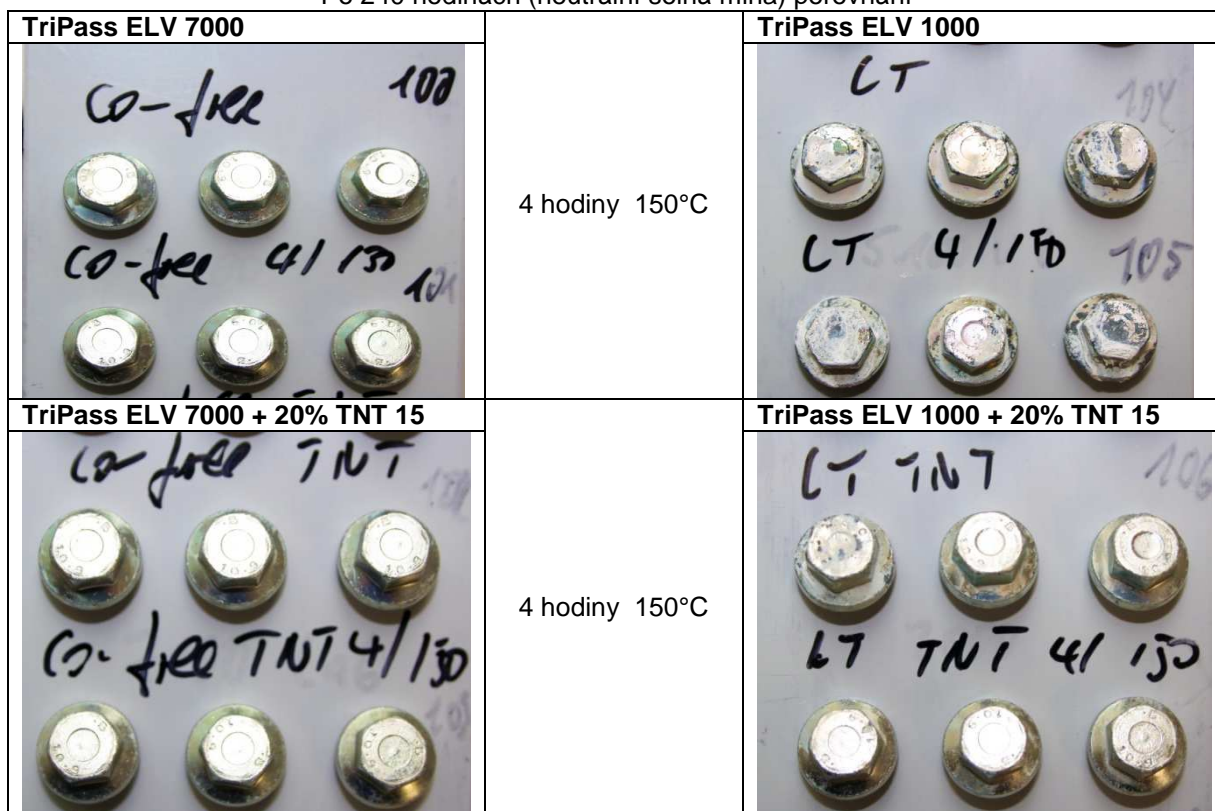
TriPass ELV 7000 Nová silnovrstvá pasivace, která lze použít na prakticky všechny Zn a Zn-slitinové povrchy.

Provozní parametry:

TriPass ELV 7000	Rozsah	Optimum
Tripass ELV 7000 part A	60 -100 ml/litr	80 ml/litr
Tripass ELV 7000 part B	40 -60 ml/litr	50 ml/litr
Teplota	20 – 30 °C	25 °C
pH	2,1 – 2,5	2,2
Čas ponoru	60 - 120 sec	90 sec
Míchání	Mechanické nebo mírné vzduchování	
Filtrace	Doporučena 20 - 50µ	

Obr.1

Po 240 hodinách (neutrální solná mlha) porovnání



Tato pasivace byla vyvinuta prioritně pro potřeby automobilového průmyslu a vyhovuje tedy nejpřísnějším kritériím jak z pohledu výkonu, tak z pohledu dodržení všech legislativních požadavků a norem. Pro svou excelentní korozní odolnost a příznivou cenu je schopna nahradit všechny své kobaltové předchůdce. V kombinaci s vhodným topcoatem (TNT12/15) je potom korozní odolnost opravdu výjimečná.

TriPass ELV 7100 Současně s kobaltovou verzí ELV 5100 v2 byla vyvinuta i tato černá pasivace na zinko-niklové podklady. Obě tyto verze vynikají homogenní černou barvou a velmi slušnou korozní odolností. Více detailů bude uvedeno u kobaltové verze 5100 v2.

TriPass ELV 7500 Tato lázeň reprezentuje poslední vývoj – obsahuje koloidní silikátové částice, které významně zlepšují otěruvzdornost, a napomáhají tak udržet pasivační vrstvičku nepoškozenou a tedy funkční. Velmi významně se to projevuje především v bubnových aplikacích.

Provozní parametry:

TriPass ELV 7500	Rozsah	Optimum
TriPass ELV 7500 part A	60 -100 ml/litr	80 ml/litr
TriPass ELV 7500 part B	20 – 40 ml/litr	30 ml/litr
Teplota	20 – 30 °C	25 °C
pH	2,1 – 2,5	2,3
Čas ponoru	60 - 120 sec	90 sec
Míchání	Mechanické nebo vzduchování	

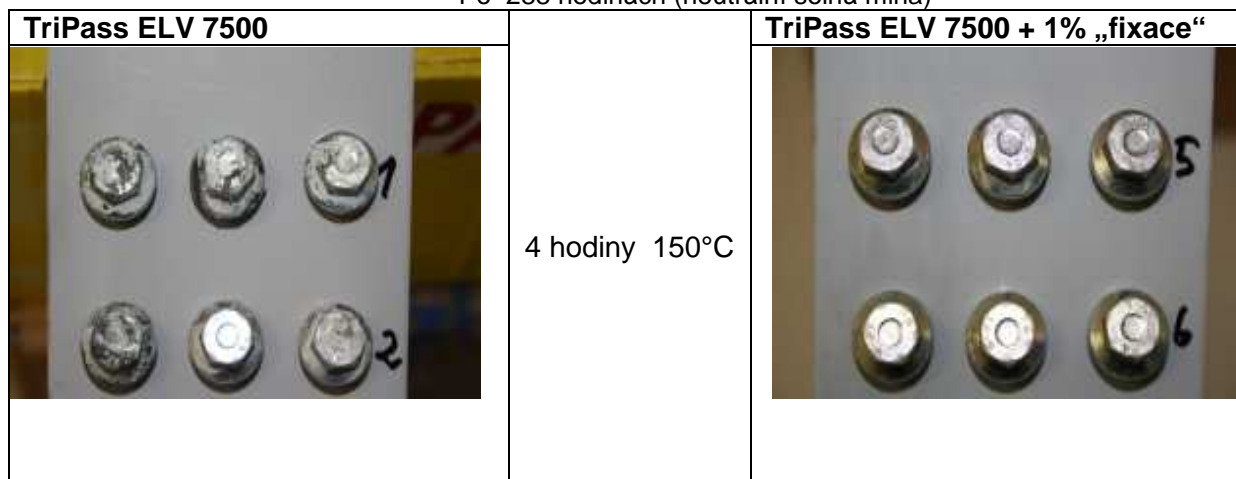
U této pasivace se s velkým úspěchem používá tzv. „finální fixace“, která prakticky zdvojnásobí dobu do první bílé koroze v solné mlze

Fixace: 10ml/litr Hydroklad Si + 1,5ml/litr TriPass ELV 5300 Part C; pH ~10, T = 20 °C

Příklad pracovních kroků: Pasivace – oplach - alkalický oplach - fixace - sušení

Obr.2

Po 288 hodinách (neutrální solná mlha)

**Provozně nejúspěšnější pasivační lázně:**

TriPass ELV 2500 Bezbarvá pro Zn a ZnFe

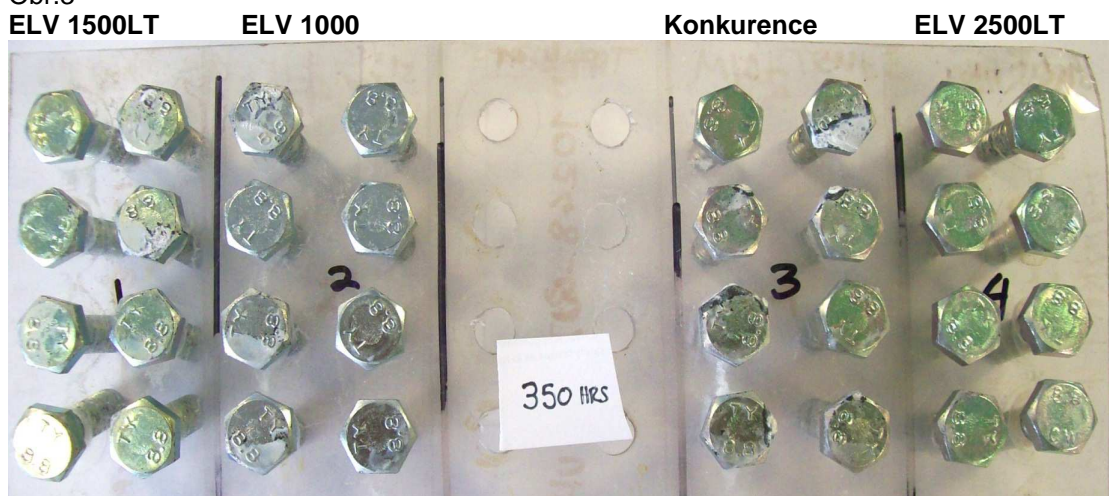
TriPass ELV 5100 v2 Černá pro ZnNi

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.).

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.3



TriPass ELV 5100 v2 V tomto případě se jedná o již druhou verzi zavedené černé pasivace na Zinko-Niklové povlaky. Byla výrazně zlepšena uniformita černé barvy a tedy použitelnost i pro velké plochy na závěsu. Je aplikovatelná na Zinko-niklové vrstvy s celým spektrem obsahu Ni.

Lázeň pracuje při pokojové teplotě a vrstva poskytuje opravdu vysokou korozní odolnost i po tepelné úpravě. Tato lázeň je dostupná i v „bezkobaltové“ verzi TriPassELV 7100, pro kterou je provozní předpis adekvátní.

**Provozní parametry:**

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	

Výše uvedené pasivace, ať již s nebo bez kobaltových solí, se velmi dobře zavedli na evropských trzích a jsou certifikovány pro většinu celosvětových automobilových značek.

Další navýšení již poměrně velmi dobré korozní ochrany dosahujeme např. účinnými post-dipy. Případně závěrečnými topcoaty.

TriPass ELV Post Dip

Jedná se o lázeň která se zařazuje po trojmocné pasivaci pro další zvýšení korozní odolnosti a lesku. Tato varianta je obzvláště doporučena pro bubnové aplikace, kdy potřebujeme eliminovat otěr, vynikající výsledky má i po černé trojmocné pasivaci. Lázeň pracuje při pokojové teplotě.

Utěsnění (topcoat)

Tady je více možností – pro bubnové aplikace, ale přicházejí do úvahy především dvě varianty:

1. **HydroKlad Si** je bezbarvý anorganický prostředek, který neovlivňuje koeficient tření a zvyšuje významně korozní odolnost a vzhled. Lázeň nevyžaduje závěrečný oplach před sušením. Netvoří kapky na zboží a díky nízké provozní teplotě nehrozí nebezpečí map a přischnutí kapek.
2. **Torque 'n'Tension (T'n'T)** je celá skupina výrobků stejného jména, které poskytují mimořádnou korozní odolnost a upravují koeficient tření – speciálně pro spojovací materiály. T'n'T 8, T'n'T11 a T'n'T15 se liší výsledným koeficientem tření a vyhovují tedy i různým požadavkům automobilek na tento koeficient. Obsahují i barevný nebo UV tracer pro snadnější identifikaci. Jako bonus velmi zlepšují i vzhled. Aplikují se na suché zboží při pokojové teplotě a následně je vhodné odstředivé sušení při kontrolovaných otáčkách.
3. **„Fixace“** Jedná se o kombinaci Sealeru a silikátového utěsnění. Velmi se tento systém osvědčil především u dutého zboží (ať již v bubnu či na závěsu)

Závěr:

Na těchto několika výrobcích jsme ukázali, že snaha společnosti MacDermid, je přijít vždy s něčím novým a výkonnějším na trh. Současně, ale je téměř striktně dodržováno pravidlo, že nové a lepší neznamena být současně dražší jak tomu mnohdy je u našich konkurentů.

Příspěvek k charakterizaci a tvorbě konverzních povlaků na bázi ceru

P. Pokorný, T. Tribulová (*)

Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Ústav kovových materiálů a korozního inženýrství
(*Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Ústav chemické technologie restaurování památek)

Úvod

Povlakování konverzními povlaky je v protikorozní ochraně kovů a jejich slitin v technické praxi široce rozšířená metoda vzhledem k rozsáhlé a jednoduché aplikovatelnosti za současné dostupnosti a spolehlivosti povlaků. Již počátkem 40. let minulého století dosáhly fosfátové a chromátové konverzní povlaky celosvětového rozšíření. Fosfátové povlaky se tehdy užívaly pro usnadnění ukotvení na nich nanášených organických nátěrů a zvýšení celkové protikorozní ochrany vůči atmosférické korozi [1]. Užívány byly rovněž při profilování ocelových dílů tvářením. Chromátové povlaky se velice snadno rozmohly jako konečná ochranná i dekorativní úprava, případně také jako mezivrstva při nanášení nátěrů. Používají se v povrchové úpravě zinku, hliníku, cínu a často i mosazi. Vzniklý amorfní povlak je složen z hydratovaných chromanů (Cr^{VI}) a oxohydroxidů trojvalentního chromu. Šestivalentní chróm má významný podíl na ochranné schopnosti povlaku. Nespornou výhodou je, že i při jeho porušení je schopen opět vytvářet pasivační film. Chromany zároveň působí jako účinné inhibitory koroze. Komplex trojmocného chromu dodává povlaku pevnost a tvrdost [1,2]. Přestože Inhibiční ochranné systémy na bázi Cr^{VI} vykazují unikátní vlastnosti v protikorozní ochraně kovů, je regulačními autoritami na celém světě vyvíjen tlak na omezení a dokonce zákaz jejich používání. Důvodem snahy o omezení používání přípravků s šestimocným chromem jsou důkazy o jeho karcinogenitě a obecné toxicitě. Cílem výzkumu v oblasti povrchových úprav za posledních 20 let je snaha o nalezení ekvivalentní náhrady k chromátovým povlakům. Do současnosti se nepodařilo najít náhradu se spektrem inhibičních vlastností jako má šestivalentní chróm. Ovšem s progresivním vývojem chemické metalurgie se rozšiřují „nové“ konverzní povlaky na bázi kovů vzácných zemin, především pak ceru, které svojí účinností v protikorozní ochraně částečně dosahují účinnosti chromátů [3,4].

Povlaky na bázi ceru

Cer je šedivě bílý, vnitřně přechodný kovový prvek, druhý člen skupiny lanthanoidů. Vzhledově připomíná železo, je však významně tvárnější a velmi měkký. Na rozdíl od železa je prvkem velice reaktivním - za zvýšené teploty (80 °C) hoří na vzduchu za vzniku velice stabilního CeO_2 . S vodou reaguje za vzniku vodíku a velice snadno se rozpouští v minerálních kyselinách. Ve sloučeninách se vyskytuje jako Ce^{III} , na rozdíl od ostatních lanthanoidů je stabilní i jako Ce^{IV} . Soli cerité jsou obvykle bílé, soli čtyřvalentního ceru jsou žluté až oranžové [5,6].

Konverzní povlaky na bázi ceru vycházejí z lázní obsahujících cerité ionty a jsou tvořeny hydratovanými oxidy ceru ve třetím, případně čtvrtém mocenství. Kvalitní povlak dosahuje tloušťky pouze 150-300 nm a je amorfní skladby pouze s náznaky krystalové struktury. Bylo ověřeno, že tímto konverzním povlakem lze vylepšovat protikorozní vlastnosti hořčíku, hliníku, zinku a jejich slitin, částečně lze takto povlakovat i měď [7].

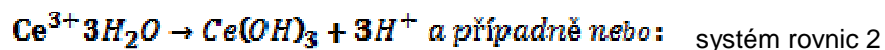
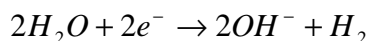
V počátcích hledání náhrady ke konverzním povlakům na bázi šestimocného chromu se při povlakování cerem využívalo lázní s poměrně vysokou koncentrací sloučenin jako $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ a CeCl_3 . Pro vytvoření uzavřeného povlaku bylo třeba často více jak dvouhodinové expozice v míchané lázni za teplot blízkých varu vody. Z důvodů zkrácení expozičních časů byly navrženy procesy tepelné, chemické případně elektrochemické aktivace povrchu. Z ekonomických důvodů bylo nezbytné redukovat především pracovní teplotu na přijatelných 50 °C a rovněž ze stejných důvodů snížit obsah drahých solí. V současnosti jsou doporučovány lázně s koncentrací aktivních solí, již výše zmiňovaných $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ a CeCl_3 , někdy literatura doporučuje i $\text{Ce}(\text{CO}_3)_2$, případně $\text{Ce}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ v intervalu přibližně 0,005-0,5 mol.dm⁻³. Pro dobrou funkci pracovních lázní je podobně jako u jiných lázní konverzních povlaků nutné pracovat v rozmezí hodnot pH 1,5-2,5. Lázně se upravují přidávkou kyseliny dusičné nebo kyseliny ortho-fosforečné. Dále je doporučována velice kvalitní předúprava povrchu s případnou aktivací. Výzkum zaměřující se na hledání vhodných aktivátorů usnadňujících tvorbu konverzního povlaku je zatím v počátcích. Literatura doporučuje z fosfátových lázní osvědčené polyfosforečnany titanu, látky jako glycinát mědi či boritany. Při samotném povlakování je doporučováno do pracovních lázní dále přidávat malá množství rozpustných sloučenin mědi a niklu, které svojí cementací usnadňují vylučování povlaku, ovšem takto vzniklé povlaky mohou mít zhoršenou korozní odolnost v důsledku galvanické koroze. Výzkum se koncem minulého století zaměřil i na možné urychlovače tvorby povlaku. V současnosti je doporučován pouze peroxid vodíku, jehož užitím lze v koncentracích 0,1-0,15 mol.dm⁻³ zkrátit expoziční čas až na přibližně 12 minut. U lázní upravených kyselinou dusičnou je peroxid vodíku doporučován jen zřídka, neboť jsou oxidační a aktivační schopnosti kyseliny dusičné považovány za dostatečné. Vlastním důvodem přidávkou H_2O_2 je urychlení precipitační reakce usnadněním průběhu katodické reakce. Další výhodou plynoucí z přidávku peroxidu je vhodné zvýšení oxidace iontů Ce^{III} na Ce^{IV} v roztoku, což vede ke vzniku povlaku na bázi oxo/hydroxidů ceru s větším podílem CeO_2 [8,9]. Bylo prokázáno, že s rostoucím podílem CeO_2 roste korozní odolnost povlaků.

V některých studiích bylo naznačeno, že peroxid vodíku se může podílet na tvorbě přechodových meziproductů nezbytných pro vylučování povlaku. Tato skutečnost ovšem nebyla nikdy analyticky prokázána. Někdy pro zlepšení korozní odolnosti je jako finální úprava doporučováno ponořit povlakovaný vzorek ještě do lázně kyseliny fosforečné a dihydrogenfosforečnanů alkalických kovů. Cílem je obsadit neobsazený povrch železnatým fosfátem [7,8,9].

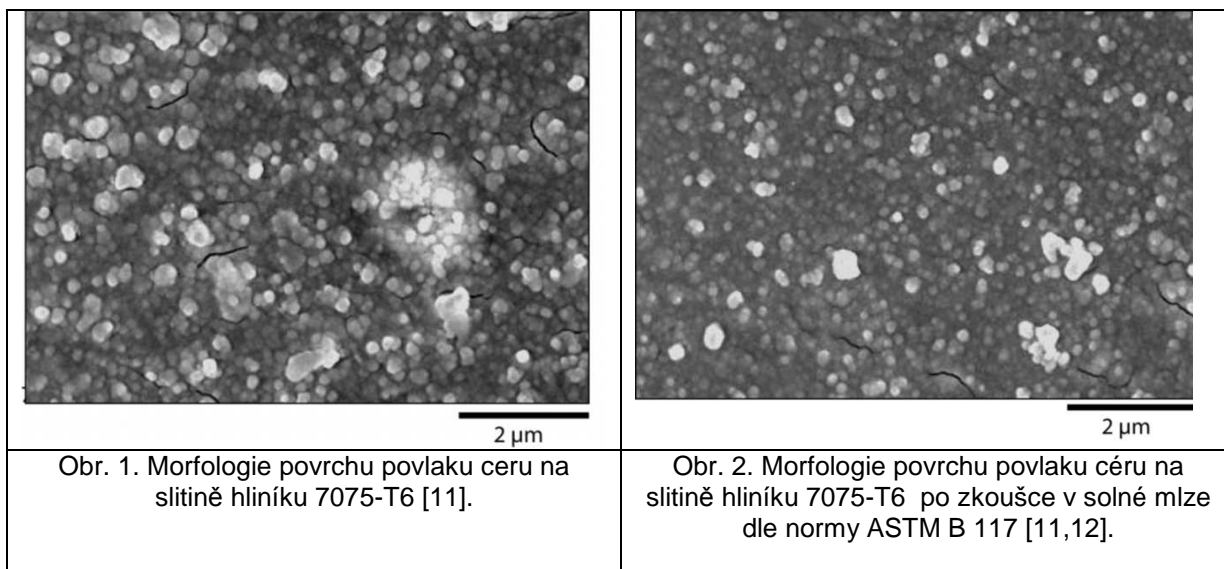
Mechanismus tvorby povlaku je založen na úvodní korozní reakci, kdy na mikroanodách dochází přednostně k rozpouštění kovu za vzniku kationů a na mikrokatodách probíhá katodická reakce rozkladu vody (v případě dvojmocného kovu zobrazuje tyto procesy systém rovnic 1.) Hydrolýzou vody za spolupůsobení hydroxidových aniontů z katodické reakce vznikají hydratované oxidy ceru (viz systém rovnic 2) [10].

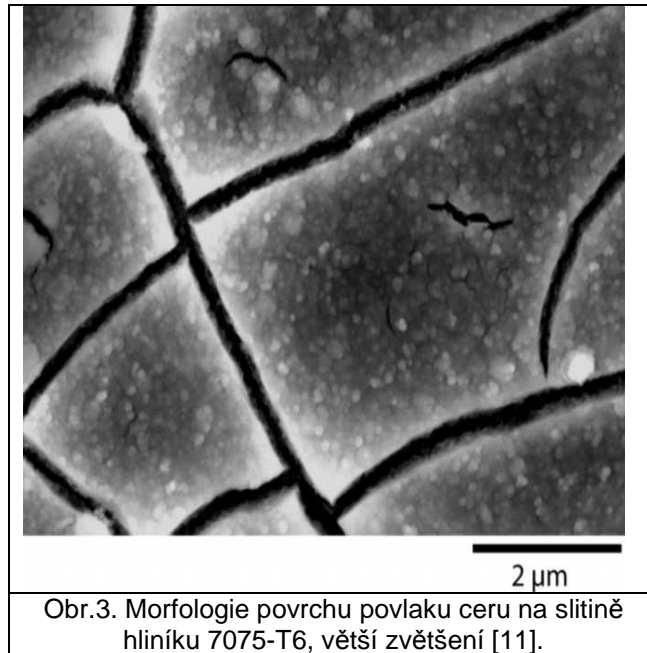


systém rovnic 1



Na průběh jednotlivých reakcí má majoritní vliv také hodnota pH roztoku, druh povlakovaného kovu nebo slitiny, kvalita a druh předúpravy a především přítomnost katalyzátorů a urychlovačů v pracovní lázni. Aktivační a urychlovací schopnosti různých organických látek přidávaných do lázní nebyly do současnosti dostatečně objasněny. Na obrázku 1, pořízeného pomocí rastrovací elektronové mikroskopie (SEM), je vidět amorfní povlak (pouze s náznakem krystalové struktury) na slitině 7075-T6. Na obrázku 2 je vidět povlak po 336 hodinách expozice v neutrální solné mlze, dle normy ASTM B 117. Povlak je vizuálně téměř identický s původním. Na obrázku 3 je vidět povlak ze snímku 1 pod větším zvětšením [8,11,12].



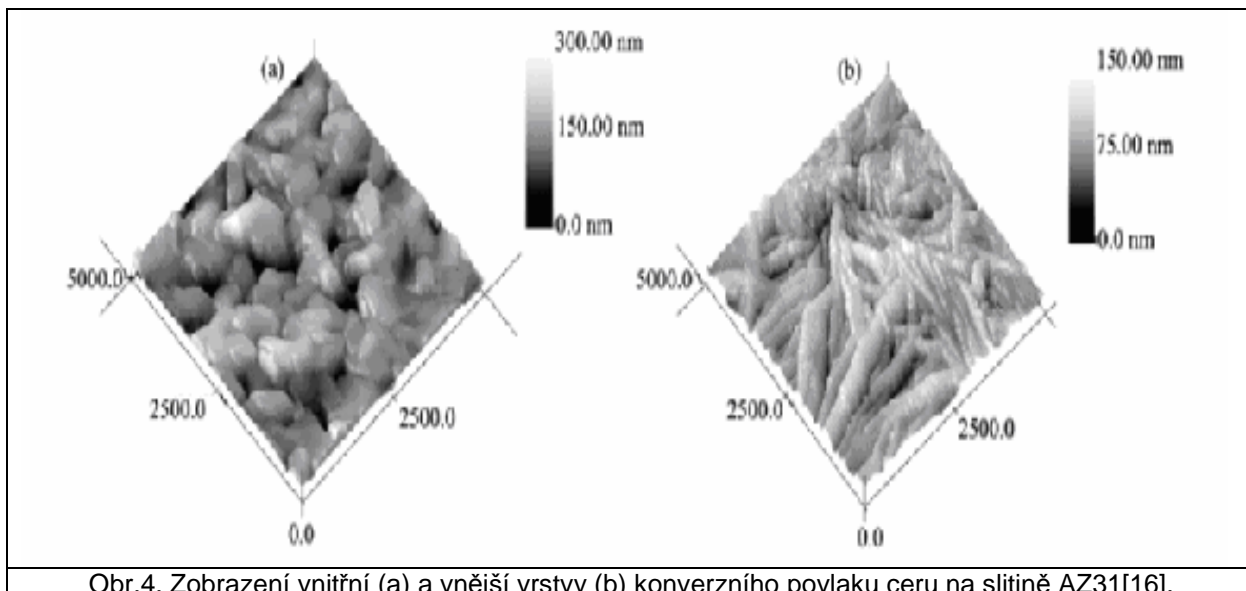


Konverzní povlaky ceru na slitinách hořčíku

Odborná literatura zabývající se povlaky na bázi ceru sleduje možnosti a důsledky nanášení těchto povlaků na slitiny hořčíku. Zabývá se povlakováním nejrozšířenějších slitin hořčíku a to jsou elektrony (Mg-Al-Zn). Povlakování těchto slitin představuje lákavý způsob velice levného zvýšení jejich horších korozních vlastností.

Z odborných studií je dokázáno, že povlaky ceru na těchto slitinách obsahují opět oxo/hydroxidy, jak ve třetím, tak čtvrtém mocenství a často dosahují vyšší tloušťky než 300 nm. Díky vysoké reaktivnosti slitin hořčíku s pracovní lázní, lze připravit jakostní povlaky i v roztocích o vyšší hodnotě pH (např. 3,6) a za snížené teploty (25 °C). Nevýhodou ovšem je nezbytné prodloužení dob expozic až na 30 minut. Skladba povlaku je však odlišná, než bylo uvedeno výše. Na těchto slitinách se vytváří povlak s dvouvrstvou strukturou, přičemž morfologie obou vrstev je odlišná [13]. Vnitřní, k podkladu velice přilnavá vrstva, je tvořena nepravidelnými částicemi o velikosti i desítek nanometrů. Naopak tenčí a hůře přilnavá vnější vrstva je tvořena o něco drobnějšími trubcovitými útvary. Na základě měření samovolného korozního potenciálu v okyselených roztocích bylo ověřeno, že limitujícím faktorem ovlivňujícím korozní odolnost slitin je nedostatečná bariérová ochrana špatně přilnavé vnější vrstvy [14].

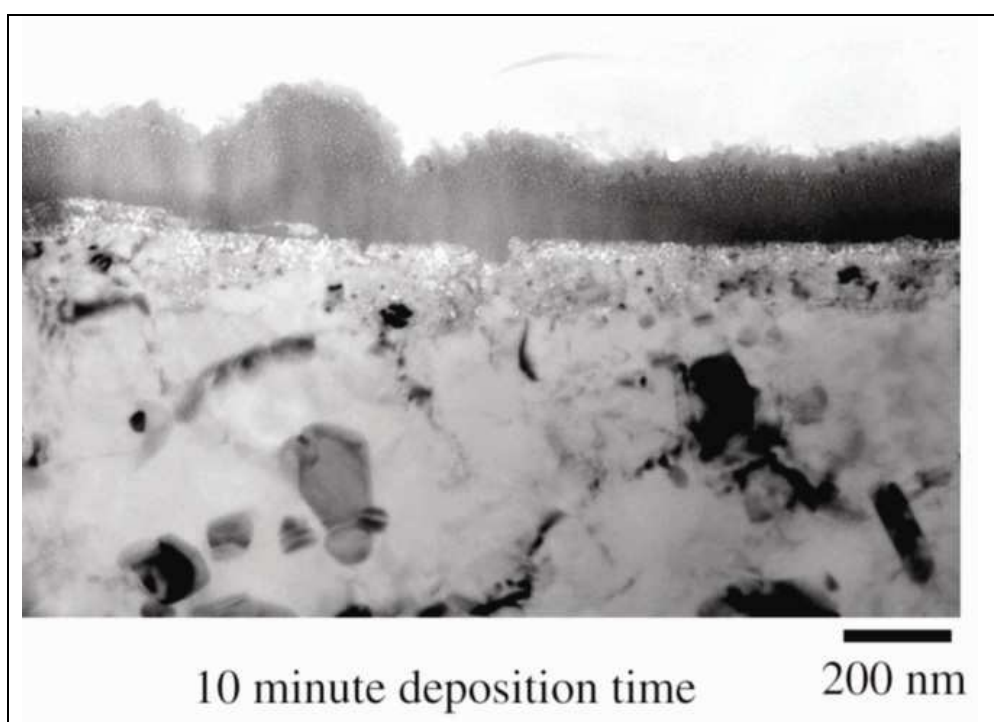
Byla rovněž podrobně studována kinetika vzniku konverzního povlaku na slitinách. Lze ji popsat křivkou parabolického průběhu. Prvotní přímý kontakt povrchu slitiny s pracovní lázní zapříčiní předpokládaný rychlý průběh precipitace vnitřní vrstvy povlaku. Rychlost tvorby je udávána rychlostí tvorby hydroxidových iontů nebo anodickou reakcí, tj. rozpouštěním hořčíku. Na povrchu slitiny se postupně tvoří hydroxidy a oxidy ceru (Ce^{III}/Ce^{IV}). K další tvorbě povlaku je nezbytná difúze reagujících iontů a molekul přes již vzniklou vrstvu. Rychlost formace povlaku se tedy postupně zpomaluje. Vnější vrstva je pak tvořena precipitovanými hydroxo/oxidy na již vzniklé primární vrstvě. Popis kinetiky reakcí vzniku povlaku podporuje závěr o příčinách dobré adheze mezi slitinou a vnitřní vrstvou povlaku a naopak nízké adheze mezi oběma vrstvami. Pomalejší kinetika tvorby vnější vrstvy má za následek odlišný tvar vzniklých částic a rozdílnější složení obvykle s menším množstvím oxidů ceru [15,16,17]. Na obrázku číslo 4 je vidět morfologie obou vrstev.



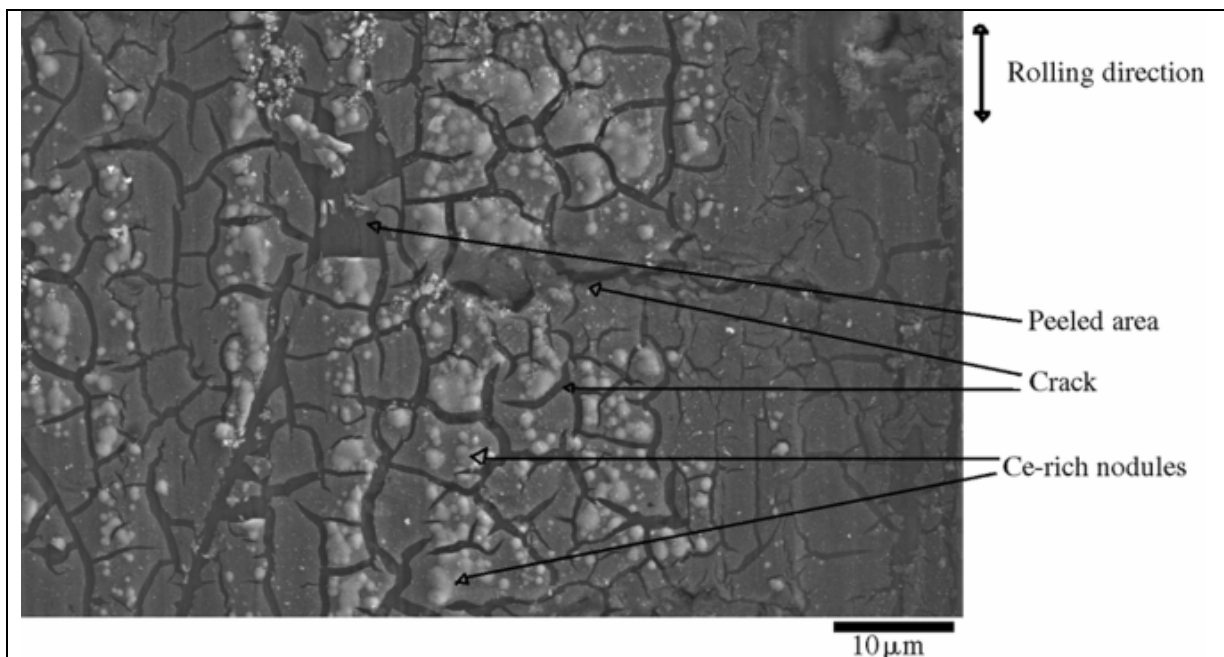
Konverzní povlaky ceru na hliníku a jeho slitinách

Rovněž na slitinách hliníku byla ověřována možnost tvorby jakostních povlaků ceru. Studie se zaměřují především na povlakování atraktivních dynamicky se rozšiřujících slitin Al-Mg. Jedná se o precipitačně nevytvrditelné slitiny hliníku s obsahem hořčíku nepřesahující 6 hm. %. Tyto slitiny vynikají výbornou svařitelností, vysokou pevností (v porovnání s ostatními precipitačně nevytvrditelnými slitinami hliníku), korozní odolností v mořské vodě a relativně nízkou cenou. Proto jsou tyto slitiny tradičně široce využívány v automobilovém, leteckém a hlavně námořním průmyslu [18]. Ovšem našly uplatnění i při výrobě například nápojových obalů. Jejich korozní odolnost je limitována galvanickou korozí zapříčiněnou intermetaliky [Al(Mg,Mn,Fe)] v jejich struktuře. Inermetalika představují mikrokatody a dochází na nich ke katodické reakci redukce kyslíku na hydroxidové aniony. Tato reakce je spojena s anodickým rozpouštěním okolní hliníkové matrice. Z důvodů lokalizované koroze probíhá intenzivní výzkum v oblasti ochrany těchto slitin konverzními povlaky na bázi ceru, případně lanthanu. Bylo prokázáno, že ionty ceru fungují jako velice účinné katodické inhibitory koroze. Nerozpustné sloučeniny ceru precipitují v místech katodických článků (intermetalické fáze), kde dochází právě k inhibici katodických reakcí. Důsledkem toho zpomaluje i anodická reakce [9,19,20].

Konverzní povlaky na bázi ceru našly v současnosti uplatnění v povrchové úpravě obalů nápojových plechovek z hliníku a jeho slitin. Na obrázku 5 je zobrazen kompaktní povlak ceru na slitině 7075-T6. Obrázek 6 pak zobrazuje morfologii tohoto povlaku.



Obr.5. Snímek TEM příčného řezu slitiny 7075-T6 s povlakovaným povrchem nanokrytalickými oxidy ceru [9].

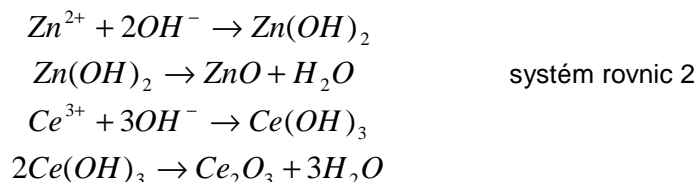
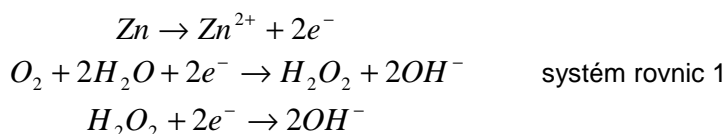


Obr.6. Morfologie povrchu konverzního povlaku na bázi ceru na slitině hliníku 7075-T6. Na snímku jsou vidět parakrystalické uzly s vysokým podílem CeO₂, rovněž také povlakem nepokrytá místa a praskliny [9].

Konverzní povlaky ceru na zinku

Zinek je kov s velmi dobrými korozními vlastnostmi ve většině atmosférických prostředí a ve vodách. Je proto často vyhledávaným materiálem v protikorozní ochraně, kde je v rozhodující míře aplikován jako povlak. Samotné užití zinkových slitin je omezené. Stálost galvanických povlaků zinku v atmosférických podmínkách byla v minulosti zvyšována právě chromátováním [21]. Proto rovněž na zinku jsou testovány možné náhrady chromátových povlaků, nejčastěji konverzní povlaky ceru.

Rovněž v případě zinku bylo ověřeno, že chlorid ceritý je velice efektivním katodickým inhibitorem koroze. Povlak hydratovaných oxidů ceru může významně zpomalovat rychlost katodické reakce. Na zinku vyloučený povlak má poněkud odlišné složení, než tomu bylo u slitin hořčíku a hliníku. Obsahuje menší podíl úzce nespécifikovaných hydratovaných oxidů ceru, Ce(OH)₃, významný podíl Ce₂O₃, menší množství Zn(OH)₂ a rovněž menší množství ZnO. Úvodní korozní reakce jsou zobrazeny v systému rovnic 1. Vznik jednotlivých komponent povlaku ceru na zinkovém podkladu ukazuje systém rovnic 2 [22].



Lázně pro povlakování zinku obsahují nejčastěji Ce(NO₃)₃, často jsou modifikovány přidávkem Na₃PO₄, Mg(NO₃)₂ a Zn(NO₃)₂ a produkují povlak tloušťky i 400 nm.

Často citovanou výhodou chromátových povlaků je jejich schopnost obnovovat se v případě porušení (self-healing proces). U silnějších povlaků ceru na zinku se tato schopnost rovněž prokázala.

V případě povlakování zinku se konverzní povlaky ceru jeví jako adekvátní náhrada. Jejich korozní odolnost bývá v různých normovaných zkouškách srovnávána. Z výsledků je zřejmé, že povlaky ceru někdy dosahují odolnosti povlaků chromátových. Ovšem schopnost samohojitelnosti v případě povlaků na bázi ceru je pouze omezená [23,24].

V současnosti bývají tyto povlaky testovány i jako ochrana zinkovaných výztuží do betonu. Ovšem jejich účinnost v prostředích o vysoké alkalitě pórového roztoku betonu je spíše sporadická.

- [1] Kreibich V.; *Progresivní a netradiční technologie povrchových úprav*, Seminář povrchových úprav, Ed.; 2008.
- [2] Kraus, V. *Povrchy a jejich úpravy*, 1.st ed.; ZČU Plzeň: Plzeň, 2000.
- [3] Krejčík, V. *Povrchová úprava kovů I*, 1.st ed.; SNTL: Praha, 1987.
- [4] Prošek, T.; et al. Konverzní a organické povlaky s chromem v oxidačním stavu VI a jejich alternativy. *Koroze a ochrana materiálu* **2005**, 49 (2), 27–33.
- [5] Greenwood N.N., Earnshaw A. *Chemie prvků (svazek II)*, Informatorium: Praha, 1993.
- [6] Cotton F.A., Wilkinson J., *Anorganická chemie, souborné zpracování pro pokročilé*, ACADEMIA, Praha 1973
- [7] W. G. Fahrenholtz, M. J. O'Keefe, H. Zhou, J.T. Grantb, Characterization of cerium-based conversion coatings for corrosion protection of aluminum alloys, *Surface and Coatings Technology* **2002**, 155, 208–213.
- [8] X. Lin, An Environmentally Compliant Cerium-Based Conversion Coating for Aluminum Protection, PhD Thesis, University of Missouri-Rolla, 1998.
- [9] H. Zhou, Characterization of Conversion Coating on 7075-T6 Al Alloy, M.S. Thesis, University of Missouri-Rolla, 2001.
- [10] Bohm S, Greef R, McMurray H N, Powell S M, Worsley D A. Kinetic and mechanistic studies of rare earth-rich protective film formation using in situ ellipsometry. *Journal of the Electrochemical Society* **2000**, 147 (9), 3286.
- [11] B. F. Rivera, B. Y. Johnson, M. J. O'Keefe, W. G. Fahrenholtz, Deposition and characterization of cerium oxide conversion coatings on aluminum alloy 7075-T6, *Surface and Coatings Technology* **2004**, 176, 349–356.
- [12] Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus, ASTM B117-97, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA, 1997
- [13] B.Y. Johnson, J. Edington, A. Williams, S. Hayes, M.J., O'Keefe, TEM and electron diffraction investigations of nanostructured cerium oxide / hydroxide deposits obtained by different deposition methods, submitted to *Materials Chemistry and Physics*.
- [14] B.R.W. Hinton, D.R. Arnott, N.E. Ryan, *Mater.* **1984**, Forum 7, 211.
- [15] Li Lingjie, Lei Jinglei, Yu Shenghai, Tian Yujing, Jiang Qiquan, Pan Fusheng, Formation and characterization of cerium conversion coatings on magnesium alloy, *Journal of Rare Earths* **2008**, 26 (3), 383.
- [16] Lin C S, Fang S K. Formation of cerium conversion coatings on AZ31 magnesium alloys. *Journal of the Electrochemical Society* **2005**, 152 (2): B54.
- [17] Zhang Yongjun, Yan Chuanwei, Wang Fuhui. Rare earth conversion treatment for Mg and its alloys and their corrosion performance. *Corrosion Science and Protection Technology* **2001**, 13,467.
- [18] Vojtěch D., *Kovové materiály*, 1.st ed, Vydavatelství VŠCHT-Praha, Praha 2006.
- [19] Dai Dahuang, Zhou Kesong, Yuan Zhenhai. *Surface Technology Science for Modern Materials*. Beijing: Metallurgy Industry Press, **2004**, 584.
- [20] Shyu J Z, Otto K, Watkins W L H, Graham G W, Belitz R K, Gandhi H S. Characterization of Pd/ γ -alumina catalysts containing ceria. *Journal of Catalysis* **1988**,114: 23.
- [21] Černý M., *Korozní vlastnosti kovových konstrukčních materiálů*, SNTL, Praha 1984.
- [22] Kunitsugu, A. Treatment of zinc surface with cerium(III) nitrate to prevent zinc corrosion in aerated 0.5 M NaCl. *Corros. Sci.* **2001**, 43, 2201–2215.
- [23] Kunitsugu, A. Prevention of zinc corrosion in oxygenated 0.5 M NaCl by treatment in a cerium (III) nitrate solution and modification with sodium hexadecanoate. *Corros. Sci.* **2006**, 48, 3298–3308.
- [24] Kunitsugu, A. A self-healing protective film prepared on zinc by treatment in a Ce(NO₃)₃ solution and modification with Ce(NO₃)₃. *Corros. Sci.* **2005**, 47, 1285–1298.
- [25] Kunitsugu, A. Improvement in the self-healing ability of a protective film consisting of hydrated cerium(III) oxide and sodium phosphate layers on zinc. *Corros. Sci.* **2003**, 45, 451–464.

Inzerční příloha