



**ČESKÁ
SPOLEČNOST
PRO POVRCHOVÉ
ÚPRAVY**

47.

**CELOSTÁTNÍ
AKTIV
GALVANIZÉRŮ**

**SBORNÍK
PŘEDNÁŠEK**

JIHLAVA | 4. – 5. 2. 2014

Vydala: Česká společnost pro povrchové úpravy, Lesní 2946/5, Jihlava v rámci 47. celostátního aktivu galvanizérů v Jihlavě.
Vyšlo v nákladu 180 ks. Tisk: ETIS s.r.o., Žižkova 10, Jihlava

- únor 2014 -

ISBN 978-80-905648-0-0

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

čas plyne jako voda v řece a je zde opět první únorové pracovní úterý a to je přesně doba, kdy v Jihlavě, v krásném konferenčním sálu hotelu Gustav Mahler, začíná další Aktiv galvanizérů. Novodobá „Mekka“ obce povrchářské se takto na dva dny stává místem našeho dalšího setkání.

Opět otvíráte sborník přednášek, dnes již ze 47. ročníku společného jednání. Věřím, že i v letošním roce proběhne tato odborně společenská událost k naprosté spokojenosti všech zúčastněných.

Po roku 2012, byl také minulý rok dalším rokem rozvoje našeho průmyslu a tím i našeho oboru, technologií povrchových úprav. Malým příspěvkem k tomuto rozvoji se snažila přispět i naše společnost, ČSPÚ, uspořádáním dvoudenní konference „Progresivní technologie povrchových úprav“. Tato konference se konala v listopadu minulého roku zde v Jihlavě a proběhla za finanční podpory Evropských fondů v rámci projektu „Vytváření nových sítí a posílení vzájemné spolupráce v oblasti inovativního strojírenství“ s registračním číslem CZ.1.07/2.4.00/31.0170. Projekt vznikl v rámci OPVK za účelem podpory navazování partnerství a rozvíjení kontaktů studentů i pedagogů s technickou praxí. Akce se zúčastnilo 105 účastníků, převážně studentů a mladých pracovníků z podniků a institucí a odeznělo na ní 20 odborných referátů a přednášek.

Pro rok 2014 vybral přípravný výbor nosné téma letošního Aktivu:

Požadavky trhu na povrchové úpravy

K tomuto tématu bylo přihlášeno 25 odborných přednášek a příspěvků. To opět svědčí o tom, že zvolené téma je živé a aktuální. Pro velký počet zájemců jsme zavedli letos opět 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.

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

Ing. Jana Pišvejcová
Ing. Jiří Houfek
Stanislav Pešula
František Suchomel.

Za výbor ČSPÚ
Ing. Ladislav Obr, CSc
Prezident společnosti

V Jihlavě, 4. 2. 2014

PŘEHLED PŘEDNÁŠEK:

5	Ing. Jindřich Kuběna	Problematika pomocných organických flokulantů při zneškodňování odpadních vod z galvanizoven
9	Ing. Jaroslav Růžička	Těžké kovy v jednotné kanalizaci
14	Ing. Karel Čapoun, Ing. Michael Bremicker	Několik slov ke korozi zinkových povlaků
17	Ing. Alena Faltýnková	Maskování používané v galvanovnách
20	Ing. Kateřina Kreislová, Ph.D. Markéta Paráková	Korozní odolnost niklových povlaků
29	Ing. Vlastimil Vrátný, Ing. Lukáš Krahulík, Ing. Ján Rehuš	Malé napájecí zdroje pro galvanotechniku s vysokým krytím
34	Ing. Martin Zmrzlý, Ph.D.	Chemická analýza struktury povlaků s rozlišením 170 nm
36	Ing. Oldřich Petira, CSc.	Principy REACH, povinnosti a práva následných uživatelů
47	Ing. Petr Szelag	Příprava normy pro bezchromanové pasivace zinku a slitin zinku
50	Bohumil Dvořák, Ing. Ladislav Obr, CSc.	Novinky v technologiích povrchových úprav firmy MacDermid
52	Ing. Peter Ivic	Čistenie dielov a polotovarov pred povrchovými úpravami
56	Ing. Petr Goliáš	Možné příčiny selhání galvanicky vyloučených povlaků
58	Jaroslav Kopal Václav Slabý	Bezkontaktní měření teploty v galvanovnách
63	Lubomír Šubert	Plasty a galvanická povrchová úprava
68	Ing. Milan Pražák	Cyklické korozní komory Q-FOG CCT firmy Q-LAB Corporation
73	Tomoaki Ichikawa	Nejnovější povrchová úprava a technologie pokovování slitinami zinku
82	Dr. Malte-Matthias Zimmer	Nejnovější aktivity v oblasti REACH v Německu
84	Ing. Petr Strzyž	Korozní úbytky zinku
88	doc. Ing. J. Bystrianský, CSc., prof. Ing. Pavel Novák	Vliv stavu povrchu na korozivzdorných ocelí jako základní faktor jejich odolnosti v pasivním stavu
95	Ing. Petr Szelag	Obtížně odmastitelné látky
101	Ing. Ladislav Obr, CSc.	Vstup do technologie povrchových úprav
106	Ing. Martin Paidar, Ph.D.	Anodové materiály pro galvanotechniku
112	Ing. Kateřina Kreislová, Ph.D. Markéta Paráková	Měření tloušťky povlaků
121	Ing. Miroslav Valeš	Protikorozní ochrana a související zkušebnictví
135	Ing. Xenie Ševčíková	Fyzikálně mechanické vlastnosti galvanicky vyloučených povlaků
143	RNDr. Michal Šíma Mojmír Jílek	Vytváření oteruvzdorných povlaků PVD a CVD technologií
149	Inzertní příloha	

Problematika pomocných organických flokulantů při zneškodňování odpadních vod z galvanizoven

Ing. Jindřich Kuběna

Úvod

Pro dosažení co nejlepší kvality zneškodňovaných odpadních vod, zejména z hlediska minimální koncentrace jednotlivých kovů, je zpravidla klíčová co neúčinnější separace kalů z vyčištěné odpadní vody. Zkušenosti ukazují, že čím je dokonalejší separace vysrážených kalů, tím je možné dosáhnout lepší kvality vyčištěných odpadních vod z hlediska koncentrace nerozpuštěných látek a tím i nejnižší koncentrace jednotlivých vypouštěných kovů. Pro zlepšení separace vysrážených kalů se navrhuje a používá celá řada nejrůznějších metod. Je to zejména správně navržená technologie zneškodňování odpadních vod, účinná koncepce separace kalů včetně jejich dostatečné koagulace. Ke zlepšení oddělování kalů se často používají různé pomocné látky (např. zatěžovadla) ale nejčastěji jsou to pomocné organické flokulanty. V tomto svém příspěvku bych se chtěl s vámi podělit o své zkušenosti s použitím pomocných organických flokulantů (dále jen POF), včetně komplikací, které při jejich nekvalifikovaném používání hrozí.

Mechanismus působení POF při separaci kalů

Pomocné organické flokulanty, které vyrábějí a dodávají nejrůznější výrobci, jsou vysokomolekulární látky (obvykle na bázi polyakrylamidu). Jejich dlouhé molekuly na sebe vážou zejména drobnější částičky kalů a umožňují tak vznik větších agregátů, které jsou těžší než jednotlivé drobnější částičky a snadněji se pak oddělují od vody např. sedimentací. Odsazená odpadní voda je pak, ve srovnání se stavem bez jejich aplikace, relativně čistší. Pro jejich správnou funkci je třeba poměrně přesně stanovit místo jejich dávkování a určit správnou dávku pro každou konkrétní odpadní vodu a konkrétní zneškodňovací stanici. Roztoky POF by se měly správně dávkovat do místa, kde se již v zařízení vyskytuje dobře vysrážená suspenze kalů a v místě, kde dochází k dostatečné turbulenci, aby došlo k potřebnému promíchání s upravovanou vodou. Někdy se může v provozních podmínkách stát, že bude třeba, podle zkušeností z provozování zařízení, změnit původně zvolené místo dávkování POF, popř. i jeho dávku. Podle zkušeností z praxe se někdy POF aplikují i naprosto bizarním způsobem a přesto dobře plní svou funkci nebo to alespoň neškodí.

Stanovení optimální dávky POF

Stanovení přesné dávky POF se obvykle provádí laboratorně pomocí tzv. sklenicového pokusu. Při něm se odebere do několika kádinek vzorek směsi zneškodněné odpadní vody (ještě před oddělením kalů) a do každé z těchto kádinek se nadávkuje určená dávka roztoku POF. Jednotlivé dávky by měly být poměrně přesně a pravidelně odstupňované. Po dostatečném promíchání se nechá směs v jednotlivých kádinkách určitou zvolenou dobu sedimentovat a po této době se z každé z nich odebere vzorek odsazené vody a stanoví se v něm koncentrace nerozpuštěných látek i koncentrace jednotlivých kovů. Z výsledků tohoto pokusu obvykle vyjde jakou dávku POF je třeba použít pro dosažení co nejlepší jakosti upravené vody z hlediska nejnižší koncentrace nerozpuštěných látek i z hlediska nejnižší koncentrace jednotlivých limitovaných kovů a tato dávka se pak použije ve vlastním provozu.

Někdy se může stát, že výsledky tohoto pokusu ukáží, že vyjde v podstatě stejná kvalita odsazené vody pro dvě nebo více různých dávek POF. V tomto případě leží pravděpodobně optimální dávka někde v intervalu mezi těmito dvěma nebo více zvolenými dávkami POF. V takových případech bývá vhodné celý sklenicový pokus zopakovat a pro jednotlivé dávky POF, nyní zvolit jemnější dělení - v rozmezí dávek, při kterých byla dosažena nejlepší kvalita upravené vody v předchozím pokusu. Z toho by pak měla vyjít nejlepší dávka POF, kterou je vhodné aplikovat ve vlastním technologickém zařízení. Je jasné, že výsledky sklenicového pokusu vychází z poněkud jiných hydrodynamických podmínek než které jsou ve vlastním technologickém zařízení a proto se může stát, že tímto způsobem zvolenou dávku nemusí být ve všech případech vhodné v provozních podmínkách bez jakékoliv korekce použít. Bude tedy třeba takto zjištěnou dávku ještě určitým způsobem v provozních podmínkách upřesnit (zvýšit nebo snížit). Toto je však možné bez rizika uskutečnit teprve po dosažení ustáleného stavu zneškodňovací stanice, nejlépe pod odborným dohledem a po pečlivé analýze vzorků vyčištěné vody, kdy se tímto způsobem přesně vyladí potřebná optimální dávka POF.

Příprava roztoku POF

Rovněž přípravě roztoku POF je třeba věnovat patřičnou pozornost. POF většina výrobců dodává v práškové formě a proto jejich převedení do roztoku může působit řadu problémů. Existuje totiž nebezpečí, že při nesprávném, zejména příliš rychlém promíchání pevného POF s provozní vodou dojde k tvorbě různých velkých shluků, které svým vzhledem připomínají „knedlíky“ a které mohou v části technologického zařízení působit nejrůznější potíže. Někdy může roztok POF do sebe vázat i drobné mechanické nečistoty, např. piliny, které mohou způsobovat podobné potíže. Tyto potíže se mohou projevit i např. částečným nebo úplným ucpáním některých čerpadel, armatur nebo potrubí. Zabránit se jim dá instalací sítka na potrubí s roztokem POF, popř. použitím provozní vody pro přípravu roztoku POF bez nerozpuštěných látek a bez mechanických nečistot. Pomoci může i použití teplejší vody pro přípravu roztoku POF. V některých případech může docházet i ke vztlínání roztoku POF po hřídeli míchadla např. až do motorů míchadel, což rovněž může dělat vážné problémy (např. někdy může dojít i ke spálení motoru elektromíchadla). Pokud k tomuto problému dochází, je možné mu předejít tím, že se na hřídel příslušného elektromíchadla namontuje speciálně tvarovaný disk, který tento problém odstraní. Některým problémům se dá předejít zejména tím, že se bude pevný POF velmi pomalu přidávat do nádrže za stálého intenzivního míchání. Někteří výrobci POF k nim dodávají i nejrůznější injektory pro lepší rozpouštění POF ve vodě, což může být rovněž prospěšné. Je třeba počítat s tím, že roztok POF musí být dostatečně naředěný – tj. jeho koncentrace by měla být v konečné fázi cca 0,1 %. Zkušenosti však mohou být pro nejrůznější typy POF a různé koncepce dávkování odlišné a proto je vhodné je v provozních podmínkách vždy důkladně ověřit.

Zkušenosti s použitím POF v provozních podmínkách

Nyní bych se chtěl s vámi podělit o mé provozní zkušenosti s aplikací POF na jednom zařízení pro zneškodňování odpadních vod z galvanizovny. V 80. letech minulého století jsem se podílel na projektování zařízení pro dočišťování odpadních vod pro jeden podnik z hutního resortu. Zneškodňovaly se zde odpadní vody z galvanizovny pro pokovování plechových pásů. V odpadních vodách byly obsaženy kovy - železo, měď, nikl a zinek. Koncepce zneškodňování těchto odpadních vod spočívala v neutralizaci, která se prováděla pomocí roztoku NaOH v automatické neutralizační stanici, řízené, v té době běžně používaným řídicím systémem Medard. Takto upravená voda se dále čerpala, společně s kaly přímo do kalolisu a odtud přes sedimentační nádrže, ze kterých se takto upravená voda dále čerpala přes tlakové filtry s náplní křemičitého písku a dále do podnikové kanalizace, která ústila do recipientu. Při uvádění tohoto zařízení do provozu investor této stavby odmítl účast projektanta s tím, že to zabezpečí zkušený technik od dodavatelské firmy.

V projektu bylo jasně uvedeno, že navržená dávka POF je pouze orientační a že přesnou dávku pro provoz zařízení je nutno stanovit na základě sklenicového pokusu. Mimo to byla tato dávka v projektu orientačně navržena vyšší, než se předpokládalo v provozních podmínkách – byla určena spíše s určitou rezervou, s ohledem na množství POF, které bylo třeba objednat pro zkušební provoz. „Zkušený technik“ při uvádění zařízení do provozu rozhodl, že se žádné sklenicové pokusy nebudou provádět, že této problematice stejně vůbec nerozumí a rozhodl, že se použije pro zkušební provoz dvojnásobná dávka POF, ve srovnání s dávkou doporučenou v projektové dokumentaci. Tímto způsobem tedy „zkušený technik“ celé zařízení takto „kvalifikovaně“ uvedl do zkušebního provozu a poté odcestoval. Teprve po jeho odjezdu se začaly odebírat vzorky a provádět analýzy vody, zejména před a za tlakovými filtry s náplní křemičitého písku, což byla tehdy poměrně málo používaná technologie. Analýzy těchto vzorků prováděli nejprve v laboratoři investora, později v laboratoři Povodí Ohře pomocí AAS. Z počátečních výsledků těchto analýz vyplynulo, že u všech vzorků bylo zjištěno zvýšení koncentrace jednotlivých kovů za tlakovými pískovými filtry, ve srovnání s hodnotami naměřenými před těmito filtry – po filtraci na kalolisu.

U jednotlivých kovů to bylo :

Kov	% zhoršení
Cu	21 - 46
Fe	16 - 24
Ni	15 - 33
Zn	10 - 29

Účinnost odstranění jednotlivých kovů na tlakových filtrech tedy byla jednoznačně záporná a výsledná kvalita vypouštěné vody v této době ani neodpovídala požadavkům vodoprávního úřadu ani předpokládaným projektovaným hodnotám. Tuto překvapivou a nepříjemnou situaci teprve nyní se mnou – jako s projektantem, začal telefonicky konzultovat investor. Moje první myšlenka byla, zda nedošlo náhodou k záměně vzorků, odebraných před

a za tlakovými pískovými filtry, při jejich dopravě do laboratoří. Investor však tuto možnost zcela jednoznačně vyloučil. Když mi pak investor, na můj dotaz sdělil, jakým způsobem byla stanovena dávka POF pro zkušební provoz, usoudil jsem, že problémem zřejmě nejspíše bude zcela nekvalifikovaně stanovená dávka POF. V první fázi jsem proto doporučil aby se na určitou dobu zcela zastavilo dávkování POF a po dosažení ustáleného stavu se znovu odeberou jednotlivé vzorky a pak se podle jejich výsledků případně stanoví potřebná přesná dávka POF.

Asi po třech týdnech se pak odebraly vzorky vody před a za tlakovými pískovými filtry – bez jakéhokoliv dávkování POF k analýzám v laboratoři Povodí Ohře na AAS. Výsledky těchto rozborů přesvědčivě ukázaly, že příčinou záporných výsledků předchozích analýz byla zcela jednoznačně, nekvalifikovaně stanovená dávka POF „zkušeným technikem“. Účinnost odstranění jednotlivých kovů na tlakových pískových filtrech nyní byla :

Kov	% zlepšení
Cu	80
Fe	65
Ni	75
Zn	88

Protože tím bylo dosaženo podstatně lepších výsledků jakosti vyčištěné vody než předpokládal projekt i ve srovnání s požadavky vodoprávního úřadu, bylo dohodnuto s investorem, že **u takto navrženého zařízení není vůbec nutno dávkovat žádný POF** a dávkování POF se pak ani v dalším provozu neobnovilo.

Záporná účinnost odstraňování jednotlivých kovů v počáteční fázi uvádění zařízení do provozu, byla, s největší pravděpodobností, způsobena nesmírně vysokou dávkou POF, která způsobovala, že tato látka (obsažená ve vodě) zachycovala a vynášela částičky kovů, již zachycených na náplni křemičitého písku a tím podstatným způsobem zhoršovala jakost vypouštěné vody. Ihned, jak bylo zastaveno dávkování POF postupně přestalo vynášení jednotlivých již zachycených kovů a tlakové pískové filtry začaly lépe plnit svou funkci.

Z rozborů později odebraných vzorků bylo potvrzeno, že se jednalo o trvalý stav a navíc se pak dokonce ještě zvýšila účinnost odstraňování jednotlivých kovů a více se zlepšila i jakost vypouštěné vody. Bylo to pravděpodobně způsobeno lepším zapracováním tlakových pískových filtrů.

Výsledky dalších rozborů :

Kov	% zlepšení
Cu	93,3
Fe	67,9
Ni	84,2
Zn	97,3

Celková účinnost odstranění nerozpuštěných látek pískovými filtry byla v tomto období **96, 4 %**. Pro informaci dále uvádím koncentrační hodnoty jednotlivých ukazatelů, požadované vodoprávním úřadem a hodnoty dosažené během zkušebního provozu - bez dávkování POF ve vypouštěné odpadní vodě :

Ukazatel	požad. vod. úř.	Dosažené hodnoty (vše v mg/l)
NL	5	1
Fe	2 - 3	0,05 - 0,3
Cu	0,5 – 1	0,01 - 0,02
Zn	0,5 - 1	0,07 - 0,16
Ni	0,5 - 1	0,12 - 0,26

Závěr

Ze zkušeností s aplikací POF při zneškodňování odpadních vod z galvanizoven je možno formulovat tyto závěry :

1. Dávkování POF není možno v žádném případě považovat za samospasitelnou ani univerzální technologii pro zlepšení jakosti vyčištěné vody.
2. Správně stanovená velikost dávky POF má obvykle kladný účinek na obsah nerozpuštěných látek ve vyčištěné odpadní vodě a tím i na nižší zbytkové koncentrace jednotlivých limitovaných kovů.
3. Nesprávně stanovená dávka POF může mít i záporný účinek.
4. Je třeba věnovat pozornost i správnému určení místa dávkování POF.
5. V některých případech je možné, že dávkování POF nemusí být vůbec potřeba. Je to však možné zodpovědně rozhodnout pouze na základě pečlivého laboratorního sledování zneškodňovacího procesu.
6. Veškerá rozhodování o způsobu dávkování, velikosti dávky POF je třeba provádět pod odborným dohledem a v závislosti na laboratorních výsledcích pečlivého sledování zneškodňování odpadních vod.
7. Je třeba věnovat patřičnou pozornost i správné přípravě roztoku POF.
8. Dávkování POF v žádném případě nemůže nahradit chyby v technologii separace kalů z odpadních vod ale může pouze zlepšit účinnost správně navrženého separačního procesu.

Těžké kovy v jednotné kanalizaci

Ing. Jaroslav Růžička, Praha

Úvodem k danému tématu bude vyhodnocení mimořádné situace na ÚČOV, ke které došlo na ÚČOV Praha v r. 2012. Jde o náš největší čistírenský objekt, který zajišťuje zneškodnění odpadních vod z Pražské aglomerace.

Stručná charakteristika:

Odpadní vody jsou přiváděny celkem osmi kanalizačními stokami, které jsou v koncové části zaústěny na ÚČOV čtyřmi shybkami. Technologické uspořádání je klasické – hrubé předčištění, usazovací nádrže, biologické aktivace, s anoxickou částí pro denitrifikaci, dosazovací nádrže. Kal je akumulován a postupně zpracováván anaerobním vyhříváním a poté odvodňován na odstředivkách a odvážen na využití jako průmyslový kompost.

ÚČOV zpracuje kolem 120 mil m³/r odpadních vod a vyprodukuje kolem 20000 t/kalové sušiny. Pro úplnost je třeba uvést, že okrajové části Prahy jsou napojeny na celkem 20 malých pobočných čistíren přibližně zpracujících 8% celkové produkce odpadních vod.

Charakter přetékajících odpadních vod je dominantně určen vysokým podílem splaškových vod, průmyslové odpadní vody tvoří malý podíl. Na druhé straně na ÚČOV jsou přiváženy z širšího okolí odpadní vody a odpady v cisternách a vypouštěny přes určená příjmová místa s možností odběru kontrolních vzorků.

Od začátku roku 2012 se začala postupně zhoršovat situace v zatížení ÚČOV toxickými kovy (zejména Cu a Cr) indikovaná jak vstupním monitoringem odpadní vody přitékající na ÚČOV, tak monitoringem čistírenských kalů.

V následující tabulce je uveden přehled vývoje koncentrace Cu a Cr v přitékající vodě na ÚČOV v mg/l

měsíc 2012		Cu	Cr
1-3	prům.	0,122	0,032
	max	0,660	0,260
4	prům.	0,115	0,117
	max	0,220	0,560
5	prům.	0,073	0,016
	max	0,092	0,031
6	prům.	0,057	0,019
	max	0,081	0,026

Obsahy Cu ve vyhnílem kalu se zvýšily oproti předchozímu období až 3násobně (680mg/kg), Cr až 4násobně (260mg/kg) s kulminací v dubnu 2012. Důsledkem této situace bylo zvýšení NH₄ na odtoku z ÚČOV a zvyšování obsahu organických látek. Doplnující šetření prokázalo kromě inhibice nitrifikace též rozpad organických vloček kalu. V anaerobní části ÚČOV byl zaznamenán pokles tvorby bioplynu.

Provozovatel zajistil doplňující kontrolní monitoring na kanalizaci a zjistil největší závady na stoce K (Strakonická ul.) a kontrolní odběry vzorků ze stáček míst z fekálních vozů, přivážejících odpadní vody a odpady. Výsledky rozborů vzorků v kanalizaci vykazovaly vysoké hodnoty kovů u odběrů z 3.5.2012 (Cu 5,6 mg/l, Ni 3,2 mg/l, Cr 42mg/l) s další krátkodobou kulminací 18.5.2015 – Cu 220mg/l, Ni 120mg/l, Cr 130mg/l. Na stoce K bylo z provozu odstaveno stáček místo Strakonická.

Hlavní problémy ve zhoršení účinnosti ÚČOV řešil provozovatel dávkováním koagulantu do dosazovacího zařízení.

Z kontrolních rozborů u části přivážených odpadů a s koncentračně bilančního vyhodnocení těžkých kovů na vstupu do ÚČOV vyplývá, že příčinou této kalamitní situace bylo dlouhodobější a soustavné vypouštění odpadů s obsahem

těžkých kovů. S vysokou pravděpodobností šlo o kaly z neutralizačních stanic z galvanizoven s odhadem řádově ve stovkách tun kalové sušiny.

N základě této události ČIŽP provedla rozsáhlejší kontrolní akci na ÚČOV a na vybraných 4 největších pobočných čistírnách. Základním záměrem byla identifikace rizik spojených s přítokem toxických látek, jejichž rozsah je v následujícím schématu :

Ohrožený subjekt	Hlavní cesty ohrožení
jakost povrchových vod	přetok odpadní vody přepady na kanalizaci a na ÚČOV, vypouštění vyčištěné odpadní vody
jakost pevných říčních materiálů a bioty	přetok nečištěných odpadních vod přepady na kanalizaci a na ÚČOV, přetok kontaminovaného čistírenského kalu
biocenóza aktivace	přítok odsazené odpadní vody, přítok odpadní vody ze zahušťování kalu, vracení části kalu po regeneraci, znečištění fugátu z odvodnění vyhnílého kalu
biocenóza vyhívání	přísun směsného kalu s přiváženými odpady
stanoviště rostlin	použití kalů pro kompostování

Problematika identifikace popsanych rizik toxických látek v podmínkách provozu ÚČOV je ovlivněna skutečností, že na přítoku zcela převládají splaškové vody, podíl průmyslových vod je bilančně malý. Na druhé straně jsou kanalizace a objekty ÚČOV využívány pro likvidaci odpadních vod, či zejména odpadů z jiných okolních zdrojů. Navíc zde nelze vyloučit i nárazový přítok odpadů s vysokým obsahem toxických látek neznámého původu i složení. Za podmínky vysokého ředění je krátkodobé zvýšení koncentrací těchto látek obtížně zjistitelné. Podobně je tomu u monitoringu znečištění čistírenského kalu, kde jsou možnosti identifikace zachycených toxických látek vyšší. U toxických kovů však je třeba dále předpokládat diferencovaný účinek jejich forem (ionty kovů, komplexní ionty kovů, kovy v kalcích apod.).

V dalším je uveden výsledek tohoto šetření, pokud jde o těžké kovy, jako rozhodujícího souboru toxických látek. Vlastní monitoring byl zaměřen jak na odpadní vody v kanalizaci, tak na odpadní vody a odpady v přivážených cisternách (ve dvou časově na sebe navazujících etapách) a na kontaminaci čistírenských kalů.

Výsledky jsou uvedeny v následujících tabelárních přehledech:

a) Koncové profily kmenových stok

I. etapa

a) Stoková síť – koncové profily

Přehled výsledků je uveden v následující tabulce:

	A	B	C	D	E	F	K	BS
As ug/l	1,7	<1	1,6	3,4	<1,0	2,2	5,8	<1,0
mg/kg	<0,2	1,25	<0,2	<0,2	<0,2	36,7	<0,2	1,7
Cr ug/l	6,3	8,6	8,4	5,4	9,5	6,9	7,5	35,9
mg/kg	<0,5	55	21,2	3,4	2,1	13,9	<0,5	<0,5
Cu ug/l	20,7	15,1	13,6	13,3	13,5	<2	14,4	23,8
mg/kg	59	49	38	42	57,0	42	36	78
Hg ug/l	<0,3	1,45	2,44	0,37	1,05	1,25	6,28	<0,3
mg/kg	2,1	4,44	3,07	2,71	4,59	2,15	18,1	0,94
Ni ug/l	4,7	10,8	11,1	16,3	5,2	7,8	10	<4,0
mg/kg	<0,5	13,7	<0,5	<0,5	13,0	3,2	<0,5	2,1
Pb ug/l	<2,0	2	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0
mg/kg	<0,5	<0,5	0,5	69,9	20,6	10,9	<0,5	0,87
V ug/l	<4,0	<4	<4	<4	<4	<4,0	<4	<4
mg/kg	4,2	6,8	4,5	3,9	7,7	7,5	6,7	7,5
Zn ug/l	46	28,1	38	41,8	17,9	17,3	36	60
mg/kg	170	316	199	310	175	177	223	253

II. etapa

	A	B	C	D	E	F	K	BS
Ag ug/l	<4	<4	<4	<4	<4	<4	<4	<4
mg/kg	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25
Cr ug/l	<4	4,6	<4	15,3	5,3	4,6	4,7	<4
mg/kg	4,9	18,4	1,1	4,8	13,8	9,2	23,7	10,5
Cu ug/l	41,6	19	31,5	15,3	14,2	13	14,2	16,4
mg/kg	46,6	32,8	40,1	27,1	48,6	57,8	99,9	43,8
Hg ug/l	<0,3	0,172	<0,3	0,198	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3
mg/kg	0,82	0,69	0,86	0,197	0,6	0,23	1,0	1,08
Ni ug/l	<4	<4	<4	5,5	9,8	4,0	<4	5,2
mg/kg	24,2	39,2	30,7	13,3	125	25,7	171	22,8
Pb ug/l	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0
mg/kg	26,4	13,9	45,5	25,1	22,7	10,2	150	4,6
Zn ug/l	37,4	40	57,1	25,5	17,3	43,8	43,9	44,8
mg/kg	136	77,2	127	90,5	118	146	280	155

b) Cisterny s odpadními vodami a odpady

I. etapa

Označení cisterny	R1	R2	R3	C1	B1/1	B1/2	B1/3	B1/4
Cu mg/l	0,01	0,011	0,011	0,023	0,013	0,011	0,019	<0,010
mg/kg	29	33	70	0,9	129	43	52	143
Ni mg/l	<0,02	<0,02	<0,02	0,035	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
mg/kg	31,1	26,1	11	1,4	28,5	5	23,9	17,8
Pb mg/l	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
mg/kg	33	<0,5	<0,5	1,26	49,5	2,31	1,93	16,1
Zn mg/l	0,024	0,051	0,029	0,498	0,13	0,057	0,021	0,06
mg/kg	241	230	166	23	396	634	29	1020

Označení cisterny	A2	R4	R5	K1	K2	K3	CLIO
Cu mg/l	0,013	0,014	0,012	0,013	0,017	0,012	0,021
mg/kg	143	30	59	108	30,8	355	32
Ni mg/l	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
mg/kg	81,9	<0,05	41,7	17,1	1,74	<0,5	<0,5
Pb mg/l	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
mg/kg	109	<0,5	<0,5	2,34	<0,5	<0,5	<0,5
Zn mg/l	0,075	0,068	0,044	0,067	0,052	0,058	0,113
mg/kg	980	541	356	1771	176	582	216

II. etapa

Cisterny – odpadní vody (homogenizované vzorky)

Označení cisterny	K1	K2	K3	K4	K5	R1	R2
C ₁₀₋₄₀ mg/l	0,477	0,573	0,588	0,541	0,125	<0,05	0,387
AOX mg/l	0,12	0,072	0,066	0,036	0,0552	0,0675	0,0467
Cu mg/l	0,29	0,093	0,249	0,22	0,119	0,096	0,09
Ni mg/l	0,029	<0,02	0,024	0,022	0,023	0,035	0,035
Pb mg/l	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Zn mg/l	0,322	0,387	6,3	1,0	1,4	0,269	0,49

Cisterny – odpady

Označení cisterny	C/1	C/2	C/3	B1/1	B1/2
AOX mg/l	-	-	0,054	0,0283	0,0328
As mg/kg	<0,2	0,32	7,1	3,9	135
Cd mg/kg	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2
Cr _{celk} mg/kg	43,8	13,5	26,1	8,2	27,9
Cu mg/kg	47,5	34,7	250	103	109,8
Hg mg/kg	0,053	0,215	1,499	1,92	4,196
Ni mg/kg	3,6	14,4	24	454	36,3
Pb mg/kg	1,1	8,8	51,5	71,5	215
Zn mg/kg	321	145	1143	188	230

Čistírenské kalý .

Vyhnilý kal ÚČOV

Vyhnilý kal	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb
mg/kg	3,3	1,36	21	263	3,93	23,4	20,6

Vyhnilý kal	V	Zn		
mg/kg	8	472		

Kalý z PČOV

Ag 2,4-11	Ba 110-500	Cd 0,5-6,9	Co 19-21	Cr 49-150
Cu 120-270	Hg 0,36-0,57	Ni 23-73	Pb 20-32	Zn 720-1200

údaje v mg /kg

Stručné hodnocení jednotlivých kovů

Ag:

Přestože jeho výskyt nebyl prokázán, nelze jej z dlouhodobějšího vývoje zcela vyloučit. Důvodem je jeho vysoká toxicita pro mikroorganismy (i v hodnotách řádu 1 ug/l) a synergismus pro většinu ostatních toxických kovů. Provozovatel neprovádí soustavnější monitoring tohoto kovu u zdrojů odpadních vod. Limit dle KŘ je 0,1 mg/l. Naproti tomu byly zjištěny významné obsahy Ag v kalech na pobočných čistírnách odpadních vod.

Cd:

Absence tohoto kovu dle výsledku monitoringu je v koncentračních hodnotách prokazatelně nižších než jsou udávané hodnoty prahových toxických účinků na makroorganismy. Celkově lze předpokládat jeho absenci ve vypouštěných odpadních vodách z napojených průmyslových závodů, u přivážených odpadů lze toto konstatovat pouze podmíněně. V době kalamitní situace byly zvýšené obsahy Cd zjišťovány pouze na stoce K.

Cr, Cu, Ni, Zn:

Uvedené kovy byly zjišťovány na všech přírodních stokách. Ukazuje se, že jejich výskyt není prioritně určen jen průmyslovými odpadními vodami napojenými na kanalizaci. Platí to především u Cu, kde je třeba jeho zdroje konkrétněji identifikovat. Jedno z možných vysvětlení četnosti výskytu je zde kontakt srážkové nebo užitkové vody s měděnými předměty či zařízeními v povodí ÚČOV.

Distribuci mezi rozpustnou a nerozpustnou formou kovů můžeme vyjádřit pomocí rozdělovacího koeficientu K_d (rozměr l/kg). Vyčíslené hodnoty K_d pro tyto kovy jsou uvedeny v následující tabulce:

Cu	1 120 – 7 030
Cr	629 – 5 042
Ni	410 - 12 755
Zn	1 930 - 11 245

Rozdělovací koeficient má vyjádřit adsorpční rovnováhu mezi vodnou a pevnou fází tj. kalem, která je odlišná pro každý kov. Čím je vyšší, tím je významnější podíl kovu v nerozpustné formě. To může ovlivnit charakter kalu (např. podílem hydratovaných oxidů železa) popř. přímé vniknutí kalů s vyššími obsahy kovů do kanalizace. V reálných podmínkách provozu kanalizační sítě v úsecích vystavených zdrojům takové kontaminace lze též předpokládat další rizika spojená s jejich přetokem do recipientu.

Distribuce toxických kovů v rozpustné i nerozpustné formě ovlivňuje dále zásadním způsobem kontaminaci primárních kalů a tím výsledný vliv na biocenózní systémy ÚČOV.

Hg:

Tento kov je zařazen mezi zvlášť nebezpečné látky a monitoringem byl zjištěn jeho významný podíl v nerozpustné i rozpuštěné formě u stoky K a i u ostatních stok. Z hlediska toxického vlivu na biocenózu patří mezi nejzávažnější kovy s kombinovaným synergickým účinkem s ostatními toxickými kovy a s vysokou bioakumulační schopností.

Pb:

Dominantní je dle výsledku monitoringu občasný výskyt v nerozpustné formě (až 150 mg/kg) v některých stokách (D, K) a v přivážených odpadech (B1/2 – 215 mg/kg).

Hodnocení souběhu vyšší kontaminace kalů v odpadní vodě a vyšších srážek spojených s jejich přítokem do říčního koryta je uvedena v následující tabulce:

	Hg	Ni	Pb
Nejvyšší zjištěné hodnoty v kalu mg/kg	18,1	171	150
Limit dle nařízení vlády 23/2011 Sb. v toku pro sedimenty mg/kg	0,47	3,0	33

I přes předpokládané ředění s ostatními říčními materiály je zde možno konstatovat výrazný znečišťující potenciál, který v koncentračních hodnotách u většiny kovů překračuje hodnoty zjišťované v surovém kalu, u něhož lze předpokládat též možný přetok do toku.

Dále kontrolní monitoring na ÚČOV fugátu z odvodnění kalu prokázal zvýšené obsahy zejména Cu. To znamená „přidatnou“ zátěž aktivace toxickými kovy, které byly již z přítoku odpadních vod již odstraněny. Samotná problematika těžkých kovů v anaerobním procesu je natolik složitá, že na všechny otázky nemohl odpovědět ani orientační kontrolní monitoring.

S h r n u t í

Kontrolní monitoring těžkých kovů v pražské kanalizaci a na koncových čistírnách prokázal větší významnost zdrojů mimo stabilní producenty odpovídajících typů průmyslových odpadních vod (nepodchycené zdroje, přivážené odpadní vody a odpady). Rizika pro biocenózy čistírenských systémů jsou zde prioritně ovlivněny distribucí kovů mezi rozpustnou a nerozpustnou formou, přičemž druhá forma může v podmínkách odvádění splaškových vod vést k bilanční dominanci. To na jednu stranu snižuje rizika ohrožení biocenózy aerobní části čistíren, na druhou stranu je zde riziko vyšší kontaminace říčních materiálů (v případě odlehčení přílišných dešťových srážek), a dále je vyšší přímé riziko vstupu těžkých kovů do anaerobní části čistírny. Výskyt více kovů v přítékajících odpadních vodách vyžaduje uvažovat i jejich vzájemný synergický efekt. Zkušenosti z vyhodnocené mimořádné situace na ÚČOV prokázaly zvýšenou citlivost nitrifikačně denitrifikační technologie na tento druh kontaminace. Toto vše lze považovat za zcela nové faktory v bezpečnosti odvádění a zneškodnění odpadních vod.

Přechod těžkých kovů z rozpustné do nerozpustné formy v čistících systémech je dále spojen s rizikem tzv. vratné zátěže. Kovy v čistírenském kalu ať už při jejich zpracování aerobní regenerací nebo vyháněním mohou opětovně negativně ovlivňovat vlastní čistírenský proces. Prakticky to znamená, že vypuštění odpadních vod či odpadů s obsahem těžkých kovů se v provozu biologické čistírny může projevit s časovým zpožděním.

Pokud jde o vstup těžkých kovů do anaerobní části čistíren, jde zde o komplikovaný a dosud nevyhodnocený soubor pochodů, které tento proces ovlivňuje. Obdobné komplikace lze předpokládat při aplikaci biotechnologických postupů na odstraňování vysokých koncentrací NH₄ z odpadních vod vznikajících při odvodnění vyhnílého kalu.

Několik slov ke korozi zinkových povlaků

Ing. Karel Čapoun, PSZ Praha 4
Ing. Michael Bremicker, DICO-SÜD Galvanotechnik Bohemia s.r.o. Holetín

Úvod.

Zinek je velmi významným kovem a patří k důležitým technickým materiálům. Z hlediska roční spotřeby zaujímá čtvrté místo mezi kovy, hned za železem, hliníkem a mědí.

Ve vnějších atmosférických podmínkách se začal zinek používat již v polovině 19. století. Střešní krytiny ze zinkového plechu přitom vykazovaly účinnou životnost i po dobu delší než 100 roků. /1, 2/. Osobně jsem se setkal s aplikací zinkové krytiny ještě v roce 1970, v tomto případě však v rámci šetření příčin korozní havárie /3/. Zinkový plech o tloušťce 1 mm místně prokorodoval již za rok po své aplikaci. Důvodem však nebyla anomálie v korozi zinku, ani žádný extrémní vliv atmosférických podmínek. Konstruktivní uspořádání krytiny nebylo optimální a přikrytý podkladový materiál (škvára) obsahoval vysoký podíl vlhkosti, avšak prokorodování způsobilo špatně provedené pospojování plechů letováním.

V současné době se však daleko největší část zinku – více než 50% - uplatňuje při vytváření ochranných povlaků. První galvanicky vyloučené zinkové povlaky byly sice testovány z hlediska korozní odolnosti již kolem roku 1830, ale úspěšné zavádění technologií zinkování začalo až počátkem dvacátého století. V této době se stávají elektrolyticky vyloučené povlaky alternativou již zavedených vrstev ze žárových postupů /4/. Po vyvinutí technologií umožňujících použití proudových hustot až do 10 A/dm² se stal galvanický proces skutečně konkurenceschopný.

Atmosférická koroze zinkových povlaků.

Koroze kovů je samovolný a nevratný proces. Je třeba si uvědomit, že čistý kov jako takový, je vlastně v nestabilním stavu. Výjimkou jsou samozřejmě kovy, které jsou rezistentní v přirozených podmínkách, jako např. zlato, platina a další. Ty se též vyskytují v přírodě ve své „ryzí“ formě. V případě dalších kovů, včetně zinku, jde vždy o sloučeniny – minerály, z kterých je nutno za poměrně náročných podmínek vyrobit čistý kov. Ten má pak zcela logicky tendenci se vrátit do původního, stabilního stavu. Existuje přitom pravidlo, že každá korozní zplodina má svého „bratra“ ve formě minerálu.

Zinek je méně ušlechtilým kovem, než je železo. V případě kontaktů zinku s materiály na bázi železa, dochází k tvorbě korozního makročlánku, ve kterém je zinek anodou a dochází k urychlení jeho koroze. V atmosférických podmínkách je pak koroze zinku cca čtyřikrát rychlejší než bez kontaktu s ocelí. Zinkové povlaky se přesto s úspěchem používají jako protikorozní ochrana právě vesměs pro ocelové výrobky.

Na povrchu zinku – zinkové vrstvy dochází skutečně relativně rychle ke korozním reakcím. Výsledný efekt, tzn. výrazně nižší korozní rychlost než u uhlíkových ocelí je dána vlastnostmi vznikající vrstvy korozních zplodin zinku.

Studiu vzniku a určení složení korozních zplodin pomocí rentgenografie se jako jeden z prvních věnoval již v třicátých letech Vernon /5/. Na tyto práce navázali po první světové válce další pracovníci při použití elektronového mikroskopu. Nejznámější je v tomto ohledu publikace Feitknechta /6/. Byl asi první, který dokázal názorně popsat první stádia skutečného korozního napadení kovů, včetně zinku a současně i uvést pojem kritické relativní vlhkosti. Ta byla později definována jako minimální hodnota relativní vlhkosti, od které dochází k technicky významné korozi kovů. Ke studiu složení a vlastností korozních zplodin zinku přispěli svou prací i čeští autoři /7, 8/. Ve svých publikacích též potvrdili přítomnost kysličníku a hydroxidu zinečnatého, ale i bazického uhličitánu zinečnatého [3 Zn(OH)₂, 2 ZnCO₃], jako významné stabilní složky korozních zplodin zinku. Zde je však třeba zdůraznit, že nejde jen o stabilitu vznikající sloučeniny, ale zejména o její další vlastnosti, zejména kompatibilitu s „mateřským“ kovem a schopnosti výrazně snižovat přístup korozních činitelů atmosféry k rozhraní zinkové zplodiny s kovovým zinkem.

Pro korozi kovů v atmosférických podmínkách jsou zásadní tři činitelé: vzdušný kyslík, překročení hodnoty kritické relativní vlhkosti a přítomnost (především koncentrace) korozních stimulatorů. Přítomnost kyslíku je prakticky vždy zajištěna, i když rozdílné možnosti jeho přístupu k povrchu mohou významně přispět k urychlení korozního procesu. Tím bychom však zacházeli do zde zbytečných detailů. Pro průběh atmosférické koroze jsou tedy podstatné dvě hlavní podmínky.

1. Překročení hodnoty kritické relativní vlhkosti.

2. Koncentrace rozhodujících korozních stimulatorů (SO₂, Cl⁻, kysličníky dusíku, H₂S a zejména v kryptoklimátech organické sloučeniny).

Za směrnou hodnotu kritické relativní vlhkosti lze obecně považovat 80%. Pro jednotlivé kovy může být tato hodnota v určitém prostředí rozdílná, právě v závislosti na typu a koncentraci korozních stimulatorů. V tomto směru je zvláště citlivý i zinek.

Zásadní podmínkou pro vytvoření vrstvy korozních zplodin zinku s očekávanými vlastnostmi je střídání suchých a vlhkých period na povrchu povlaku. V případě, že je trvale překročena hodnota kritické relativní vlhkosti, je použití zinku jako ochranné vrstvy na oceli zpochybněno, neboť korozní úbytky jsou pak stejné nebo i vyšší než „chráněné“

oceli. V horských a některých tropických oblastech se uplatňuje na vrstvě korozních zplodin zinku i silně destruktivní vliv dešťových srážek.

Zinek je poměrně dobře odolný v atmosférách s dominantním korozním stimulem na bázi síry (SO_2 , H_2S , merkaptany), kdy je dokonce odolnější než kadmium. Poněkud jiná situace nastává v případě, kdy rozhodujícím znečištěním jsou chloridové ionty. V tomto případě je nutné rozlišovat jejich charakter (původ). V případě účinku par HCl dochází k tvorbě ZnCl_2 , což je enormně hygroskopická sloučenina a zcela určitě nedojde k vytvoření korozních zplodin s brzdicím ochranným efektem. Stačí si uvědomit, že v případě ZnCl_2 se hodnota kritické relativní vlhkosti snižuje až na pouhých 40%. Použití zinkové vrstvy pro takové podmínky je zcela zpochybněno a to i v případě, že by byl následně aplikován ochranný nátěrový systém.

Transformace poznatků z oblasti koroze vykazuje občas jistá zpoždění. Tak např. ještě v padesátých letech se soudilo, že pro hodnocení kvality zinkových povlaků je významná jejich pórovitost. Svědčí o tom i to, že postup na stanovení pórovitosti zinkových povlaků byl předepsán příslušnou normou /9/. Tento standard byl sice nahrazen jinou normou, ta však explicitně nevyňala zinkové povlaky z rozsahu své platnosti /10/. Stanovení této charakteristiky nemá zásadní význam. Již v úvodu této kapitoly byl zmíněn základní axiom, tj. nižší ušlechtilost zinku vůči železu. To znamená, že při prvotním korozním namáhání (např. již v chromátovací lázni) je přednostně napadán zinek a póry v povlaku jsou utěsněny jeho korozními zplodinami. V technické praxi je tento systém ochrany nazýván katodická ochrana. V prvních stádiích koroze zinkového povlaku dochází nejen k utěsnění pórů, ale i případných rýh vzniklých např. i mechanickým poškozením. Katodický ochranný účinek zajišťuje po celou dobu existence zinkového povlaku ochranu oceli, tj. zabráňuje tvorbě rzi. Údaje o dosahu katodické účinnosti zinkového povlaku se různí. Uvádí se, že na střížné hraně zinkových plechů o tloušťce 1 až 2 mm nevzniká po dobu existence zinkové vrstvy rez. Podle mých praktických zkušeností je dosah katodického ochranného účinku zinku přímo závislý na jeho tloušťce a uplatňuje se u plechů o tloušťce 0,8 až 1,2 mm při oboustranném pokovení. Zvýšená pórovitost zinkového povlaku má určitý význam u tenkých povlaků (pod $8\mu\text{m}$), kdy do jisté míry ovlivní jeho životnost „spotřebou“ zinku při utěsňování pórů.

V literatuře se dříve vyskytly údaje i o poněkud lepší korozní odolnosti povlaků vylučovaných z kyanidových lázní oproti povlakům ze sulfátové lázně, i o něco lepší odolnosti lesklého zinkování oproti matnému /11/. Podobně existoval názor, že povlaky vytvořené žárovým zinkováním jsou odolnější než získané elektrolytickým vyloučením. Podle praktických zkoušek však nebyly stanoveny technicky významné rozdíly mezi povlaky vyloučenými z různých lázní /12/.

Zjištěné rozdíly např. v městské atmosféře jsou malé a v zásadě nepřevyšují nepřesnosti použité metodiky stanovení korozních úbytků /13/.

Z toho, co bylo dosud uvedeno vyplývá, že hlavním kritériem pro posuzování kvality a životnosti zinkového povlaku, je jeho tloušťka, resp. její rozložení na povrchu. Dostatečná přilnavost povlaku při dodržení všech dílčích technologických kroků se přitom považuje za samozřejmost. Časově v podstatě neproměnné vlastnosti korozních zplodin v daném prostředí a jejich vytvoření na celém povrchu, vedou k rovnoměrné korozi z hlediska geometrie povlaku i z hlediska rychlosti koroze.

V průběhu exploatace je potom rozhodující charakter atmosféry v místě použití. Vzhledem k velmi rozdílným typům atmosfér podle stupně znečištění (korozní stimulatory) i k rozdílné délce korozního působení (doba, po kterou je překročena hodnota kritické relativní vlhkosti) byla rychlost koroze velmi obsáhle uvedena následovně ($\mu\text{m}/\text{rok}$) /14/:

venkovská atmosféra	0,4 – 5
městská atmosféra	1,6 – 7
průmyslová atmosféra	3,4 – 41
mořská atmosféra	0,6 – 15
tropická atmosféra	0,2 – 39

K těmto dosti extrémním hodnotám lze dále dodat, že byly získány při měřeních na dvaceti korozních stanicích ve čtyřech kontinentech a většinu z nich poskytly zkoušky probíhající po dobu 20 let.

Autor publikace považoval získané údaje za extrémní a sám ve stejném článku uvádí, že hodnoty koroze zinku v atmosférických podmínkách se pohybují vesměs v poněkud užším rozmezí a to 1 až $6\mu\text{m}$ za rok. V zásadě nemá smysl provádět rozbor limitních hodnot, z hlediska technické praxe si zde dovoluji uvést mnohem jednodušší údaje platné pro území České republiky ($\mu\text{m}/\text{rok}$):

venkovská atmosféra	0,8 – 1,2 (C3)
městská atmosféra	2 – 2,5 (C4)
průmyslová atmosféra	3,8 – 4,5 (C5)

Jde o upřesnění údajů, které jsem zde publikoval již v roce 1986 /15/.

Je však nutno dále uvést, že korozní agresivita atmosfér je dosti pečlivě uspořádána a členěna v technických normách /16, 17, 18/. Dovolte mi zde uvést odkaz na tabulky A.2 a B.1 /18/. Podle těchto technických dokumentů je atmosféra rozdělena do celkem šesti stupňů korozní agresivity. Jejich popis je zahrnut v tabulce C.1 /16/.

Atmosférická koroze zinkových povlaků v kryptoklimatech.

Při popisu kritické relativní vlhkosti byla uváděna její směrná hodnota (80%). Vliv korozních stimulatorů je samozřejmě přímo závislý na jejich koncentraci. Přitom platí, že do určité koncentrace je ovlivnění relativně malé.

Každý korozní stimulator má určitou hraniční (kritickou, zde minimální) koncentraci, od které se začíná významně uplatňovat jeho účinek na zvyšování korozní rychlosti. Ve vnitřních klimatech dostatečně větraných, bez zvláštního znečištění nedochází při korozi zinku k vážnějším problémům. Ty se však objeví při omezené, ev. nulové možnosti větrání. Zkondenzovaná vlhkost, např. vlivem značného kolísání teplot se vypařuje do uzavřených prostor, takže zde

dojde k dlouhodobému překročení kritické hodnoty relativní vlhkosti. Na povrchu zinku nedojde k vytvoření korozních zplodin očekávaných vlastností.

K takovým poměrům dochází za provozu výrobků ve ztížených klimatických podmínkách, v omezených prostorách při transportu a skladování v obalech nebo při provozu elektrotechnických zařízení v uzavřených krytech.

Ve stavebnictvím to jsou např. vnitřní strany střech, nevhodně řešené sendviče, některé provozy v zemědělství, v průmyslové výrobě apod. Mnohem horší podmínky však vytváří případ, kdy v kryptoklimatech začnou působit agresivní exhalace lepidel, obalových, tepelně-izolačních nebo plastických materiálů atp. Jestliže je zde omezený ev. zcela nemožný rozptyl exhalujících látek, dochází velmi rychle k mnohonásobnému překročení minimální hraniční koncentrace. To má za následek často až katastrofický průběh koroze. Zde se výrazně uplatňují páry organických kyselin a aldehydů. Mimořádně účinný je např. formaldehyd, který se na povrchu zinku oxiduje na kyselinu mravenčí. Velmi účinné jsou i výpary kyseliny octové. V některých případech odkoroduje zinková vrstva o tloušťce 20µm v době kratší než jeden měsíc.

Závěr.

Naším záměrem bylo upozornit jednak na příčiny a možná ovlivnění koroze zinkových povlaků, ale hlavně na podmínky, které aplikaci těchto ochranných vrstev zcela zpochybní. Jsme toho názoru, že tyto znalosti by měly být obecně známé v každém galvanickém provozu. Zde je vhodné připomenout, že zinkové povlaky reprezentují daleko nejpoužívanější povrchovou úpravu v galvanotechnice (cca 70%). Pokud jde o některé použité relativně starší prameny, lze uvést zcela na závěr následující: Již před více než 40 lety jsem se setkával s informací „starých“ praktiků z oboru koroze, a sice že zinek koroduje v atmosférických podmínkách zhruba desetkrát pomaleji. Jsem potěšen tím, že jistě velmi podrobně zpracované údaje v ISO normě v podstatě tuto zásadu vlastně jen potvrzují /18/.

Literatura:

- | | | |
|------|---------------------------|---|
| /1/ | M. Pourbaix: | Métaux et Corrosion 24 (1948) 21/5 |
| /2/ | E. Daiß: | Wissensch. Abh. Materialprüf. – Anst. II. Folge H2 (1941); S. 31/45, 46/51. |
| /3/ | K. Čapoun | Nepublikovaná práce SVÚOM, 1970 |
| /4/ | K. Čapoun, Ch. Bremicker: | Sborník z 36. Aktivitu galvanizérů, Jihlava 2003 |
| /5/ | W. H. G. Vernon: | Trans. Faraday Soc. 31, 1678 (1935) |
| /6/ | W. Feitknecht: | Chimia 6, Januar 1952. |
| /7/ | K. Bartoň, E. Beránek: | Werkstoffe u. Korrosion 10 (1959), s. 377/83. |
| /8/ | K. Bartoň, E. Beránek: | Werkstoffe u. Korrosion 11 (1960), s. 348/51. |
| /9/ | ČSN 03 9043: | Určování pórovitosti zinkových povlaků, platnost od r. 1954 |
| /10/ | ČSN 03 8154: | Stanovení pórovitosti ochranných povlaků na oceli, platnost od 1.7.1962. |
| /11/ | D. Knotková: | Výzkumná zpráva SVÚOM č 23/67. |
| /12/ | B. Hanzal: | Zpráva ÚVMV č. Z-53/74. |
| /13/ | ČSN 03 8102: | Vyhodnocování korozních zkoušek podle hmotnostních a rozměrových změn. |
| /14/ | G. Schikorr: | Werkstoffe u. Korrosion 15, 1964, s. 537 |
| /15/ | K. Čapoun | Sborník z 19. celostátního aktivitu galvanizérů, DKO Jihlava, únor 1986, s. 17 |
| /16/ | EN ISO 9223: | Koroze kovů a slitin – Korozní agresivita atmosfér – Klasifikace, stanovení a odhad. Září 2012. |
| /17/ | EN ISO 9226: | Koroze kovů a slitin – Korozní agresivita atmosfér – Stanovení korozní rychlosti standardních vzorků pro určení korozní agresivity. Září 2012 |
| /18/ | EN ISO 9224: | Koroze kovů a slitin – Korozní agresivita atmosfér – Směrné hodnoty pro stupně korozní agresivity. Září 2012 |

Maskování používané v galvanovnách

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

Maskovací materiály se používají při povrchových úpravách, například práškovém nebo mokřím lakování, tryskání, eloxování, pokovování a dalších povrchových úpravách.

Maskování se tedy používá ve většině operací povrchových úprav kovů, kde jen speciálně definované plochy povrchu součásti musí být vystaveny požadovanému procesu. Nebo naopak, maskování může být použito na plochy, kde oprava buď není potřebná nebo je třeba se jí vyhnout.

Očištění od nátěru či pokovení zahrnuje zejména mechanické operace, které s sebou vedle nákladů na kvalifikovanou pracovní sílu nesou i riziko, že se finální výrobek poškodí. Volbou vhodného maskovacího materiálu pro zakrytí míst, kde je barva, pokovení nebo lak nežádoucí, lze dosáhnout zvýšení produktivity při současně úspoře nákladů. Maskování může být použito v suchých i mokřích procesech. Příklad suchého procesu, kde může být maskování použito, je kabinové tryskání, kde jsou definovány oblasti, které budou vystaveny tryskacím médii.

Metody maskování

Maskovací metody spadají do trvalých a dočasných kategorií. Mezi dočasné masky patří vosky, pásky, barvy a jiné metody, jde tedy o maskant, který se použije jen jednou, odstraní se a zlikviduje nebo se recykluje. Trvalé masky jsou navrženy tak, aby byly v souladu s konkrétním tvarem, a jsou vyrobeny z materiálů, které odolávají působení chemikálií do té míry, že je možné je použít vícekrát bez jejich degradace.

Výroba těchto trvalých maskovacích metod je drahá a obvykle musí být odůvodněno např. velkou výrobní sérií nebo jinou výhodou, jako je vyšší kvalita povrchu. Trvalé masky vytvářejí nízkou hladinu odpadu v čase, zatímco dočasné masky, zejména pásky, generují velké množství nepotřebného materiálu, který obvykle vyžaduje likvidaci jako nebezpečný odpad.

Žádná metoda maskování není vhodná pro všechny technologické operace. Každá z nich má své výhody a nevýhody.

Maskovací laky

Prakticky všechny laky mohou být sušené vzduchem. Nicméně požadovaná doba sušení se bude lišit v závislosti na takových faktorech, jako je tloušťka povlaku, teplota a vlhkost. Vzhledem k tomu, že všechny laky obsahují těkavé látky, které se musí odpařit před ponořením do horkého roztoku, tak se sušení doporučuje. Sušení může být provedeno v sušárně s nuceným oběhem vzduchu, varnou deskou, nebo dokonce pecí. Nedodržení úplného vyschnutí filmu může mít za následek puchýře a body (pin).

Vosky

Pokud je to možné, vosk je nejekonomičtější a nejefektivnější způsob maskování, protože vosk může být recyklován - sejmut a znovu použit.

Za účelem dosažení optimální adheze s voskem, by měla být první vrstva velmi tenká. Toho může být dosaženo například předehříváním části v peci, aplikací odmašťovačla par nebo ponecháním v lázni, dokud nedosáhne teploty vosku. Výsledná první vrstva je velmi tenká, ale bude dobře přilnutá. Pokud je první vrstva příliš silná, je vosk porézní a hrozí, že nebude plnit svůj účel. Na základní vrstvu se pak nanáší další vrstvy, podle velikosti pokovovaného dílu obvykle třikrát až pětkrát. Nanášení následných vrstev je už rychlé, ale musí být rovnoměrné, aby se již nanesené vrstvy neodtrhly anebo aby se nevytvořily na dílu bublinky. Před úplným vytvrdnutím vosku je nutné odstranit vosk z ploch, které se budou chromovat, a to stržením maskovací pásky nebo seškrábnutím vosku, a nakonec se díl s voskem se nechá vychladnout. Vychladnutí vosku je snadno rozpoznatelné podle jeho barevné změny při průběhu chladnutí.

Po pokovení se vosk odstraní ponořením do horké vodní lázně, nejlépe s přepadem, aby bylo možné vosk po vysušení znovu využít. Tím se téměř všechno vosk z pokovovaného dílu odstraní. Po stažení vosku je potřeba ještě povrch dílu dočistit, protože na dílu zůstává velmi tenká vrstvička vosku, která by mohla ovlivňovat další opracování výrobku. K odstranění je většinou potřeba použít organické rozpouštědlo.

Voskové lázně jsou obvykle vytápěny elektrickými přímotopy, jež ohřívají olej v plášti nádrží. Zdroj tepla by se nikdy neměl přímo dotýkat nádrže obsahující vosk, protože nadměrné teploty mohou rozložit vosk, což vede k jeho špatné přilnavosti.

Špatná přilnavost může také vyplývat z použití vosku, který byl kontaminován velkým množstvím kyseliny chromové z opakovaného použití vosku na maskování.

Maskovací pásky

Maskovací pásky se používají při pokovení, aby se zabránilo pokovení v určité části výrobku. Pásky se dělí do dvou kategorií, kovových a nekovových. Kovové pásky jako vodiče elektrického proudu se používají v aplikacích a místech, kde maskant potřebuje nějaký proud od oblastí, která má být pokrytá. Nekovové pásky působí naopak jako izolátory.

Funkcí potřebnou u všech pásek je vysoká úroveň pevnosti v tahu (odolnost proti roztržení), chemická odolnost jak pásky, tak lepidla, provozní teplota a typ lepidla (a jeho dlouhodobá kompatibilita s roztoky, pro které mají být použity). Pásky existují v různých tloušťkách. Silnější verze mají tendenci být použity ve více abrazivních podmínkách, zatímco tenčí verze jsou využívány v aplikacích, kde je vyžadována maximální flexibilita. Silnější pásky je těžší upravit do konkrétních tvarů, zatímco u tenčích pásek je to jednodušší, ale jsou méně odolné proti oděru.

Kovové pásky

Použití kovové pásky nastává zejména v případech vyžadujících tepelnou vodivost, ochranu proti teplu a ohni, odolnost proti chemikáliím, povětrnostním vlivům a teplu. Metalizované pásky mohou být použity k odvedení proudu od povrchu s vysokou proudovou hustotou, jako jsou hrany a ostré geometrické tvary. Vzhledem k vodivosti kovových pásek je také možné lépe určit hranici, snížení / odstranění výroby "stromů" nebo "uzlíků" z ostrých hran dílů.

Je možné použít i kovové pásky, které nemají lepidlo, pak se využívá překrytí plastovou páskou. Druhá a někdy i třetí vrstva plastové pásky se běžně aplikuje na kovové fólie pásky, aby se udržela správně na místě a vytvořila lepší utěsnění.

Hliníkové pásky

Hliník je levnější a má lepší pružnost. Lepidlo pro hliníkové pásky je obvykle na bázi akrylové sloučeniny, ale mohou být použity také pásky bez lepidla.

Pásky jsou odolné vůči vlhkosti a chemikáliím, protože pomáhají utěsnit a ochránit mnohé citlivé spoje a povrchy. Tepelné vodivosti se využívá k tomu, že maximalizuje efekt ohřívání nebo ochlazování zvětšením přenosu po větší ploše. Dále odrážejí teplo a světlo, tím pomáhají ochránit plastické komponenty od tepelné deformace. Pomáhají zlepšit viditelnost zvětšováním odrazu zdrojů tepla. Také jsou ohnivzdorné (pomáhají ochránit součásti proti poškození ohněm) a odolné vůči povětrnostním vlivům (odolné proti degradaci UV zářením).

Zpevnované hliníkové pásky jsou navíc vysoce přizpůsobivé a pružné, čehož se využívá pro spirálové balení kabelů, hadic a popruhů na ochranu proti teplu a ohni. Obalené hadice zůstanou pružné, aniž by se páska poškodila nebo roztrhla. Mají velkou pevnost a tím pádem malou opotřebitelnost, vysokou strukturální pevnost a odolnost proti proražení.

Olověné pásky

Jsou elektricky vodivé a díky tomu rozložení proudu při pokovování eliminuje tvorbu nánosů na hranách. Také jsou kyselinovzdorné, což je předurčuje pro široké možnosti využití při leptání, frézování a galvanickém pokovování. Jsou velmi tvárné a vysoce přizpůsobivé, lze je snadno zpracovávat hladicími nástroji. Pro jejich nepropustnost pro rentgenové záření se využívají pro chránění komponentů před rentgenovým zářením, nebo jako vynikající značkovač a lokátor pro kontrolu rentgenového záření.

Skleněné pásky

Pásky se skelnou tkaninou jsou oblíbené pro použití v případech vyžadujících pevnost v tahu, odolnost proti extrémním teplotám a ohnivzdornost.

Tyto pásky mají nízkou úroveň flexibility (8% prodloužení), takže se nedají snadno aplikovat na složité geometrické povrchy.

Plastové pásky

Plastové pásky se používají v mnoha polymerních typech, tloušťkách a šířkách. Pásky mohou být vyrobeny bez lepidla nebo samolepicí s některým z řady lepidel, která musí mít chemické složení v souladu s předpokládaným použitím pásky.

Vinylové a polyethylenové pásky

Jsou žádané pro aplikace pásek v případech vyžadujících tvárnost - pro širokou řadu použití jako je rovné zakrývání nátěrů, ochrana povrchu a označování, barevné kódování - jsou k dispozici v různých barvách, ideální pro kódování, označování a pro dekorativní požadavky, odolnost proti oděru a odolnost proti chemikáliím, čisté odstranění je požadavek, aby po odstranění na povrchu nezůstaly žádné zbytky lepidla.

Polyesterové pásy

Jde o jednostranné pásy uplatňující se v aplikacích vyžadujících malou tloušťku pásy, kde může mít tloušťka pásy kritickou důležitost, pevnost v tahu, dlouhou životnost a odolnost proti extrémním teplotám.

Maskování pomocí polymerů

Horké taveniny polymerů působí podobným způsobem jako vosky. Jsou to převážně směsi z butyrátu. Mohou být účinně použity, upraveny a znovu použity. Neposkytují ovšem optimální adhezi, jsou poměrně drahé, a mají zápach, který je často považován za nežádoucí.

Použití horké taveniny na bázi butyrátu v roztocích s obsahem smáčedla, může mít za následek organické znečištění některých pokovovacích procesů.

Pro plnou ochranu mohou být požadovány četné vrstvy. Vytvrzování těchto povlaků může být dosaženo sušením na vzduchu po dobu tří hodin nebo více. Maskant může být také sušen v sušárně při teplotě 70 ° C po dobu 30 minut.

Doporučená tloušťka filmu se liší v závislosti na tvaru a členitosti výrobku a vlastním postupu pokovení.

Tyto přípravky obvykle obsahují jedno nebo více rozpouštědel. Některé z nich představují nebezpečí požáru / výbuchu. Typická rozpouštědla patří toluen, xylen, technický benzín, perchlorethylene a další.

Trvalé masky

Trvalé masky jsou obvykle vyráběny z chemicky a tepelně odolných plastů, např. z polyethylenu, polypropylenu, dále z gumy, PVC nebo kovů. Zátky a hadice mohou být použity pro krytí otvorů a výstupků. Tato metoda maskování je velmi účinná a relativně i levná v případě tvarově stálých přípravků pro pokovení a díky opakovanému využití i neekologičtější. Pokud je ovšem pokovováno široké spektrum tvarově rozdílných přípravků, její výhody se ztrácejí.

Závěr

Maskování složek a ploch je nezbytnou součástí každého procesu povrchových úprav. Ať se jedná o broušení, otryskání, kuličkování, eloxování, chemické frézování, plazmové stříkání, nebo pokovování, masky působí jako bariéry pro přípravu povrchu. Čím složitější a komplikovanější komponenty, tím déle trvá aplikovat a odstranit maskování, jako jsou pásy, vosky a laky na bázi rozpouštědel. Výběr vhodného maskovacího přípravku tedy velmi záleží na typu pokovovaných přípravků, pokovovacích technologiích atd. Nelze tedy zevšeobecnit, který maskovací přípravek je nejlepší.

Korozní odolnost niklových povlaků

Ing. Kateřina Kreislová, Ph.D., Markéta Paráková, SVÚOM s.r.o. Praha

Úvod

Nikl má zvláštní mechanické a korozní vlastnosti a je využíván v řadě aplikací jako speciální slitiny nebo povlaky, např. v chemickém, automobilovém a elektrotechnickém průmyslu. Cca 14% světové produkce niklu se spotřebuje na niklové elektrolytické povlaky. Elektrolytické niklování je druhou nejrozšířenější technologií elektrolytických povrchových úprav v ČR.

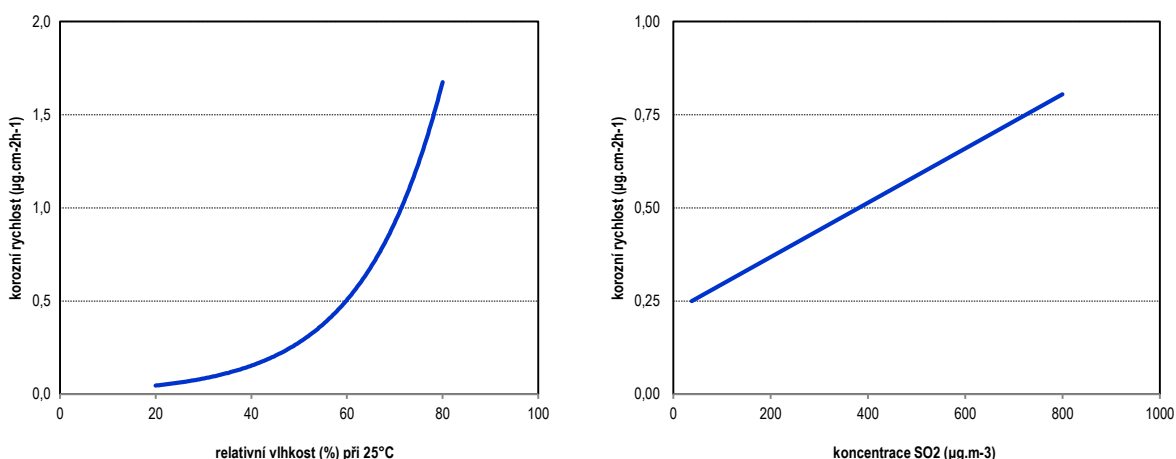
V příspěvku jsou uvedeny výsledky urychlených korozních zkoušek různých niklových povlaků (chemických a elektrolytických) na různých podkladových materiálech.

1 Korozní vlastnosti niklu

Na rozdíl od řady jiných kovů bylo dosud publikováno pouze několik studií atmosférického korozního chování niklu. Kinetika korozní rychlosti niklu v běžných atmosférických podmínkách je převážně lineární. Korozní rychlost niklu závisí na relativní vlhkosti exponenciálně a lineárně na koncentraci SO_2 (Obrázek 1) [1]- Publikované údaje o korozních rychlostech niklu na volné atmosféře jsou:

- venkovská a přímořské atmosféry - $0,25 \mu\text{m}\cdot\text{r}^{-1}$,
- městská průmyslová atmosféra - $0,60 \mu\text{m}\cdot\text{r}^{-1}$ až $2,8 \mu\text{m}\cdot\text{r}^{-1}$.

Obrázek 1 – Korozní rychlost niklu v závislosti na RV a koncentraci SO_2



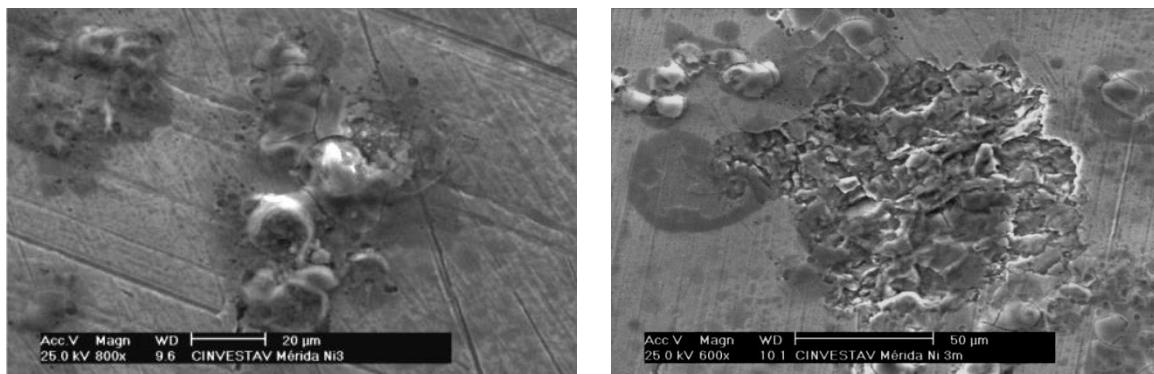
V rámci projektu UN ECE ICP Effect on Materials byly v letech 1987 – 91 exponovány kupóny niklu po dobu 1, 2 a 4 let v boxu pod přístřeškem v různých typech atmosférického prostředí na 39 atmosférických stanicích v Evropě včetně ČR (Praha, Kopisty, Kašperské Hory) [2]. V běžných atmosférických podmínkách nikl koroduje malou rychlostí. Po 8 letech expozice v podmínkách boxu se korozní úbytky niklu pohybovaly od $0,07 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ (stanice Švédsko) do $15,1 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ (stanice Španělsko, přímoří), tj. od $0,01 \mu\text{m}$ do $1,7 \mu\text{m}$.

Několik studií zahrnovalo expozice niklu ve vnitřních prostředích [3], kdy byly stanoveny korozní rychlosti niklu:

- tropické venkovské a přímořské atmosféry - $0,06 \mu\text{m}\cdot\text{r}^{-1}$ až $0,19 \mu\text{m}\cdot\text{r}^{-1}$,
- tropické městské atmosféry - $0,36 \mu\text{m}\cdot\text{r}^{-1}$ až $0,52 \mu\text{m}\cdot\text{r}^{-1}$,

Korozní produkty niklu jsou velmi rozpustné a vytváří velmi tenké vrstvy o tloušťce cca 3 nm, které jsou heterogenně distribuované po celém exponovaném povrchu [4, 5]. Ve vlhkém prostředí se na niklu rychle vytvoří tenká pasivní vrstva oxidu nikelnatého NiO a hydroxidu nikelnatého Ni(OH)₂. Ve znečištěném prostředí vznikají korozní produkty obsahující stimulatory koroze [6]. Korozní produkty niklu tvoří především bazický uhličitán nikelnatý Ni₃(OH)₄CO₃·4H₂O a bazický síran nikelnatý Ni₅(OH)₈SO₄·4H₂O vznikající v průmyslových prostředích. V přítomnosti sloučenin síry (SO₂, H₂S) vznikají na niklu černé korozní zplodiny, znečištění atmosféry chloridy vede ke vzniku zelenavých korozních zplodin. Amorfni síran nikelnatý má nižší ochrannou schopnost. V místech defektů v pasivním filmu vznikají korozní důlky především při kontaminaci povrchu chloridy (Obrázek 2).

Obrázek 2 – Důlková koroze niklu po 6 a 12 měsících expozice ve vnitřním prostředí v tropickém městském-přímořském vlhkém prostředí, přítomnost chloridů – porušení pasivního oxidického povlaku NiO



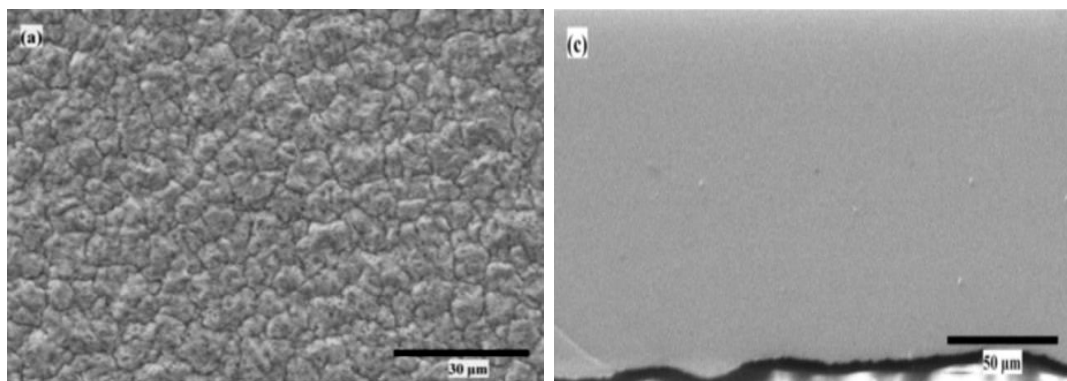
2 Povlaky niklu

Elektrolytické povlaky niklu jsou komerčně významné a široce používané techniky povrchových úprav vytvářející dekorativní a funkční povlaky. Povlaky niklu pro technické účely jsou předepsány pro různé aplikace, např. ke zvýšení tvrdosti, odolnosti proti otěru, korozní odolnosti, zlepšení charakteristik únosnosti, odolnosti proti tvoření okujů, odolnosti proti korozní únavě a k jiným zlepšením povrchových vlastností. Dekorativní elektrolytické povlaky niklu jsou často nanášeny v kombinaci s elektrolyticky nanášeným chromem, popř. s mezivrstvou mědi. Požadavky na elektrolytické povlaky niklu jsou uvedeny v technických normách ČSN EN ISO 4526 *Kovové povlaky – Elektrolyticky vyloučené povlaky niklu pro technické účely* a ČSN EN ISO 1456 *Kovové a jiné anorganické povlaky – Elektrolyticky vyloučené povlaky niklu, nikl-chrom, měď-nikl a měď-nikl-chrom*. Doporučené tloušťky dekorativních niklových povlaků se pohybují v rozmezí 10 až 40 μm. Elektrolyticky vylučované povlaky niklu pro technické účely mají tloušťky od 40 μm. Nikl je také často používaný kov pro elektroformování (galvanoplastiku) vzhledem k jeho pevnosti, tažnosti a korozní odolnosti.

Struktura elektrolyticky vyloučených povlaků niklu je ovlivněna takovými parametry jako je typ elektrolytické lázně, proudová hustota, hodnota pH a teplota. Strukturu povlaku tvoří malé objekty, tzv. kolonie s rozměry 0,5 až 3 μm, mezi kterými jsou hluboké a široké trhliny (Obrázek 3) [7]. Kovové povlaky niklu při dostatečné tloušťce (25 μm) a neporézních vrstvách mají dobrou korozní odolnost (bariérový povlak). Niklové povlaky mohou být matné (saténové), lesklé nebo vícevrstvé.

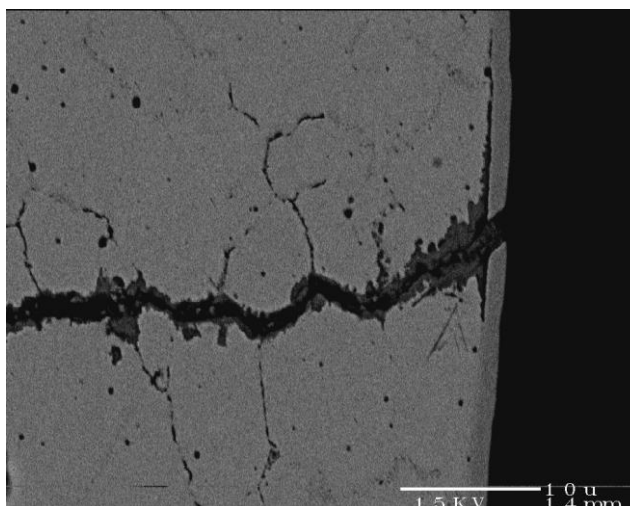
Chemické povlaky niklu mají bariérové vlastnosti a vysokou korozní odolnost, kterou lze vysvětlit amorfním a pasivním charakterem povlaku. Požadavky na chemické povlaky niklu jsou uvedeny v technické normě ČSN EN ISO 4527 *Kovové povlaky - Autokatalytické (bezproudové vyloučené) povlaky nikl-fosfor - Specifikace a metody zkoušení*. Chemické Ni-P povlaky jsou často používané pro protikorozní ochranu v různých prostředích, kdy působí jako bariérový povlak podkladového materiálu. Povlaky s nízkým obsahem fosforu (1 až 3 %) jsou krystalické a mají vynikající odolnost oděru, ale relativně nízkou korozní odolnost v prostředí s chloridy. Se zvyšujícím se obsahem fosforu v niklovém povlaku se zvyšuje korozní odolnost povlaku v důsledku inhibičního účinku vznikajících fosfátů, ale snižuje se vylučovací rychlost povlaku [8]. Výhodou chemického niklování ve srovnání s galvanickými procesy je vyšší hloubková účinnost lázně, což je důležité např. při pokovování různých dutin a členitých povrchů. Korozní odolnost chemického povlaku niklu o tloušťce 12 μm byla v podmínkách atmosférické přímořské stanice Kure Beach, USA, vyšší než korozní odolnost povlaku elektrolytického niklu o tloušťce 25 μm. Chemické povlaky niklu mají nízkou korozní odolnost v kyselých prostředích. Za posledních 10 let jsou potřeby chemického niklování, s ohledem na jeho specifické vlastnosti, stále vyšší a meziroční nárůst objemu chemického niklování se za toto období pohybuje v rozmezí 4 – 6%.

Obrázek 3 – Vzhled povlaku elektrolyticky vyloučeného niklu (SEM povrchu a výbrus) [9]



Oba typy niklových povlaků (chemický a elektrolytický) mají po vyloučení významné vnitřní pnutí v povlaku. V případě, že jsou výrobky s niklovými povlaky dále mechanicky namáhány, může dojít k praskání nebo odlupování povlaku. Trhliny mohou pokračovat do podkladového materiálu a může vést k předčasnému selhání součástek s niklovými povlaky. Pokud je výrobek exponován v prostředí s vysokou korozní agresivitou, mohou tyto trhliny vést k intenzivní lokální korozi podkladového kovu (Obrázek 4).

Obrázek 4 – Trhlina v niklovém povlaku i v podkladovém materiálu



Kompozitní povlaky chemického niklu patří k nové generaci povrchových úprav, které splňují požadavky na korozní odolnost, otěruvzdornost, samomaznost a definované kluzné vlastnosti. Jedná se o heterogenní systémy, v nichž matici tvoří kovový povlak a disperzní fázi tvoří mikročástice makromolekulární látky nebo anorganické sloučeniny, např. karbid křemíku (SiC), PTFE nebo syntetický diamant.

V Tabulce 1 jsou uvedeny doporučené tloušťky niklových povlaků podle stupně provozních podmínek používání součástek/výrobků určené podle ČSN EN ISO 27830 *Kovové a jiné anorganické povlaky - Směrnice pro specifikaci kovových a anorganických povlaků*. Samostatné dekorativní povlaky niklu jsou doporučovány maximálně do prostředí se stupněm provozních podmínek 3, tj. provoz na venkovní atmosféře, při němž může dojít k náhodnému nebo častému působení deště, rosy, silných čisticích prostředků a roztoků solí. Do provozních podmínek se stupni 4 a 5 jsou doporučovány povlaky niklu s mezivrstvou mědi nebo jinými kombinacemi.

Tabulka 1 - Doporučené tloušťky niklového povlaku (µm)

stupeň provozních podmínek	elektrolytický nikl*	chemický nikl
1	10	13
2	20 - 25	25
3	30 - 35	60
4	-	-
5	-	-

Poznámka: doporučené tloušťky na hliníkových podkladech

3 Korozní odolnost povlaků niklu ve zkoušce neutrální solnou mlhou

Korozní odolnost kovových povlaků prakticky odpovídá korozním vlastnostem kovů. Korozní odolnost/životnost elektrolytických povlaků v běžných atmosférických prostředích/provozních podmínkách je daná tloušťkou povlaku, korozní rychlostí daného kovu, stabilitou korozních produktů, výskytem defektů v povlaku a korozním namáháním vyvolaným prostředím. S tloušťkou elektrolytického povlaku roste jeho životnost, protože se současně snižuje počet pórů v povlaku. Při malých tloušťkách povlaků (< 10 μm) se obvykle projeví pórovitost a poruchy v povlacích a dochází ke koroznímu napadení podkladového materiálu.

Korozní chování niklového povlaku výrazně závisí na materiálu podkladu, na kterém je aplikován. Podle toho se jedná o anodický nebo katodický povlak – Tabulka 2 – a podle toho také probíhá korozní chování niklového povlaku a korozní napadení podkladového kovu (Obrázky 5 a 6). Existence poruchy v povlaku a expozice tohoto místa koroznímu prostředí umožňuje uplatnění rozdílné elektrochemické povahy niklového povlaku podle typu podkladového materiálu:

- Pokud je povlakovaný kov vzhledem k povlaku anodický (Ni na mědi), dochází ke korozi povlaku a ochraně základního kovu (povlak je obětovanou anodou). Přítomnost pórů a trhlin do určité velikosti v povlacích tohoto kovu zásadně neovlivňuje jeho životnost.
- Je-li povlakovaný kov katodický vzhledem k povlaku (Ni na ocelovém nebo hliníkovém podkladu), je ochranná funkce tohoto povlaku pouze bariérová. Pokud je povlak porušen, ustaví se po expozici poruchy v korozním prostředí článek, v němž anodou (tj. korodujícím místem) je odhalený základní kov a katodou povrch povlakového kovu. Koroze základního kovu je pak v tomto místě intenzivní. Kromě toho se výrazně projevuje velikost póru a trhlinek na schopnost povlaku poskytovat podkladovému kovu dostatečnou protikorozní ochranu.

Tabulka 2 – Hodnoty elektrochemických potenciálů

reakce	E_0 (V)
$\text{Cu} = \text{Cu}^{2+} + 2e^-$	+ 0,34
$\text{H}_2 = 2\text{H}^+ + 2e^-$	0,00
$\text{Ni} = \text{Ni}^{2+} + 2e^-$	- 0,25
$\text{Fe} = \text{Fe}^{2+} + 2e^-$	- 0,44
$\text{Al} = \text{Al}^{3+} + 3e^-$	- 1,66

Podle technických norem pro elektrolytické niklové povlaky ČSN EN ISO 4526 a ČSN EN ISO 1456 je korozní odolnost povlaků ověřována urychlenými zkouškami, jejichž doba expozice je odvozena od předpokládaných provozních podmínek prostředí, ve kterém budou povlaky používány (Tabulka 3).

Obrázek 5 – Korozní mechanismus anodických a katodických povlaků



Obrázek 6 – Příklady korozního chování niklového povlaku na oceli a na mezivrstvě mědi



Tabulka 3 – Požadavky na korozní odolnost niklových povlaků

Stupeň provozních podmínek (ČSN EN ISO 27830)	Doba trvání korozní zkoušky (h)	
	zkouška AASS (ČSN EN ISO 9227)	zkouška CASS (ČSN EN ISO 9227)
1	8	4
2	48	8
3	96	16

Spojovací materiál z uhlíkové oceli a spojky z mědi s povlakem elektrolyticky vyloučeného niklu s tloušťkou cca 12 – 14 μm byly zkoušeny v urychlené korozní zkoušce AASS podle ČSN EN ISO 9227. Po 4 h expozice v podmínkách zkoušky bylo zjištěno korozní napadení uhlíkové oceli a po 48 h zkoušky bylo korozní napadení podkladového kovu v rozsahu cca 80% plochy (Obrázek 7a). Po 48 h zkoušky bylo zjištěno na spojkách korozní napadení v rozsahu cca 15% plochy (Obrázek 7b); korozní produkty tvoří objemné zelené vrstvy korozních produktů mědi a niklu. Ani u jednoho podkladového materiálu nebylo zjištěno lokální korozní napadení. U tohoto povlaku niklu lze předpokládat dlouhodobou protikorozní ochranu pouze v prostředí se stupněm provozních podmínek 1.

Obrázek 7 – Vzhled vzorků s povlakem niklu po 48 h AASS zkoušky na podkladových materiálech uhlíková ocel a měď



V akreditované zkušebně SVÚOM s.r.o. byly provedeny zkoušky různých niklových povlaků dle požadavků odběratele. K dosažení požadované korozní odolnosti 240 h v urychlené korozní zkoušce NSS podle ČSN EN ISO 9227 byly připraveny vzorky hliníkových dílů s povrchovými úpravami:

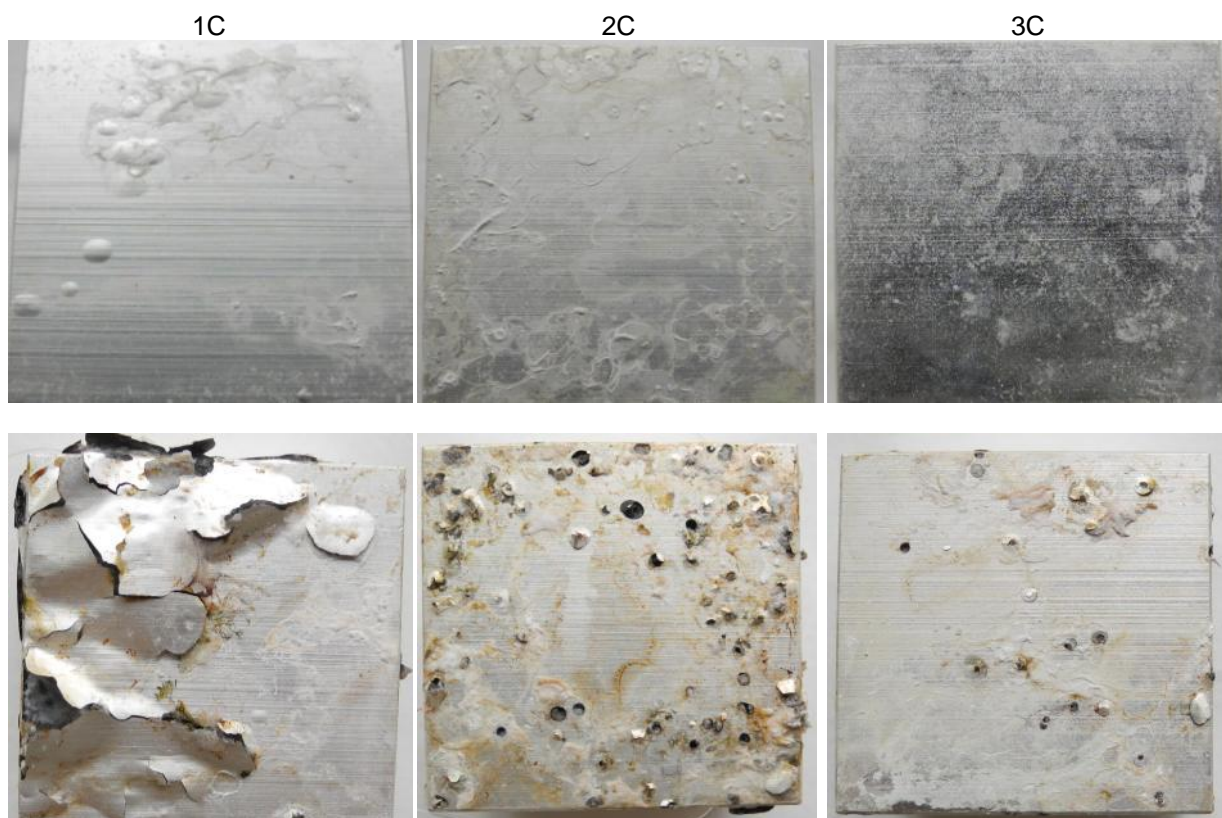
- vzorek 1E - elektrolytický povlak niklu s tloušťkou 3 μm a elektrolytický povlak stříbra s tloušťkou 7 μm,
- vzorek 2E - elektrolytický povlak niklu s tloušťkou 10 μm a elektrolytický povlak stříbra s tloušťkou 7 μm,
- vzorek 3E - elektrolytický povlak niklu s tloušťkou 20 μm a elektrolytický povlak stříbra s tloušťkou 7 μm,
- vzorek 1C - chemický povlak niklu s tloušťkou 3 μm a elektrolytický povlak stříbra s tloušťkou 7 μm,
- vzorek 2C - chemický povlak niklu s tloušťkou 10 μm a elektrolytický povlak stříbra s tloušťkou 7 μm,
- vzorek 3C - chemický povlak niklu s tloušťkou 20 μm a elektrolytický povlak stříbra s tloušťkou 7 μm,
- vzorek 1K - chemický povlak niklu s tloušťkou 1 μm a elektrolytický povlak niklu s tloušťkou 2 μm a elektrolytický povlak stříbra s tloušťkou 7 μm,
- vzorek 2K - chemický povlak niklu s tloušťkou 10 μm a elektrolytický povlak niklu s tloušťkou 20 μm a elektrolytický povlak stříbra s tloušťkou 7 μm,
- vzorek 3K - chemický povlak niklu s tloušťkou 15 μm a elektrolytický povlak niklu s tloušťkou 15 μm a elektrolytický povlak stříbra s tloušťkou 7 μm.

Hodnocení vzorků po zkouškách bylo provedeno podle ČSN EN ISO 10289 *Metody korozních zkoušek kovových a jiných anorganických povlaků na kovových podkladech – Hodnocení vzorků a výrobků podrobených korozním zkouškám*. Povlak niklu na hliníkovém podkladu (bez ohledu na typ povlaku) je katodický vůči hliníku (Tabulka 1) a na exponovaných vzorcích došlo především k důlkovému koroznímu napadení podkladového materiálu (Obrázky 8 až 10 a Tabulky 4 až 6). Vzorky byly hodnoceny průběžně po 24, 72, 120 a 240 h expozice. Prvními projevy korozního napadení byl vznik puchýřů (vada G) naplněných objemnými bílými korozními produkty hliníku. Korozní napadení pokračovalo odlupováním/odprýskutím povlaku (vada F). V těchto místech pak vznikalo intenzivní důlkové napadení hliníku až do hloubky 5 mm. Ke koroznímu napadení samotných niklových povlaků (vada D) došlo pouze v případě kombinovaného chemického a elektrolytického niklového povlaku s celkovou tloušťkou 30 μm.

Tabulka 4 – Hodnocení korozního napadení exponovaných vzorků s chemicky vyloučeným povlakem niklu

vzorek		24 h		240 h
C1	7/G3	puchýře 10% plochy, důlková koroze hliníku	1/F1	důlková koroze hliníku 50% plochy
C2	8/G4	puchýře 5% plochy, důlková koroze hliníku	8/F8	důlková koroze hliníku 35% plochy
C3	9	korozní produkty hliníku	9/F9	důlková koroze hliníku 12% plochy

Obrázek 8 – Korozní poškození vzorků s povlakem chemického niklu a elektrolytického stříbra po 24 h a 240 h ve zkoušce NSS



Obrázek 9 – Korozní poškození vzorků s povlakem elektrolytického niklu a elektrolytického stříbra po 240 h expozice v zkoušce NSS



Tabulka 5 – Hodnocení korozního napadení exponovaných vzorků s elektrolyticky vyloučeným povlakem niklu

vzorek	24 h		240 h	
E1	5/G5	puchýře 1% plochy, důlková koroze hliníku	3/F3	důlková koroze hliníku 5% plochy
E2	10/-	-	4/F4	důlková koroze hliníku 3% plochy
E3	10/-	-	5/F5	důlková koroze hliníku 2,5% plochy

Tabulka 6 – Hodnocení korozního napadení exponovaných vzorků s chemicky a elektrolyticky vyloučeným povlakem niklu

vzorek	24 h/72 h		240 h	
K1	2/G0	puchýře 10% plochy, důlková koroze hliníku	0/F0	důlková koroze hliníku >50% plochy
K2	10/D8	zelené korozní produkty povlaku niklu	2/F2	důlková koroze hliníku 25% plochy
K3	10/D9	zelené korozní produkty povlaku niklu	1/F1	důlková koroze hliníku 35% plochy

Obrázek 10 – Korozní poškození vzorků s kombinovanými chemickými a elektrolytickými povlaky niklu s elektrolytickým povlakem stříbra po 24 (pro vzorek 1K), resp. 72 a 240 h expozice ve zkoušce NSS





V Tabulce 7 je uvedeno porovnání zkoušených povlaků niklu po 240 h expozice ve zkoušce NSS. Obvykle je podle normy ČSN EN ISO 10289 doporučováno jako přijatelné poškození po zkouškách stupeň 9, což bylo splněno pouze pro povlak chemického niklu s tloušťkou 20 μm (a s vrstvou 7 μm elektrolytického stříbra). Výsledky zkoušek potvrzují, že povlak chemického niklu má vyšší korozní odolnost než elektrolytický povlak niklu ve stejné tloušťce. V případě zkoušených výrobků byl vznik defektů v niklových povlacích výrazně ovlivněn i jejich tvarovým řešením a s tím souvisejícími vlastnostmi povrchu (porozita hliníkového odlitku, předúprava povrchu hliníku, atd.).

Tabulka 7 – Porovnání korozní odolnosti zkoušených povlaků niklu

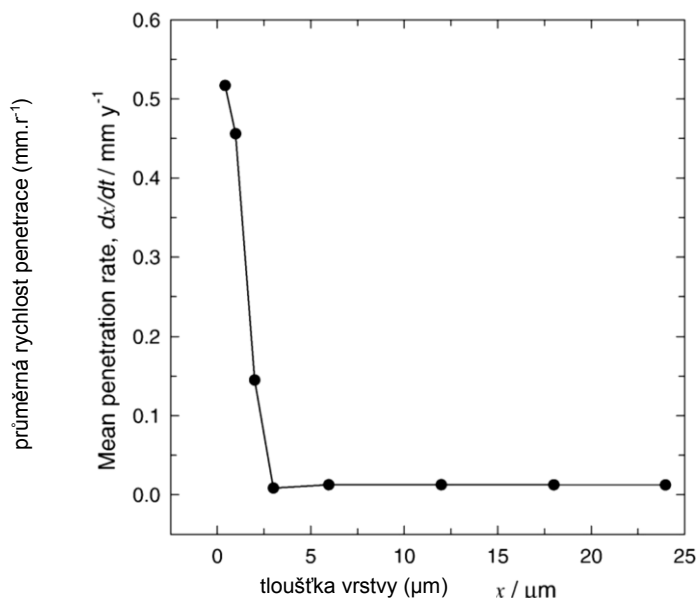
tloušťka povlaku niklu (μm)	typ povlaku niklu		
	chemický	elektrolytický	kombinovaný
vzorek 1 – 3 μm /1+2 μm	1/F1	3/F3	0/F0
vzorek 2 – 10 μm	8/F8	4/F4	-
vzorek 2 – 10+20 μm	-	-	2/F2
vzorek 3 – 20 μm	9/F9	5/F5	-
vzorek 3 – 15+15 μm	-	-	1/F1

U všech vzorků došlo ke zvýšení korozní odolnosti s vyšší tloušťkou povlaku. V případě kombinovaných chemických a elektrolytických povlaků niklu je vyšší korozní odolnost u systému s vyšší tloušťkou vrstvy chemického niklu.

Závěr

Korozní chování niklových povlaků závisí na podkladovém materiálu, tj. na tom, zda je povlak anodický nebo katodický vůči tomuto podkladovému materiálu. Další významnou vlastností ovlivňující korozní odolnost celého systému je porozita povlaku. Porozita má větší význam u katodických povlaků. V případě vysokých požadavků na korozní odolnost by tloušťky povlaků niklu neměly být nižší než 25 μm (Tabulka 1) na žádném z obvyklých podkladových materiálů. Standardní zkoušky porozity jako jsou zkoušky solnou mlhou nebo elektrografické metody jsou časově náročné a výsledky mohou být rozporuplné a pouze kvalitativní [10]. Stanovení porozity elektrochemickými technikami může být účinnou alternativou [11] – Obrázek 11 - umožňující rychlejší informace o stavu povlaku.

Obrázek 11 – Korozní rychlost (měřená metodou lineární polarizační rezistance) v závislosti na tloušťce povlaku chemického niklu na hliníkovém podkladu v 5% roztoku NaCl



Hliník a jeho slitiny se před elektrolytickým vyloučením povlaku niklu nejčastěji připravují ponorem v zinečnanových nebo cínčitanových roztocích. Takto nanesený kov se pak před vyloučením niklu překryje mědí nebo jinou mezivrstvou. Tato předúprava nebyla u zkoušených vzorků provedena.

Literatura

1. D.W. Rice, R.J. Cappell, P.B.P. Phipps, P. Peterson, Indoor atmospheric corrosion of copper, silver, nickel, cobalt and iron, Atmospheric Corrosion, 1982
2. UN ECE ICP Report No 15: Corrosion attack of electric contact materials. Evaluation after 4 years of exposure, SCI, 1993
3. H.Gil, J.A. Calderón, C.P. Buitrago, A. Echavarría, F. Echeverría, Indoor atmospheric corrosion of electronic materials in tropical-mountain environments, Corrosion Science 52, 2010, pp. 327 - 337
4. M.J. Graham, M. Cohen, J. Electrochem. Soc. 119, 1972, pp. 879
5. S.H. Kulpa, R.P. Frankenthal, J. Electrochem. Soc. 124, 1977, pp. 1588
6. S. Jouen, M. Jean, B. Hannoyer, Atmospheric corrosion of nickel in various outdoor environments, Corrosion Science 46, 2004, pp. 499 – 514
7. S. W. Banovic, K. Barmak, A. R. Marder, J. Mater. Sci. 33 (1998) 639
8. L. Gil, L. Jiménez, A.C. Castro, E.S. Puchi-Cabrera, M. H. Staia, Evaluation of the effect of Ni-P coating on the corrosion resistance of the aluminium 7075 T6 alloy, REVISTA DE METALURGIA, 44 (1), 2008, pp. 66 – 73
9. G. Gyawali et al., ECS Electrochem. Lett. 2013; 2:C7-C10
10. K. Kreislová, L. Turek, M. Jáglová, Defekty v přilnavosti elektrolytických povlaků, sborník přednášek 46. Aktiv galvanizérů, ISBN 978-80-903709-8-2, Jihlava, 5.-6.2.2013, pp. 7 - 15
11. F.C. Walsh, C. Ponce de León, C. Kerr, S. Court, B.D. Barker, Electrochemical characterisation of the porosity and corrosion resistance of electrochemically deposited metal coatings, Surface & Coatings Technology 202 (2008) 5092–5102

Malé napájecí zdroje pro galvanotechniku s vysokým krytím

Ing. Vlastimil Vrátný, Ing. Lukáš Krahulík, DEHOR-elspec. Litvínov s.r.o.,
Ing. Ján Rehuš NES Nová Dubnica s.r.o.

Během loňského roku jsme se v naší firmě ve vývojové sekci zabývali novou konstrukcí napájecího zdroje s vysokým krytím. Důvodem hledání nových technických řešení byl požadavek, zejména galvanotechnického průmyslu, na umístění napájecích zdrojů do nepříznivých podmínek. Pokud je napájecí zdroj vyroben ve vysokém krytí pak splňuje dlouhodobý trend umístění zdrojů co nejbližše jejich spotřebiči a to v galvanotechnice znamená přímo k vanám.

Prostředí galvanoven vyžaduje svou povahou vysoké krytí elektrických zařízení, aby byla zaručena bezpečnost a jejich spolehlivost (prach, mokro, vlhko, žíraviny, žíravé páry, kondenzáty atd.).

Krytí elektrických zařízení je definováno mezinárodním standardem IEC 60529 (ČSN EN 60 529). Označuje se jako IP (*ingress protection*) a udává dvěma číslicemi odolnost vůči vniknutí cizího tělesa a kapaliny (vody). Nejběžnější označení krytí je pak dle Tab.1 a Tab.2:

Stupeň	Krytí před	
	nebezpečným dotykem	vniknutím cizích těles
IP0X	bez ochrany	bez ochrany
IP1X	Dlaní	velkých (>50mm)
IP2X	Prstem	malých (>12,5mm)
IP3X	nástrojem (>2,5mm)	drobných (>2,5mm)
IP4X	nástrojem, drátem (>1mm)	velmi drobných (>1mm)
IP5X	jakoukoliv pomůckou	prachu částečně
IP6X	jakoukoliv pomůckou	prachu úplně

Tab.1

Stupeň	Krytí před vniknutím vody
IPX0	bez ochrany
IPX1	Chráněno proti padající vodě při ekvivalentu deště 3–5 mm padající vody za minutu v průběhu 10 minut. Jednotka je umístěna ve své pracovní poloze.
IPX2	Chráněno proti padající vodě, když je přístroj v poloze 15 stupňů. Stejně jako IP x1, jen rozdílem, že jednotka je testována ve 4 pozicích, nakloněna o 15° v každé poloze od normální provozní polohy.
IPX3	Chráněno proti vodní tříšti. Voda stříká na přístroj v úhlu 60° vertikálně, v množství 10 litrů za minutu a při tlaku 80–100kN/m ² po dobu 5 minut.
IPX4	Chráněno proti stříkající vodě. Stejně jako u IP x3, jen s rozdílem, že voda stříká ve všech úhlech.
IPX5	Chráněno proti tryskající vodě. Voda míří 6,3 mm tryskou ve všech úhlech při průtoku 12.5 litrů za minutu při tlaku 30 kN/m ² po dobu 3 minuty ze vzdálenosti 3 metry.
IPX6	Chráněno proti vlnobití. Voda míří 12,5 mm tryskou ve všech úhlech při průtoku 100 litrů za minutu při tlaku 100 kN/m ² po 3 minuty ze vzdálenosti 3 metry.
IPX7	Chráněno proti ponoření do vody. Ponoření na 30 minut do hloubky 1 metr.
IPX8	Chráněno proti potopení do vody. Zařízení je schopné nepřetržitého potopení do vody za podmínek, které určí výrobce zařízení.

Tab.2

Jak z tabulek vyplývá minimální vhodné krytí pro napájecí zdroj do prostředí galvanovny je IP51. Toto poměrně vysoké krytí není mechanický problém a většina používaných skříní pro napájecí zdroje této kategorie je splňuje. Komplikace samozřejmě nastávají kolem kabelových průchodů a dalších případných ovládacích a měřicích prvků. Při vhodné volbě není dnes problém co se týče těsnosti (krytí) ani s těmito komponenty. Jediným a zásadním problémem napájecího zdroje s vysokým krytím zůstává jeho chlazení.

Chlazení může být:

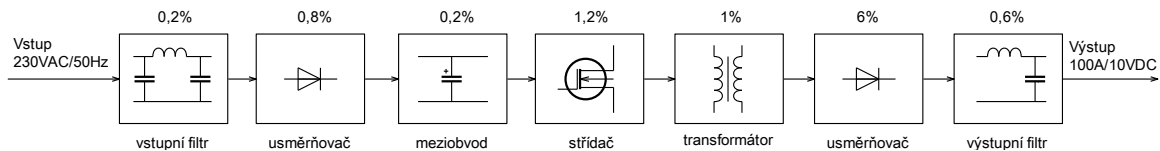
- a) Aktivní (nucené)
 - vzduchové (chladicí médium vzduch, pohon ventilátorem)
 - kapalinové (chladicí médium voda, olej, atd., pohon čerpadlem)
 - speciální
 - vírové trubice (chladicí médium stlačený vzduch, pohon kompresorem)
 - polovodičové (chladicí médium polovodič, elektřina)
- b) Pasivní (přirozené sálání)

Ze všech typů chlazení je v aplikaci malých napájecích zdrojů možné brát v úvahu pouze cenově nenáročnou variantu, aby samotné chlazení nebylo dražší než vlastní napájecí zdroj. Jediným cenově nenáročným řešením v tomto případě vychází vzduchové chlazení pasivní, tedy pokud již není v navrhovaném technologickém celku dostupný rozvod chlazení, ať už čistý chladicí vzduch, nebo kapalinové chlazení (což ve většině případů není).

Velkou nevýhodou vzduchového pasivního chlazení je poměrně složitý návrh a omezený ztrátový výkon vzhledem k rozměrům teplosměnné plochy a konečné teploty chladiče. Abychom mohli využít výhod pasivního vzduchového chlazení a potlačili tyto zásadní nevýhody, bylo zapotřebí snížit ztrátové teplo z jednotlivých komponentů napájecího zdroje na minimum.

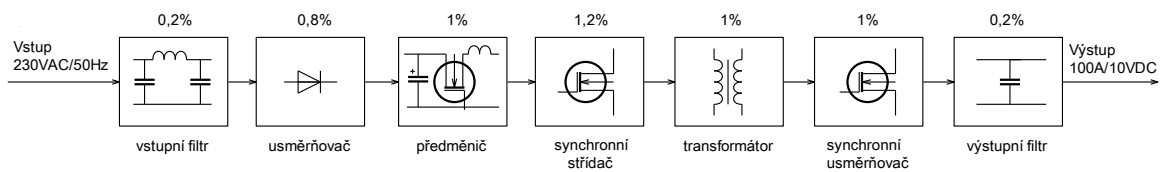
Rychlý vývoj polovodičových prvků nám dnes nabízí daleko lepší parametry, které můžeme využít pro snížení tepelných ztrát.

Při použití doposud používané technologie spínaných zdrojů by byly výrazné problémy s velikostí chladících ploch zdroje i při vysoké účinnosti cca 90% viz blokové schéma běžného zdroje na Obr. 1.



Obr.1 Běžné zapojení zdroje


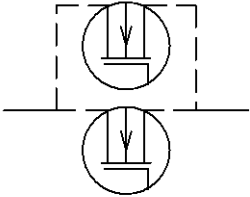
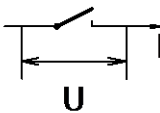
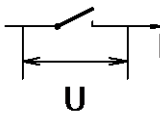
Dalších energetických úspor lze dosáhnout zapojením zdroje se synchronním usměrňovačem dle Obr.2. Celková topologie takového zapojení je již dlouho známa, ale nepoužívala se z důvodu nedokonalých parametrů polovodičů, jejich vysoké ceny a složitosti řízení. Díky rozvoji polovodičů pro automobilový průmysl jsou dnes polovodiče s vhodnými parametry i cenou k dispozici.



Obr.2 Zapojení zdroje se synchronním usměrňovačem

Rozdíl mezi konvenčním typem usměrňovače s polovodičovou diodou a synchronním usměrňovačem s nízkoubytkovým tranzistorem FET spočívá zejména v rozdílném úbytku napětí v propustném / sepnutém stavu. Situace těchto dvou prvků je naznačena na náhradním schématu Obr.3.

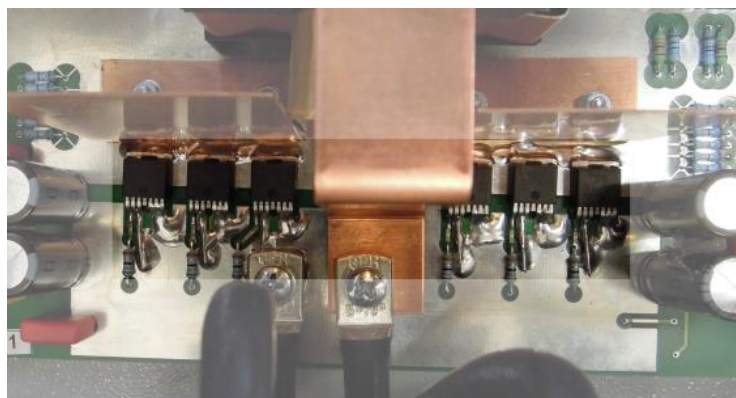
Výstupní usměrňovač pro 100A/10V

	diodový	synchronní
Parametry	$U_f=1V$	$R_{dson}=5m\Omega^*$
schematická značka		
náhradní schema		
úbytek napětí	$U=1V$	$U=R \cdot I=0,005 \cdot 100=0,5V$ $U^*=R \cdot I=0,0025 \cdot 100=0,25V$
ztrátový výkon	$P_z=U \cdot I=1 \cdot 100=100W$	$P_z=U \cdot I=0,5 \cdot 100=50W$ $P_z^*=U \cdot I=0,25 \cdot 100=25W$

Obr.3

Kromě úbytku napětí na usměrňovacím prvku vytváří ztrátový výkon také tzv. přepínací ztráty, které zde pro jednoduchost nejsou uvedeny. I tak je z Obr.3 jasné, že za pomoci synchronního usměrňovače na výstupu zdroje dojde ke značné úspoře energie, tudíž i snížení vyzařovaného tepla.

Dříve, než jsme začali používat výkonové tranzistory FET do synchronních usměrňovačů, byli použity do oblasti pomalých dějů, kde se dobře osvědčili. V posledních letech s nimi jsou realizovány polovodičové reverzory (měniče polarity) pro napájecí zdroje v galvanotechnice (např. odmašťovací, tvrdochromovací, mědicí proces) s proudovým zatížením několik tisíc ampér. Další oblastí použití, kde tranzistory FET nahradily klasické diody, je použití jako ideální diody v elektricky polarizovaných drenážích. Jedná se o ochranu podzemních zařízení proti elektrolytické korozi bludnými proudy. V tomto případě spojuje jednosměrně chráněný předmět (potrubí) se zdrojem bludných proudů (kolejová trakce).



Obr.4 Příklad realizace synchronního usměrňovače 100A

Samotná technologie synchronního usměrňovače však není tak úplně jednoduchá a její dobré parametry jsou vykoupeny složitým řízením.

Výhody napájecího zdroje se synchronním usměrňovačem

- úspora el. energie - krátké vedení u vany
- zdroj přímo součástí linky, menší nároky na prostor
- nejsou komplikace s odvodem tepla, stačí běžná teplota okolí

- snadná mobilita
- snadné paralelní řazení

Nevýhody

- nutnost vysokého krytí,
- nutná odolnost proti prostředí galvanovny
- složitější řízení a konstrukce zdroje

Značnou výhodou, kterou dostaneme umístěním zdroje do blízkosti vany je bezesporu úspora úbytku napětí na stejnosměrném vedení zdroj-vana. O této problematice jsme informovali v předešlém roce. Pro dokreslení situace uvádím níže příklad.

Příklad:

Zdroj 100A/10V, připojení k síti kabelem CYKY 3Cx1,5; připojení výstupu k vaně kabelem CY 1x25. Vzdálenost od rozvaděče k vaně 11m. Štítkové hodnoty zdroje:

napájení: 230VAC; 5A; $\cos\varphi=0,9$; TN-S,

výstup: 10VDC; 100A.

Cena CYKY 3Cx1,5 – 24Kč/m a CY 1x25 – 120Kč/m

Chceme porovnat energetickou a ekonomickou situaci při umístění u rozvaděče a při umístění u vany.

Zdroj umístěn u rozvaděče	Zdroj umístěn u vany
$R_1 = \frac{\rho \cdot l}{S} = \frac{0,0175 \cdot 2}{1,5} = 0,024\Omega$	$R_1 = \frac{\rho \cdot l}{S} = \frac{0,0175 \cdot 20}{1,5} = 0,24\Omega$
$R_2 = \frac{\rho \cdot l}{S} = \frac{0,0175 \cdot 20}{25} = 0,014\Omega$	$R_2 = \frac{\rho \cdot l}{S} = \frac{0,0175 \cdot 2}{25} = 0,0014\Omega$
$U_1 = R \cdot I = 0,024 \cdot 5 = 0,12V$	$U_1 = R \cdot I = 0,024 \cdot 5 = 1,2V$
$U_2 = R \cdot I = 0,014 \cdot 100 = 1,4V$	$U_2 = R \cdot I = 0,014 \cdot 100 = 0,14V$
$P_{Z1} = U \cdot I = 0,12 \cdot 5 = 0,6W$	$P_{Z1} = U \cdot I = 1,2 \cdot 5 = 6W$
$P_{Z2} = U \cdot I = 1,4 \cdot 100 = 140W$	$P_{Z2} = U \cdot I = 0,14 \cdot 100 = 14W$
$P_{Zcelk} = P_{Z1} + P_{Z2} = 0,54 + 140 = \underline{\underline{140,6W}}$	$P_{Zcelk} = P_{Z1} + P_{Z2} = 0,54 + 140 = \underline{\underline{20W}}$

Zdroj umístěn u rozvaděče	Zdroj umístěn u vany
<i>CYKY 24Kč / m; CY 120Kč / m</i>	<i>CYKY 24Kč / m; CY 120Kč / m</i>
$C_1 = l \cdot C_{CYKY} = 1 \cdot 24 = 24Kč$	$C_1 = l \cdot C_{CYKY} = 10 \cdot 24 = 240Kč$
$C_2 = l \cdot C_{CY} = 20 \cdot 120 = 2400Kč$	$C_2 = l \cdot C_{CY} = 2 \cdot 120 = 240Kč$
$C_{celk} = C_1 + C_2 = 24 + 2400 = \underline{\underline{2424Kč}}$	$C_{celk} = C_1 + C_2 = 240 + 240 = \underline{\underline{480Kč}}$

Jak z jednotlivých výpočtů vyplývá, jednoznačně výhodnější je umístit napájecí zdroj přímo ke galvanizační vaně, a to energeticky 7x a ekonomicky 5x. Bohužel tyto výhody jsou vykoupeny nutností použití zdroje s vysokým krytím, u kterého je samozřejmě vyšší pořizovací cena.



Obr.5 Příklad konstrukce zdroje se synchronním usměřovačem

Závěr: V současné době se na našem trhu objevují napájecí zdroje se synchronním usměřovačem spíše výjimečně a v menších zdrojích. Do budoucna to jistě bude trend, kterým se bude zvyšovat účinnost většiny napájecích zdrojů pro galvanotechniku. Synchronní usměřovače jsou svými parametry předurčeny pro zdroje s malými napětími a velkými proudy, které se při galvanotechnice používají.

Chemická analýza struktury povlaků s rozlišením 170 nm

Ing. Martin Zmrzlý, Ph.D., VUT Brno

V současnosti je zažitá představa, že rozlišení prvkové EDS analýzy na elektronových mikroskopech činí cca 2 μm . Při užití běžných postupů na mikroskopech s wolframovým vláknem je to pravda, neboť při těchto měřeních je obvykle užíváno urychlovacího napětí 20 kV.

Uvažujeme-li hustotu zinku 7,14 g/cm^3 a hustotu železa 7,87 g/cm^3 [1]. Intermetalické fáze soustavy Fe-Zn se pohybují v rozmezí koncentrací 70 – 94 % pro jednoduchost tedy uvažujeme střední hustotu intermetalik jako vážený průměr hustot obou kovů, s vahou Zn = 0,85 a Fe = 0,15. Získáme hodnotu 7,25 g/cm^3 (zdůrazněme, že přesná hodnota hustot intermetalik nyní není důležitá)

V případě materiálů s vysokou hustotou (tedy kovů) se tvar interakčního objemu mění z hruškovitého na polokulovitý [2], lze tedy říci že průměr interakčního objemu je přibližně dvojnásobkem jeho hloubky.

Při užití zjednodušeného vztahu pro hloubku interakčního objemu $h[\mu\text{m}] = (E^{1,5} \times 0,1)/\rho$, kde ρ je hustota [g/cm^3] a E je urychlovací napětí [kV] získáme hloubku interakčního objemu 1,23 μm . Půdorys interakčního objemu má potom skutečně průměr 2,46 μm .

Nabízí se otázka, zda lze snížit hodnotu urychlovacího napětí. V případě běžných elektronových mikroskopů tím značně klesne proud svazku a tedy i intenzita signálu, zhorší se kvalita snímku a na některých pracovištích tento zásah může vyvolat i problémy kvantifikace díky nedostupnosti kalibrace.

Nejdůležitějším momentem však je poloha běžně užívaných K α spektrálních čar. Pro zinek má hodnotu 8,637 keV a pro železo 6,403 keV [1]. Pro buzení těchto čar je nutné mít urychlovací napětí nastaveno minimálně na tutéž hodnotu, aby čára byla vůbec pozorovatelná. Běžná praxe [2] doporučuje dvoj- až trojnásobek hodnoty za účelem správné kvantifikace. Je tedy zřejmé, že při kalibraci podle K – čar je užití menšího napětí než 15 kV, nebo dokonce 10 kV, nemyšlitelné.

Při užití čar L α (Fe: 0,705 keV, Zn: 1,012 keV [1]) vyvstává problém s kalibrací a zejména s překryvy s čarami ostatních prvků (O, C, Na, Sb, a další) v této nízkoenergetické oblasti, což vyžaduje vysoké spektrální rozlišení použité aparatury.

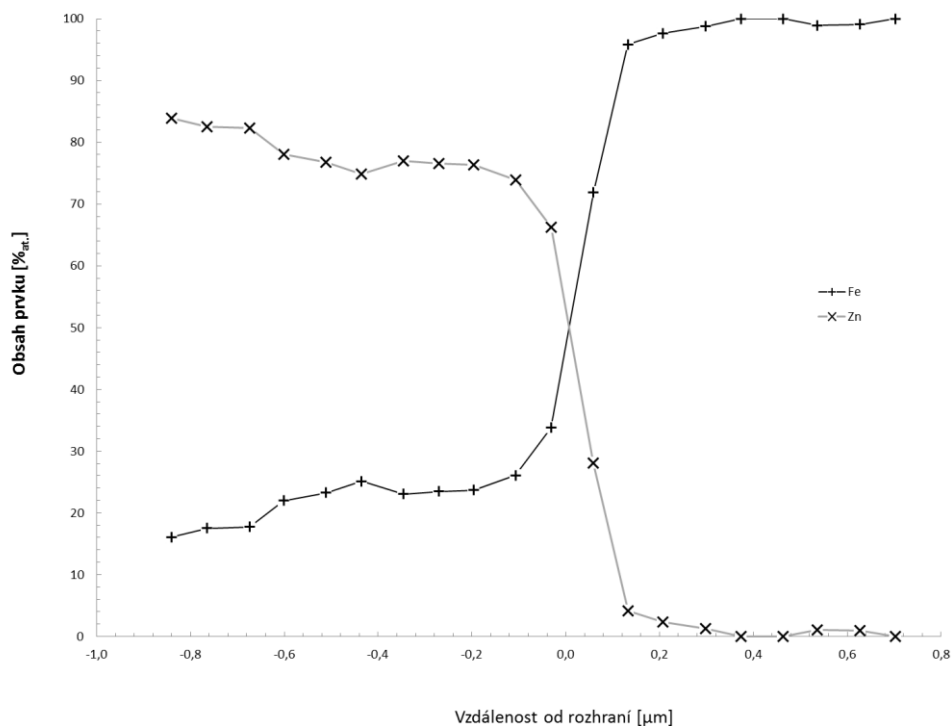
Když už přichází v úvahu možnost měření s užitím čar série L, je třeba překonat problémy s povrchovou kontaminací organickými látkami (i při sebelepším čištění vzorku k ní dochází kvůli kontaminaci z vakuového systému mikroskopu) a také nevyhnutelnou oxidací vzorku.

Naše pracoviště je vybaveno elektronovým mikroskopem se polem řízeným zdrojem elektronů (field emission gun, FEG) a velmi solidní EDS aparaturou (pološířka čáry (FWHM) K α Mn činí maximálně 127 eV). FEG zdroj umožňuje dosahovat vysokých proudů svazku a kvalitního obrazu i při velmi nízkých urychlovacích napětích. Systém EDS analýzy umožňuje kalibraci při nejméně 4 kV. Kontaminace uhlíkem je odstraňována plazmatickým čistícím systémem a při řádné přípravě vzorků a standardu není problém nevyhnutelnou oxidací zahrnout do kalibrace. Kalibračním standardem jsou monokrystaly intermetalické sloučeniny FeZn₁₃ (tzv. ζ – fáze), která má velmi úzký interval homogenity při složení 92,86 %_{at.}Zn + 7,14 %_{at.} Fe (v hmotnostních procentech je to 93,84 % Zn a 6,16 % Fe).

Při užití urychlovacího napětí 4 kV jsou splněny excitační požadavky pro obě L – čáry, při řádné kalibraci a statistickém zpracování lze dosáhnout přesnosti analýz $\pm 0,1$ %. Pomocí uvedeného zjednodušeného vztahu vychází hloubka interakčního objemu 0,11 μm . Vzhledem k tomu, že urychlovací napětí i energie obou čar jsou již velmi nízké, je vhodné pro výpočet použít přesnějšího Anderson – Haslerova vztahu [3], který uvažuje rozdíl mezi hranou spektrální série a energií budícího svazku elektronů. Tímto vztahem získáme hloubku, ze které vychází signál zinku 81,5 nm a pro železo je to 85,7 nm. Za předpokladu polokulového interakčního objemu (viz výše) činí tedy rozlišení při měření koncentračního profilu maximálně 170 nm.

Uvedeno metodou je tedy možné spolehlivě zkoumat koncentrační profil vrstev tlustých menších, než 1 μm , jako je tomu např. u fáze Γ a Γ_1 na rozhraní žárově zinkovaného povlaku a podkladové oceli. (obr. 1)

Koncentrační profil Zn a Fe na rozhraní povlak/podklad



Obr. 1: Koncentrační profil zinku a železa na rozhraní žárově zinkovaného povlaku. V elvé části je dobře patrný přechod od fáze Γ_1 (19 %_{at.} Fe) do fáze Γ (23 %_{at.} Fe).

Reference

- [1] Richtera, L.: Periodický systém prvků. VŠCHT, Praha, 2013.
- [2] Goldstein J. et al.: Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis.s. 286. Springer, New York 2007.
- [3]Anderson, C.A., Hasler, M.F.: Proceedings of the 4th International Conference on X-ray Optics and Microanalysis (R. Castaign, P. Deschamps and J. Phillibert, eds.), s. 310. Hermann, Paris 1966.

Principy REACH, povinnosti a práva následných uživatelů

Ing. Oldřich Petira, CSc.

Smysl nařízení REACH

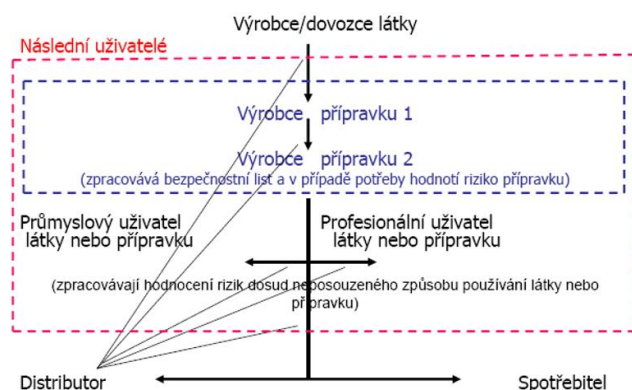
„Účelem tohoto nařízení je zajistit vysokou úroveň ochrany lidského zdraví a životního prostředí „

„výrobci, dovozci a následní uživatelé musí zajistit, že vyrábějí, uvádějí na trh nebo používají látky, které nepůsobí nepříznivě na lidské zdraví nebo životní prostředí. Ustanovení tohoto nařízení se opírají o zásadu předběžné opatrnosti.“

Základní pojmy

- Látka** – jednosložková, vícesložková, UVCB; zavedená, nezavedená; registrovaná, neregistrovaná
- Směs** – záměrně připravená smícháním látek
- Předmět** (věc) – funkce a návrh jsou významnější než chemické složení
- Výrobce** – látky; musí registrovat
- Dovozce** – látky, směsi, předmětu; musí registrovat
- Výhradní zástupce** – zastupuje výrobce mimo EU; registruje
- Následný uživatel** – všichni uživatelé látky v dodavatelském řetězci pod registrantem; nemohou registrovat
- Distributor** – látky nebo směsi; nesmí ani přebalovat
- Dodavatel** – látky, směsi, předmětu
- Uvedení na trh** – předání jinému; dovoz je vždy uvedením na trh

Osoby v dodavatelském řetězci



Rozlišení následných uživatelů podle způsobu používání látek

- a) **výrobci látek** – používají látky jako meziprodukty k přeměně na jiné látky a jako pomocné prostředky
- b) **výrobci směsí** – používají látky jako takové nebo obsažené ve směsích jako složky pro výrobu směsí nebo jako pomocné prostředky
- c) **koneční průmysloví nebo profesionální uživatelé** látek a směsí
- d) **výrobci předmětů** – používají látky nebo směsi, které nakupují k výrobě předmětu; látka může být trvalou součástí předmětu, může se z předmětu záměrně uvolňovat nebo může být používána jako pomocný prostředek při výrobě předmětu
- e) „**přebalovači**“ – přenášejí látky z jednoho obalu do jiného
- f) „**reimportéři**“ – zpětní dovozci látek, které byly již zaregistrovány a vyvezeny z EU
- g) **dovozci látek, pro které výrobce mimo EU stanovil výhradního zástupce**

Základní principy nové politiky chemických látek (REACH)

1. Zajistit bezpečné používání nebezpečných látek

Zjistit vlastnosti látky	Registrace (včetně hodnocení rizik látek)	Stanovené metody
Posoudit nebezpečnost látky		Klasifikace (DSD/DPD/CLP) DNEL/DMEL/PNEC
Zjistit způsoby používání látky		Deskriptory použití Expoziční scénáře
Stanovit podmínky bezpečného používání nebezpečných látek		RCR <1
Získané informace předat ECHA		IUCLID 5 + CSR REACH IT

2. Zajistit přenos informací a dodržování podmínek bezpečného používání (nebezpečných) látek v dodavatelském řetězci

Dodavatelé poskytují informace k látkám v dodavatelském řetězci	Informace v dodavatelském řetězci	Bezpečnostní list (eSDS) nebo informace podle čl. 32
Následní uživatelé používají nebezpečné látky doporučenými způsoby		BL pro zamýšlené použití Přeškálování Hodnocení rizik následným uživatelem
Distributoři		Předávají informace v obou směrech řetězce

3. Určit látky, které mohou vzbuzovat velké obavy a vytvořit tlak na jejich náhradu

Určení látek vzbuzujících velké obavy	Povolování	SVHC látky (kandidáti na povolení), www.echa.eu
Plnit informační povinnosti		SVHC látky v předmětech
Určit látky, které je možné uvádět na trh a používat jen na základě povolení		Příloha XIV k nařízení REACH
Získat povolení		Výrobci/dovozci
Dodržet podmínky povolení		Uživatelé (oznámení ECHA)

4. V odůvodněných případech stanovit přísná omezení nebo zákaz výroby, uvádění na trh a používání stanovených mimořádně rizikových látek		
Určení látek a stanovení potřeby jejich omezení nebo zákazu	Přísná omezení a zákazy	Látky a skupiny látek zapsané v příloze XVII k nařízení REACH a omezení resp. zákazy k nim stanovené

Práva a povinnosti následných uživatelů

- mají právo písemně dodavatelům látek „určit své způsoby použití“ (v tištěné nebo elektronické podobě); (nejpozději 12 měsíců před očekávaným termínem registrace zavedené látky) (pomocí **deskriptorů použití a popisu podmínek použití**)
- získané registrované nebezpečné látky musí **používat bezpečným způsobem** upřesněným v rozšířeném bezpečnostním listu (eSDS), případně, který byl posouzen a je považován za bezpečný
- nové poznatky o nebezpečnosti registrované látky, které nejsou v souladu s informacemi obsaženými v eSDS, musí předat dodavateli látky **proti směru** dodavatelského řetězce
- **výrobci směsí** musí navíc posoudit nebezpečnost směsi a sdělit podmínky jejího bezpečného používání pomocí BL
- **výrobci předmětů** musí informovat odběratele o obsahu SVHC látek v předmětu a ECHA o používání SVHC látek dosud neposouzeným způsobem
- musí **poskytovat zaměstnancům** informace z bezpečnostních listů !!!
- musí plnit povinnosti vyplývající z **povolování** látek zařazených do přílohy XIV
- musí dodržovat **omezení** stanovené pro určité látky a směsi v příloze XVII
- mají povinnost **archivovat po dobu 10 let** od posledního použití látky všechny informace potřebné k plnění povinností podle nařízení REACH !!!

Jak určit způsob použití látky?

Deskriptory použití

	Název	Kategorie k odhadu expozice	
SU	Oblast použití	TRA workers	odvozeno z NACE
PC	Typ chemických výrobků	TRA consumers	Např. lepidla, inkousty, fotochemické látky, paliva, atd.
PROC	Typ procesu	TRA workers	aplikační techniky
ERC	Typ uvolňování do ŽP	TRA ENV	např. uzavřený x otevřený systém, průmyslové x neprůmyslové, izolované x široce rozptýlené, atd
AC	Typ předmětu	TRA consumer	např. textilní, dřevěné, papírové, vozidla, atd.

Určení způsobu použití látky

Příklad popisu podmínek použití - pracovníci

- frekvence a trvání expozice
- fyzikální stav, např. velikost částic, viskozita
- koncentrace látky ve směsi
- množství používané na pracovišti
- typ prováděných činností s látkou
- mra uzavřenosti procesu nebo místní odsávání
- obecné větrání a objem místnosti, kde dochází k inhalaci
- osobní prostředky na ochranu dýchacích orgánů
- plocha styku s kůží a osobní prostředky na ochranu kůže

Příklad popisu podmínek použití – životní prostředí

- denní a celoroční množství látky použité v daném místě
- denní a celoroční množství látky použité rozptýleně
- podmínky procesu utvářející primární emise
- opatření na omezení rizik použitá na místě
- průtok lokální čistírnou
- průtok v recipientu odpadních vod

Příklad popisu podmínek použití látky

- typ výrobku
- koncentrace látky ve výrobku
- podmínky, za jakých se výrobek používá
 - četnost použití výrobku za den
 - množství výrobku použité při jednotlivém použití
 - trvání činnosti při jednotlivé použití
 - velikost místnosti a podmínky větrání
 - velikost exponované plochy kůže
 - možnost orální expozice

Sdělování informací o nebezpečných látkách a směsích

Jak se následný uživatel dozví, že získal registrovanou nebezpečnou látku?

Obdrží od dodavatele látky **rozšířený bezpečnostní list (eSDS)** nebo **informaci podle čl. 32** (povolení nebo omezení)



„Tělo“ bezpečnostního listu

- klasifikace a označení
- určená použití
- DNEL/DMEL, PNEC
- fyzikálně-chemické vlastnosti
- toxikologické a ekotoxikologické vlastnosti
- registrační číslo (01-xxxxxxxx-xx-xxxx)

Přílohy s expozičními scénáři (eSDS-ES)

- konkrétní provozní podmínky
- konkrétní opatření na omezení rizik

Úprava bezpečnostního listu nebezpečné látky po její registraci

Oddíl 1.1:	Identifikátor látky v souladu s identifikátorem látky při registraci Registrační číslo: (01-xxxxxxxx-xx-xxxx)
Oddíl 1.2:	Určená použití: v souladu s výsledky provedeného hodnocení rizik a požadavky odběratele Nedoporučená použití: v souladu s výsledky provedeného hodnocení rizik
Oddíl 3.1:	Složení látky ve shodě s informacemi při registraci (hlavní složky + nebezpečné nečistoty)
Oddíl 7.3:	Doporučení k používání v souladu s podmínkami posouzení určených použití podle oddílu 1.2, případně odkazy na expoziční scénáře v příloze
Oddíl 8.1:	DNEL/DMEL a PNEC pro látku v souladu s výsledky hodnocení rizik
Oddíl 8.2:	Omezování expozice (technická opatření pro kontrolu expozice, individuální ochranná opatření, omezování emisí) v souladu s podmínkami hodnocení rizik

Úprava bezpečnostního listu po registraci nebezpečné látky

Oddíl 9.1	Fyzikální vlastnosti látky v souladu s informacemi při registraci
Oddíl 11:	Toxikologické vlastnosti látky v souladu s informacemi při registraci (u nízkých tonáží posouzení CMR 1A nebo 1B vlastnost na základě existujících informací)
Oddíl 12.1:	Ekotoxikita látky v souladu s informacemi při registraci (LC/EC/IC50, NOEC,...)
Oddíl 12.2:	Biologická rozložitelnost látky v souladu s informacemi při registraci
Oddíl 12.3:	Bioakumulace látky v souladu s informacemi při registraci (např. log Kow, BCF)
Oddíl 12.4:	Mobilita v půdě v souladu s informacemi při registraci (např. Koc)
Oddíl 12.5:	Výsledek posouzení PBT/vPvB v souladu s CSR
Oddíl 13:	Informace o odstraňování by měly být v souladu s posouzeným scénářem expozice při doporučeném postupu odstraňování (pokud se dělá CSR)
Oddíl 15.2:	Je uvedeno, zda byla pro látku posuzována bezpečnost

Obecná struktura eSDS-ES



1.	Název scénáře expozice • Zvolený krátký název • Seznam deskriptorů použití, které odpovídají tomuto ES • Název přispívajícího ES pro životní prostředí plus příslušný ERC • Název přispívajících ES pro pracovníky plus příslušné PROC
2.	Podmínky použití Podmínky určující expozici životního prostředí (přispívající scénář expozice) Podmínky určující expozici pracovníků (přispívající scénář expozice 2) Podmínky určující expozici pracovníků (přispívající scénář expozice 3) Podmínky určující expozici pracovníků (přispívající scénář expozice n)
3.	Odhad expozice a odkaz na jeho zdroj
4.	Pokyny pro hodnocení současných podmínek použití, které jsou v rozporu s pokyny uvedenými v ES

Obecné informace pro následné uživatele bezpečnostním listům

- Formát a obsah BL je stanoven nařízením (ES) č. 453/2010 .
- Klasifikace a označení látek musí být vždy v systému CLP, klasifikace a označení směsí může být v systému CLP, nebo do 31. 5. 2015 (31. 5. 2017) v systému podle směrnice č. 1999/45/ES.
- BL od dodavatelů usídlených v ČR musí být vždy v češtině, včetně příloh.
- Na základě dohody může být BL dodán elektronickou poštou (na konkrétní adresu)
- Informace z BL musí být zpřístupněny pracovníkům.
- BL je nutné archivovat po 10 let od posledního použití látky/směsi.

Jak zjistit, zda je moje používání látky pokryto daným bezpečnostním listem ?

1. Posouzení srovnatelnosti scénáře na základě informací v oddílu 1 ES

Je naše použití uvedeno mezi určenými použitími v oddílech 1 připojených expozičních scénářů (porovnáme slovní charakteristiky i dílčí přispívající expoziční scénáře charakterizované deskriptory expozice).

2. Posouzení části EC věnované životnímu prostředí

- a) Je naše denní nebo roční zpracovávané množství látky srovnatelné nebo menší než uvedené v referenčním expozičním scénáři?
- b) Jsou naše opatření na omezení rizik (RMM) srovnatelná nebo účinnější než je uvedeno v referenčním expozičním scénáři (např. technická zařízení na omezování emisí)?

Příklad: Posouzení podle kategorií PROC v expozičním scénáři

– výrobce nátěrových hmot v nich používá látku Z. Před registrací určil dodavatelům použití:
SU3, SU10 – průmyslová výroba směsí
PROC3 – míchání v násadovém uzavřeném systému
PROC5 – míchání v násadových postupech
PROC8b – přenos v dobře navrženém zařízení
PROC9 – přenos do malých zásobníků
ERC2 – výroba směsí

– získal soubor expozičních scénářů včetně expozičního scénáře pro průmyslovou výrobu směsí v jehož titulní části jsou uvedeny následující deskriptory
SU10 – výroba směsí
PROC5 – míchání v násadových procesech (průmyslové použití)
PROC8a – přenos pro míchání (průmyslové použití)
PROC9 – přenos do malých zásobníků (průmyslové použití)
ERC2 – výroba směsí

Je jeho použití pokryto získanými expozičními scénáři?

Základní postup při posuzování, zda získaný expoziční scénář pokrývá naše podmínky použití

3. Posouzení expozičních podmínek v průmyslovém/profesionálním použití

- a) Jsou parametry týkající se látky při našem používání srovnatelné nebo pokryty podmínkami referenčního scénáře (např. koncentrace látky ve směsi, forma látky, viskozita, typ obalu atd.)?
- b) Jsou vlastní podmínky základního větrání pracovního prostoru srovnatelné s podmínkami v referenčním expozičním scénáři (např. použití uvnitř nebo venku, velikost místnosti, atd.)?
- c) Je vlastní technologie a technické řešení z hlediska účinnosti zařízení na omezování emisí do pracovního prostoru srovnatelné s referenčním expozičním scénářem (např. způsob přenosu látky, uzavřenost zařízení, teplota, aplikační technika atd.)
- d) Jsou vlastní opatření na omezování rizika (RMM) a jejich účinnost srovnatelné s podmínkami zohledněnými v referenčním expozičním scénáři (místní odsávání, používané OOP, atd.)?
- e) Jsou vlastní organizační opatření srovnatelná s opatřeními uvedenými v referenčním expozičním scénáři (školení, zácvik, údržba zařízení)?

Možné závěry posuzování, zda získaný bezpečnostní list pokrývá naše podmínky použití

1. „Použití látky“ uvedené v oddílu 1 BL a v oddílu 1 nejméně jednoho ES je shodné s jeho použitím (deskriptory) a „podmínky použití jsou shodné“ - BL pokrývá jeho způsob použití; viz dále.
2. „Použití“ je shodné nebo blízké, ale konkrétní „podmínky použití neodpovídají“ – musí se provést podrobnější kontrola souladu, přeškálování, změna měřítka; viz dále.
3. „Vlastní podmínky použití“ nejsou v eSDS zahrnuty nebo není dané použití dodavatelem látky podporováno – expozice může být odlišná nebo vyšší – použití není pokryto dodaným eSDS; viz dále.

BL pokrývá náš způsob použití látky

Následný uživatel nejpozději do 12 měsíců od získání registračního čísla uplatní nebo upraví vlastní podmínky používání tak, aby byly pokryty podmínkami používání sdělenými v rozšířeném bezpečnostním listu.

Doporučení:

ve složitějších případech rozhodování, zejména při transpozici podmínek používání je dobré si pro případ kontroly poznamenat základní důvody rozhodování.

Přeškálování – porovnání faktorů odchylných expozice

Přeškálování - porovnání faktorů expozice s cílem posoudit, zda naše očekávaná expozice může být nižší nebo vyšší než expozice předpokládaná v expozičním scénáři připojeném k bezpečnostnímu listu

$$RCR = \frac{\text{exp. dávka}}{DNEL} \text{ nebo } \frac{\text{exp. koncentrace (PEC)}}{PNEC} \leq 1$$

Expoziční dávka(koncentrace) závisí na řadě faktorů - doba expozice, koncentrace látky, exponovaná plocha (objem), použité prostředky na omezení rizik atd.

Přeškálování není možné

- pokud by z úpravy plynuly odlišné expoziční cesty
- pokud by byly dotčeny jiné cílové skupiny a/nebo
- pokud by došlo k významné změně doby trvání a četnosti expozice a k následné změně typu expozice (akutní x chronická)

Možnosti dalšího postupu následného uživatele, pokud není jeho způsob použití látky pokryt BL

- a) požádá dodavatele o zahrnutí jeho způsobu použití do CSR (u registrovaných látek by dodavatel měl zajistit posouzení rizik určeného použití do termínu další dodávky látky, pokud je žádost podána nejméně 1 měsíc před dodávkou nebo do jednoho měsíce po dodání látky), nebo
- b) upraví podmínky používání podle doporučení dodavatele látky, nebo
- c) pokusí se nalézt jiného dodavatele látky, nebo
- d) ukončí používání látky a nahradí ji jinou látkou, nebo
- e) posoudí zda není možné využít výjimku z hodnocení rizik podle čl. 37(4) nařízení REACH, a pokud ne, tak
- f) provede vlastní hodnocení rizik pro svůj způsob použití látky nebo pro své podmínky používání látky

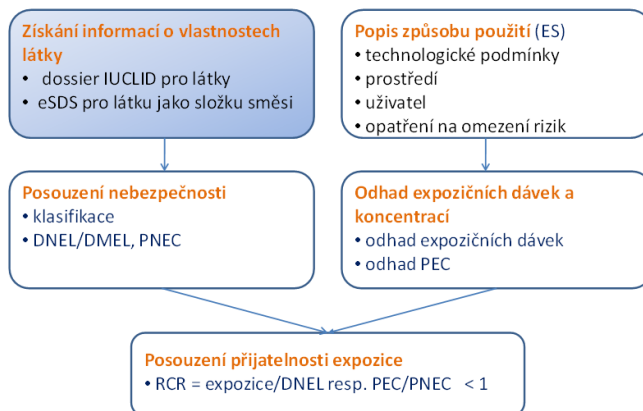
Jak může reagovat dodavatel na výzvu o dodatečné posouzení rizik?

- a) posoudí podmínky pro nové použití látky a poskytne do 30 dnů aktualizovaný BL (eSDS) zpracovaný na základě výsledků posouzení; výsledek posouzení zanesse do aktualizované CSR
- b) pokud dojde k závěru, že lze látku používat bezpečně, sdělí bezpečné podmínky používání odběrateli v aktualizovaném BL (eSDS)
- c) pokud dojde k závěru, že požadované použití látky není bezpečné, poskytne odběrateli látky aktualizovaný BL, ve kterém uvede v oddílu 1, že dané použití **není doporučeno**

Výjimky podle čl. 34(7) , kdy nemusí následný uživatel zpracovat vlastní hodnocení rizik

- a) když pro látku nebo přípravek není nutné dodávat bezpečnostní list
- b) když následný uživatel (DU) používá látku vyráběnou nebo dováženou v množství menším než 10 t/r
- c) když DU používá látku nebo směs v množství nižším než 1 t/r
- d) když DU využije jiný expoziční scénář, který zahrnuje minimálně podmínky expozice popsané v dodaném bezpečnostním listu
- e) když je látka ve směsi obsažena v koncentraci nižší než jsou její limity pro zohlednění při klasifikaci směsi
- f) když DU používá látku pro účely PPORD a její rizika jsou kontrolována podle obecných předpisů na ochranu zdraví a životního prostředí

Schéma hodnocení rizik prováděného výrobcem látky nebo směsi



Jak provede následný uživatel vlastní hodnocení rizik?

- sestaví si vlastní expoziční scénář daného používání (OC + RMM) a odhadne očekávané expoziční dávky nebo koncentrace pro registrovanou látku (registrované složky směsi)
- z BL pro registrovanou nebezpečnou látku nebo pro směs obsahující registrované nebezpečné látky v koncentraci vyšší než jsou jejich klasifikační limity převezme hodnoty DNEL/DMEL a PNEC
- spočítá poměr charakterizující riziko pro všechny složky působící potenciálně významné riziko
- pokud je poměr pro látku nebo pro složky směsi nižší než 1 zaznamená si podmínky používání a celý proces hodnocení do vlastní zprávy o chemické bezpečnosti, kterou si uloží
- zprávu o chemické bezpečnosti udržuje neustále aktuální a předkládá ji na vyžádání případné kontrole

Hodnocení rizika

$$RCR = \frac{\text{exp. dávka}}{DNEL} \text{ nebo } \frac{\text{exp. koncentrace (PEC)}}{PNEC} \leq 1$$

expoziční dávka = $f(C, t, A, \dots) = f(OC)$
expoziční koncentrace = $f(C, t, V, \dots) = f(OC)$
kde

C = koncentrace látky
t = doba expozice / nebo trvání emise
A = exponovaná plocha
V = exponovaný objem, atd.
OC = pracovní podmínky

Pokud je při porovnání měřítek expozice expoziční koncentrace nebo dávka stejná nebo nižší, než byla použita jako podklad pro posouzení RCR pro srovnávací expoziční scénář, pokrývá srovnávací scénář i naše podmínky expozice.

Povinnosti následného uživatele informovat ECHA

Následný uživatel musí **do 6 měsíců** informovat pomocí IUCLID a REACH IT agenturu ECHA

- když zpracovává vlastní hodnocení rizik
- když využívá výjimku z posouzení rizik založenou
 - na použití látky v množství menším než 1 t/r nebo
 - na použití látky pro PPORD

SVHC látky

Látky s vlastnostmi podle čl. 57 nařízení REACH

- CMR 1. a 2. kategorie (CMR kategorie IA a IB)
- PBT, vPvB
- endokrinní disruptory a jiné látky se srovnatelnými účinky

Seznam kandidátů (čl. 59/1 REACH; k 5. 1. 2014 151 látek)

http://echa.europa.eu/chem_data/authorisation_process/candidate_list_table_en.asp

Informační povinnost dodavatelů

Dodavatel informuje odběratele o obsahu SVHC látek v předmětech (> 0,1 %) (D, A, F, S, B, DK vztaženo na hmotnost daného dílu)

Prodejce informuje spotřebitele na jeho žádost do 45 dnů

Oznamovací povinnost ECHA

Výrobce předmětu informuje ECHA o používání SVHC látek dosud neposouzeným způsobem.

Povolování látek

- Látky zařazené do přílohy XIV k nařízení REACH nesmí výrobci, dovozci nebo následní uživatelé látek uvádět na trh nebo sami používat bez povolení.
- Seznam látek zařazených do přílohy XIV (k 5. 1. 2014 22 látek)
<http://www.echa.europa.eu/cs/addressing-chemicals-of-concern/authorisation/recommendation-for-inclusion-in-the-authorisation-list/authorisation-list>
- O povolení žádá osoba uvádějící látky na trh.
- Uživatel látek využívá povolení získané dodavatelem.
- O získání první dodávky povolené látky informuje uživatel ECHA (REACH IT, IUCLID)!!!

Zákazy a omezení

- Látka jako taková nebo obsažená ve směsi nebo v předmětu, pro kterou uvádí příloha XVII omezení se nesmí vyrábět, dovážet nebo používat, pokud nejsou splněny podmínky omezení uvedené v příloze.
- Omezení neplatí pro výrobu, uvádění na trh nebo používání látky ve vědeckém výzkumu a vývoji.
- Platnost omezení pro výzkum a vývoj zaměřený na výrobky a procesy (PPORD) je uvedena v příloze XVII.

Právní a metodické předpisy

www.echa.europa.eu

Nařízení (ES) č. 1907/2006 (REACH)

Hlava IV – Informace v dodavatelském řetězci

Hlava V – Následní uživatelé

Příloha XII – Obecné pokyny pro následné uživatele k posuzování látek a vypracování zpráv o chemické bezpečnosti

Pokyny pro následné uživatele (2013)

http://guidance.echa.europa.eu/docs/guidance_document/du_cs.htm

Pokyny k požadavkům na informace a posouzení chemické bezpečnosti Kapitola R.12: Systém deskriptorů použití

http://guidance.echa.europa.eu/docs/guidance_document/information_requirements_cs.htm

Právní a metodické předpisy pro určité typy následných uživatelů

Guidance on the compilation of safety data sheets, v.1.0, December 2013

http://guidance.echa.europa.eu/docs/guidance_document/sds_en.htm?time=1315808996

Pokyny ohledně požadavků na látky v předmětech, v.2, duben 2011

http://guidance.echa.europa.eu/docs/guidance_document/articles_cs.htm?time=1315809120

Požadavky na látky v předmětech, červen 2011

(Stručné pokyny, Guidance in Nutshell)

Právní a metodické předpisy

Data submission manual

Part 21: How to Prepare and Submit a Downstream User Report using IUCLID 5

http://echa.europa.eu/reachit/dsm_en.asp

Part 20: How to Prepare and Submit a Substance in Articles Notification using IUCLID

http://guidance.echa.europa.eu/guidance2_cs.htm

Exposure Scenario for Chemical Safety Report and Communication

Example: Professional Use of a Substance in Floor Coatings

http://echa.europa.eu/news/na/201108/na_11_36_example_scenarios_20110831_en.asp

Praktický průvodce

Practical Guide 13: How downstream users can handle exposure scenarios

<http://echa.europa.eu/cs/practical-guides>

Zkratky použité v prezentaci

CLP – nařízení (ES) č. 1272/2008

CSR – chemical safety report; zpráva o hodnocení chemické bezpečnosti

DPD – dangerous preparation directive; směrnice 1999/45/ES

DU – downstream user; následný uživatel

ES – Evropská společenství

eSDS – bezpečnostní list pro registrovanou látku s připojeným expozičním scénářem vyhodnoceným ve zprávě o chemické bezpečnosti

PPORD – product and process oriented research and development; výzkum a vývoj zaměřený na látky a postupy

REACH – nařízení (ES) č. 1907/2006

SVHC – substance very high concern; látka vzbuzující velmi velké obavy; látka zapsaná v seznamu podle čl. 59(1) nařízení REACH (seznam kandidátů)

Příprava normy pro bezchromanové pasivace zinku a slitin zinku

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

V dosavadních normách pro zinkové ČSN EN ISO 2081 a slitinové zinkové povlaky ČSN ISO 15726 nejsou rozlišovány chromanové a bezchromanové konverzní úpravy – pasivace. Používá se pro ně stejné označení. Již delší dobu to vnáší problémy při komunikaci mezi odběrateli a zhotoviteli galvanického zinkování s pasivacemi zinkových povlaků a jejich utěšňováním.

Organizace ISO nyní konečně zareagovala a navrhuje novou normu, která je jen pro bezchromanové pasivace zinkových a slitinových zinkových povlaků. První, pracovní návrh této normy zpracovali v Německu a poslali jej k připomínkování. Protože normy na zinkování se dotýkají nejširšího okruhu galvanizoven, domnívám se, že je správné seznámit vás alespoň se základními údaji z navrhované normy ve formě tabulek, které jsou v ní uvedeny. Zdá se mi že navrhovaná norma nebere v úvahu stávající a platné normy EN ISO 2081 a ISO 15726 a zbytečně tak zkomplikuje označování povlaků s pasivacemi a utěšněním. Bude se tím vytvářet další zmatek.

Evropská normalizační komise CEN si uvědomila, že současná tvorba norem je málo přístupná širokému publiku, které je nakonec používá, a kterému jsou určeny. Mění tak politiku a chce zpřístupnit tvorbu norem širšímu publiku, zejména malým a středním podnikům. Uvolňuje možnost poskytování návrhů norem ve stadiu připomínkování více subjektům. Chci ty z vás, kteří máte zájem účastnit se tvorby norem z oboru ISO/TC 107 „Kovové a jiné anorganické povlaky“ a CEN/TC 262 „Kovové a jiné anorganické povlaky“ požádat, aby se mi přihlásili na mail vyzkum@pragochema.cz. Dosud není jasné do jaké míry vám bude možné návrhy norem zpřístupnit, (podotýkám že text je v angličtině). Pro konkrétní případ připravované normy pro zinkování a bezchromanové pasivace a utěšnění jsem ochoten zpřístupnění risknout a vážným zájemcům o připomínkování ji poskytnu. Připomínky bych měl rád nejpozději do konce března, abychom mohli zpracovat stanovisko k návrhu normy za ČR včas.

Dále uvádím klíčové informace z návrhu normy obsažené v tabulkách. Jedná se o neautorizovaný překlad. (Například v normě ČSN EN ISO 2081 je „iridescent“ překládáno jako duhový apod.)

Tab.1. Označení galvanického povlaku

Symbol	Definice
Zn	Zinkový povlak bez legujícího prvku
ZnFe	Slitinový zinkový povlak obsahující 0,3 – 1,0 % hm. železa
ZnNi	Slitinový zinkový povlak obsahující 12 – 16 % hm. niklu

Tab.2. Pasivace

Typ pasivace	Označení	Zbarvení, vzhled povrchu ^a	Poznámky
Bezbarvá	An	Bezbarvý, barevný a iridiscenční	„Tenkovrstvá pasivace“
Iridiscenční	Cn	Barevný a iridiscenční	„Tlustovrstvá pasivace“
Černá	Fn	Černý	

^a Je přípustné vybarvení konverzní vrstvy

Tab.3. Utěsnění

Symbol	Popis
Tx	Utěsnění může nebo nemusí být provedeno ¹⁾
T0	Bez utěsnění
T2nL	Utěsnění bez integrovaného lubrikantu ²⁾
T2yL	Utěsnění s integrovaným lubrikantem ²⁾
T4	Dodatečně aplikovaný lubrikant
T7nL	Top coat bez integrovaného lubrikantu
T7yL	Top coat s integrovaným lubrikantem
1) Ponecháno na rozhodnutí zhotovitele	
2) Nepovinné označení, pokud je požadováno	
T4 není uvažováno	

Tab.4. Směrné hodnoty tepelného zpracování pro odvodíkování po pokovení

Odvodíkuje se v peci s nuceným oběhem horkého vzduchu při teplotě 215 ± 15 °C po dobu v hodinách uvedené v tabulce v závislosti na hodnotě pevnosti v tahu oceli.

Pevnost v tahu R _m [N/mm ²]	Minimální doba tepelného zpracování při teplotě 215±15°C [h]
1 000 až 1 250	6
1 251 až 1 450	12
1 451 až 1 600	20
1 601 až 2 000	24

Tab.6. Minimální tloušťky a minimální doby zkoušky černě pasivovaných zinkových a slitinových zinkových povlaků podrobené zkoušce podle ISO 9227 – NSS.

Typ povrchové úpravy	Označení povlaku	Typ pokovení	Minimální doba testu podle ISO 9227 NSS [h]			
			Bez koroze Zn povlaku	Bez koroze základního materiálu v závislosti na tloušťce pokovení		
				5 [μm]	8 [μm]	12 [μm]
Černě pasivovaný Zn povlak	Zn//Fn/T0	hromadně	24	48	72	96
		závěsově	48	72	96	120
Černě pasivovaný a utěsněný Zn povlak	Zn//Fn/T2	hromadně	72	144	216	288
		závěsově	120	192	264	360
Černě pasivovaný a utěsněný ZnFe povlak	ZnFe//Fn/T2	hromadně	120	192	264	360
		závěsově	168	264	360	480
Černě pasivovaný a utěsněný ZnNi povlak	ZnNi//Fn/T2	hromadně	168	480	720	720 ^a
		závěsově	240	600	720	720 ^a
Černě pasivovaný ZnNi povlak	ZnNi//Fn/T0	hromadně	48	480	720	720 ^a
		závěsově	72	600	720	720 ^a
Černě pasivovaný Zn povlak	Zn//Fn/T0	hromadně	24	48	72	96
		závěsově	48	72	96	120

^a Pro omezení ceny zkoušení je požadavek na odolnost limitován

Tab.5. Minimální tloušťky a minimální doby zkoušky bezbarvě a iridiscentně pasivovaných zinkových a slitinových zinkových povlaků podrobené zkoušce podle ISO 9227 – NSS.

Typ povrchové úpravy	Označení povlaku	Typ pokovení	Minimální doba testu podle ISO 9227 NSS [h]			
			Bez koroze Zn povlaku	Bez koroze základního materiálu v závislosti na tloušťce pokovení		
				5 [μm]	8 [μm]	12 [μm]
Bezbarvě pasivovaný Zn povlak	Zn//An/T0	hromadně	8	48	72	96
		závěsově	16	72	96	120
Iridiscentně pasivovaný Zn povlak	Zn//Cn/T0	hromadně	72	144	216	288
		závěsově	120	192	264	336
Iridiscentně pasivovaný a utěsněný Zn povlak	Zn//Cn/T2	hromadně	120	192	264	360
		závěsově	160	264	360	480
Bezbarvě pasivovaný ZnFe povlak	ZnFe//An/T0	hromadně	96	168	240	312
		závěsově	168	240	312	384
Bezbarvě pasivovaný a utěsněný ZnFe povlak	ZnFe//An/T2	hromadně	144	216	288	384
		závěsově	216	312	408	528
Iridiscentně pasivovaný ZnFe povlak	ZnFe//Cn/T0	hromadně	96	168	240	312
		závěsově	168	240	312	384
Iridiscentně pasivovaný a utěsněný ZnFe povlak	ZnFe//Cn/T2	hromadně	144	216	288	384
		závěsově	216	312	408	528
Bezbarvě pasivovaný ZnNi povlak	ZnNi//An/T0	hromadně	120	480	720	720 ^a
		závěsově	192	600	720	720 ^a
Bezbarvě pasivovaný a utěsněný ZnNi povlak	ZnNi//An/T2	hromadně	168	600	720	720 ^a
		závěsově	360	720	720 ^a	720 ^a
Iridiscentně pasivovaný ZnNi povlak	ZnNi//Cn/T0	hromadně	120	480	720	720 ^a
		závěsově	192	600	720	720 ^a
Iridiscentně pasivovaný a utěsněný ZnNi povlak	ZnNi//Cn/T2	hromadně	168	600	720	720 ^a
		závěsově	360	720	720 ^a	720 ^a

^a Pro omezení ceny zkoušení je požadavek na odolnost limitován

Novinky v technologiích povrchových úprav firmy MacDermid

Bohumil Dvořák, Ing. Ladislav Obr, CSc., MacDermid CZ, s.r.o. Zvole

1. Úvod

Za posledních 10 let jsou potřeby chemického niklu, s ohledem na jeho specifické vlastnosti, stále vyšší a meziroční nárůst objemu chemického niklování se za toto období pohybuje v rozmezí 4 – 6%. Zvýšené požadavky na technologii chemického niklování a nové směrnice EU v oblasti životního prostředí, zákaz i stopového použití stabilizujících a leskutvorných přísad obsahujících olovo (Pb), rtuť (Hg) a kadmium (Cd), vyvolaly potřebu nových, progresivních a vysoce stabilních niklovacích lázní.

V chemického niklování se na Českém a Slovenském trhu v uplynulých třech letech výrazně prosadila firma MacDermid CZ s.r.o. V této oblasti se stala téměř výhradním dodavatelem. Jedná se především o produkty:

NiKlad 767 - bezproudová aplikace niklu, která nabízí vysokou nanášecí rychlost a lesk. Mimořádně stabilní proces vytváří homogenní vrstvy s obsahem fosforu 5 až 7 %.

Elnic 101 - rychlý bezproudový nikl s vysokým obsahem fosforu. Tato lázeň je vysoce stabilní, efektivní a je schopna bezproblémově nanášet i velmi silné vrstvy.

Chemické niklovací lázně firmy MacDermid patří k naprosté světové špičce. Jsou žádané pro svoji jednoduchou obsluhu, dlouhou životnost, stabilitu celého procesu, výhodnou cenu a především kvalitu vyloučeného povlaku.

Stále narůstající potřeba nových povrchových úprav hliníku, mimo stávající eloxování, jako je např. stříbření, niklování (chemické i galvanické), chromování, cínování a pokovení drahými kovy řešila firma MacDermid v loňském roce, zavedením komplexní technologie Bondal. Proces zahrnuje odmaštění, moření, aktivaci, zinkát a chemický přednikl. Je velmi stabilní a jednoduchý na ovládání. Díky svým jedinečným vlastnostem se krátce po uvedení v ČR stal velice oblíbeným procesem pro předúpravu hliníku před chemickým niklováním a dalším galvanickým pokovením. S úspěchem jsou operace předúpravy, bez použití zinkátu a chem. předniklu, aplikovány také v technologii eloxování.

2. Bondal proces

Je kompletní technologie předpravy a zinkátování hliníku. Proces zahrnuje odmaštění, moření, aktivaci, zinkát a chemický přednikl.

2.1. ND 7 Supreme

Nová dimenze **ND 7 Supreme** je kapalný, alkalický, vysoce koncentrovaný, čistící a odmašťovací přípravek. Je vhodný k odmaštění celé škály materiálů, oceli, nerez oceli, litiny, chromu, kadmia, niklu, olova, mědi a jejím slitinám. Velice vhodný je k odmaštění hliníku a jeho slitin. Nenapadá gumu, PVC, PP, PE a sklo. Jeho použití je ve formě vodného roztoku, nejčastěji v koncentraci 5 – 10% obj. Podle stupně znečištění ho lze použít při teplotě místnosti nebo při zvýšené teplotě, nejčastěji v rozmezí 55 – 65 °C. Účinnost čistění je možné zvýšit mícháním nebo ultrazvukem. Lze čistit ponorem i postřikem. Pro zvýšení čistícího efektu se doporučuje do lázně přidat tenzidový přípravek Metex Elite 561 v koncentraci 1 – 10 ml/l.

2.2. Bondal Reinieger K

Bondal Reinieger K je alkalicky reagující produkt, který slouží k přípravě mořicího roztoku k moření hliníku a jeho slitin. Jeho použití je ve formě vodného roztoku, nejčastěji v koncentraci 5 – 7% v/v. Jeho použití je nejvýhodnější při pracovní teplotě 55 – 70 °C. Doporučená expozice je 30 – 90 vteřin.

2.3. Acidal, Klärlösung

Acidal je kyselý vyjasňovací a aktivační přípravek, který slouží jednak k aktivaci mědi a její slitin a také k aktivaci hliníku a jeho slitin obsahujících jako leguru měď, před následnou galvanizací. Přípravek neobsahuje dusičnany a sloučeniny chromu a jiné životnímu prostředí škodlivé složky. Neobsahuje také AOX. Připravuje se ve formě vodného roztoku o koncentraci 5 – 15% v/v. Jeho aplikace je při teplotě místnosti a teplota pracovního roztoku by neměla překročit 30 °C. Doporučená expozice je 6 – 60 vteřin.

Klärlösung je přípravek patřící do stejné kategorie a jeho použití je stejné jako u Acidalu, ovšem s tím rozdílem, že je vhodný pro slitiny hliníku obsahující vyšší procento křemíku (> 8 – 10 %). Opět se připravuje ve formě vodného roztoku o koncentraci 5% v/v a jeho použití je za stejných pracovních podmínek.

2.4. Bondal CFG

Bondal CFG je technologie bezkyanidového zinkátování, vhodného pro hliník a jeho slitiny. Proces je velmi jednoduchý, ekonomický a jeho předností je vytvoření dokonale přilnavé a korozně odolné zinkátové vrstvy. Tato může být přímo galvanicky pokovena mědí (kyanidová nebo pyrofosfátová lázeň), mosazí, stříbrem, zinkem, kadmíem a niklem, včetně chemickou technologií. Přípravek je dodáván ve formě pracovního roztoku a je podle jednoduché titrační analýzy doplňován dodávaným koncentrátem. Zinkát se vylučuje při teplotě 18 – 30 °C s dobou expozice 10 – 60 vteřin.

3. Niklad ELV 831

Niklad ELV 831 je lázeň pro technologii chemického předniklování. Použití této technologie je velmi vhodné při procesech pokovování zinkátové vrstvy z lázní, ve kterých je možnost částečného rozpouštění zinku ze zinkátu do funkční lázně. Jedná se například o chemické niklování, kde funkční elektrolyty pracují při pH v rozmezí 4,5 – 5. Než dojde k vyloučení niklu na zinkátový povlak, dochází k jeho částečnému rozpouštění do niklovací lázně a při dosažení koncentrace zinku v niklovacích lázních v rozmezí 50 – 80 mg/l, není již možné tyto lázně pro pokov hliníku dále používat, neboť dochází k výraznému snížení adheze niklového povlaku na hliníkové díly. Lázeň lze využít jen pro pokov oceli či barevných kovů. Pro niklování hliníku a jeho slitin, je třeba připravit novou niklovací lázeň. Tím dochází ke značné ekonomické ztrátě provozu.

Aby se těmto ztrátám předešlo je výhodné zavedení technologie předniklování zinkátového povlaku. Na vytvořenou zinkátovou vrstvu se nechá bezproudově vyloučit velmi tenká, cca 0,1 μm tlustá plně kompaktní, vrstvička niklu, která je vylučována z niklovací lázně při teplotě cca 30 °C po dobu 3 – 5 minut. Nastavené pH této niklovací lázně je cca 9 a při této hodnotě nedochází k rozpouštění zinku ze zinkátového povlaku do předniklovací lázně.

Niklad ELV 831 je dodáván ve formě tří koncentrovaných složek, z nichž dvě slouží k přípravě lázně a dvě pro provozní doplňování. Její provoz je technologicky velmi jednoduchý a s ohledem na nízkou pracovní teplotu ekonomický. Další, hlavní ekonomický přínos, je ve zvýšené kvalitě niklovaných hliníkových dílů a výrazné snížení zmetkovitosti pokovovaných dílů.

4. Závěr

Ke všem dodávaným produktům poskytují technici firmy MacDermid CZ, s.r.o. celou řadu dalších bezplatných služeb. Již při výběru technologie je to předprojektový servis, ve kterém jsou potenciální zákazníci seznámeni s požadovanou technologií a nutným vybavením pro bezporuchový provoz. Při vlastní realizaci technologie provedou technici firmy její nasazení, uvedení do provozu a zaškolení obsluhy. V průběhu provozu pak provádí bezplatný provozní servis podle potřeb zákazníka. „**YES WE CAN**“, **MacDermid CZ, s.r.o., www.macdermid.com**

Čistenie dielov a polotovarov pred povrchovými úpravami

Ing. Peter Ivic, MacDermid CZ s.r.o. Zvole

Kvalita výsledku každého procesu povrchovej úpravy je závislá od správnej prípravy povrchu upravovaného materiálu. Povrch musí byť úplne zbavený masntôt, nečistôt, korózných splodín a musí byť aktivovaný. V opačnom prípade povlak nebude mať dobrú priľnavosť, bude nekvalitný, prípadne sa povlak vôbec nevytlúči.

Predúpravné operácie sa podľa druhu nečistôt delia na dve základné skupiny:

1. *Odmasťovanie* – odstraňovanie nečistôt, ktoré nie sú priamo chemicky viazané k povrchu materiálu, predovšetkým masntoty, prach a iné pevné nečistoty po mechanických úpravách

2. *Mechanické a chemické čistenie* – odstraňovanie nečistôt pevne spojených so základným materiálom ako sú okuje, hrdza.

Mechanické úpravy

Základné operácie mechanických úprav možno rozdeliť na:

Brúsenie – dochádza k odberu základného materiálu pôsobením brusiva

Leštenie – vyrovnávajú sa nerovnosti povrchu

Kartáčovanie – znižuje sa drsnosť brúseného povrchu

Omieľanie – súčasné obrusovanie, leštenie a odhrotovanie pôsobením brúsiacich – omieľacích teliesok, často s prídavným účinkom leštiacich suspenzií

Otryskávanie (abrazívne čistenie) – čistenie povrchu voľným prúdom brusiva, ktoré je tryskané na povrch dielov

Chemické úpravy

Pri operáciách, pri ktorých vplyvom chemického prostredia alebo chemickou reakciou nastáva chemická alebo fyzikálna zmena povrchu kovového materiálu definujeme ako chemické úpravy. Dve z nich patria do skupiny predúpravných operácií:

Odmasťovanie

Morenie

ODMASŤOVANIE

Odmasťovanie je proces, pri ktorom sa povrch materiálu zbavuje nečistôt charakteru masntôt. Masntoty a s nimi prilipnuté nečistoty sa z povrchu najčastejšie odstraňujú pôsobením alkalických čistiacich prípravkov alebo v organických rozpúšťadlách. Tieto môžu byť modifikované ako napr. elektrolytické čistenie, ultrazvukové čistenie, emulzné čistenie a čistenie s bioaktívnou zložkou.

Odmasťovanie v organických rozpúšťadlách

Z ekologických a bezpečnostných dôvodov tento spôsob dnes je na ústupe. Pri tejto metóde sa mastnoty znečisťujúce povrch materiálu rozpúšťajú v organickom rozpúšťadle. Proces je využívaný predovšetkým ako operácia hrubého čistenia pri silne znečistených povrchoch.

Používajú sa rozpúšťadlá:

Horľavé: benzín, petrolej, nafta, uhľovodíky

Nehorľavé: chlórované a chlorofluorované uhľovodíky a deriváty

Aplikujú sa ponorom do rozpúšťadla, parami rozpúšťadla, postrekom a ultrazvukom.

Aplikácia vyžaduje špeciálne riešené odmasťovacie zariadenia, v maximálnej miere eliminujúce enviromentálne negatívne vplyvy ako aj bezpečnosť prevádzky.

Odmasťovanie v alkalických roztokoch

Odmasťovací roztok je vodný roztok alkálií s obsahom detergentov. Na odstraňovaní nečistôt a masnôt sa podieľajú procesy:

Zmäčanie povrchu

Dispergovanie a emulgovanie

Stabilizácia roztoku s obsahom nečistôt

Zabránenie redispozície nečistôt na povrchu materiálu

Základné zloženie odmasťovacích prípravkov

Alkalické zložky: NaOH, KOH – pre oceľový materiál, farebné kovy

Na_2CO_3 – pre hliník, zinkozliatiny

Kremičitany: zmáčacie, emulgačné a dispergačné vlastnosti

Fosforečnany: dispergačné vlastnosti a zlepšujú oplachovateľnosť

Povrchovo aktívne látky: znižujú povrchové napätie a medzifázové napätie

Praktické aplikácie odmasťovania

Odmasťovanie ponorom

Postrekové odmasťovanie

Ultrazvukové odmasťovanie

Elektrolytické odmasťovanie

Vysokotlakové odmasťovanie

Emulzné odmasťovanie

Najčastejšie aplikácie používané v galvanických prevádzkach:

Ultrazvukové odmasťovanie založené na kavitáčnych dejoch v kombinácii s odmasťovacím účinkom samotného odmasťovacieho média. Aplikované ako súčasť procesov priamo v galvanickej linke alebo v samostatnom UZ zariadení ako prvý stupeň hrubého odmastenia.

Príklad vhodného prípravku:

NT Ponorný odmasťovač (MacDermid): 10 – 50 g/l, 25 – 50°C

Vysokoalkalický prípravok s obsahom špeciálnych tenzidov.

Poznámka: Prípravok NT je vhodný aj pre ponornú aplikáciu, pre silne znečistené povrchy.

Ponorné (chemické) odmasťovanie proces používaný obyčajne ako prvostupňové hrubé odmastenie v linkách, zvýšený účinok sa dosahuje intenzívnym miešaním a vyššou teplotou. Osobitnú aplikáciu predstavuje použitie bioaktívnej zložky, to však vyžaduje špeciálnu aplikáciu (nepretržité vzduchovanie, kontinuálna filtrácia).

Príklad alkalického odmasťovacieho prípravku:

METEX Liquid Cleaner (MacDermid): KOH alebo NaOH, fosforečnany, kremičitany, tenzidy – dvojsložkový kvapalný koncentrát vhodný na ponorné (chemické) aj elektrolytické odmasťovanie.

Podmienky použitia:

Ponorné čistenie: 60 – 80 ml/l METEX 560 (alkalické zložky)

20 – 30 ml/l METEX 561 (tenzidy)

Teplota: 50 – 90 °C

Poznámka: Prednosťou je kvapalná forma oboch zložiek, čo zjednodušuje manipuláciu pri doplňovaní ale predovšetkým pri zakladaní nového kúpeľa. Zmenou pomeru dielov možno pripraviť odmasťovací kúpeľ pre elektrolytické čistenie, čo môže byť logistickou výhodou – menej prípravkov na sklade.

Elektrolytické odmasťovanie je vlastne ponorným odmasťovaním v alkalickom roztoku, spojené s účinkom jednosmerného elektrického prúdu. Zvýšenie mechanického účinku na povrch čistených predmetov je dosiahnuté tvorbou kyslíkových resp. vodíkových bublín pri prechode prúdu. Katodické zapojenie produkuje dvojnásobné množstvo plynu – vodíka, čo zvyšuje mechanický účinok, na druhej strane vznikajúci vodík vyvoláva vodíkovú krehkosť. Anodické zapojenie má menší mechanický účinok, môže spôsobiť oxidáciu povrchu upravovaného materiálu a môže vyvolať čiastočné rozpúšťanie kovu. Obsah komplexujúcich látok v niektorých odmasťovacích prípravkoch má pri anodickom zapojení odhrdzovací, resp. odkujňovací efekt. V praxi je často používaná kombinácia katodického (1,5 – 3 min.) a anodického (0,5 min.) odmasťovania.

Príklad alkalického elektrolytického odmasťovacieho prípravku:

Alkaline Deruster Salts SF24111 (MacDermid): Obsahuje lúh sodný, ale je netoxický, je určený pre elektrolytické čistenie, odhrdzovanie, odstraňovanie oxidových vrstiev z povrchu farebných kovov a možno ho tiež použiť na odstraňovanie fosfátových usadenín.

Použitie: 40 – 200 g/l (podľa spôsobu aplikácie)

45 – 90°C

Poznámka: Detailné podmienky použitia všetkých prípravkov sú uvedené v ich TDS.

MORENIE

Pri morení sa povrch kovového materiálu zbavuje predovšetkým oxidačných splodín, ktoré sú na povrch viazané chemicky. Najčastejšie sa využíva morenie v anorganických kyselinách, menej v alkalickom prostredí (Al, Mg a ich zliatiny). Morenie býva ako jedna z prvých operácií v slede povrchových úprav, obyčajne po hrubom odmasťovaní. Často tvorí samostatnú operáciu mimo vlastnej galvanickej linky. Veľmi často sa používa morenie v kyselinách s obsahom inhibítora, ktorý znižuje efekt rozpúšťania očisteného kovu v moriacej kyseline, čím sa znižuje nebezpečenstvo navodíkovania materiálu a znižuje sa únik aerosolov moriacej kyseliny.

Morenie ocele

Na povrchu ocele v bežných podmienkach vznikajú korózne produkty typu FeOOH, ďalej okuje ako FeO, Fe₃O₄ a Fe₂O₃. Poradie rozpúšťania v kyselinách je Fe > FeO > Fe₃O₄ > Fe₂O₃.

Morenie v kyseline sírovej

Pri morení v H₂SO₄ vznikajú predovšetkým síran železnatý, vodík a síran železitý. Používa sa 10 – 20% kyselina pri teplote 40 – 70°C. Kapacita rozpúšťania Fe je cca 90 g/l.

Morenie v kyseline soľnej

HCl rozpúšťa rovnomerne základný kov aj oxidy. Pracuje sa s koncentráciou 10 – 20% pri bežnej teplote. Vo veľkých moriarniach sa často využíva tepelná regenerácia vyčerpanej moriacej kyseliny.

Morenie v kyseline fosforečnej

Kyselina fosforečná je menej agresívna ako sírová, resp. soľná. Keďže neuvolňuje korózne výpary používa sa ponorná aj postreková aplikácia. Pracuje sa s 15 – 20% koncentráciou pri vyššej teplote 60 – 80°C. V porovnaní s kyselinou soľnou a sírovou je náklad na morenie v kyseline fosforečnej vyšší, na druhej strane nenapadá základný materiál, nedochádza k navodíkovaniu materiálu, netvorí korózne výpary a morený povrch je lesklý. Na regeneráciu sa používa ionexový spôsob odstraňovania iónov Fe.

Združené morenie a odmasťovanie

Prídavkom vhodného emulgátora možno v niektorých prípadoch spojiť operáciu odmasťovania a morenia. Usporiá sa tak jedna operácia a oplach. Emulgátor znižuje tvorbu exhalátov kyseliny, znižuje výnos kúpeľa a skraca čas morenia. Na druhej strane pri zanedbaní dokonalého oplachu po združenej operácii môže spôsobiť až kontamináciu pokovovacieho elektrolytu a problémy s kvalitou vylúčeného povlaku.

MORENIE MEDI A ZLIATIN MEDI

V praxi sa používa morenie v H₂SO₄, zriedkavo v HCl – odstráni sa iba oxidy, získa sa matný povrch

Morenie v kyseline dusičnej resp. v zmesi kyselín. V závislosti od zloženia a pomerov kyselín – tu hovoríme o opaľovaní – vzniká matný až lesklý povrch kovu. Pri použití kyseliny dusičnej sa uvoľňujú jedovaté nitrózne plyny. V moderných postupoch sa používa morenie v kyseline sírovej v zmesi s peroxidom vodíka s obsahom inhibítora rozkladu peroxidu a tenzidu na dosiahnutie lesklého povrchu.

MORENIE HLINÍKA A JEHO ZLIATIN

Vrstva oxidu hlinitého sa pred ďalšou povrchovou úpravou odstraňuje najčastejšie v roztoku NaOH. V prípade Al zliatin vzniká tmavý povlak, ktorý sa následne odstraňuje vyjasnením v kyseline dusičnej.

DEKAPOVANIE

Finálnou predúpravou pred samotným pokovovaním je aktivácia – dekapovanie v zriedenej kyseline. Najčastejšie sa používa 3 – 10% kyselina soľná alebo 3 – 30% kyselina sírová.

ZÁVER

Na záver je nutné zopakovať základný postulát, t.j. výsledná kvalita finálneho povlaku je závislá od dokonalej predúpravy povrchu materiálu.

Možné příčiny selhání galvanicky vyloučených povlaků

Ing. Petr Goliáš, Schlötter Galvanotechnik

Ústřední téma 47. aktivu galvanizérů „Požadavky trhu na povrchové úpravy“ nabízí celé spektrum pohledů na uvedenou problematiku. Jedním z nich je porovnání požadavků na kvalitu povrchových úprav při současném snižování kvality surového zboží určeného k povrchové úpravě.

Firmy zabývající se povrchovými úpravami stejně jako jejich dodavatelské firmy poskytují neustále se zlepšující kvalitu svých výrobků a služeb. Současně se neúprosně zpřísňují ekologické, zdravotní, bezpečnostní a další požadavky na vlastní technologické postupy i příslušné periférie.

Za této situace zákazníci firem specializujících se na povrchové úpravy vyvíjí tlak na snížení cen. To se bohužel netýká pouze cen za provedení vlastních povrchových úprav. Tlak na nižší výrobní cenu výrobků vede ve vysokém procentu případů i ke snižování kvality základního materiálu a jeho zpracování. Výsledkem je často proměnlivá kvalita povrchové a podpovrchové vrstvy se spoustou nehomogenit, lunek, vměstků a jiných defektů.

Nejčastějšími defekty galvanicky vyloučených povlaků, které bývají reklamovány, jsou nepokovená místa, výskyt pórů, vznik skvrn, změny zbarvení, výtoky, přítomnost puchýřů, nepřilnavý povlak či předčasná koroze. Tyto závady mohou být zapříčiněny řadou vlivů jako jsou nedostatečné předúpravy, nesprávné nastavení či kvalita funkčních a oplachových lázní, nevyhovující parametry zařízení a v neposlední řadě i nevyhovující stav základního materiálu a jeho povrchové a podpovrchové vrstvy.

Pro jejich stanovení používají specializované laboratoře nejrůznější analytické metody. Povrch materiálu i metalografické výbrusy jsou podrobovány povrchové analýze EDX, jsou pořizovány REM fotky z rastrovacích elektronových mikroskopů, svůj účel splňují také fotografie z klasických optických mikroskopů.

Následující přehled se zaměřuje na vyjmenované defekty z pohledu nedostatečné kvality základního materiálu a jeho povrchové a podpovrchové vrstvy. Na příkladech z praxe jsou dokumentováni představitelé jednotlivých defektů i jejich příčiny.

Nepokovená místa

Vznik nepokovených míst může být u ocelí mimo jiné způsoben nauhličením povrchové vrstvy. To je poměrně známý jev zpravidla související s tepelným zpracováním daného výrobku. Méně často se setkáváme se zalisováním hematitu z procesu kování. Tento defekt způsobuje výskyt nepokovených míst např. v okolí ražby (označení výrobku nebo logo výrobce).

Při pokovení mosazi se setkáváme s nepokovenými místy např. v souvislosti s místní vysokou koncentrací olova či nadměrným výskytem lunek a děr na povrchu a v podpovrchové vrstvě základního materiálu.

Póry

Příčinou vzniku pórů v galvanicky vyloučených povlacích mohou být vedle nedostatečné koncentrace smáčedel či pohybu zboží či lázně během předúprav a pokovení také defekty v základním materiálu. Na metalografických výbrusech jsou často pozorovány díry a lunkry v jeho povrchové vrstvě. Slouží jako úložiště procesních kapalin. Jedná se zejména o lázně s nízkým povrchovým napětím, tzn. kyselá lázně a lázně obsahující smáčedla.

Procesní kapaliny se z defektních míst uvolňují např. během sušení. Jsou-li defektní místa uzavřena galvanickým povlakem nebo třeba následně vyloučeným lakem (např. kombinovaný povlak zinek + kataforetický lak, teplota vypalování laku ca 180 °C), dochází k uvolňování plynů z odpařených kapalin a ke vzniku puchýřů nebo k zabudovávání bublin do lakové vrstvy.

Skvrny, změny zbarvení, výtoky

Mohou být opět zapříčiněny defekty v povrchové a podpovrchové vrstvě základního materiálu. Jsou známy případy výskytu bílých teček na pozinkovaných ocelových výkovech, které byly analyzovány jako zbytky solí z procesních lázní. Šupinová struktura na povrchu oceli zase poskytovala úložiště procesních kapalin způsobujících vznik skvrn a výtoků. V případě výskytu bílých skvrn na černě pasivovaných ocelových dílech pokovených v lázni zinek železo bylo

příčinou jejich vzniku uložení alkálií z pokovovací lázně v nehomogenní, zjizvené šupinové povrchové a podpovrchové vrstvě základního materiálu.

U měděných a niklovaných sintrovaných ocelových dílů bylo příčinou změny zbarvení nedostatečné slisování materiálu a jeho pokovení nejen na povrchu, ale i v hloubce v místech nehomogenit. Zde se ukládaly procesní kapaliny, které po následném vydifundování na povrch působily vznik barevných skvrn.

V případech mědění a pasivace ocelových šroubů v kyanidové medicí lázni se po delší době skladování objevovaly na špičkách závitu tmavé skvrny. Příčinou byly díry a lunkry v povrchové vrstvě, které se staly úložištěm procesních kapalin difundujících během doby skladování k poměděnému povrchu.

Puchýře, nedostatečná přilnavost

Příčinou tvorby puchýřů či nedostatečné přilnavosti může být např. zalisovaný korund nebo křemen z tryskání či pískování povrchu před pokovením. Pomocí EDX analýzy zinkovaného a pasivovaného povrchu bez utěsnění bylo stanoveno řádově 10 až 20 % hliníku a stejné množství křemíku. Šupinová, zdvojená struktura povrchu ocelových trubek byla příčinou loupání slitinového povlaku zinek nikl.

Zinkované či měděné a niklované zinkové odlitky vykazovaly zdvojení povrchové vrstvy vedoucí k puchýřům a plošnému loupání povlaku.

U mosazných dílů byly zaznamenány šterbiny na povrchu základního materiálu.

Předčasná koroze

Příčinou předčasné koroze mohou být opět nehomogenity v základním materiálu. U šroubů a závitových dílů byla příčinou předčasné koroze reakce vydifundovaných agresivních procesních kapalin z děr a lunkrů se zinkovým povlakem. Na zinko-niklovaných ocelových trubkách byla nalezena zrna obsahující křemík, která znemožňovala vyloučení homogenního uzavřeného povlaku.

Při zalisování ocelových dílů do plastového lože umožnily šterbiny mezi oběma materiály uložení procesních kapalin a předčasné korozní napadení. Stejná příčina byla zdrojem závady při zinkoniklování ocelových, mědí pájených dílů. Příčinou předčasného výskytu koroze železa na ocelových zinkoniklovaných dílech (192 hod v testu v neutrální solné lze podle ČSN EN ISO 9227 NSS) ve formě teček a skvrn byla zdvojení a přelivy základního materiálu.

Zinkované litinové díly vykazovaly v místech předčasně koroze vysokou koncentraci chloridů, která potvrdila uložení agresivních procesních kapalin v místě nehomogenit v základním materiálu.

Uvedený přehled mapuje řadu potíží, které nesouvisejí se samotným technologickým postupem povrchových úprav. Jejich výskyt je stále častější a změnu tohoto trendu lze v budoucnosti těžko očekávat.

Proto budou muset firmy zabývající se povrchovými úpravami stejně jako jejich dodavatelské firmy vyvíjet stále větší úsilí a náklady na vybavení a práci sloužící k analýze příčin defektů vyloučených povlaků i pokovených materiálů.

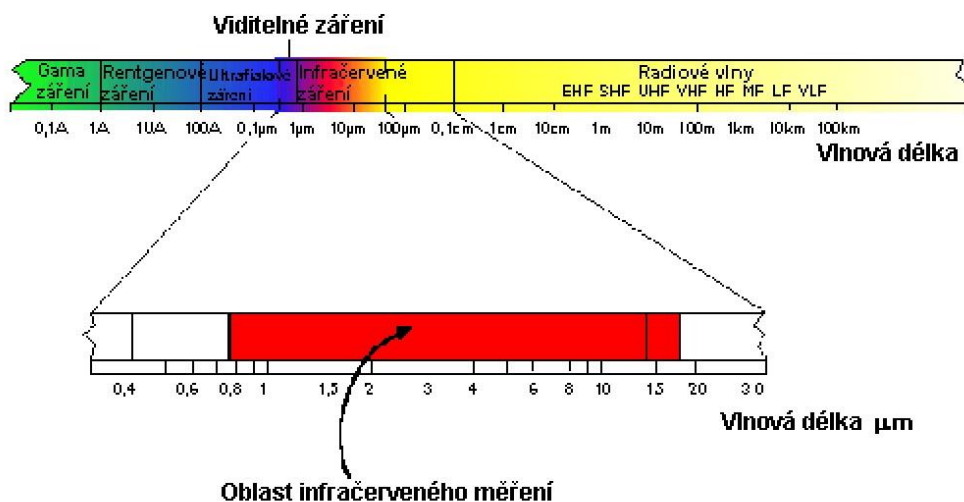
Bezkontaktní měření teploty v galvanovných

Jaroslav Kopal, Václav Slabý, TSI System s.r.o., Brno

Úvodem si položíme základní otázku: „Opravdu stačí jen namířit bezkontaktním teploměrem na měřený objekt a odečíst zobrazenou teplotu?“. Abychom mohli provést tento jednoduchý úkon, je potřeba znát základní principy a vlastnosti bezdotykového měření. Pokusíme se tedy v tomto příspěvku shrnout základní pojmy, principy a zásady správného měření, aby se nový uživatel bezkontaktního teploměru správně orientoval v této problematice.

Infračervené měření teploty

Bezkontaktní měření teploty je založené na principu snímání energie, kterou vyzařuje povrch všech objektů, jejichž teplota je vyšší než absolutní nula. Platí jednoduché pravidlo: s rostoucí teplotou sledovaného objektu roste intenzita vyzařování elektromagnetického záření v infračervené oblasti. Tato oblast záření se nachází za červenou oblastí viditelného spektra, proto ji nelze vidět pouhým okem. Ve vlnových délkách se jedná o rozsah od 0,7 až 1000 μm , pro měření v infračerveném pásmu je využívána oblast od 0,7 do 15 μm .

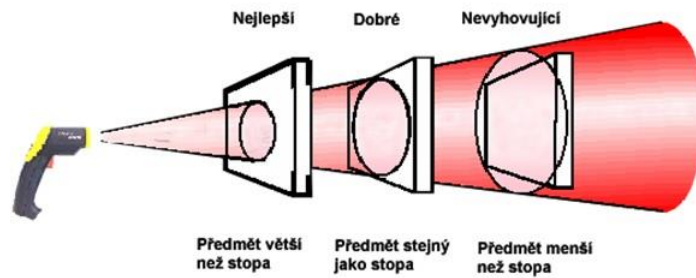


Obr. 1: Spektrum infračerveného záření

Řada objektů však vyzařuje méně energie při stejné teplotě. Poměr mezi skutečně vyzařovanou energií a energií vyzařovanou absolutně černým tělesem stejné teploty je znám jako emisivita. Maximální hodnota emisivity může být rovna 1 v případě černého tělesa, ostatní objekty mají emisivitu menší než 1 a jsou proto nazývány šedými. Celkové množství vyzařené energie objektem je dáno jeho emisivitou (E), transmisivitou (T) a reflexivitou (R). Transmisivita je schopnost tělesa propouštět energii z pozadí, reflexivita je schopnost povrchu tělesa energii odrážet.

Optické rozlišení

Optický systém převádí vyzařovanou energii objektu na citlivý infračervený detektor. Sledovaný objekt musí vyplňovat celou kruhovou či eliptickou plochu záběru optického systému. Pokud tomu tak není, interpretace výsledku měření není správná. Do měření totiž vstupuje teplota pozadí, která následně zkresluje naměřenou hodnotu teploty. Optické rozlišení definované poměrem $D : S$, tedy poměrem vzdálenosti měřeného objektu od infračerveného detektoru a průměru měřené plochy. Z uvedeného poměru vyplývá, že čím větší je toto číslo, tím lepší je optické rozlišení daného bezkontaktního teploměru.



Obr.2: Optické rozlišení bezkontaktních teploměrů

Pro označení místa sledování na měřeném objektu se s výhodou používají laserové zaměřovače, které umožňují uživateli rychlou a jednoduchou identifikaci. Je několik typů laserových zaměřovačů s jednoduchou stopou (laser označuje střed kruhové plochy), s dvojitou stopou (lasery označují průměr snímané plochy) a nebo s trojitou stopou. Tyto laserové zaměřovače mohou být buď v koaxiálním provedení nebo s posunutou optickou osou. V posledním případě se musí uživatel ujistit, že sledovaný objekt vyplňuje celou snímanou plochu.

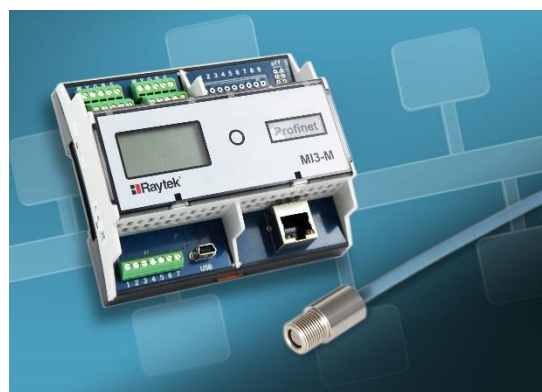
Využití bezkontaktního měření teploty

Hlavní výhodou bezkontaktního měření teploty je rychlost, kdy v řádu jednotek až stovek milisekund dostáváme hodnotu teploty povrchu sledovaného objektu. Jsme tak schopni měřit pohybující se tělesa, provádět měření v nebezpečných a méně přístupných místech a částí pod elektrickým napětím. Metoda je bezkontaktní, tedy nedochází ke vzájemné interakci se sledovaným objektem a lze tak měřit objekty o vysoké povrchové teplotě.

Při použití bezkontaktních pyrometrů je však nutné dbát na některé aspekty okolí, které mohou ovlivňovat měření. Je nutné se vyvarovat prachu a kondenzujícím parám, které mohou znečistit objektiv teploměru a mohou bránit šíření infračerveného záření. Sledovaný objekt nesmí být opticky zastíněn. Je třeba si uvědomit, že měříme povrchovou teplotu objektu a brát v úvahu různou emisivitu povrchu pro jednotlivé materiály. A je také třeba dát pozor na lesklé povrchy, které mají vysokou odrazivost infračerveného záření a mohou tak vykazovat mnohem vyšší než skutečnou teplotu.

Ruční a systémové pyrometry

Z hlediska zamýšleného využití přístrojů je možné rozdělit bezkontaktní teploměry na ruční a systémové. První z nich se používají zejména při operativním zjišťování teploty objektů, např. při kontrolních a údržbářských pracích, při potřebě zjistit teplotu na obtížně přístupných místech nebo na pohybujících se objektech.

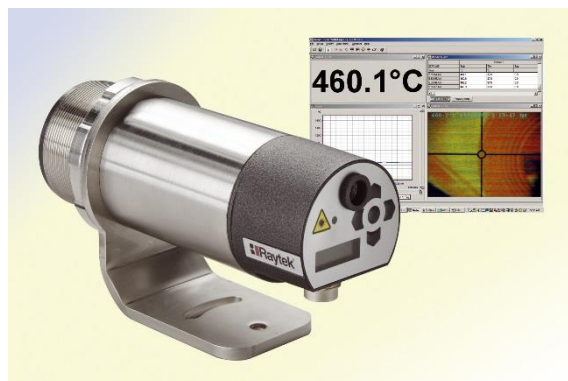


Obr.3: Kompaktní pyrometr Raytek MI3

Systémové pyrometry jsou pevně zabudovány v konstrukci zařízení a jsou obvykle součástí měřicího nebo přímo řídicího systému výrobního procesu. Kromě optického zobrazení naměřené teploty na vestavěných nebo připojených displejích, je možné tuto hodnotu přenést skrze nejrůznější rozhraní v analogové i digitální podobě do zapisovačů dat, do standardních či průmyslových řídicích počítačů a do dalších řídicích systémů a tam s ní dále pracovat.

Systémové pyrometry Raytek se vyrábějí v různých provedeních. Mohou být dodány například v podobě kompaktního digitálního systému řady MI3 s rozměrově nejmenšími měřicími hlavicemi na světě s plně digitální komunikací s řídicí jednotkou. Na druhé straně existují robustní pyrometry řady Marathon, které odolávají náročným

podmínkám vysokoteplotních měření v těžkém průmyslu. K dispozici jsou také modely pro použití v prostředí s nebezpečím výbuchu, jako například pyrometr TX s certifikací ATEX. V závislosti na konkrétním provedení pokrývají bezkontaktní systémové teploměry Raytek měřené teploty v rozsahu od $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ až do $3000\text{ }^{\circ}\text{C}$.



Obr.4: Robustní pyrometr Raytek Marathon

Dalšími systémovými teplotními zobrazovači Raytek jsou řádkové skenery MP150 a průmyslové termokamery Pi20. Tyto zobrazovače vytvářejí 2D zobrazení teplotního pole měřených objektů. Řádkové skenery jsou vhodné pro měření objektů, které se pohybují konstantní rychlostí, díky čemuž se při řádkovém snímání vytváří plošný termogram. Systémové termokamery jsou zase vhodné pro detailní teplotní analýzu složitých technologických procesů nebo zařízení.

Protože v provozu galvanoven bude častější využití ručních pyrometrů a termokamer, pojďme se podrobněji podívat na jejich provedení, měřicí vlastnosti a konkrétní modely. Ruční přístroje lze podle způsobu měření rozdělit na bodové, vizuální a na termokamery.

Bodové bezkontaktní teploměry

Tyto teploměry měří teplotu v jednom „bodě“, který představuje průmět optického diagramu na sledovaném objektu. Základní pyrometry Fluke 62 Max vynikají svojí robustností a měří v rozsahu od $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $600\text{ }^{\circ}\text{C}$. Umožňují nastavení emisivity a mají optické rozlišení až 12 : 1.



Obr.5: Ruční pyrometr Fluke 62 Max

Vyšší řada Fluke 560 kombinuje bezkontaktní a kontaktní měření v teplotním rozsahu je $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ až $800\text{ }^{\circ}\text{C}$. U vyšších modelů řady je možnost ukládání dat, signalizace překročení nastavené teploty a vyhodnocení naměřených hodnot teploty v programu FlukeView®Forms. Přístroje mají optické rozlišení až 50 : 1. Do prostředí s nebezpečím výbuchu je určený Fluke 568 EX, který je certifikovaný podle směrnic ATEX a IECEx.

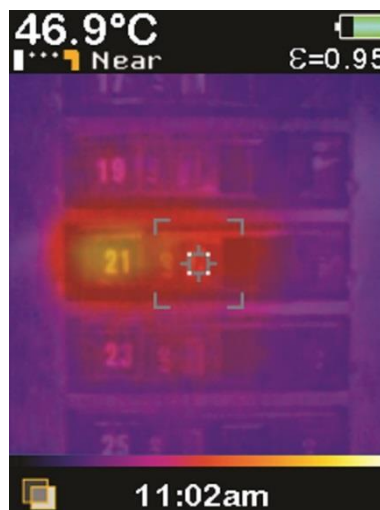
Vizuální bezkontaktní teploměry

Vizuální teploměry přinášejí kombinaci zobrazení termografického obrazu s bodovým měřením teploty. Termogram je navíc kombinován s obrazem ve viditelném spektru, je tedy velmi snadné přesně identifikovat místo měření. Termogram umožňuje jednoznačné rozpoznání teplotních anomálií měřeného objektu. Pro změření teploty konkrétního místa pak stačí namířit záměrný kříž a odečíst hodnotu na displeji nebo ji uložit do paměti přístroje.

Základní model vizuálního teploměru Fluke VT02 měří v rozsahu od $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ a má zorné pole $20^{\circ} \times 20^{\circ}$. Vyšší model Fluke VT04 má optiku PyroBlend™ Plus pro ostřejší snímky a zobrazuje termogram v zorném poli $28^{\circ} \times 28^{\circ}$. Pro dokumentaci měření slouží univerzální program SmartView®.



Obr.6: Vizuální teploměry Fluke VT02 a VT04



Obr.7: Displej vizuálního teploměru

Ruční termokamery

Termokamery Fluke poskytují plně radiometrický termogram, využívají funkce IR-Fusion® pro správné prolínání infračerveného a viditelného spektra obrazu a používají zaostřovací systém IR-OptiFlex™. Tyto vlastnosti je řadí k nejdokonalejším diagnostickým termokamerám. Přísluší k nim program pro správu naměřených dat SmartView®.

Termokamery zahrnují v modelových řadách Fluke Ti100/105/110/125, Fluke Ti27/29/32 a Fluke Ti200/300/400 celkem 10 typů přístrojů. Řada Ti100/105/110/125 má rozlišení senzoru 160×120 a teplotní rozsah od $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $350\text{ }^{\circ}\text{C}$. Termokamery řady Fluke Ti27/29/32 jsou vybaveny infračerveným senzorem o rozlišení až 320×240 a teplotní rozsah mají od $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ až do $600\text{ }^{\circ}\text{C}$. Obě modelové řady dosahují přesnosti měření $\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ nebo $\pm 2\%$ a jsou vybaveny speciálními uživatelskými funkcemi pro usnadnění práce. Termokamery umožňují nahrávat hlasové poznámky o délce až 60 s, pořizovat 3 snímky ve viditelném spektru pomocí funkce IR-PhotoNotes® ke každému měření a využívají funkci AutoBlend™ pro jednoznačnou identifikaci problémového místa, což představuje ostrý obraz ve viditelném spektru s prolnutým infračerveným snímkem.



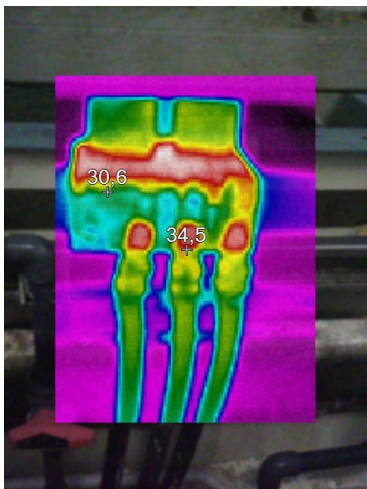
Obr.8: Termokamera Fluke Ti125



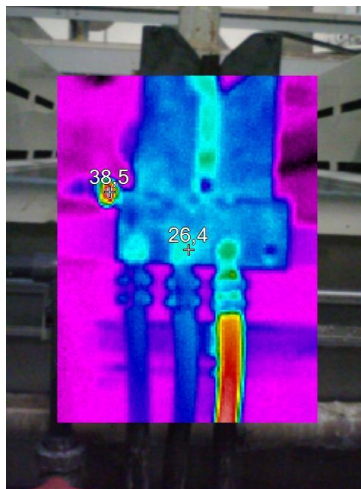
Obr.9: Termokamera Fluke Ti400

Modelová řada termokamer Fluke Ti200/300/400 s teplotním rozsahem od $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ až do $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ a teplotní citlivostí $\leq 50\text{ mK}$ využívá rozlišení senzoru až 320×240 . Termokamery mají dotykový displej, který usnadňuje její ovládání,

využívají bezdrátovou WiFi komunikaci a jsou vybaveny 5 Mpx digitálním fotoaparátem s volbou velikosti výsledného snímku. Užitečným nástrojem je funkce laserového automatického zaostření LaserSharp™ Auto Focus, která pomocí laserového paprsku změří vzdálenost a podle ní dokonale zaostří na snímáný objekt. S touto funkcí je již téměř vyloučené pořízení nekvalitního snímku s následnou špatnou interpretací naměřených hodnot. Termokamery jsou také vybaveny vylepšeným systémem IR-Fusion® s funkcí AutoBlend™, který zajišťuje ostré prolínání termogramu a viditelného obrazu.



Obr.10: Správné kabelové svorky



Obr.11: Problémová kabelová svorka

Využití bezkontaktního měření teploty v provozech galvanoven je široké jak ve vlastní technologii, tak při údržbě technologických zařízení. Je možná rychlá kontrola povrchové teploty povlakovaných dílů, teploty roztoků lázní nebo rozložení teploty v různých částech jednotlivých galvanizačních van. Při údržbě najdou ruční bezkontaktní teploměry a termokamery uplatnění při kontrole přechodových odporů galvanizačních elektrod, při diagnostice elektrických rozvodů a rozvaděčů a při všeobecné diagnostice mechanických částí galvanických linek, jako jsou ložiska, motory a převodovky.

Plasty a galvanická povrchová úprava

Lubomír Šubert, ENTHONE s.r.o. Brno

Galvanické pokovování plastů nachází největší uplatnění především v automobilovém průmyslu a v sanitární technice. S tím, jak se postupně nahrazovaly kovové součástky interiéru a exteriéru automobilů plastovými díly, vzrůstá poptávka po úpravě povrchu plastových dílů galvanickým pokovování, především chromováním. Výroba plastových dílů vstřikováním (při teplotě zpracování 210 - 250 °C) a téměř neomezené možnosti pro designéry, co se týká tvarů a geometrie dílců, dále jejich nízká hmotnost, životnost a výrobní cena, to vše jsou výhody, které vedou ke stále širšímu uplatnění plastů prakticky ve všech průmyslových odvětvích.

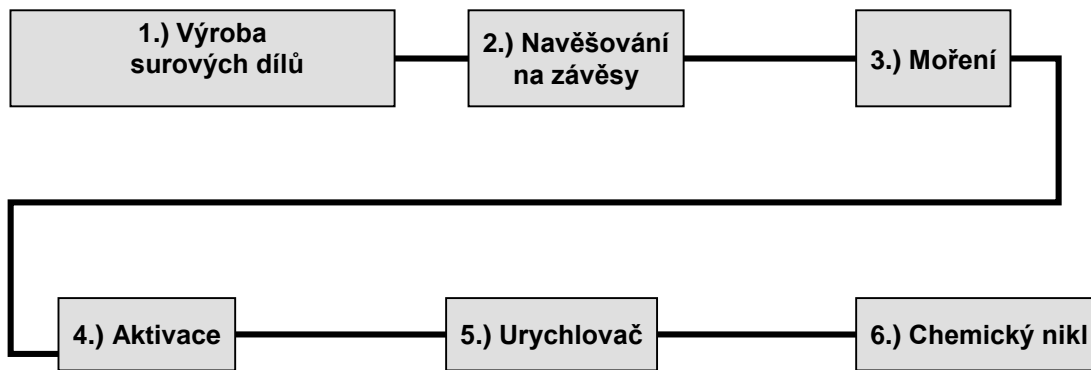
Bezpečně použitelný a nejrozšířenější materiál pro galvanické pokovení je ABS (Akrylnitril-Butadien-Styron) a ABS/PC (s podílem 45-85 % PC Polykarbonátu). Důvodem pro používání těchto materiálů je schopnost vytvořit při jejich moření kaverny, do kterých se zabuduje galvanický povlak. Na takto připraveném povrchu materiálu je pak prokazatelně vyšší přilnavost galvanického povlaku ve srovnání s jinými plastickými hmotami.

Celý proces galvanického pokovení je značně složitý. Skládá se z asi 15 hlavních operací a začíná se již při vstřikování plastů. Podmínky vstřikování mohou výrazně ovlivnit následnou pokovitelnost povrchu plastového dílu. Důležitá je také konstrukce vhodné závěsové techniky, která se přizpůsobuje geometrii dílce a vlastním parametrům galvanické linky. Další částí procesu je naleptání základního materiálu a zabudování koloidních kovových částic do povrchu plastu. Na těchto částicích se pak může vytvořit první kovová vrstvička ve formě chemického niklu (u některých aplikací se používá chemická měď), která se v dalším kroku opatří tenkou vrstvičkou imerzní mědi a tím dostaneme jednolitý kovový povlak na který se další vrstvy kovů nanáší již klasickou elektrolytickou cestou. Následuje kyselé mědění, pololesklé niklování, lesklé niklování případně některý z typů saténového niklování, vrstvička mikroporézního niklu a finální vrstvička dekorativního chromu. Proces končí sušením dílů.

Příklad skladby galvanického povlaku na plastovém povrchu



Schematické znázornění první chemické části výrobního technologického postupu galvanického pokovení plastů, která má za cíl vytvořit elektricky vodivý povrchu.



Po vyloučení vrstvičky chemického niklu následují další fáze výrobního technologického postupu, kde se již používají klasické elektrochemické procesy, kterými se vytvoří další kovové vrstvy.



1. Výroba plastových dílů vstřikováním

Vlastní složení plastu a fyzikální podmínky při jeho vstřikování (teplota taveniny, doba a rychlost vstřikování, proces chládnutí atd.) rozhodnout nejen o vzhledu povrchu dílce, který by měl být hladký a lesklý, ale také o schopnosti vytvořit na povrchu následnými chemickými procesy vodivou vrstvičku jako předpoklad pro další operace, kterými jsou již galvanické elektrolytické procesy. Velmi důležitým fyzikálním parametrem je vnitřní pnutí. Vnitřní pnutí plastu by mělo být zanedbatelné a určuje, zda se nám po moření dílce vytvoří na jeho povrchu žádané kaverny, které jsou vhodné pro následné kotvení koloidních kovových částic a chemického niklu a tím vytvoří dobrý předpoklad k přilnavosti galvanické povrchové úpravy nebo dojde ke zborcení těchto kavern a vytvoření špatně přilnavého povrchu.

2. Konstrukce galvanických závěsů

Umístění dílce na galvanický závěs a jeho konstrukce rozhoduje o úspěchu aplikace galvanického pokovení plastového dílce. Proto, aby galvanický proces správně probíhal, je třeba dodržovat několik parametrů.

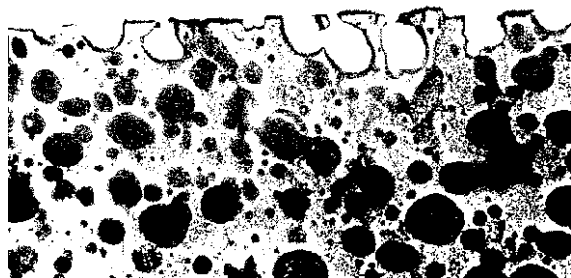
Dílec je třeba při zavěšení na závěs vhodně orientovat, abychom dosáhli co nejrovnoměrnějšího rozložení proudové hustoty a tím rovnoměrné tloušťky a jednotného vzhledu.

Důležitou součástí závěsu je tvar a konstrukce kontaktů z pružinové oceli. Plastové dílce musí být hroty těchto kontaktů pevně uchyceny, ale toto uchycení nesmí vést k pnutí materiálu. Pevné uchycení dílců je nutné pro zajištění dobrého vodivého spojení s povrchem dílce.

3. Moření a neutralizace

Jedná se o jednu z nejdůležitějších operací, kterou se připraví povrch plastu pro vytvoření a zakotvení galvanické povrchové úpravy.

V případě materiálu ABS nebo ABS/PS se jedná o vymoření částic butadien-polymerů a tím se vytvoří na povrchu plastu síť kavern a nerovností, které umožní dobrou adhezi následného kovového povlaku.

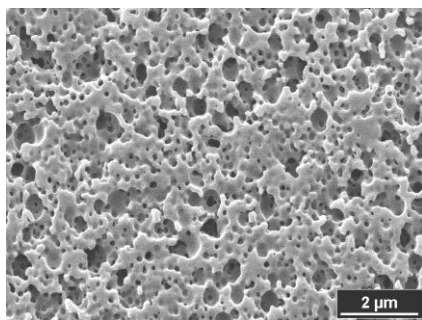


V příčném řezu jsou černými kuličkami znázorněny butadien-polymer v matrici ABS. Po moření vzniknou na povrchu plastového dílce kaverny o velikosti cca.0,2 μm až 1 μm .



Pokud při vstřikování dojde k vytvoření vnitřního pnutí v materiálu, pak se po vymoření butadien-polymerů nevytvoří síť kavern a povrch není dobře připraven pro zakotvení galvanické vrstvy.

Leptací roztok pro chemické zdrsnění povrchu ABS je velmi agresivní a tvoří ho kyselina chromsírová v koncentraci 380 g/l oxidu chromového a 380 g/l kyseliny sírové s přidavkem oxidu chromitého v množství 10 g/l. V některých případech se používají další speciální přísady s obsahem paládia. Mořicí roztok pracuje při zvýšené teplotě 63 – 70 °C. Doba moření se pohybuje v rozmezí 5 - 10 minut.



Povrchová struktura vymořeného ABS materiálu pod mikroskopem:

Po operaci moření následuje neutralizační oplach, který působí jako přípravek pro redukci šestimocného chromu na trojmocný chrom, zlepšuje přilnavost kovových povlaků a snižuje přenos nečistot (za které se považuje šestimocný chrom) do následných procesních lázní.

4. Aktivace povrchu

Tato operace zajišťuje aktivaci povrchu před chemickým niklováním. Jedná se o koncentrovaný roztok, který se skládá z chloridu palladnatého a v kyselině chlorovodíkové rozpuštěného chloridu cínatého. Na naleptaném povrchu plastické hmoty se rovnoměrně uchyťí jemně rozptýlené koloidní klustry paládium-cín, které tak vytvoří vodivý podklad pro následný povlak chemického niklu. Velmi důležitým parametrem pro provozování této lázně je optimální nastavení koncentrace kovů, protože jejich nedostatek může způsobit potíže s rovnoměrným vylučováním vrstvy chemického niklu nebo jeho přilnavostí a naopak jejich přebytek může mít za následek vylučování chemického niklu i na povrchu závěsové techniky.

5. Urychlovač (akcelerátor)

Pro dobré vylučování chemického niklu je třeba z povrchu odstranit koloidní částice cínu. Tato operace se provádí v roztoku urychlovače, kdy dojde k vymoření částic cínu a tím se obnaží a zaktivují zárodková centra paládia.

6. Chemický nikl

Předposlední chemickou operací předúpravy povrchu plastového dílce je chemické niklování, které vytvoří na povrchu elektricky vodivý povlak. Na obnažených zárodkách paládia se začne autokatalyticky vylučovat nikl, vytvoří vrstvičku o tloušťce cca. 0,5 μm a ta se již může následně upravovat běžnými elektrochemickými procesy.

7. Imerzní měď

Tento proces vytvoří finální Cu vrstvičku jejíž tloušťka se pohybuje $< 0,1 \mu\text{m}$ a ukončí tak proces zvodivění povrchu. Jeho funkce spočívá především v zajištění dobré přilnavosti mezi vrstvičkou chemického niklu a elektrolytickou mědí a ve snížení povrchového odporu. Imerzní měď je alternativou k předniklování, které se také v některých případech může použít.

8. Kyselá lesklá měď

Kyselá lesklá měďení se provádí z elektrolytu na bázi kyseliny sírové a používá se všude tam, kde je požadováno vysoké vyrovnání povlaku a velmi dobrá zabíhavost lesku v nízkých proudových hustotách. Elektrolyt musí být intenzivně filtrován (doporučuje se až 4 objemy elektrolytu za hodinu) přes naplavenou jemně rozemletou křemelinu.

Elektrolyticky vyloučená měděná vrstvička vytvoří brilantní a vyrovnaný povrch v tloušťce 20 – 30 μm . Vzhledem k tažnosti a duktilitě měděné vrstvičky spočívá její funkce (kvůli různým koeficientům roztažnosti) ve vyrovnávání vnitřního pnutí mezi vyloučenými vrstvami kovu a plastovým dílcem.

Fyzikální vlastnosti vyloučené vrstvičky ovlivňují organické přísady, které se dále do elektrolytu dávkují a jejich spotřeba je závislá na prošlém elektrickém náboji. Jejich koncentrace a vzájemný poměr rozhodují o vzhledu, vylučovací rychlosti, použitelné proudové hustotě, duktilitě povlaku, zabíhavosti (týká se oblasti nízkých proudových hustot), vyrovnávacím účinku, případně pórovitosti povlaku.

9. Pololesklý nikl

Funkce vrstvičky pololesklého niklu v systému dekorativního galvanického pokovení plastických hmot je vytvořit protikorozní bariéru, která brání hloubkovému pronikání koroze a korozního prostředí do galvanického povlaku.

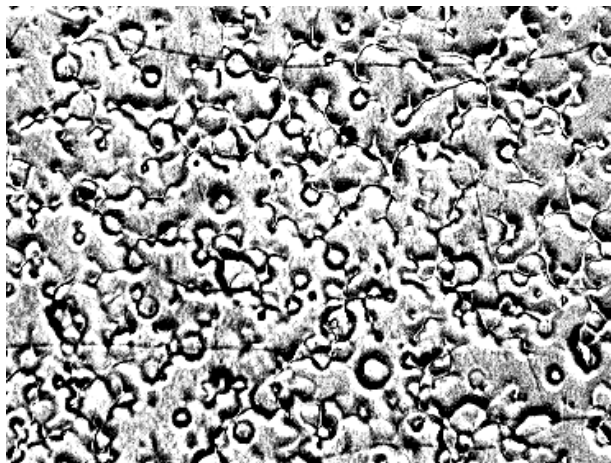
Povlak pololesklého niklu je charakteristický malou porezitou, sloupcovou strukturou niklu, prakticky bez síry, dobře vyrovnává a je tažný. Navíc tyto vyloučené vrstvy lze bez dalších úprav bezproblémově pokrýt vrstvou lesklého niklu, která má velmi dobrou přilnavost.

10. Lesklý nikl

Obecně lze říci, že se jedná o vyloučení světlých, vysoce lesklých a tažných niklových povlaků s velice dobrým rozptylem lesku a vyrovnáním, které se vyznačují výbornou chromovatelností. Zvláště poslední vlastnost je velmi důležitá protože chromovatelnost niklového povlaku může být ovlivněna mnoha faktory. Jedním z nich je množství zabudovaných leskutvorných přísad do lesklého niklu, kdy vyšší lesk povlaku znamená zpravidla vyšší obsah leskutvorných přísad v povlaku a zhoršenou chromovatelnost.

Použití kombinace pololesklého a lesklého niklu (duplexní nikl) tvoří velmi dobrou ochranu proti korozi. Vrstvička pololesklého niklu, která neobsahuje síru, se chová jako ušlechtlejší kov oproti lesklému niklu s obsahem síry. Proto je lesklý nikl korodován snadněji a rychleji a brání tak průniku koroze a korozního prostředí k dalším kovovým vrstvám.

Stále žádanější alternativou k lesklému niklu jsou povlaky tzv. saténového niklu. Jedná se o technologii, kde je vyžadován matový saténově lesklý dekorativní povrch. Vznik perleťově matného povlaku je umožněn přidávkou dispegovatelné organické přísady, která se usazuje na povrchu a v těchto místech dočasně přerušuje vylučování niklu. Podle požadavků lze pak vylučovat povlaky, které se vyznačují rozdílně intenzivním matovým efektem. Na rozdíl od lesklého niklu nejsou na tomto druhu povrchu vidět otisky a stopy např. při ruční manipulaci s dílcem. Často je tento druh povrchové úpravy používán na plastových dílech u dražších kategorií automobilů.



Mikroskopický snímek saténového niklového povrchu (zvětšeno 500 x).

11. Mikroporézní nikl

Následuje vrstvička mikroporézního niklu tloušťky 1,5 - 2,5 μm vyloučená na lesklém niklu, která je funkčním povlakem, umožňujícím vznik mikroporézního chromového povlaku. Vrstvička zlepšuje korozní odolnost povlakového systému nikl - chrom. Zvýšená korozní ochrana celého systému je podpořena mikroporézní chromovou vrstvou, která se vytvoří na 2 – 3 μm silném povlaku mikroporézního niklu. Vrstva niklu obsahuje podíl zakotvených nekovových částíček, které se do Ni-vrstvy dostanou z niklovacího elektrolytu, ve kterém jsou jemně rozptýleny a udržovány ve vznosu. Tím, že pak z povrchu mikroporézní niklové vrstvy vyčnívají, dojde k vytvoření pórů u následně vylučovaného chromového povlaku.

Ochranný účinek mikroporézního povlaku spočívá v tom, že se rozptýlí korozní proudy do mnoha korozních center, tím se rozloží korozní napadení a nedojde ke vzniku nežádoucí důlkové koroze.

12. Lesklý (dekorativní) chrom

Finální kovovou vrstvičku galvanického povlaku na povrchu plastu tvoří lesklý chrom. Vyloučená vrstvička má tloušťku v rozmezí 0,25 – 0,5 μm . Povlak se vyznačuje dobrou krycí schopností, vysokým leskem, ořezuvzdorností a korozní odolností ve spojení s podkladovou niklovou vrstvičkou. V kombinaci s mikroporézním niklem se vytvoří mikroporézní chromový povlak, který je charakteristický tím, že obsahuje > 10 000 pórů na cm^2 . Póry se vytvoří v místech v niklu zakotvených nevodivých částíček, na kterých se nevyloží chrom.

Vylučovací rychlost chromu je závislá na proudové hustotě. Při proudové hustotě 10 A/dm^2 se pohybuje cca 0,12 $\mu\text{m}/\text{min}$, při 20 A/dm^2 může dosáhnout až 0,30 $\mu\text{m}/\text{min}$.

13. Sušení dílů, jejich svěšování a údržba závěsové techniky

Pokovené dílce je nutné dokonale opláchnout, aby na povrchu nezůstaly žádné zbytky šestimocného chromu nebo jiných anorganických solí z galvanických procesů. Poslední oplach se provádí v demineralizované vodě a následuje sušení proudem teplého vzduchu v sušící vaně. Svěšování hotových dílců je třeba provádět šetrně, aby nedošlo k mechanickému poškození galvanicky vyloučené vrstvy. U závěsové techniky musí dojít k očištění kontaktů (elektrochemickou cestou), které spočívá v rozpuštění vyloučených galvanických vrstev na kontaktech.

Celý proces galvanického pokovování plastových hmot je charakteristický vysokou čistotou a přesným dodržováním všech parametrů elektrolytů a operačních kroků. Výsledkem pak jsou brilantně lesklé povlaky použitelné na exterierních i interiérových plastových dílech nejen v automobilovém, ale i v jiných průmyslových odvětvích.

Cyklické korozní komory Q-FOG CCT firmy Q-LAB Corporation

Ing. Milan Pražák, LABIMEX CZ s.r.o. Praha

Jedním z cílů galvanické úpravy povrchu kovových dílů je zpravidla zvýšení korozní odolnosti dílu, který je buď dále povlakován např. nátěrovými systémy nebo je pro něj galvanická vrstva již konečnou úpravou. Významným cílem galvanického pokovení bývá i změna vzhledová, jejíž trvanlivost je ale opět ve velké míře dána korozní odolností v prostředí, kde bude díl používán.

Korozní testy galvanických dílů jsou tedy jedněmi ze základních zkoušek pro každou galvanovnu vedle zkoušek chemického složení povlaku, tloušťky a dalších testů.

Před několika lety platilo, že hlavním předepsaným testem atmosférické koroze galvanických povlaků byla kontinuální zkouška v solné mlze v trvání podle předpokládané odolnosti galvanické úpravy. Avšak rozvoj poznatků o dějích atmosférické koroze ruku v ruce s požadavky zejména automobilového průmyslu přináší stále častější potřebu testů kombinovaných a cyklických.

Firma Q-LAB Corporation

Kombinované korozní komory pro cyklické korozní zkoušky amerického výrobce Q-LAB Corporation tak velice dobře mohou splnit dnešní požadavky zkoušek.

Firma Q-LAB Corporation byla založena v roce 1956, původní název Q-Panel (do roku 2006) napovídá o výrobě standardních testovacích panelů – podložek pro korozní zkoušky. Nyní, po více než 50 letech produkce panelů, a dnes taktéž širokého sortimentu testovacích komor pro environmentální zkoušky, tato firma poskytuje bohaté možnosti dodávek testovacích strojů pro testy korozní odolnosti, jakož i možnosti testování ve vlastních akreditovaných laboratořích (USA, Německo).



Obr. 1: cyklická korozní komora Q-FOG CCT1100

Druhou významnou oblastí působení firmy Q-LAB je výroba testovacích strojů - komor pro sluneční simulace a simulace UV světlem především opět pro stanovení životnosti povrchových úprav i materiálů samotných. Tato oblast zkoušek ale není v galvanice obvyklá a zde se jí nebudu věnovat.

Komory Q-FOG CCT

Design komor vychází z několika základních principů:

- Jednoduchost konstrukce s vysokou spolehlivostí
- Přívětivá obsluha a maximální vizualizace procesu
- Snadný servisní přístup pro úkony operátora i servisního pracovníka
- Dostatečná variabilita funkce komory
- **Vysoká rychlost vytvoření a případné změny parametrů požadovaného korozního prostředí**

Komory mají 4 základní programovatelné funkce, z nichž lze skládat jednotlivé programy a testovací postupy:

funkce		minimální teplota	maximální teplota
FOG	solná mlha	lab. teplota	60°C
DRY	sušení – profukování vzduchem	lab. teplota	70°C
HUMID	100% vlhkost – kondenzace	+ 5°C nad lab. teplotou	60°C
DWELL	klidový stav s temperací	lab. teplota	60°C

Komory Q-FOG CCT se liší od běžně známých cyklických komor vyráběných např. v Evropě již zmíněnou možností rychlých reakcí – změn testovacího prostředí. Komoru je možno rychle vyhřát na požadovanou teplotu elektrickými topeními umístěnými přímo v pracovním prostoru pod oddělovacím roštem - difuzérem. Topná tělesa nejsou

umístěna přímo v prostoru určeném pro vzorky, ale jsou v objemu společného vzduchu v komoře a prouděním je teplo rychle odevzdáno do prostoru mezi vzorky.

Pro **zkoušky v solné mlze** je možno použít klasické 5% roztoky NaCl neutrální i kyselé, resp. s měďnatými ionty (ISO 9227, ASTM B 117), dále pak jsou využívány roztoky s malou koncentrací soli – např. Prohesion test.

Intenzivní **sušení vzorků** profukováním horkým vzduchem je možno provádět až do teploty 70°C, což přesahuje o 10 - 20 °C teploty běžně nabízené u jiných výrobců korozních komor.

Vysoce efektivní je pak **způsob vytváření 100% vlhkosti pro provedení kondenzační zkoušky**. Vlhkost je generována vyvíječem páry mimo pracovní prostor komory a 100% vlhký teplý vzduch je pak vháněn do pracovního prostoru. Tento vzduch přináší v krátkém čase dostatečné množství tepla uvolňovaného kondenzací teplé páry, a tak zároveň i dostatek vlhkosti. Proces je plně v souladu např. s ISO 6270-2 a umožňuje dosažení kondenzačního prostředí v krátkém čase až do teplot 60°C. Kondenzační prostředí je možno rychle vyfoukat ve fázi sušení a opět rychle obnovit. Rychlost je mnohem vyšší než při klasickém vytváření kondenzačního prostředí ohřevem objemu vody na dně komory.

Proces DWELL – klidový stav s teplotací - je funkční krok, kdy komora po ukončení některého předchozího kroku, většinou solné fáze, pouze dál počítá čas a udržuje nastavenou teplotu pomocí vnitřních topných těles, nedochází k profukování.

Technická data a popis

Komory Q-FOG CCT se vyrábějí ve dvou velikostech, 600 litrů a 1100 litrů. Následující tabulka uvádí velikosti komor a předpokládanou kapacitu pro umístění klasických zkušebních korozních panelů.

Kapacita vzorků	model CCT600	model CCT1100
panely 100 x 300 mm	128	200
panely 75 x 150 mm	160	240
Objem komory		
včetně víka	640 litrů	1103 litrů
bez víka	511 litrů	857 litrů
Vnitřní rozměry		
délka	109 cm	145 cm
šířka	66 cm	82 cm
výška bez víka	46 cm	46 cm
výška včetně víka	74 cm	79 cm
Vnější rozměry		
délka	182 cm	221 cm
šířka	105 cm	123 cm
výška	124 cm	128 cm
Elektrické připojení	230±10% 1N /50Hz / 3,2kW	230±10% 1N /50Hz / 4,2kW



Vnitřní i vnější konstrukce komory včetně víka je ze sklolaminátu se zatěsněním víka na suchý způsob. Víko komory má na levé straně okénko ke kontrole zkušebního procesu, komora má vnitřní osvětlení.

Vzorky se ukládají do držáků pro ploché vzorky viz obr 2, tyto držáky jsou pak zachyceny ve žlábkách komory v umístění nad difuzérem – roštem s kulatými dírami.

Prostorové vzorky je možno pokládat nebo zavěšovat na tyče, které se fixují do půlkulatých žlábků na přední a zadní straně komory – viz obrázek 3. Umístění všech nosičů vzorků je velmi rychlé a jednoduché bez dalších pomůcek, tím je zajištěna možnost snadného čištění komory a šetří se čas operátora.

Obr. 2: korozní panely v komoře Q-FOG CCT 600



Po levé straně komory je umístěna zabudovaná 120 litrová nádrž na solanku s výstupním filtrem, která je opatřena hladinoměrem pro vizuální případně i akustickou signalizaci případného nedostatku roztoku.

Programovací řídicí systém komory umožňuje cyklování výše uvedených 4 pracovních fází, obsahuje velmi komplexní diagnostiku případných poruch. Systém upozorňuje na požadované periody servisu, stav solanky v nádrži, všechny pracovní parametry jsou neustále signalizovány na displeji. Pomocí vlastního software firmy Q-LAB je možno komoru pro záznam dat propojit s PC operátora.

Pro jednoduchost servisních zásahů jsou všechny strojní součásti jako transparentní zvlhčovač, vyvíječ páry, regulační čerpadlo solanky, ventilátor pro profukování studeným či horkým vzduchem a další součásti na pravé straně komory umístěny za snímatelným bočním opláštěním komory.

Obr. 3: Tyče pro zavěšení vzorků v komoře

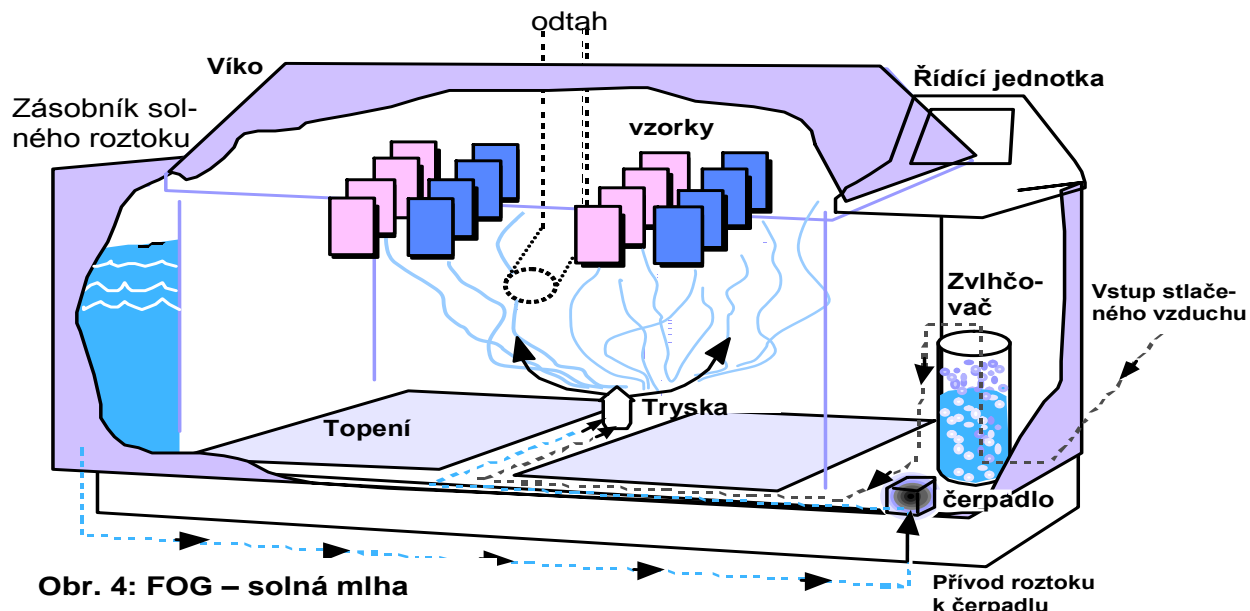
Významným prvkem při provozu komor je jejich bezpečnost. Všechny elektrické obvody mají klasické jištění a jsou vybaveny navíc proudovými chrániči. Všechna topná tělesa mají elektronické i mechanické ochrany proti přehřátí. Komora je vyrobena z téměř nehořlavé pryskyřice.

Schematická zobrazení testů

Na následujících schématech jsou ukázány základní principy práce komory v jednotlivých režimech, uvádím pro osvěžení nebo seznámení pro „začátečníky“.

Při funkci FOG – solná mlha se rozprašuje jemná mlha koroze roztoku do pracovního prostoru komory. Systém pracuje následovně:

- Čerpadlo čerpá solný roztok ze zásobníku solného roztoku na rozprašovací trysku.
- Rychlost čerpadla – intenzita čerpání – se nastavuje na ovládací klávesnici komory. Průtok roztoku je indikován na průtokoměru.
- Magnetický elektroventil ovládá průchod stlačeného vzduchu přes zvlhčovač do rozprašovací trysky, kde rozprašuje zkušební roztok.
- Tlak vzduchu se nastavuje na redukčním ventilu. Tlak vzduchu je zobrazen na manometru.
- Topná tělesa komory udržují požadovanou teplotu v komoře

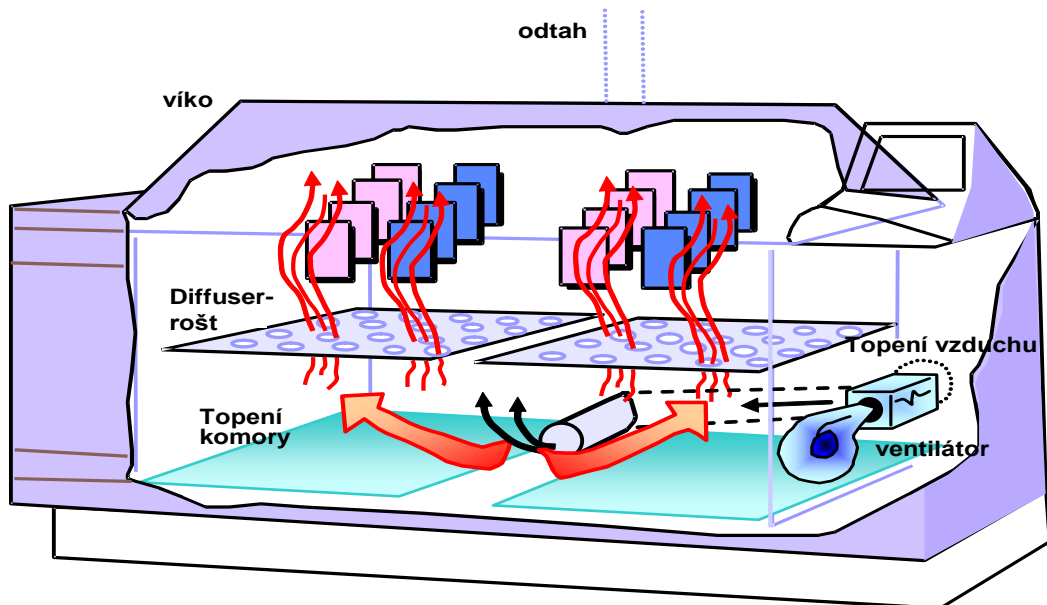


Obr. 4: FOG – solná mlha

Při funkci DRY - sušení je profukován vzduch komorou za účelem sušení vzorků.

Systém pracuje následovně:

- Otevře se ventil proplachovacího vzduchu a ventilátor žene vzduch do komory.
- Topení v pracovním prostoru komory a topení za ventilátorem vzduchu udržují teplotu v komoře.

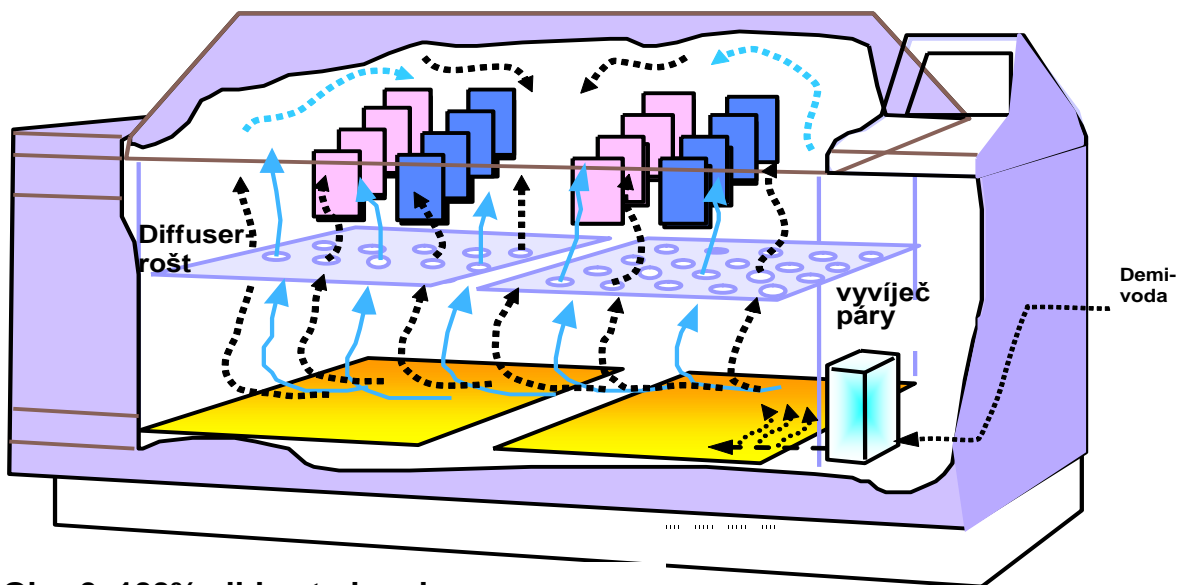


Obr. 5: DRY - sušení

Při funkci 100% vlhkosti - kondenzace se dávkuje horká pára do pracovního prostoru komory, aby došlo ke zvýšení vlhkosti v komoře na 100% rel. vlhkosti.

System pracuje následovně:

- Vyvíječ páry vytváří páru, která prochází do komory a tím zvyšuje – udržuje teplotu v komoře.
- Magnetický elektroventil udržuje potřebné množství vody ve vyvíječi páry



Obr. 6: 100% vlhkost - kondenzace



Prezentace firmy

Firma Q-LAB Corporation se pravidelně zúčastňuje veletrhů příslušných pro jejich oblast zaměření, zásadní akcí je pak v periodě 2 roků European Coating Show konané na jaře v německém Norimberku. Je jistě potěšitelné, že v hale výrobců laboratorní techniky pro kontrolu povrchových úprav tato firma, stejně tak jako firma LIEBISCH (se kterou dlouhodobě také spolupracujeme) již tradičně staví stánky s největší výstavní plochou a vystavuje minimálně 5 zkušebních komor. Návštěvu veletrhu mohou tedy jedině doporučit – nejbližší ale bude až v roce 2015.

Obr. 7 : stánek firmy Q- LAB Corporation na Coating Show, Norimberk

Komory firmy Q-LAB Corp. pak prezentuje LABIMEX CZ jako výhradní zastoupení v ČR a SR na svých stáncích předních veletrhů jako MSV Brno, MSV Nitra a většinou pouze v podobě dokumentace na prostorově menších akcích.

Zájemcům nabízíme ukázky strojů u našich uživatelů, např. VALEO Žebrák, SYNPO Pardubice, ZČU Plzeň, HONEYWELL Brno, VALEO Košice, VITON Veselí nad Lužnicí a další.

Prodejní a servisní zázemí firmy Q- LAB Corp.

Komory Q-FOG CCT jsou provozovány po celém světě, často daleko od dosahu firmy či jejího zástupce. Stroj a dokumentace k němu, stejně jako systém výměny náhradních dílů je vytvořen tak, aby každý uživatel si mohl pomoci na dálku sám. Přesto v ČR a SR klademe velký důraz na firemní instalaci stroje, zaškolení obsluhy a periodické prohlídky, případně kalibrace. Jen správně nainstalovaný stroj, dostatečně zaškolená obsluha a přítomnost servisu může zaručit plnohodnotné využití korozní komory. Nejde jen o znalost věci, ale velký důraz klademe na zcela obyčejný lidský přístup, snahu vyhovět, najít řešení i v nestandardní situaci.

Náš prodejní tým i servisní zázemí pracuje pro firmu Q-LAB od roku 2000 v neměnném personálním obsazení, věřím, že mnohému jsme se již naučili.

Součástí servisních prací jsou kalibrační služby. Zákazník může využít kalibračních služeb měření teploty a relativní vlhkosti dle ISO 17 025 laboratoří servisní firmy akreditované ČIA.

Závěrem

Tento příspěvek byl jen malou exkurzí do oddílu zajímavě řešených korozních komor. Jak jsem již zmínil na počátku, základní myšlenkou při tvorbě technického řešení komor Q-FOG CCT byla potřeba vytvořit komoru pro rychlé střídání korozních prostředí. To se jistě podařilo a testy Prohesion, CCT 1 , CCT4 a další tak mohou výrazně realističtěji simulovat skutečné korozní podmínky v místech s rychlými změnami prostředí jako např. v motorovém prostoru vozidla.

Rád Vám poskytnu bližší informace a zároveň doporučuji navštívit www.q-lab.com, kde naleznete nejen prezentaci přístrojů, ale mnohé další publikace a rozborů v technických bulletiních.

Nejnovější povrchová úprava a technologie pokovování slitinami zinku

Tomoaki Ichikawa, Technic-Italgalvano SPA, Lodi Vecchio, Itálie



ITALGALVANO SPA



"Yuken proces,,

- elektrolytické pokovování

zinkem a zinkovými slitinami

- výrobce a

distributor pro Evropu.

The background is a light blue globe with a grid. A smaller globe and the Technic Inc logo are visible on the right side.

Přehled Obchodní Činnosti 1:

■ Chemické Produkty Firmy

- Japonsko: Výroba a distribuce prostředků pro povrchové úpravy / hlavně pro elektronický průmysl /, které přispívají ke zlepšení životního prostředí snížením emisí CO2 odpadu, atd.
「PAKUNA」: Odmašťovací prostředek před pokovováním
「METASU」: Lesky do galvanických lázní a utěsňování
「ALUNION」: Čistící a konzervační prostředek
 - Celosvětově : Výroba a distribuce
「PAKUNA」-「METASU」-「ALUNION」
-
- Chemikálie pro elektrolytické pokovování
 - SERANDER



Přehled Obchodní Činnosti 2 :

◆ Povrchové úpravy

■ Konzervační film "Y-Coat"



■ Prostředky pro povrchové úpravy plastů

Povrchová úprava plastových dílů
Automobilový průmysl / Sanita



- Alkalické Zn pokovení -

METASU ZES



Obsah

> Alkalické Zn pokovení >

METASU ZES

> Alkalické Zn-Ni pokovení >

METASU ANT-30

> Trojmocná pasivace na Zn bez Co >

METASU YFA-COF



Vlastnosti METASU ZES

- Jednotný lesklý vzhled od nejvyšší k nejnižší proudové hustotě.
- Tepelném zpracování (dehydrogenace) - minimální vliv
- Teplota pokovování nemá vliv na kvalitu.
- Velmi vysoká rovnoměrnost tloušťky povlaku.
- Velmi vysoká odolnost – minimum trhlin



Výhody

Lázeň nemusí mít chlazení:
Snížení nákladů na energii

Minimalizace trhlin:
Zvýšení korozní odolnosti

Vyšší lesk v místech nízkých proudových hustot:
Snížení vadných výrobků

Žádný rozdíl s a bez zahřívání:
Lepší vzhled po pasivaci.



Vzhled METASU ZES



ZES 0.5A/dm²



Konvenční 0.5A/dm²



Výrazné zlepšení lesku při nízkých proudových hustotách



Vhled po trojmocné konverzi

ZES



Konvenční




Jednotný a jasný vzhled pro všechny typy pasivace




Vzhled po zahřátí

Před




Po




Stav po tepel. úpravě : 200 degC x 4hr

Bez vlivu po tepelné úpravě od nejvyšší k nejnižší proudový hustotě.




Hull-cell appearance

ZES 25° C



1	3	5	7	9	11	13	15	17	19
0.4	4.6	2.8	1.6	0.8	0.4	0.1	0.00	0.05	0.01


Zvýšení lesku na obvyklé provozní teplotě



1	3	5	7	9	11	13	15	17	19
0.4	4.6	2.8	1.6	0.8	0.4	0.1	0.00	0.05	0.01


Konvenční

ZES 35° C




1	3	5	7	9	11	13	15	17	19
0.4	4.6	2.8	1.6	0.8	0.4	0.1	0.00	0.05	0.01

Zvýšení lesku na obvyklé provozní teplotě

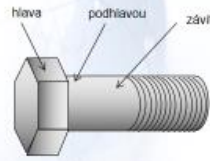
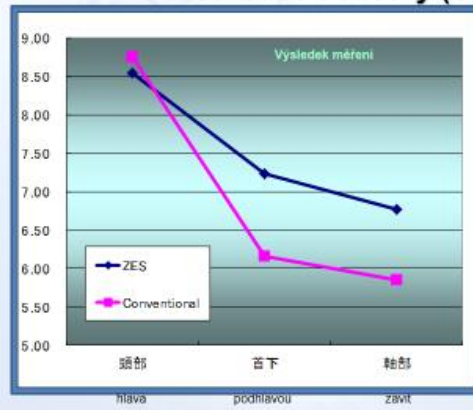


1	3	5	7	9	11	13	15	17	19
0.4	4.6	2.8	1.6	0.8	0.4	0.1	0.00	0.05	0.01

Konvenční



Distribuce tloušťky (Šrouby)

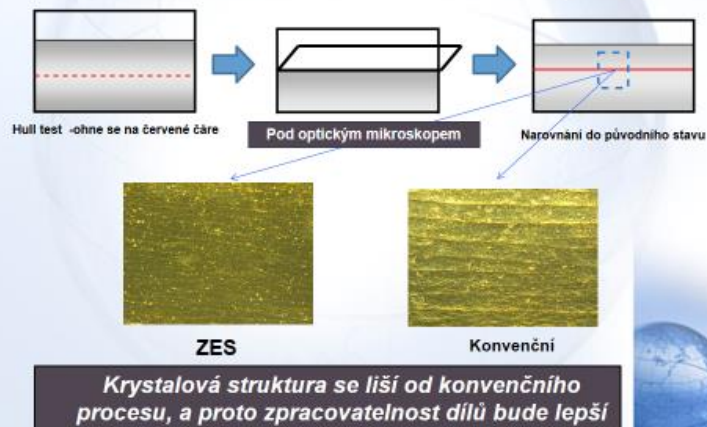


0.5A/dm²/60mins 25°C

Zvýšení tloušťky vrstvy při nízkém proudu



Zpracovatelnost



- Alkalické ZnNi slitinové pokovení -

METASU ANT



Vlastnosti METASU ANT

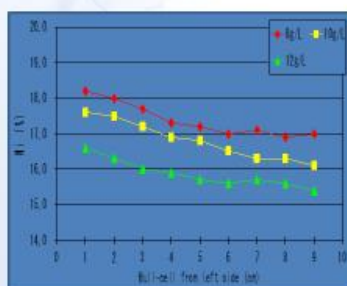
METASU ANT-30 je silná leskutvorná přísada pro ZnNi slitinové pokovení

- Stabilní rychlost vylučování Ni depozitu mezi 12–18%.
- Možno provozovat při pokojové teplotě. (20-30° C , Optimum: 25° C)
- Jednotný vzhled a vylučování od nejvyšší k nízké proudové hustotě.
- Vynikající vzhled modré a černé trivalentní pasivace a vysoká odolnost proti korozi.

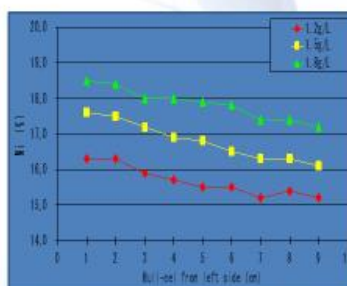


Ni rychlost Co-depozice

Zn Koncentrace



Ni Koncentrace



[Hull-cell test]
1.0A x 10mins
Teplota: 25degC

Stabilní rychlost vylučování Ni povlaku od nejvyšší až k nízké proudové hustotě



Odolnost proti korozi

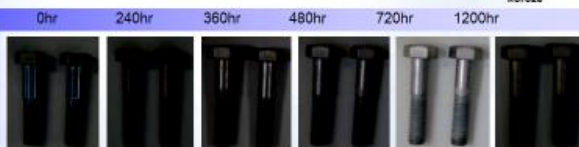
Tloušťka: 8 – 10um / vylučování Ni povlaku: 15 – 16%

METASU ANT
+
METASU CKN
(Trivalent černá)



Zádná červená koroze

METASU ANT
+
METASU CYN
(Trivalent modrá)



Zádná červená koroze

Vysoká korozní odolnost



Korozní odolnost po ohřevu

METASU ANT + METASU CYN (Trivalent modrá)	Před SST		Bílá koroze		Žádná červená koroze	
	Ohr		480hr	768hr	>2,000hr	
	Bez	S	Bez	S	Bez	S

Podmínky ohřevu : 200degC - 4hod po trojmocné pasivaci

Tloušťka : 8-10um
Ni co-depozice : 15-16%

Beze změn po ohřevu

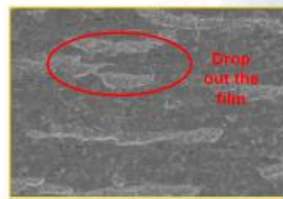
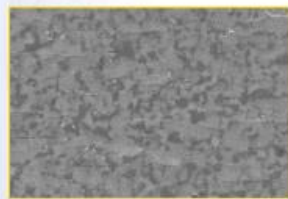


Zpracovatelnost

Vzorek plechu - ohyb - pravý úhel – 90 st.

METASU ANT

Konvenční



Tloušťka : asi 15um
Ni co-depozice : 15-16%

Lepší zpracovatelnost, než u konvenční procesu

- Trojmocná pasivace bez Co pro Zn povlaky -

METASU YFA-COF

Vlastnost METASU YFA-COF

- Neobsahuje Cobalt(Co).
- Stejná korozní odolnost jak při konvenčních Co procesech.
- Možno použít běžné vybavení.
- Jednotný vzhled u modré a žluté pasivace.
- Trojmocný Cr.



Standardní kondice YFA-COF

Provozní podmínky

	Make-up	Range
METASU YFA-COF	120ml/L	80 - 150ml/L
METASU YFA-30HR	10ml/L	5 - 20ml/L
Teplota	30 degC	25 - 40 degC
čas	30 sec	20 - 60 sec
pH	2.2	2.0 - 2.6

Kroky



Vzhled YFA-COF

Buben		Závěs	
Kyselý Zn	Alkalický Zn	Kyselý Zn	Alkalický Zn

Standard concentration

Jednotný vzhled od modré k čiré



Korozní odolnost YFA-COF

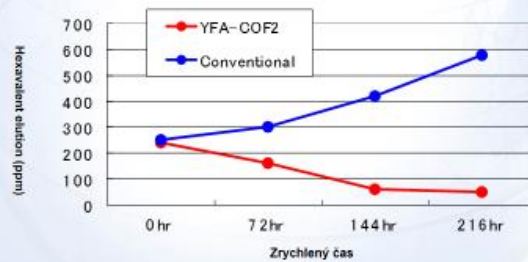


Stejná odolnost proti korozi jako konvenční Co obsahující pasivace



Šestimocná eluce YFA-COF

Vzorky YFA-COF a konvenční trojmocné pasivace, měření šestimocného Cr podle normy EN-15025. Zrychlené podmínky: 80degC / RH90%



Snižte obsah šestimocného Cr v odpad.vodách



Závěr

- Alkalické Zn pokovení - **METASU ZES**
- Alkalické Zn-Ni pokovení slitin - **METASU ANT-30**
- Trojmocná konverze pre Zn pokovení bez Co – **METASU YFA-COF**

Prosím, kontaktujte nás kdykoliv!
Co mohou naše výrobky ovlivnit?
"Kvalita, Cena a Životní prostředí".



Nejnovější aktivity v oblasti REACH v Německu

Dr.Malte-Matthias Zimmer, EUPOC GmbH, Fellheim

Dr.Malte-Matthias Zimmer zodpovídá od poloviny roku 2012 za chod jedné z nevýznačnějších společností v oboru, za EUPOC GmbH.

Tato společnost nabízí podporu a poradenství v mnoha odvětvích od politiky, přes hospodářství, životní prostředí, zdroje a další těm výrobním závodům, kde tyto výše zmíněné obory nejsou nosným programem.

V současné době jsou velmi výrazným bodem povolenky REACH.

Dr.Malte-Matthias Zimmer je od dob svého studia pevně spojený s technickou chemií, především s elektrochemií a galvanotechnikou. Svou profesní dráhu započal u firmy Preussag AG (nyní Salzgitter AG) jako vedoucí laborant a vedoucí zkušební linky. Dále pokračoval jako vedoucí zařízení pro tvrdé chromování a nakonec převzal technické vedení ve společnosti, která provádí eloxování a do poloviny roku 2012 působil jako ředitel firmy Thoma Metallveredelung GmbH.

Obsah

Od poloviny roku 2011 dopadají na obor povrchových úprav stále větší a větší požadavky nařízení REACH.

Z původních několika podniků a ústavů vzniklo, z převážně malých a středních firem, současné konsorcium. To začalo řešit možnosti jak zvládnout a vyrovnat se těmito nařízeními, a od té doby to také dělá.

Základem a hlavní výzvou jsou povolení - tzn. možnost používat některé materiály. V současné době to je nejen velmi významná chemikálie - oxid chromový, ale další důležité látky budou ještě následovat.

Právní a teoretický rámec nařízení REACH je původně jednoduchý.

Je zpracován materiálový list, který daný produkt popíše a obsahuje scénáře expozice (chemical safety report CSR). Dále jsou zde uvedeny možné alternativy s jejich možnostmi a hodnoceními (analysis of alternatives AoA). V případě možných alternativ, které jsou technicky a hospodárně použitelné, se vytvoří plán pro nahrazení původního produktu.

Jinak ale - pokud není možno prokázat, že je zde významné riziko - je v rámci socioekonomické studie (socioeconomic analysis, SEA) vyhodnoceno, zda následky dalšího používání v Evropské unii převažují (vyjádřeno v penězích). V tomto případě je povolení zamítnuto, a nebo může být vypsán grant.

V praktickém životě je u těchto, na první pohled jednoduchých pravidlech, zvláště pro malé a střední podniky (KMU) ukryt tzv. Downstream user - čili následný uživatel. A tam se vyskytují velké nejistoty, protimluvy a problémy. Některé jsou uvedeny níže:

- má downstream user veškeré znalosti a vědomosti o bezpečnostních listech chemikálií?
- může mít malý a nebo střední uživatelský podnik (KMU) znalosti o možných alternativních produktech a nebo o technických náhradách a může si je vyhodnotit?
- má KMU finanční a personální zdroje, které jsou schopny zpracovat množství požadavků?
- dostává KMU informace od svých zákazníků o požadavcích a možných alternativních řešeních?
- na jakém základě se rozhodne, jestli je technicky možné zavést alternativní řešení?
- na jakém základě se rozhodne, jestli je ekonomicky možné zavést alternativní řešení?
- jaké je riziko vyhodnocení produktu? Jaká data mohou, musí nebo by měla být použita, a kdo rozhodne, která jsou ta pravá? Kde je získat?
- jaký je socioekonomický užitek při použití?
- proč neexistují jasná pravidla a kritéria, podle kterých by se dalo předpovědět, zda bude vydáno povolení?
- kdo má právo a kompetence objektivně zvažovat a posuzovat množství jednotlivých dávek, a tyto mezi sebou porovnávat?

Všechny tyto otázky, a je jich ještě daleko více, nás dovedly k tomu, že se v současné době v Evropě sdružilo přes 150 subjektů do spolku VECCO e.V. Toto sdružení má za úkol dlouhodobě a společně prosazovat strategii tří pilířů.

1. pilíř **Odborná spolupráce**

Zde se jednotlivé firmy dělí o jejich znalostech a dávkování jednotlivých substancí, a zpracují dávky pro různá použití

2. pilíř

Politické zastoupení zájmů

Partneři VECCO e.v. vyvíjejí intenzivní politické objasňování svých zájmů tak, aby REACH nezakládal podmínky pro nebezpečí firemní existence. Zde jsou oslovováni Evropští, národní, a regionální politici, zástupci a instituce.

3. pilíř **Právní zastoupení zájmů**

V rámci prosazování podmínek REACH národními i Evropskými institucemi dochází dle mínění VECCO e.V a jejich členů k postupům, které jsou v této formě nepřijatelné. Některé základní body je nutno přezkoumat a právní cestou uvést do přijatelného stavu.

Korozní úbytky zinku

Ing. Petr Strzyž, AČSZ, Ing. Kateřina Kreislová, Ph.D., SVÚOM s.r.o. Praha

Roční úbytek zinkového povlaku vlivem korozního prostředí vyjádřený v úbytku tloušťky povlaku [$\mu\text{m}\cdot\text{rok}^{-1}$] nebo v úbytku jeho plošné hmotnosti [$\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{rok}^{-1}$] představuje korozní rychlost zinku. Korozní rychlost závisí na korozní agresivitě prostředí, tj. především na znečištění prostředí a na teplotně-vlhkostních podmínkách. Určitému prostředí s daným stupněm korozní agresivity odpovídá určitá ustálená korozní rychlost a na základě ročních korozních úbytků lze odvodit dlouhodobé korozní úbytky a také životnost zinkové vrstvy.

Změny ve znečištění ovzduší v České republice

V podmínkách ČR je rychlost koroze zinku závislá především na znečištění ovzduší oxidem siřičitým (SO_2) a na době ovlhčení. V období 1994 až 1995 došlo v důsledku odsíření všech velkých a středních stacionárních spalovacích zdrojů k výraznému snížení znečištění ovzduší oxidem siřičitým. Průměrné koncentrace SO_2 se v průmyslových oblastech před odsířením pohybovaly mezi 100 až 120 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. V současné době průměrné roční koncentrace SO_2 v ČR nepřekračují 12 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ a na 80 % území jsou hodnoty těchto koncentrací pod 10 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Se snížením znečištění ovzduší se výrazně snížily i korozní rychlosti zinku, resp. zinkových povlaků, a prodloužila se jejich životnost.

Způsob stanovení atmosférické korozní rychlosti zinku

- Na základě roční expozice standardních vzorků podle ČSN ISO 9226
- Na základě stupně korozní agresivity
K odhadu korozních úbytků zinkového povlaku lze použít směrné hodnoty korozních rychlostí pro jednotlivé stupně korozní agresivity, jak jsou uvedeny v ČSN ISO 9224 (Tabulka 1).

Tabulka 1. – Stupně korozní agresivity podle ČSN ISO 9223:

Stupeň korozní agresivity	Korozní úbytek kovů (r_{cor})			
	uhlíková ocel		zinek	
	Úbytek hmotnosti [g/m^2]	Úbytek tloušťky [μm]	Úbytek hmotnosti [g/m^2]	Úbytek tloušťky [μm]
C1	≤ 10	$\leq 1,3$	$\leq 0,7$	$\leq 0,1$
C2	> 10 až 200	$> 1,3$ až 25	$> 0,7$ až 5	$> 0,1$ až 0,7
C3	> 200 až 400	> 25 až 50	> 5 až 15	$> 0,7$ až 2,1
C4	> 400 až 650	> 50 až 80	> 15 až 30	$> 2,1$ až 4,2
C5-I	> 650 až 1 500	> 80 až 200	> 30 až 60	$> 4,2$ až 8,4
C5-M	> 650 až 1 500	> 80 až 200	> 30 až 60	$> 4,2$ až 8,4
CX	$1\,500 < r_{\text{cor}} \leq 5\,500$	$200 < r_{\text{cor}} \leq 700$	$60 < r_{\text{cor}} \leq 180$	$8,4 < r_{\text{cor}} \leq 25$

- Na základě rovnice znehodnocení
Jinou možností je aplikace rovnic znehodnocení, které byly odvozeny na základě řady mezinárodních dlouhodobých zkušebních programů. Pro podmínky ČR lze vliv některých typů znečištění zanedbat (např. salinitu). Průměrné roční teploty vzduchu nepřesahují na území ČR hodnotu 10°C a průměrná roční relativní vlhkost se na většině území ČR pohybuje v rozmezí 75 – 85 %. Rovnice znehodnocení pro zinek, která respektuje podmínky na území České republiky, má tvar:

$$ML = 1.4[\text{SO}_2]^{0.22} e^{0.018R_h} e^{0.062(T-10)^{0.85}} + 0.029\text{Rain}[\text{H}^+]\text{t}$$

kde značí:

ML - roční hmotnostní úbytky kovu [$\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{rok}^{-1}$]

- Rh - průměrná roční relativní vlhkost [%]
- T - průměrná roční teplota [°C]
- Rain - roční srážkové úhrny [mm]
- [SO₂] - průměrná roční koncentrace SO₂ [μg.m⁻³]
- [H⁺] - průměrná roční koncentrace H⁺ ve srážkách [μg.m⁻³]
- T - doba expozice [rok]

Tato rovnice byla použita k vytvoření mapy korozních rychlostí zinku v České republice (Obrázek 1). Mapování je založeno na síti 2 x 2 km. Mapa korozních rychlostí představuje průměrné roční korozní úbytky zinku vypočtené z rovnice znehodnocení, přičemž výpočet nezahrnuje stupeň nejistoty, který je 30 – 50 % při použitím způsobu zpracování základních údajů.

Jak rozumět korozní mapě

Směrné hodnoty korozních rychlostí dané normou ČSN ISO 9224 či korozní úbytky zjištěné použitím rovnice znehodnocení pro zinek představují průměrné hodnoty pro rovnoměrnou korozi zinku.

Mapa korozních rychlostí je vhodná pouze k obecnému odvození pravděpodobných korozních rychlostí zinku bez přihlídnutí k mikroklimatickým vlivům. Na emisích SO₂ se kromě velkých zdrojů podílí i lokální topeniště a místní průmyslová činnost. Proto je nutné pro konkrétní lokalitu vždy zohlednit místní vlivy. Údaje o znečištění dané lokality oxidem siřičitým lze získat na www.chmi.cz, kde jsou zveřejňována data o znečištění ovzduší ve formě tabelárních ročenek včetně map staniční sítě sledování kvality ovzduší. Pro každou lokalitu je vhodné přebírat údaje z nejbližší měřicí stanice v severozápadním směru (proti směru převládajících větrů). Korozní rychlost může být významně ovlivněna kontaktem součástí s jinými předměty nebo vlastním konstrukčním provedením součástí, neboť se na nich mohou vyskytovat místa vyznačující se vyšším korozním namáháním, např. vlivem kondenzace a dlouhodobého ovlhčení povrchu.

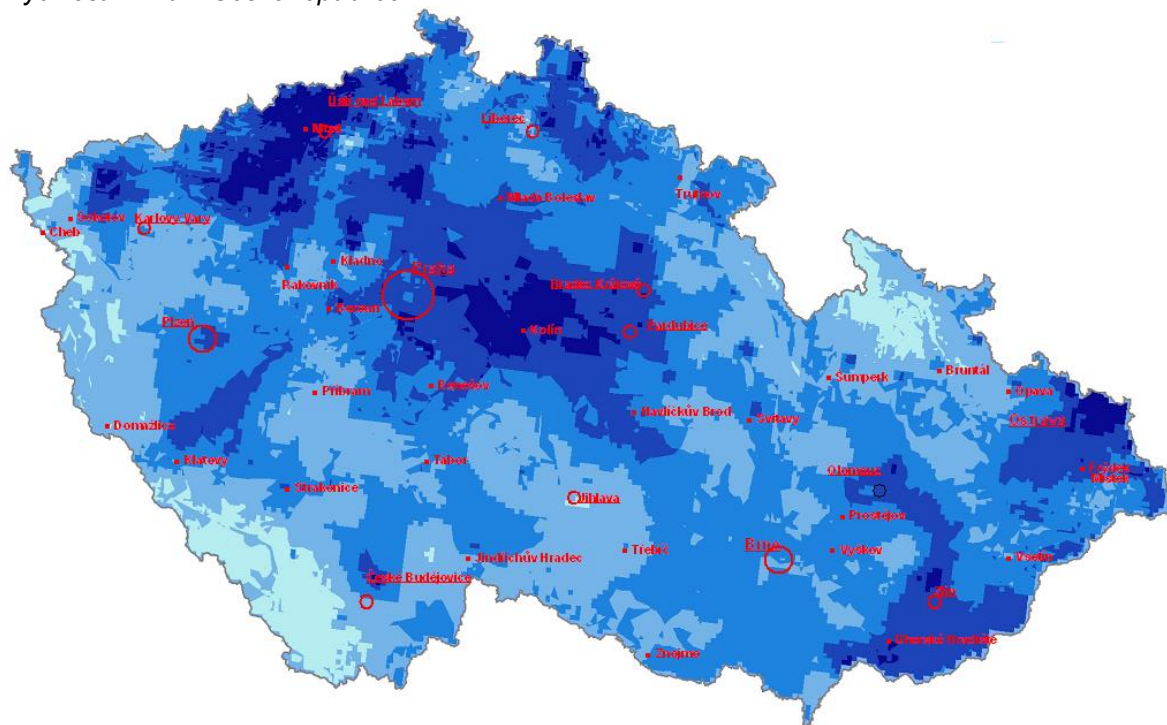
Životnost zinkového povlaku

Životnost povlaku je nepřímo úměrná korozní rychlosti zinku. Pro životnost konstrukčního dílu je rozhodující životnost nejslabšího místa. Proto se při odhadu minimální životnosti protikorozní ochrany používají hodnoty minimální místní tloušťky zinkového povlaku na výrobku a maximálního korozního úbytku platného v daném prostředí. Odstředivě zinkované spojovací součásti, vzhledem k relativně malým tloušťkám zinkového povlaku, představují obvykle součásti s nejkratší dobou životnosti protikorozní ochrany. Pro žárově pozinkované konstrukce není vhodné požívat galvanicky pokovené šrouby a matice, u nichž je výrazně nižší tloušťka povlaku a jeho životnost je krátká. V prostředí s vyšší korozní agresivitou, pro dosažení stejné životnosti protikorozní ochrany celé konstrukce, je vhodné ošetřit dodatečným nátěrem i žárově pokovené spojovací součásti

Tabulka 2. – Závislost ročního korozního úbytku zinku na minimální tloušťce zinkového povlaku:

Roční korozní úbytek zinku [μm]	0,64 - 0,84	0,85 - 0,98	0,99 - 1,12	1,13 - 1,26	1,27 - 1,57
Minimální životnost zinkového povlaku o tloušťce 70 μm [roky]	83	71	62	56	45

Obrázek 1. – Korozní rychlosti zinku v České republice



Mapa atmosférických korozních rychlostí zinku, kterou na žádost Asociace českých a slovenských zinkoven vypracovala společnost SVÚOM s.r.o. Praha na základě dat z Českého hydrometeorologického ústavu, je významnou pomůckou pro korozní inženýry a projektanty.



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



OP Vzdělávání
pro konkurenceschopnost

INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

Česká společnost pro povrchové úpravy (ČSPÚ) se stala partnerem Vysoké školy báňské – Technické univerzity Ostrava, která je řešitelem projektu „Vytváření nových sítí a posílení vzájemné spolupráce v oblasti inovativního strojírenství“ s registračním číslem CZ.1.07/2.4.00/31.0170. Projekt vznikl v rámci OPVK za účelem podpory navazování partnerství a rozvíjení kontaktů studentů i pedagogů s technickou praxí. Je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky.

Součástí projektu byl workshop

„Protikorozi ochrana a její provázanost v průmyslu“,

který se uskutečnil ve dnech 12. a 13. listopadu 2012 v hotelu Gustav Mahler. Druhou akcí tohoto projektu, která navazovala na výše uvedený workshop, byla konference

„Progresivní technologie povrchových úprav“,

která se rovněž uskutečnila přesně po roce, ve dnech 12. a 13. listopadu 2013, opět v hotelu Gustav Mahler.

Obě dvoudenní akce, které připravila **ČSPÚ**, byly určeny především studentům vysokých škol, akademickým a ostatním odborným pracovníkům vysokých škol a odborným pracovníkům zabývajícím se vzděláváním, výzkumem a vývojem. Všichni účastníci obdrželi z obou akcí texty přednášek na CD.

Pro značný zájem o tyto texty, rozhodl se přípravný výbor, do sborníku ze 47. aktivu galvanizérů, otisknout z obou akcí některé přednášky, mající obecný význam.

Doufám, že toto rozšíření sborníku o následující příspěvky, přinese pozitivní ohlas a umožní širšímu okruhu pracovníků seznámit se s projednávanou odbornou problematikou.

Za výbor ČSPÚ
Ing. Ladislav Obr, CSc
prezident společnosti

V Jihlavě, 4. 2. 2014

Vliv stavu povrchu na korozivzdorných ocelí jako základní faktor jejich odolnosti v pasivním stavu

doc. Ing. Jaroslav Bystrianský, CSc., prof. Ing. Pavel Novák, CSc., VŠCHT Praha

O korozivzdorných ocelích, včetně jejich historie, lze najít bohatou knižní i časopiseckou literaturu a internetové zdroje, [1-9]. Z těchto pramenů vyplývá, že sté výročí prvních aplikací korozivzdorných ocelí, které jsou v současné době jedním z nejvýznamnějších kovových materiálů, spadá do období 2012 až 2013.

Historie vzniku korozivzdorných ocelí

Historie postupného vynalézání jednotlivých druhů korozivzdorných ocelí je dlouhá asi šedesát let (1871 až 1933). Během té doby došel vývoj až k praktickému využití všech současných základních strukturních typů korozivzdorných ocelí. Hledisko, kdo je skutečný vynálezce korozivzdorných ocelí, může být různé, a jeho volba souvisí často i se snahou zdůrazňovat národní, resp. firemní prvenství. Situace je poněkud nepřehledná, protože prvenství může být připisováno jak prvním zmínkám v publikacích, tak vzniku empirických výsledků, či podání patentů, nebo praktickým aplikacím. Nepřehlednosti přispívá také to, že významné fáze ve vývoji a aplikacích korozivzdorných ocelí spadají od období těsně před a na počátek první světové války. Navíc až do roku 1911 nebyl pojem korozivzdorné oceli přesněji vymezen. Prvé pokusy s praktickými aplikacemi a průmyslovým zpracováním korozivzdorných ocelí spadají do let 1910 až 1915. V této době Angličan Brearley, při hledání erozně odolné oceli pro hlavně pušek, zjišťuje, že vyhozený slitek slitiny ve venkovní atmosféře nezrezavěl a dochází k návrhu i realizaci na použití martenzitických ocelí pro nože, Američan Dansitzen navrhuje praktické využití feritických ocelí pro turbíny, Haynes pro žiletky (břitvy?), a Němci Maurer a Strauss navrhuje využití austenitických ocelí pro chemické zařízení (výroba amoniaku). V této souvislosti je třeba zmínit, že i v tehdejší Rakousku-Uhersku, v kladenské Poldině hutí, byla v roce 1912 nezávisle vyvinuta austenitická korozivzdorná ocel Rakušanem Franzem Hummelbergerem, [10,11]. Ten vyšel ze slitiny FeNi10, vyvinuté Poldinou hutí v roce 1910 pod názvem Poldi Anticorro pro hlavně loveckých pušek. Do období okolo roku 1912 spadá i aktivita Rakušana Mauermanna (narozeneho na území nynějšího Polska), který je firmou Böhler označován za vynálezce korozivzdorných ocelí. I ve Švédsku je v roce 1913 publikována anonymní práce o praktickém použití korozivzdorných ocelí. Američan Becket navrhuje roku 1914 použití slitiny železa s obsahem chromu 25-27% pro tunelovou pec. Záhadou v historii praktického využití korozivzdorných ocelí je stále jachta Germania, jejíž trup byl údajně postaven z korozivzdorné oceli firmou Krupp v roce 1908. Jachta byla na počátku první světové války 1914 zabavena rodině Kruppů ve Velké Británii a měla i následný osud pohnutý. Změnila jméno na Half Moon, prodělala pod různými majiteli několik ztroskotání i přestaveb. Od roku 1930 leží na mořském dně, těsně u východního pobřeží Floridy v nynější mořské archeologické rezervaci a potvrzení, zda skutečně jsou některé původní části z oceli s obsahem chromu nad 10,5%, není k dispozici. Modifikací patentovaných austenitických chromnikových ocelí dospěl W.A.Hatfield k složení dosud nejoblíbenější korozivzdorné oceli FeCr18Ni8 až v roce 1924. Tentýž rovněž objevil stabilizaci korozivzdorných ocelí titanem. Prvá precipitačně vytvrditelná ocel byla objevena 1929 a první dvofázová feriticko-austenitická ocel v roce 1933. Období prvotního vynalézání se tak z větší části uzavřelo a vývoj i rozsah užití se pak rychle ubíraly kupředu. Revoluční změnou ve vývoji korozivzdorných ocelí bylo až zavedení nových rafinačních metalurgických procesů v 70. letech (AOD, VOD). V současné době jsou korozivzdorné oceli po uhlíkových ocelích a slitinách hliníku třetím nejvyroběnějším kovovým materiálem (34 milionů tun v roce 2012).

Druhy korozivzdorných ocelí

Korozivzdorné oceli jsou slitiny železa a chromu s minimálním obsahem 12% Cr (10,5%), který zaručuje snadnou pasivovatelnost v elektrolytech. Aby se jednalo ještě o oceli, musí být ve slitině nejvíce železa. Dalšími legurami v korozivzdorných ocelích je nikl, molybden, mangan, dusík, křemík, titan, niob, vanad, měď, uhlík, (hliník, zirkonium, wolfram, tantal). Množství dalších prvků a jejich poměr zejména k chromu je pak příčinou tvorby ocelí s odlišnou strukturou, čímž dojde k ovlivnění jak mechanických tak korozních vlastností. Podle strukturního kritéria rozlišujeme čtyři skupiny korozivzdorných ocelí, a to martenzitické, feritické, feriticko-austenitické (dvofázové) a nejvíce používané oceli austenitické. Kromě strukturní odlišnosti vykazují jednotlivé typy ocelí i významnější rozdíly v mechanických vlastnostech, korozní odolnosti a náchylnosti k jednotlivým druhům korozních poruch. Každý uživatel korozivzdorných ocelí by si měl uvědomit, že se jedná o velkou skupinu kovových materiálů, lišících se nejen uživatelskými vlastnostmi, ale i vlastnostmi technologickými a samozřejmě i cenou. Poslední verze EN 10088-1 uvádí 110 typů korozivzdorných ocelí (50 austenitických, 21 feritických, 9 feriticko-austenitických, 30 martenzitických a precipitačně vytvrditelných), a uživatel tak má široký výběr a může optimalizovat volbu vhodného typu. 70% podíl na současném objemu produkce korozivzdorných ocelí zaujímají oceli austenitické a dvofázové, 30% jsou oceli martenzitické a feritické. Při výrobě korozivzdorných ocelí umožňují současné technologie (AOD, VOD, a další) dosažení vysoké čistoty (nízký obsah uhlíku, síry a fosforu aj.) a udržení obsahu legur v poměrně úzkém rozmezí, což umožňuje vyrábět oceli s vyváženými vlastnostmi. Základním prvkem, který je ve většině případů bez významnějšího vlivu na mechanické vlastnosti a zhoršuje korozní odolnost korozivzdorných ocelí, je uhlík. Naopak možnost legování oceli

dusíkem vedla k prudkému rozvoji korozivzdorných ocelí legovaných dusíkem. Tato možnost je klíčovým faktorem, umožňujícím rozvoj dobře svařitelných ocelí dvoufázových. Austenitotvorný účinek dusíku je doprovázen i zvýšením odolnosti k lokalizované korozi. Legurou, která dominantně ovlivňuje cenu korozivzdorných ocelí je nikl, zhruba 70% roční produkce niklu je spotřebováno pro výrobu korozivzdorných ocelí. Jeho vysoká a kolísající cena je důvodem, proč jsou hledány různé alternativy s ocelí s nízkým resp. nulovým obsahem niklu (úsporné austenitické oceli, dvoufázové a feritické oceli). Mechanické vlastnosti korozivzdorných ocelí jsou dány zejména jejich strukturou. Z hlediska pevnosti lze dosáhnout maximálních hodnot u ocelí chromových martenzitických. V tomto stavu však mají oceli minimální houževnatost a také poměrně malou korozní odolnost. Opačný poměr mezi pevností a houževnatostí lze dosáhnout u běžných austenitických ocelí, které mají sice nejnižší pevnostní vlastnosti, avšak nejvyšší zásobu plasticity a nevykazují přitom přechodovou teplotu (přechod ke křehkému porušení při nízkých teplotách). U těchto ocelí, které jsou dosud nejvíce používány, lze dosáhnout vyšších pevnostních charakteristik, při zachování alespoň průměrné houževnatosti precipitačním vytvrzením, deformací zastudena, popř. významnou úpravou poměru legujících prvků (Al, Ti, Ni), které přispějí ke vzniku zpevňujících intermetalických sloučenin. Zpravidla základní austenitickou strukturu (popř. i s podílem martenzitu) mají korozivzdorné oceli s vysokou pevností (např. precipitačně vytvrzitelné). Zlepšení mechanických vlastností povrchu, zejména tvrdosti a odolnosti vůči opotřebení lze dosáhnout postupy chemicko-tepelného zpracování.

Vliv složení a struktury na korozní odolnost

Základní údaje o vlastnostech korozivzdorných ocelí, korozní odolnosti, je možné odhadnout pouze na základě chemického složení. Chrom je základním prvkem vnášejícím do korozivzdorných ocelí snadnou pasivovatelnost a stabilitu pasivního stavu. Ostatní legující prvky mohou pouze ovlivnit tento děj. Snadnější pasivovatelnost než železa se u slitin Fe - Cr začínají projevovat od 10,5 % hm. Cr ve slitině. Zpravidla se za korozivzdorné oceli považují slitiny, v nichž je více než 12 % hm. chromu. Zvýšení obsahu chromu na hodnotu 17 až 20 % hm., jak je běžné ve feritických chromových nebo austenitických ocelích, popř. až na 29 % hm. v nových typech feritických korozivzdorných ocelích, vede k podstatnému zvýšení stability pasivní vrstvy a zlepšení korozní odolnosti, zejména k lokalizované korozi. Další zvyšování obsahu chromu v matici vede pouze ke zhoršení mechanických vlastností, zpracovatelnosti a svařitelnosti. Dalšího zlepšení korozní odolnosti je proto dosahováno většinou jinými legujícími prvky (Ni, Mo, N, Cu, Si). Nikl usnadňuje pasivaci, molybden a dusík zvyšují odolnost proti štěrbinové a bodové korozi, měď usnadňuje samovolnou pasivaci v kyselém prostředí, křemík zvyšuje odolnost v prostředí horké a silně koncentrované kyseliny sírové. Možnost výroby korozivzdorných ocelí s nízkým obsahem uhlíku odstranila nebezpečí mezikrystalové koroze po svařování u austenitických ocelí. Nyní běžné korozivzdorné oceli s nízkým obsahem uhlíku také nahradily oceli stabilizované titanem, které nyní patří mezi zastaralé typy. Stabilizované oceli navíc neodolávají v silně oxidačním prostředí a při dvojnásobném ohřevu při svařování mohou podléhat nožové korozi. Se zdánlivě nečekanými korozními problémy se setkáváme v poměrně mírných korozních podmínkách, např. v atmosféře nebo neutrálních vodných prostředích. V atmosférických podmínkách bývá příčinou napadení nevhodný stav povrchu oceli, v silně kondenzujících atmosférách nebo ve vodných prostředích se k tomu ještě může přidat přítomnost aktivujících chloridových iontů. U běžných typů austenitických ocelí (FeCr18Ni10) bývá pozorováno napadení již při koncentraci $w(\text{Cl}) \approx 100 \text{ až } 500 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$. Charakter korozních poruch je dán provozními podmínkami. Poměrně nízká teplota média upřednostňuje vznik štěrbinové koroze. Jako štěrbinové mohou velmi efektivně fungovat jak konstrukční stíněná místa, tak úsady, biofilm apod. Při teplotách vody vyšších než 60°C a více může dojít k výskytu korozního praskání. Rozhodujícím kritériem při vzniku a šíření tohoto napadení je současná přítomnost chloridů a kyslíku v roztoku. U nejběžněji používaných austenitických ocelí je obsah niklu od 8 do 10%hm. což je koncentrační oblast, kdy je pozorována minimální odolnost k porušení korozním praskáním za napětí v prostředích obsahujících chloridové ionty.

Ve většině aplikací korozivzdorných ocelí je jejich korozní odolnost závislá na stabilitě pasivní vrstvy, která zaručí jejich dlouhodobou stálost při minimálním korozním úbytku. Ochranné vlastnosti pasivující vrstvy jsou významně závislé na kvalitě povrchu. Nejčastějšími příčinami snížené odolnosti povrchu je jeho kontaminace cizorodými látkami nebo vytvoření oblastí ochuzených o některý z legujících prvků, obvykle o chrom, čímž dojde k lokálnímu ovlivnění stability pasivující vrstvy, [18-23]. Nerespektování podmínek stability pasivní vrstvy, může vést k poškození těchto materiálů buď aktivací, nebo lokalizovaným napadením, a to v čase kratším, než by za daných podmínek mohlo být pozorováno v daném prostředí u oceli nelegované.

Dosažení optimální korozní odolnosti korozivzdorných ocelí a slitin v pasivním stavu je podmíněno optimálním stavem povrchu. Snížená korozní odolnost povrchové vrstvy korozivzdorných materiálů se může negativně projevit již za poměrně mírných korozních podmínek (atmosféra, neutrální vodné roztoky atp.) výskytem povrchové nebo lokalizované koroze. Optimální korozní odolnost v pasivním stavu je závislá na dvou odlišných faktorech povrchu a to chemickém a fyzikálním stavu povrchu.

Vliv chemického stavu povrchu korozivzdorných materiálů na jejich korozní odolnost

Chemický stav povrchu je parametrem přímo určujícím korozní odolnost korozivzdorné oceli, je závislý na koncentraci základních legujících prvků v povrchové vrstvě oceli a chemické homogenitě povrchové vrstvy (v rovině povrchu i do hloubky materiálu). Nejčastější příčinou zhoršení chemického stavu povrchu je vznik ochuzených oblastí o chrom, které na povrchu mohou mít souvislou či lokalizovanou povahu, Obrázek 1.

Kontaminace povrchu

Vliv kontaminujících látek na zhoršení korozní odolnosti povrchových vrstev korozivzdorných materiálů může být přímý nebo častěji v kombinaci s tepelným ovlivněním povrchu nepřímý. Podle povahy se setkáváme s kontaminanty organickými nebo kovovými (oxidickými), Tabulka 1. Kontaminace povrchu organickými a nekovovými látkami může mít velmi různorodý původ i intenzitu (od doteků rukou po masivní znečištění). Pokud kontaminující látky z povrchu nejsou odstraněny, např. před svařováním nebo tepelným zpracováním, může dojít k jejich tepelné degradaci, vstupu do svarového kovu nebo matrice a následně ke zhoršení užitečných vlastností materiálu. U svarového spoje dochází nejen ke snížení korozní odolnosti, ale i ke vzniku defektů svarů. Přítomnost síry a jejich sloučenin, dále látek obsahujících fosfor a kovů s nízkým bodem tání, může zapříčinit vznik trhlin ve svaru nebo tepelně ovlivněné oblasti. Uhlík nebo uhlíkové materiály zanechané na povrchu mohou být v průběhu svařování (zvláště při svařování v ochranné atmosféře, kdy nemůže dojít k jejich shoření) rozpuštěny v nataveném kovu, přičemž vznikne oblast, se značně sníženou odolností ke korozi. Zásadní podmínkou zpracování korozivzdorných materiálů je proto odstranění veškerých nečistot před svařováním, a to jak ze svařovaných okrajů, tak i z oblastí přilehlých (budoucí tepelně ovlivněné oblasti). V agresivních prostředích může přítomnost zbytků organické povahy vyvolat štěrbínovou korozi. V tomto případě fungují kontaminující látky stínícím účinkem, který může být příčinou iniciace lokalizovaného napadením, což bylo např. pozorováno při ponechání zbytků mazadel, voskových pastelů, značkovačů - fixy, zbytků nátěrů, lepicích pásek apod. na povrchu slitinových materiálů v odsiřovacích a podobných typech zařízení, [19]. Ke kontaminaci povrchu látkami kovové povahy dochází obvykle během strojrenského zpracování a nejčastějším kontaminantem bývá železo – uhlíková ocel, Tabulka 1. Povrchová kontaminace korozivzdorných materiálů železem je poměrně běžná a je možné se jí při dodržení známých zásad pro skladování a zpracování těchto materiálů poměrně snadno vyhnout nebo její přítomnost kontrolovat; projeví se vznikem rezavých skvrn již v mírně agresivních podmínkách - atmosféra, neutrální vodné roztoky aj. Za určitých podmínek, pokud není železo odstraněno, může dojít k až iniciaci důlkové koroze, což většinou spíše souvisí se zhoršením fyzikálního stavu povrchu: po zkorodování méně ušlechtilého železa se na povrchu objeví objemné korozní produkty stínící povrch (štěrbínová koroze) nebo jsou takto vytvořeny vhodné podmínky pro mikrobiálně stimulovanou korozi. Povrchové kontaminanty kovové povahy jsou velmi dobře odstranitelné mírným přemořením povrchu v kyselém mořicím roztoku. Závažnější chemickou heterogenitou je zabudování kontaminujícího kovu, nejčastěji železa do svaru, k čemuž dochází během svařovacích operací pokud nebyla dodržena čistota svařovacích ploch. Přítomnost částic obsahujících železo způsobí po zatavení místní snížení úrovně legování, které se v tomto případě projeví až v agresivnějších podmínkách (např. během kyselých čistících operací nebo provozu) na rozdíl od povrchové kontaminace železem, projevující se za mírnějších korozních podmínek. K dosažení maximální korozní odolnosti musí být povrchy ze slitinových materiálů rovněž důkladně zbaveny povrchových oxidů. Oxidy mohou vznikat ve formě tenkých interferenčních (náběhových barev) nebo masivních povrchových oxidů po svařování nebo jiném tepelném ovlivnění materiálu, podle účinnosti a dostupnosti ochranné atmosféry. Povahu těchto oxidů je možné poznat podle jejich zbarvení - tenké oxidy mají většinou interferenční barvy, masivní oxidy nabývají černého zbarvení. Vznik jakýchkoli oxidů na povrchu zapříčiní následně vytvoření povrchové vrstvy ochuzené o některý z legujících prvků, což má dopad na korozní odolnost. Pro mírnější korozní podmínky nebo podmínky vyžadující udržení vysoké čistoty prostředí (vodné roztoky, potraviny, vysoce čistá voda aj.) je nezbytně nutné důkladné odstranění oxidických vrstev i po svařování. Během provozu za mírných korozních podmínek dochází k hydrataci zbytků oxidických vrstev (rezavé zbarvení povrchu). Pokud jsou oxidy masivnější, jsou produkty hydratace objemnější a povrch je stíněn vůči rovnoměrnému přístupu korozního prostředí; jsou tak vytvořeny vhodné podmínky pro štěrbínovou nebo pro mikrobiální korozi, [26]. Uvolňující se korozní produkty v ostatních případech prostředí znečišťují. K odstranění oxidů jsou nejčastěji používány mechanické abrazivní postupy, broušení, kartáčování, tryskání, leštění. Přesto, že tyto operace mohou vytvořit povrch jednotného vzhledu, nedojde k dokonalému odstranění oxidů a zejména oblastí ochuzených o legující prvky. K úplnému odstranění oxidů, a tím k dosažení povrchového stavu s optimální korozní odolností, dojde buď kombinovaným mechanickým a chemickým čištěním povrchu nebo pouze vhodným chemickým zpracováním.

Oblasti ochuzené o chrom

Koncentrace chromu na povrchu korozivzdorných slitin je zpravidla nižší než v objemu (matrici) kovu, jako důsledek jeho silnější afinity ke kyslíku, ve srovnání s dalšími legujícími prvky. Během výroby polotovarů z korozivzdorných slitin a jejich zpracování je materiál opakovaně podrobován tepelnému ovlivnění (tváření zatepla, svařování, tepelné zpracování apod.), kdy může dojít jednak k uplatnění odlišných vlastností chromu (vyšší afinita ke kyslíku, vyšší tlak par) a jednak k interakci neodstraněných kontaminantů s povrchem během této operace, [15, 16, 27,28].

Žlháni v oxidujících atmosférách

Pokud zpracující operace probíhají v oxidující atmosféře, organické kontaminanty zpravidla dokonale zoxidují (shoří), podle teploty a doby zpracování však mohou vzniknout méně nebo více tlusté oxidy (náběhové barvy - okuje); přednostní oxidací chromu vznikne oblast se sníženým obsahem tohoto prvku v povrchové vrstvě oceli, přiléhající k oxidům na povrchu, až o 3-4 %hm. vzhledem k obsahu v objemu kovu, Obrázek 2. Oxidy a povrchová vrstva ochuzená o chrom bývají odstraněny mořením. Za standardních podmínek moření je povrchový oxid dokonale odstraněn, ale vrstva ochuzená o chrom nemusí být odstraněna úplně; úroveň chromu na povrchu oceli bývá o 1-2 %hm. nižší vzhledem k objemu, dokonce i po moření. Tato úroveň obsahu chromu na povrchu oceli po moření je uspokojivá z hlediska zachování dostatečné odolnosti ke korozi ve většině aplikací, ale může se negativně projevit v kombinaci s mechanickým poškozením povrchu, [15,16].

Žihání v ochranných atmosférách

Při žihání korozivzdorné oceli ve vakuu nebo ochranných atmosférách neodstraněné organické nečistoty degradují na zbytky bohaté atomárním uhlíkem, který může difundovat podél hranic zrn a reagovat s chromem, za vzniku karbidu chromu a oblastí ochuzených o chrom, Obrázek 3. Dojde tak ke značnému lokálnímu snížení korozní odolnosti a velké pravděpodobnosti napadení povrchovou mezikrystalovou korozi i v přítomnosti atmosférické vlhkosti. K zabránění tohoto typu koroze jsou nezbytná opatření vedoucí k dokonalému odmaštění, např. jinou volbou alkalického odmašťujícího činidla nebo celého postupu (zvláště např. po mechanickém leštění). Žiháním korozivzdorných ocelí ve vysokém vakuu nebo ochranných atmosférách s velmi nízkým rosným bodem, kdy je zcela zabráněno oxidaci povrchu, může dojít ke ztrátě chromu z povrchových vrstev (nejsnadnější sublimace ve srovnání s ostatními složkami slitiny). V tomto případě sublimuje chrom přednostně z oblasti podél zrn, a proto je ztráta korozní odolnosti zvláště výrazná v okolí hranic zrn poblíž povrchu, Obrázek 1. Naopak, při nedostatečně vysokém vakuu nebo příliš vysokém rosném bodu ochranné atmosféry, je korozivzdorná ocel vystavena nadměrné oxidaci; chrom se bude přednostně oxidovat a bude se vytvářet barevný oxidický film, snižující jeho koncentraci chromu v povrchové vrstvě oceli, obrázek 2. Ochranné vlastnosti oxidického filmu nejsou dostatečné a nepůsobí jako ochranná vrstva, na rozdíl od pasivující oxidické vrstvy. Úroveň chromu v povrchové vrstvě oceli pod barevným oxidickým filmem je až o 3 - 5 % nižší než v objemu, v okolí hranic zrn může dosáhnout hodnot ještě nižších, [15,16,27,28].

Fyzikální stav povrchu

Fyzikální stav povrchu je charakterizován zejména jeho mikrogeometrií, přítomností necelistvostí povrchu, drsností, a přítomností částic stínících povrch rovnoměrnému přístupu korozního prostředí (štěrbiny), [15,16]. Nejběžnějším typem narušení optimálního fyzikálního stavu povrchu jsou různé typy vrypů, stop po broušení, tryskání apod., může však vzniknout i použitím nevhodného a intenzivního moření. Další poruchy tohoto typu jsou spojeny se svařováním. Nebezpečným útvarem na povrchu je rozstřík po svařování. Kapičky rozstříknutého kovu mohou být na povrchu uchyceny buď pouze adhezí, nebo může dojít až k vytvoření lehkého svaru s povrchem. Tato místa jsou velmi vhodnými centry iniciace štěrbinové koroze - částice rozstříku na povrchu vytváří štěrbinu; v této oblasti může být navíc přítomna i metalurgicky pozměněná struktura a oxidy. Podobným stínícím účinkem, který bývá příčinou iniciace lokalizovaného napadení, mohou být i další látky, které se používají během zpracování polotovarů z korozivzdorných ocelí, jako např. mazadla, olej, voskové pastely, značkovače - fixy, zbytky nátěrů, lepicí páska, úsady během provozu, biologické nárůsty apod.

Odolnost korozivzdorných ocelí za mírných korozních podmínek

Korozivzdorné oceli jsou určeny podle úrovně legování nejen do korozně velmi náročných podmínek, ale pro svou korozní odolnost a zejména atraktivní vzhled jsou i častou alternativou uhlíkových ocelí opatřených povlakem v mírných korozních podmínkách. Jejich očekávané bezproblémové použití může však být často znehodnoceno výskytem neočekávaných korozních poruch. Velice často je to v důsledku zanedbání zásad pro práci s nimi. Dosažení optimální korozní odolnosti korozivzdorných ocelí a slitin je závislé nejen na jejich základním chemickém složení, ale i na stavu povrchu. Snížená korozní odolnost povrchové vrstvy korozivzdorných materiálů se může negativně projevit již za poměrně mírných korozních podmínek (atmosféra, neutrální vodné roztoky atp.) výskytem povrchové nebo lokalizované koroze. Ke zhoršení odolnosti povrchu legovaných materiálů může dojít nevhodným ovlivněním chemického a fyzikálního stavu povrchu, [15-17]. Ke snížení nebo ovlivnění korozní odolnosti povrchových vrstev korozivzdorných materiálů může dojít během kterékoli fáze jejich „života“, tj. během:

- výroby hutního polotovaru;
- skladování, manipulace a úpravy polotovaru;
- dílenského zpracování, svařování;
- úpravy povrchu před uvedením zařízení do provozu;
- provozních a odstávkových režimů.

Nejčastějšími dílčími operacemi, které se mohou na snížení odolnosti povrchu podílet, bývá:

- tepelné zpracování (nedokonalé očištění povrchu před TZ, nevhodná atmosféra),
- svařování (nedokonalé očištění povrchu před i po svařování, ponechání bublin a trhlinek vystupujících na povrch svarového kovu apod.), Obrázek 4,
- nekorektní chemické zpracování povrchu (moření, dekontaminace, leštění – vytvoření oblastí ochuzených o chrom, přemoření povrchu apod.)
- provoz dovolující vznik úsad, odstávka s možností výskytu nekontrolovaných zbytků prostředí.

Výskyt chemických heterogenit, tj. oblastí s koncentračním profilem některého z prvků matrice (nejčastěji ochuzených oblastí chromem nebo obohacených uhlíkem), přítomnosti vměstků a cizorodých kontaminantů, může přímo nebo nepřímo (např. v kombinaci s nevhodným fyzikálním stavem nebo tepelným ovlivněním, zvl. svařováním) zásadně snížit korozní odolnost povrchu legovaného materiálu, [15,16], Obrázek 1.

Chemické zpracování povrchu a jeho vliv na korozní odolnost

Chemické zpracování povrchu, tj. kromě moření a dekontaminace i leštění (chemické nebo elektrochemické), bývá zpravidla poslední operací ovlivňující kvalitu vytvořeného povrchu korozivzdorných materiálů [15,16,24,25]. Při

sledování vlastností korozivzdorných ocelí po chemickém zpracování povrchu bylo zjištěno, že jejich odolnost ke korozi, je závislá na volbě činidla použitého ke zpracování a "intenzitě" chemického zpracování (charakterizované buď časem nebo lépe tloušťkou odstraněné povrchové vrstvy). Postup chemického zpracování povrchu je nutno optimalizovat i podle zpracovávaného materiálu. Rozdíly nejen vzhledové, ale i v korozní odolnosti můžeme pozorovat například při použití stejných močících praktik pro stabilizované a nestabilizované oceli, Obrázek 5. U dvofázových korozivzdorných ocelí bývají pozorovány projevy extrakční koroze, způsobené např. přednostním rozpouštěním feritické fáze v prostředích se silnými oxidačními účinky. Volba postupu chemického zpracování musí respektovat z uvedených důvodů nejen vzhledová kritéria (odstranění oxidů, zjasnění povrchu apod.), ale i kritéria dosažení maximální korozní odolnosti daného korozivzdorného materiálu. Expozice v agresivních roztocích by navíc měla být minimalizována, což se týká i tzv. "pasivace", která se po zpracování korozivzdorných ocelí používá a jejíž vliv je prokazatelný pouze po zvláštním režimu vedení této operace. Většina tak zvané "pasivačních" operací má pouze čistící účinek, tj. vede k chemické homogenizaci povrchu (odstranění méně ušlechtilých kovů – železo, oblasti ochuzených o chrom, odstranění zbytků oxidů, odhalených vměstků apod.).

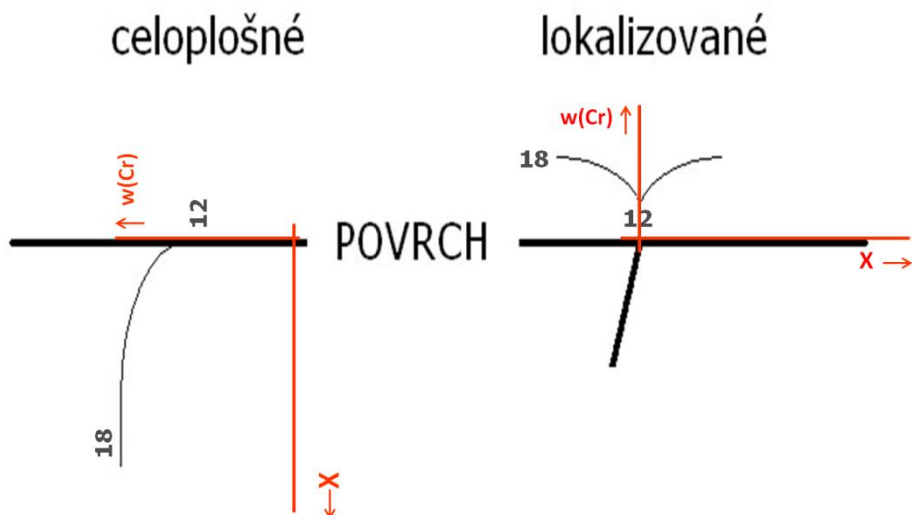
Literatura a zdroje

1. Lacombe, P., Baroux B., Beranger G. (Eds.) Stainless steels, Les Editions de Physique, Les Ulis 1993
2. Cobb, H.M.: The History of Stainless Steel, ASM International 2010
3. Brenner, O.: MM Průmyslové spektrum 2003, 2008
4. Fremunt, P., Podrábský T.: Konstrukční oceli. CERM Brno 1996
5. Číhal, V.: Korozivzdorné oceli a slitiny, Academia Praha 1999
6. Materiály ISSF (International stainless steel forum)
7. Materiály Euroinox (The European Stainless Steel Development Association)
8. <http://www.stainlesssteelcentenary.info/> (leden 2013)
9. <http://www.stainlesssteel.me/stainless-steel-news/stainless-steel-100-years-invented-1307> (leden 2013)
10. Kovařík, J.: Slánský obzor, ročník 11, 63-73, Slaný 2004 (dostupné na internetu)
11. Novák, P.; Bystrianský, J.: Sto let korozivzdorných ocelí.
12. Bystrianský, J.; a kol.: Příčiny snížené korozní odolnosti korozivzdorných ocelí a slitin. Korozie a ochrana materiálů 2000, 44 (3), 57–61
13. Bystrianský, J.; et al. Causes of reduced corrosion resistance of stainless steels and alloys. Korozie a ochrana materiálů 2000, 44 (EN), 2–6
14. ASTM A380, "Standard Recommended Practice for Cleaning and Descaling Stainless Steel Parts."
15. Bystrianský, J.; Prnka, T.; Gottwald, M.: "Corrosion Resistance of Austenitic Stainless Steels with Chemically Treated Surfaces", "5th Japan-Czechoslovak Joint symposium", Proc. 1987, pp. 84-100
16. Bystrianský, J.; Gottwald, M.: "Pitting Corrosion of Austenitic Stainless Steels with Chemically Treated Surfaces", 10TH ICMC, Madras, India, April 1988; Proceedings Vol.4, p.3107.
17. Bystrianský, Gottwald, Prnka: "Podmínky ovlivňující životnost korozivzdorných ocelí pro jadernou energetiku", sborník "Materiály pro modernizaci energet. zařízení - techn. aktuality Vítkovic", s.167-172, ČSVTS Vítkovice, 1990
18. NiDI No. 9001 - A Designers Handbook Series - Cleaning and Descaling Stainless Steels, 1982
19. Anonym: Corrosion-Resistant Materials for Flue Gas Desulphurisation Systems, VDM Report, March 1993, No. 18
20. Mathay, W.L.: The Use of Nickel Stainless Steels and High-Nickel Alloys in Flue Gas Desulfurization Systems in the United States, NIDI Technical Series No. 10024, The Air Pollution Seminar, Oct 14-16, 1987, Buffalo, NY, U.S.A.
21. Avery, R.E.; Plant, W.H.D.: Welding and Fabrication of Nickel Alloys in FGD Systems, NIDI Tech. Ser. No. 10027, The Air Pollution Seminar, Oct. 14-16, 1987, Buffalo, NY, U.S.A.
22. Rothwell, N.; Turner, M.E.D.: Corrosion Problems Associated with weldments, Materails Performance, February 1990, 55-58
23. Avery, R.E.: Fabrication Options for Nickel-Containing Alloys in FGD Service: Guidelines for Users, Materials Performance, December 1993, 60-65
24. Rockel, M.B Herda, W.R.: Die Oberflächenbehandlung von Schweissverbindungen hochkorrosions -bestandiger 6%Mo-Stahle und Niekel-Basis-Legierungen, Werkstoffe und Korrosion, 1992, 43, 7, 354-357
25. Bystrianský, J.; Malaník, K.: "Einfluss des Beizens auf Nutzeigenschaften der Korrosionbeständigen Stähle." LINZ, Austria, 22. bis 26.4. 1991
26. Bystrianský, J.: "Mikrobiálně stimulované korozní děje kovových konstrukčních materiálů v okruzích energetických bloků", Korozia v energetike "94, Košice 22. až 23.3.1994
27. Ohgushi, T.: Hyomen Gijutsu (Surface Technology), 1990, 41, 221
28. Ohgushi, T.: Kinzoku Hyomen Gijutsu (Metal Surface Technology), 1986, 37, 631

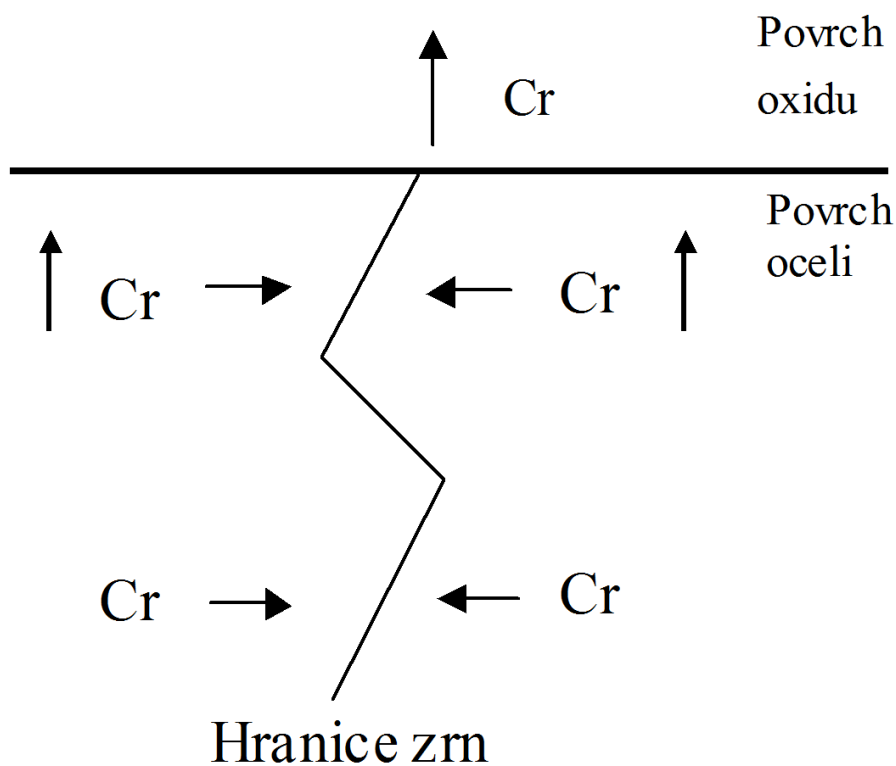
Tabulka 1 Snížení korozní odolnosti vlivem kontaminace a následného ohřevu povrchu korozivzdorné oceli

Kontaminující látka	Původ kontaminující látky
síra, uhlík	uhlovodíky řezné kapaliny, mazadla, oleje, vosky, základní nátěry
síra, fosfor, uhlík	značkovací pastely, nátěry a značkovače na indikaci teploty
olovo, zinek, měď	nástroje jako např. kladiva, měděné příložky a podložky, nátěry obohacené zinkem
železo	prach, kontaminace nelegovanou ocelí, čištění povrchu nevhodnými nástroji
chlor	chlorovaná rozpouštědla, kontaminace prachem, oplachová voda, voda pro tlakové zkoušky

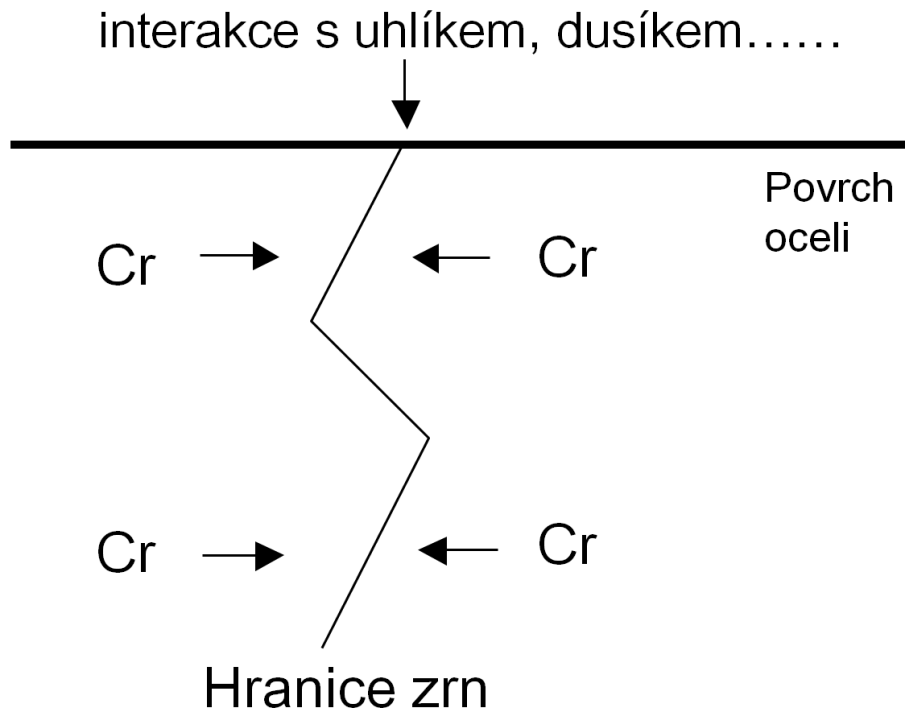
Ochuzení povrchu o chrom



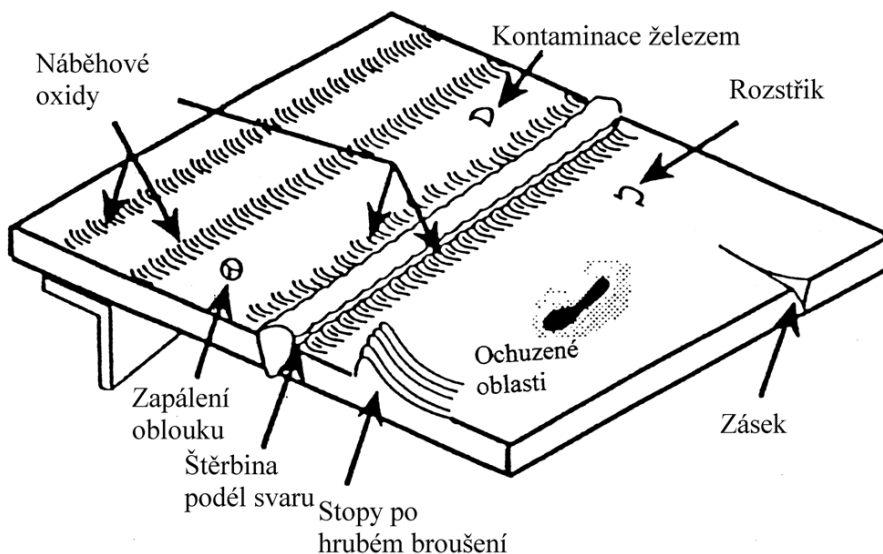
Obrázek 1 Charakter oblastí ochuzených o chrom v povrchové vrstvě korozivzdorné oceli



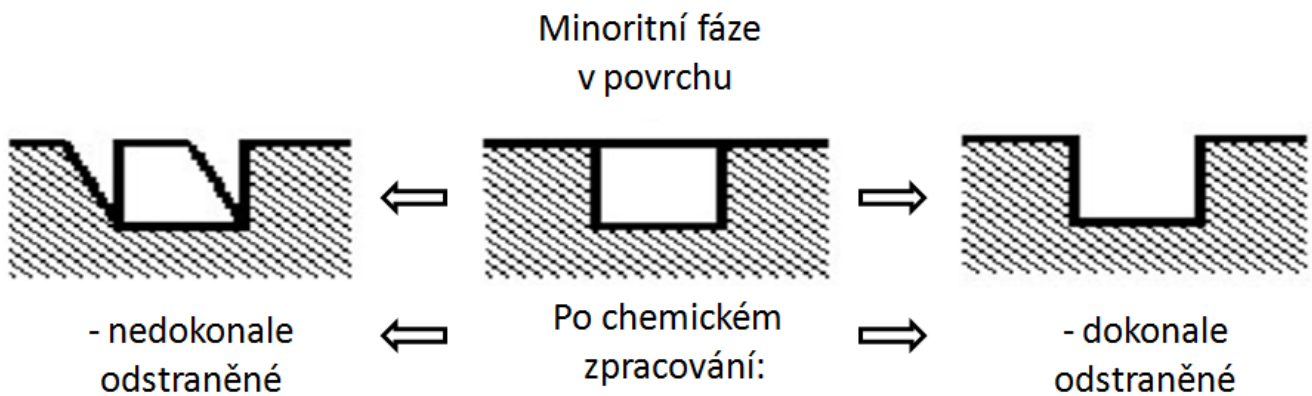
Obrázek 2 Vznik oblastí se sníženou korozní odolností při žhání v oxidační atmosféře



Obrázek 3 Vznik oblastí se sníženou korozní odolností při žitání kontaminovaného povrchu v inertní atmosféře



Obrázek 4 Zhoršení korozní odolnosti povrchu svařovaného dílu



Obrázek 5 Zhoršení fyzikálního stavu povrchu nevhodným chemickým zpracováním

Obtížně odmastitelné látky

Ing. Petr Szelag

Čistý povrch kovů je nutným předpokladem správného průběhu konečné operace povrchové úpravy, ať se jedná o galvanické nebo žárové pokovování, nanášení nátěrových hmot, fosfátování, pasivaci či konzervaci povrchu. Stejně důležité je i čištění povrchu kovů před některými mechanickými (válcování, tažení, tryskání) nebo tepelnými úpravami kovů (kalení, žíhání, svařování, cementování, vakuové napařování, PVD, CVD apod.).

Každá technologie nebo operace povrchové úpravy kovů má své specifické požadavky na úroveň čistoty povrchu. Tyto požadavky musí být známy pro každou technologii povrchových úprav. Zároveň musí být znám i sled technologických operací, (technologie předběžné úpravy povrchu), kterou získáme požadovaný stav a čistotu povrchu z výchozího stavu povrchu zpracovávaného materiálu. V posledních 10 letech došlo v řadě kvalitativních změn v technologiích povrchových úprav kovů. Tyto změny byly vyvolány zejména ekologickými tlaky a změnami legislativy v oblasti vodohospodářství, emisí těkavých látek do ovzduší a ukládání odpadů. Uskutečněné nebo očekávané legislativní úpravy zároveň nepřímo vyvolávají i ekonomický tlak na změny technologií povrchových úprav.

Kvalitativní a kvantitativní změny se nevyhnuly ani technologiím průmyslového odmašťování kovů. Tyto změny byly vyvolány, kromě ekologických tlaků i pokrokem ve využívání nových technologií a surovin. Ekologické motivy lze však vysledovat ve všech směrech vývoje, které vedou k novým požadavkům a změnám v technologiích odmašťování. Nejvíce se prosazují ekologické požadavky na snižování znečištění odpadních vod a emisí těkavých látek do ovzduší.

K odmašťování se ve strojírenství používá široká paleta technologií a zařízení a nelze říci, že by se v posledních letech objevily principiálně nové technologické způsoby odmašťování a čištění kovových povrchů. Přesto je možné sledovat významné posuny v důrazu na jednotlivé technologie, které vede k objemovému rozšiřování odmašťování ve vodných roztocích a omezování rozpouštědel pro odmašťování. Následují nejvýznamnější faktory, které nejvíce zasahují do vývoje současného odmašťování.

- ústup od používání halogenovaných uhlovodíků
- rušení centrálních odmašťoven s univerzálně použitelnou technologií
- snižování emisí těkavých látek do ovzduší, zvyšování podílu používání vodouředitelných nátěrových hmot, práškových plastů a kataforetického lakování
- používání nových typů maziv, tvářecích, obráběcích přípravků a konzervačních látek, zejména na bázi rostlinných olejů
- omezování koncentrací těžkých kovů, "tvrdých" komplexotvorných a iontově rozpuštěných látek v odpadních vodách z odmašťování
- požadavky na nízkou toxicitu a snadnou biologickou rozložitelnost organických látek v odpadních vodách z odmašťování
- minimalizace odpadů z odmašťování, regenerovatelnost odmašťovacích lázní
- nové požadavky na zařízení pro odmašťování - kompaktní a komplexní automatizovaná technologie (odmaštění, oplachování, sušení, regenerace lázně)
- změny v technologiích odmašťovačů a jejich aplikací
- rozšiřování sdružených odmašťovacích operací a atypických způsobů odmašťování

Dále jsou podrobněji rozebrány nové typy nečistot z obráběcích přípravků a maziv.

Nečistoty na povrchu kovů

Kvalitně provedená povrchová úprava je důležitá nejen pro vzhled strojírenských výrobků, ale často také z hlediska jejich životnosti a spolehlivosti funkce. Přesto se často setkáváme se skutečností, že kvalitě povrchových úprav není věnována patřičná péče. U povrchových úprav, ať už jde o galvanické nebo žárové pokovování, o smaltování, o organické povlaky nebo jakoukoli jinou technologii, se pak často setkáváme s typickými vadami, které se někdy projeví až po delší době používání výrobku a které bývají příčinou podstatného snížení jeho životnosti. Praxe dokazuje, že velká část těchto závad, které mohou vést ke ztrátám, bývá způsobena nedokonalým předběžným očištěním povrchu před konečnou povrchovou úpravou.

Nesprávně nebo nedokonale provedené předběžné čištění má za následek závady:

- zhoršení přilnavosti povlaků
- zhoršení vzhledu povrchu, zejména vznik vizuální nehomogenity
- snížení korozní odolnosti provedené úpravy

Předběžnému čištění povrchu je tedy nutno věnovat patřičnou pozornost. Povrch dílu je před povrchovou úpravou vždy více nebo méně znečištěn. Nečistoty bývají z hlediska původu dvojího druhu:

Cizorodé nečistoty, které lpí na povrchu většinou pouze fyzikálními silami (adheze, adsorpce), a které se dostaly na povrch z vnějšku buď úmyslně, jako zbytky dřívější úpravy povrchu (konzervační nebo mazací prostředky, zbytky leštících nebo brusných past), nebo neúmyslně, jako náhodné znečištění při dopravě nebo při skladování (nejčastěji různé mastné látky, tj. oleje, tuky, vazelíny, ale také prach, zbytky abraziv z brusných prostředků, kovový obrus, zbytky značení apod.);

Nečistoty vzniklé přeměnou kovu, chemickou reakcí kovu s prostředím. Jsou to nejčastěji korozní produkty, kovové oxidy, ale také různé sole, jako uhličitany, chloridy, sírany, siřníky, obecně tedy produkty reakce kovu a prostředí. Pro tento druh nečistot je charakteristické to, že jsou s povrchem kovu vázány poměrně silnými vazbami. Mluvíme proto o chemických nečistotách (na vazbě k povrchu se podílejí chemické síly). Z hlediska podmínek vzniku těchto nečistot obvykle rozlišujeme produkty atmosférické koroze za normální nebo mírně zvýšené teploty, vznikající za spoluúčasti vzdušné vlhkosti (rez), a produkty koroze za vysoké teploty (okuje). V současné době k těmto nečistotám počítají i produkty chemických reakcí kovů s přípravky, které se používají při strojírenském zpracování kovů. Například fosfátové zamýdlované vrstvy pro tažení, chemisorpčně vázané organické sloučeniny z tažirenských nebo lisovacích přípravků, korozních inhibitorů apod.

Pro odstranění nečistot z povrchu kovů je k dispozici celá řada technologických operací, které se kombinují do logického sledu operací technologie předběžné úpravy povrchu tak, aby se dosáhlo požadované čistoty s potřebnou jistotou a efektivně. Používají se fyzikální, fyzikálně chemické a chemické operace, z nichž k nejčastějším patří:

- mechanické operace (broušení, kartáčování, leštění, otryskávání...)
- fyzikálně chemické operace (odmašťování, moření, opalování, ...)
- sdružené operace (omílání, moření s odmaštěním, odmaštění s pasivací,...)

K požadovanému cíli lze obvykle dospět různými způsoby a volbu optimálního způsobu předúpravy povrchu ovlivňuje celá řada technických, ekonomických a ekologických faktorů.

Obtížně odstranitelné nečistoty v mazivech

Výrobci maziv, tvářecích a konzervačních přípravků používají řadu nových surovin a materiálů, které se mohou stát vážným problémem při následném odmašťování. Jedná se zejména o nenasycené mastné kyseliny, jejich estery a soli, sloučeniny se siloxanovým řetězcem, chlorované parafiny, polyethylenové vosky, korozní inhibitory, hydrofobizační prostředky, suspendované antifrikční prostředky (teflon, grafit, molyka), alfaolefiny, kovová mýdla ap. Řada z těchto sloučenin je ke kovovému povrchu vázána nejen Van der Walsovými silami, ale i chemisorpčně nebo dokonce chemickými vazbami. Významné jsou zejména látky souborně označované jako EP (Extreme Pressure) přísady nebo AW (Anti-Wear) přísady. Tato aditiva mají za úkol omezit možnost přímého kontaktu dvou kovů při vzájemném pohybu a dosahují toho obvykle chemickou reakcí s kovem při zvýšené teplotě vyvolané třením. Často také podléhají následným změnám chemické struktury. Tyto jevy ztěžují nebo dokonce znemožňují dokonalé odmaštění a komplikují provedení následných operací po odmaštění. Seriozní výrobci přípravků uvádějí přítomnost látek tohoto typu v bezpečnostních listech a doporučují způsoby jak tyto látky z povrchu kovů odstranit. V dalším textu jsou uvedeny některé z problematických nečistot, rizika jejich přítomnosti na povrchu a doporučené způsoby jejich odstraňování.

V následujícím textu jsou shrnuty praktické zkušenosti s odmašťováním v průmyslu, získané řešením konkrétních problémů při aplikaci zejména alkalických odmašťovacích lázní výzkumnými a servisními pracovníky firmy Pragochema.

Deriváty nenasycených mastných kyselin rostlinného původu.

Minerální oleje získané zpracováním ropy jsou velmi obtížně biologicky rozložitelné. Tuto nevýhodu nemají rostlinné oleje a jejich deriváty. Navíc pěstování olejnatých surovin je v současné době schopné cenově konkurovat ropným derivátům a patří mezi obnovitelné surovinové zdroje. Není proto divu, že jsou deriváty nenasycených mastných kyselin rostlinného původu nejvýznamnější a rychle se rozšiřující skupinou látek pro výrobu maziv.

Tabulka 1.: Obsah nenasycených mastných kyselin v přírodních surovinách

Oleje	olejová	linolová	ricinolejová	linolénová
řepkový	13-38	10-22		
ricinový	7-9	3-4	80-87	
lněný	12-37	23		58
slunečnicový	14-40	45-68		
konopný	12	50-53		23-25
sádlo	47-50	6-13		
rybí tuk	70-80			

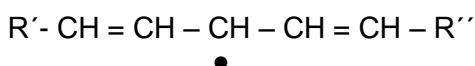
Stále častěji se setkáváme rostlinnými oleji, nenasycenými kyselinami a syntetickými estery nenasycených mastných kyselin v přípravcích pro zpracování kovů. Jedná se zejména o válcovací, lisovací a obráběcí oleje, řezné a hydraulické kapaliny a emulze, přípravky dočasné protikorozní ochrany ap. Zejména při zpracování obtížně tvařitelných kovů se uplatní výhody lepších mazacích vlastností derivátů rostlinných olejů.

Součástí maziv jsou často přírodní rostlinné oleje, což jsou estery nenasycených mastných kyselin s glycerolem. Samotné mastné kyseliny se používají při řezání závitů, pro výrobu brousících, leštících a honovacích past nebo ve formě kovových (Ca, Zn, Al, Mg) mýdel pro tažirenské přípravky. Rozšiřuje se používání syntetických esterů nenasycených mastných kyselin, přičemž volba estericky vázaného radikálu významně ovlivňuje lubrikační schopnost a stabilitu výrobku. Se vzrůstající kapacitou výrobních jednotek na bionaftu (methylesteru nenasycených mastných kyselin) se zvyšuje dostupnost i jiných esterů, využitelných pro maziva. Nejnovější typy maziv pro tváření a výkonné obrábění využívají syntetických derivátů přírodních esterů, které jsou částečně zpolymerovány za vysoké teploty do sloučenin, které obsahují obvykle 3 původní molekuly oleje. Jsou označovány jako „přírodní polymery“. Jsou biologicky rozložitelné, výborně mažou za extrémních tlaků, zvyšují viskozitu přípravků a dobře se kombinují s minerálními oleji, polyalfaolefíny, estery, polybuteny apod.

Snadná biologická rozložitelnost těchto látek spočívá zejména ve zvýšené reaktivitě dvojných vazeb, které tyto oleje a jejich deriváty obsahují. Vyšší reaktivnost těchto derivátů s dvojnými vazbami zároveň komplikuje odmastitelnost těchto látek. Na povrchu kovů probíhají oxidační reakce vlivem působení vzdušného kyslíku za tvorby hydrogenperoxidů. Ty se snadno rozpadají a tento rozpad je urychlován působením tepla, světla a celou řadou iontů kovů. Produkty štěpení, peroxidické, alkoxylové a hydroxylové radikály, jsou velmi reaktivní a snadno se spojují do polymerních sloučenin.

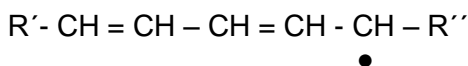
Mechanismus vzniku polymerních sloučenin vysychavých olejů obsahuje následující kroky:

1. Vznik volného radikálu odštěpením vodíku na uhlíku, který sousedí s dvojnou vazbou

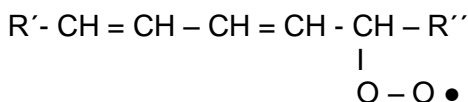


R' je alifatický řetězec, R'' je alifatický řetězec, zakončený karboxylovou skupinou, ● volný elektron

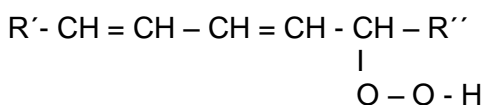
2. Radikál se přeskupí na stabilnější systém s konjugovanou dvojnou vazbou



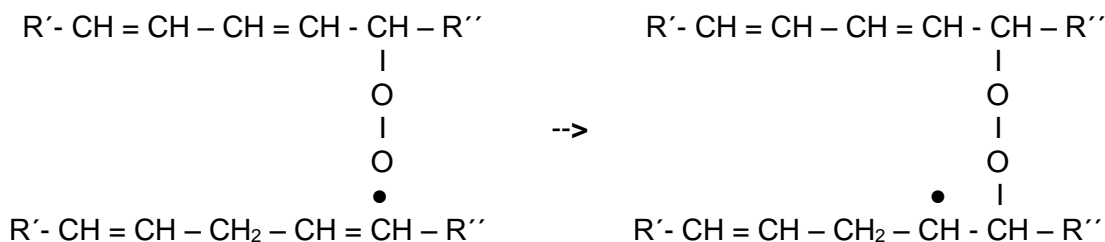
3. Radikál reaguje se vzdušným kyslíkem na vysoce reaktivní peroxidový radikál



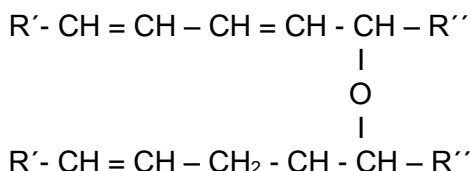
4. Tento radikál se stabilizuje na málo stabilní peroxosloučeniny odtržením vodíku jiné sloučenině například:



Nebo reakcí s dvojnou vazbou sousední kyseliny



5. Peroxidové sloučeniny jsou nestálé a rozpadají se působením světla, tepla a iontů kovů na stabilní sloučeniny, alkoxylový radikál vytváří příčné vazby s dvojnými vazbami za vzniku trojrozměrných polymerních sloučenin



Popsaný mechanismus je prakticky stejný jako vytváření pojivového lakového filmu u olejových a fermežových barev. Polymerní produkty jsou velmi obtížně odmašťitelné dosud používanými prostředky a vyžadují podstatně komplikovanější technologii odmaštění. Proto je účelné provést odmaštění co nejdříve po dokončení tvářecích operací, kdy je stupeň polymerace a zesíťování těchto sloučenin nízký. Rychlost polymerace je rychlejší na barevných kovech, například mosazný povrch se může stát obtížně odmašťitelný již po jednom dni.

Při nízkém stupni polymerace postačí pro odmaštění běžné alkalické nebo tenzidové odmašťovače. Lépe se osvědčují silně alkalické odmašťovací přípravky na bázi alkalických hydroxidů a defosfátovací lázně s doplňovacími tenzidy. V silně alkalickém prostředí za zvýšené teploty polymerní sloučeniny depolymerují a rozpadají se esterické vazby. Volné mastné kyseliny jsou zmýdelněny a stanou se rozpustné ve vodě. Zmýdelnění derivátů rostlinných olejů je obvykle provázeno zvýšením pěnivosti odmašťovací lázně, což může působit problémy při postřikovém způsobu odmaštění. Nahromadění zmýdelněných derivátů vede i ke zvýšení emulgační schopnosti lázně, případně změně charakteru odmašťovače z deemulgujícího na emulgující. Relativně snadná zmýdelnitelnost neplatí pro „přírodní polymery“. Ty nejsou polymerovány přes vazbu s kyslíkem a proto jsou odolnější proti hydrolyze v alkalickém prostředí.

Při vyšším stupni polymerace lubrikantů je nezbytné podpořit chemický účinek odmašťovací lázně mechanickým působením například ultrazvuku, mechanického omílání, hydrofinitování apod. Obecně se prodlužuje doba působení odmašťovací lázně a zvyšuje její teplota. Nepříznivé dlouhodobé působení silně alkalických lázní na barevné kovy jako naleptání, změna barvy, selektivní odzinkování mosazi apod. se dá potlačit přísadkami vhodných inhibitorů.

Chemisorpčně a chemicky vázané látky

Tato skupina nečistot zahrnuje širokou skupinu látek od okujů a rzi až po organické látky. Anorganické sloučeniny kovů jsou na povrchu obvykle zřetelně patrné a to usnadňuje kontrolu jejich přítomnosti na povrchu. Organické chemicky a chemisorpčně vázané sloučeniny tvoří obvykle tak tenké vrstvy, že se jejich přítomnost na povrchu vzhledově neprojeví. O to větší riziko pro povrchovou úpravu představují. Síla vazby ke kovovému povrchu je obvykle dána polaritou a chemickou reaktivitou jejich funkčních skupin. Jejich odstranění z povrchu bývá ztíženo jejich vysokou viskozitou, vysokým bodem tání apod. Z této skupiny látek jsou dále uvedeny některé typy obtížně odstranitelných organických látek, které se vyskytují v průmyslových přípravcích.

Chlorované parafiny

Tyto látky jsou součástí výborných tvářecích přípravků. Dříve používaly jen na zpracování obtížně tvařitelných materiálů jako austenitické korozivzdorné oceli. Jejich používání je potlačováno pro jejich ekologické nevýhody, špatnou biologickou rozložitelnost, obtížné spalování olejů s chlorovanými parafiny, kontaminace odpadních vod AOX. Jejich přítomnost v přípravcích pro tvářecí by měla být uvedena v bezpečnostním listu, protože tato skupina látek jsou podezřelé karcinogeny. Častěji se však setkáme jen s údajem o množství vázaného chloru v mazivu.

Pro odmašťování obvykle postačí obvyklé alkalické odmašťovací lázně, je však nutné zvýšit koncentraci, teplotu a dobu působení lázně. Často pomůže i mechanický účinek ultrazvuku, mechanického omílání apod. Výhodné je dvoustupňové odmaštění, kdy lázeň v druhém stupni odmaštění je udržována čistší a s vyšším obsahem tenzidů, než lázeň v prvním stupni. Je třeba dbát na důsledné odstraňování odloučeného oleje protože přenos chlorovaných parafinů snadno způsobí redepozici na odmaštěný povrch. V kyselých operacích, kde je riziko redepozice nejvyšší, se doporučuje použití neionogenních tenzidů. Pro odstranění chemisorpčně vázaných zbytků je nutné elektrolytické odmaštění.

Organické estery kyseliny fosforečné a deriváty fosfonových kyselin

Deriváty tohoto typu se často používají jako EP přísady zejména při zpracování železných kovů. Do olejů se nejčastěji přidávají ve vodě málorozpustné estery alifatickými a alifaticko-aromatickými uhlovodíkovými radikály. Nejhůře se odmašťují organické EP přísady, které v molekule obsahují jak fosfor tak síru (např. dialkyldithiofosfát zinku ZDDP). Do řezných emulzí se používají i alkoxylované deriváty, které jsou rozpustné jak v olejích tak ve vodě. Plní zde více funkcí, kromě lubrikace, emulgují oleje a působí jako korozní inhibitory kovů. Inhibiční vlastnosti esterů kyseliny fosforečné se využívají zejména pro inhibici železných kovů, slitin hliníku a slitin mědi. Chemisorpčně vázané estery kyseliny fosforečné se používají pro zvýšení přilnavosti některých syntetických nátěrových hmot. Ve vodou ředitelných nátěrových hmotách se používají jako korozní inhibitory proti bleskové korozi železa. Estery kyseliny fosforečné s alkoxylovanými uhlovodíky jsou velmi stabilní v silně alkalických prostředích, proto se využívají i jako tenzidy v odmašťovacích lázních a hydrotropní látky v kapalných odmašťovacích přípravcích.

Při odstraňování mastnot s chemisorbovanými estery kyseliny fosforečné se poměrně snadno odstraní silné vrstvy mastnot v běžných alkalických odmašťovačích. Na povrchu však zůstává tenká vrstva esterů vázaná chemisorpčně. Silná chemisorpční vazba na kovový povrch obvykle způsobí hydrofobicitu kovového povrchu, která je mírně zesilována působením kyselého prostředí. Na takto hydrofobizovaný povrch se snadno redeponují emulgované mastnoty. Tento jev zvyšuje riziko nekvalitních následných úprav povrchu. Proto je nutné snížit přenosy mastných látek z prvních stupňů odmašťování a dobře oplachovat mezi jednotlivými operacemi předběžných úprav. Nedokonalé odstranění chemisorbované vrstvy působí problémy obvykle jen při galvanickém pokovování. Dokonalé odstranění z povrchu je možné elektrolytickým odmaštěním.

Sloučeniny se siloxanovým řetězcem

Nebezpečnost přítomnosti běžných silikonových olejů na povrchu kovů pro povrchovou úpravu nátěrovými hmotami a galvanickým pokovením je dostatečně známa. Řada podniků přijala přísná interní omezení a zákazy použití přípravků se silikony v areálu svých závodů. Proto se s těmito sloučeninami setkáme jen zřídka. Nejčastěji se používají pro separaci forem pro lisování plastů nebo odlévání zinkových odlitků. Bývají i součástí hydrofobizačních přípravků. Dalším nechtěným zdrojem kontaminace povrchu mohou být silikonové odpěňovače. Methylsilikonové polymery jsou běžnými způsoby prakticky neodmastitelné. Snáze jdou odstranit fenylsilikonové polymery, přesto je jejich odmaštění velmi problematické. Pokrok v chemii silikonů zavedl do průmyslové praxe řadu zajímavých derivátů se siloxanovými řetězci, které mohou být rizikové pro přípravu povrchu. A druhou stranu řada nových sloučenin povrchové úpravě nevádí a dokonce se dá pro přípravu povrchu využít. Jedná se například o silikonové tenzidy, které se vyrábějí alkoxyací silikonových olejů. Pak záleží na poměru hydrofobní a hydrofilní části molekuly zda představují riziko či nikoliv. Trisiloxanové tenzidy jsou nejučinnějšími směšedly mezi povrchově aktivními látkami.

Odmaštění povrchů kontaminovaných silikonovými oleji je nejlépe neprovádět, protože často vede ke zničení odmašťovacích lázní a kontaminaci zařízení. Pokud je to nezbytné musíme silnější vrstvy odstranit rozpouštědly (chlorovanými uhlovodíky, alkoholy a nelépe acetaly). V nabídce jsou i speciální upravená rozpouštědla (např. Dow Corning DS-2025). V dalším stupni se osvědčují tenzidové přípravky s rozpouštědly a jemnými částicemi oxidu křemičitého, na které se silikonové oleje adsorbují. Přípravky se často používají v koncentrovaném stavu a nanášejí se ručně. I zde se nově nabízejí specializované vodouředitelné odmašťovače (např. Dow Corning DS-1000). Teprve pak je možné použít silně alkalické odmašťovací lázně bez nebezpečí jejich kontaminace silikony. Siloxanové polymery nesnášejí extrémní pH, proto se doporučuje několikrát střídát silně alkalické a silně kyselé prostředí odmašťovače. Pro odstranění silikonů z povrchu nepomůže příliš ani ultrazvukové odmaštění ani elektrolytické odmašťování. Kombinace odmaštění s mechanickým omíláním se osvědčila při zpracování povrchu zinkových odlitků separovaných silikonovými přípravky. Ani tímto postupem se ale neodstraní zbytky silikonů z pórů a lunek v povrchu odlitků a při lakování se objevují typické vady – kráterovitost. Proto se osvědčilo v dalším stupni předúpravy povrchu fosfátovat ve speciálním fosfátu. Teprve fosfátová vrstva do sebe absorbovala zbytky silikonů a umožnila úspěšné lakování.

Organické sulfidy, polysulfidy a organické deriváty s obsahem síry

Tyto látky často reagují s povrchem kovů za tvorby chemických sloučenin. Používají se zejména v přípravcích pro zpracování slitin mědi a v korozních inhibitech. Silná vazba sloučenin umožňuje použití vysokých pracovních tlaků při tváření kovů. Chemisorbované vrstvy nejsou na povrchu kovů viditelné, při vystavení vyšší teplotě se někdy tvoří silnější tmavé vrstvy pevně vázaných chemických sloučenin.

Při běžných způsobech odmaštění zůstane na povrchu hydrofobní vrstva organických chemisorbovaných sulfidických sloučenin. V kyselých prostředích se vazba k povrchu ještě zesiluje. Je tedy mylné domnívat se, že lze hydrofobní vrstvu odstranit mořením. Vrstva zhoršuje přilnavost laků, vadí před galvanickým pokovením a fosfátováním. Některé se sulfidických sloučenin se kumulují v následných operacích a vedou k postupnému zhoršování funkce lázní. Zvláště citlivé na tento typ nečistot jsou alkalické nekyanidové zinkovací lázně. Organické

sloučeniny síry jsou v tomto ohledu nejvíce rizikové z běžných organických nečistot. Pro odstranění zbytků nečistot se osvědčují kombinované postupy s mechanickým účinkem, otryskávání, hydrofinašování, omílání. Při elektrolytickém odmašťování se tyto látky desorbují v katodickém cyklu odmašťování. Krátkodobé anodické odmaštění může v některých případech vazbu k povrchu ještě zesílit.

Látky s organicky vázaným dusíkem

K obtížně odstranitelným látkám s organicky vázaným dusíkem patří zejména aminy, amidy, aminoamidy, polyaminy, dusíkaté heterocykly, např. imidazoly a triaziny. Obtížně odstranitelné jsou jen v případě, že obsahují dlouhé uhlíkaté řetězce, které snižují jejich rozpustnost ve vodě. Tyto látky patří k nejčastěji používaným korozním inhibitorům železných kovů. Heterocyklické dusíkaté sloučeniny inhibují kromě železných kovů i slitiny mědi a stříbra. Kromě inhibice povrchu se využívají v tvářecích přípravcích, zejména emulzích jako emulgátory a alkalizační činidla. V silně kyselých prostředích bývá organicky vázaný dusík často kvarterizován. Kvarterizace dusíku zvyšuje polaritu sloučenin a zesiluje chemisorpční vazbu ke kovu. Proto se často tyto látky využívají jako mořící inhibitory. Odstranění zbytků organik s dusíkem je proto výhodnější provést v alkalickém prostředí. Zatím co v alkalickém prostředí bývá inhibovaný povrch oceli smáčivý, v kyselém se stane hydrofobní. Na hydrofobizovaný povrch se pak snadno redeponují i běžné mastnoty. Polyaminy s dlouhými alifatickými řetězci se používají v mazivech pro zvýšení přilnavosti mazadel, například pro oleje řetězových pil.

Při odmašťování obvykle postačí běžné odmašťovací lázně. Doporučuje se provádět odmaštění ve dvou stupních nebo kombinovat chemické a elektrolytické odmaštění. Nebezpečí obvykle hrozí jen tehdy, zesílí-li vazba nevhodným zařazením kyselé operace, když ještě není dostatečně odstraněna chemisorbovaná vrstva.

Závěr

Uvedený přehled obtížně odstranitelných nečistot není vyčerpávající. Každý technolog povrchových úprav se setkal s obtížně upravitelným zbožím. Nelze dát příliš mnoho obecných rad, každý konkrétní případ je nutné řešit v podmínkách reálného provozu. Je dobré zajímat se, jaké nečistoty jsou na povrchu zboží, které se nutné povrchově upravit. Cenné informace je možné získat z technických a bezpečnostních listů maziv.

Literatura:

1. Katalog průmyslových maziv, BertelsmannSpringler CZ, listopad 2000
2. Prezentační materiály firmy Novance
3. Technické informace firem Aral, Castrol, Fuchs Oil Corporation, Triga, Chesterton, King Industries
4. Zelinger J.: Chemie v práci konzervátora a restaurátora, Academia 1987

Vstup do technologie povrchových úprav

Ing. Ladislav Obr, CSc.

1. Úvod

Elektrolytické a bezproudové vylučování kovů a jejich slitin je důležitou a průmyslově významně rozšířenou aplikovanou součástí elektrochemie. Počátky rozvoje galvanochemie se datují do 18. století, kdy italský anatomik a chemik, Luigi Galvani, (1737 – 1798) studoval pohyb iontů v elektrickém poli a tato disciplína byla s největší pravděpodobností, po něm nazvaná „galvanizace“. Jeho, o něco mladší vrstevník, italský profesor a fyzik, Alessandro Volta, (1745 – 1827), sestavil první baterii, „Voltův sloup“ a položil základy galvanického stříbření, když galvanicky z roztoku dusičnanu stříbrného (AgNO_3) vylučoval povlaky stříbra. Svou prací v oblasti elektrochemie se také proslavil a nezapomenutelně zapsal německý fyzik, Georg Ohm, (1789 – 1854), definicí „Ohmova zákona“. K zásadnímu rozvoji elektrochemie přispěl britský fyzik a chemik, Michael Faraday (1791 – 1867) formulací Faradayových zákonů, které řeší transport elektricky nabitých hmoty a elektrického náboje. I když od této „pionýrské doby“ uplynula již velká řádka let, není současný stav vědeckého poznání na takové výši, aby umožnil zcela exaktní popis všech pochodů a procesů, spojený s vylučováním kovů a slitin. Chybí možnost tyto procesy řešit dokonale matematicky. Pro zájemce zabývající se běžnou aplikovanou elektrochemií popisuje řada fyzikálně-chemických zákonů alespoň základní principy a je užitečné pro každého, kdo se chce s touto technologií zabývat, získat o nich základní poučení.

V prvním rozdělení lze vylučování kovů a jejich slitin rozdělit do dvou základních kategorií :

- Vylučování bez vnějšího vloženého proudu
- Vylučování pomocí vnějšího vloženého proudu

2. Vylučování bez vnějšího vloženého proudu

Kovové povlaky lze vylučovat také bez použití vnějšího zdroje, bez vloženého proudu. V provozní praxi se často tato technologie nazývá chemický pokov. Podle způsobu vyloučení lze tuto skupinu dále dělit :

- Pokov výměnou iontů
- Kontaktní pokov
- Redukční pokov.

Pokov výměnou iontů spočívá v ponoření pokovovaného kovového předmětu do příslušného roztoku, zpravidla za zvýšené teploty. V průmyslové praxi je tato metoda více známá pod termínem „cementace“. Podstata technologie spočívá ve výměně iontů ušlechtlejšího kovu z roztoku za méně ušlechtilý kov pokovovaného základního materiálu. Nejznámější je případ vylučování mědi z roztoku síranu měďnatého na železe. Proces lze ve zjednodušené formě popsat následnou rovnicí :



Tímto způsobem lze např. vylučovat mosaz a měď na hliníku, kadmium na mědi a oceli, měď na oceli a zinku, zlato na mědi a oceli, olovo na mědi, zinku a oceli, stříbro na mědi a zinku, cín na hliníku a oceli. Vyloučené povlaky jsou v řadě případů porézní, nedostatečně přilnavé a s nízkou mechanickou odolností. Nechtěně vycementované povlaky mohou způsobit nízkou přilnavost následných galvanicky nebo chemicky vyloučených povlaků a způsobit puchýře a defekty povlaků. Jako příklad lze uvést cementování mědi na železe v mořících lázních, kde byly mořeny i díly z barevných kovů nebo mědi.

Principem **kontaktního pokovu** je umělé vytvoření „vnitřního zdroje proudu“. Pokovovaný předmět je ponořen do roztoku obsahujícího vylučovaný kov a provede se dotek s kontaktním kovem. Tento kontaktní kov musí být méně ušlechtilý než vylučovaný kov. Dotekem vznikne galvanický článek, v němž kontaktní kov je anodou. Pokovení tímto způsobem je používáno jen velmi omezeně. Většinou se využívá k barvení kovů. V bižuterním průmyslu byla tato technologie používána k chemickému cínování. Použitá anoda byla zinková.

Třetí způsob, **redukční pokov**, je nejrozšířenější a nejnámější. Podstatou je, aby v roztoku bylo přítomné redukční činidlo, které je schopno dodat v roztoku přítomným kationtům potřebné elektrony. Nutnou podmínkou této technologie je materiálově vhodný, dokonale čistý a aktivní povrch pokovovaného dílu. Vylučování příslušného kovu nebo slitiny obvykle probíhá za zvýšené teploty a za přesně zvolených pracovních podmínek. Vlastní provedení je jednoduché, pokovovaný díl se jen ponoří do pracovního roztoku a zde se ponechá stanovenou dobu. Mezi nejrozšířenější technologie patří chemické niklování, stříbření a měďení. Zjednodušeně lze proces chemického niklování popsat :



3. Vylučování pomocí vnějšího vloženého proudu

Možnost galvanického vylučování kovů pomocí stejnosměrného proudu je dána skutečností, že kovové prvky lze v převážné většině případů zoxidovat na sloučeniny, v nichž je kov vázán tzv. iontovou vazbou jako kationt s jedním nebo více elementárními kladnými náboji. Partnerem kationtů vyrovnávajícím kladný elektrický náboj svým odpovídajícím nábojem negativním jsou pak anionty. Situace je dále komplikovanější v těch případech, kdy vylučovaný kov není ve formě jednoduchého kationtu, ale vázán jako součást aniontu. V tom případě bývá kov centrální součástí konstrukce celého aniontu a váže na sebe většinou kyslík, případně i jiné nekovové atomy nebo skupiny. Navenek jsou samozřejmě tyto sloučeniny elektroneutrální, čímž má být řečeno, že je v principu součet všech nábojů v určitém kvantu sloučeniny nulový.

Jako rozpouštědla lze užít různých látek, z nichž nejobvyklejší je voda. Při rozpouštění iontových sloučenin, např. ve vodě, tedy dochází k rozpadu iontové mřížky a kationty i anionty jsou obklopeny (a vázány fyzikálně chemickými silami) s molekulami rozpouštědla.



Z výše uvedené úvahy vyplývá, že nejdůležitější jsou procesy vylučování kovů z vodných roztoků. Rozpuštěním iontové sloučeniny lze pevnou krystalickou mřížku rozrušit, při čemž hnací silou tohoto procesu jsou solvatační síly (v případě vody hydratační síly), které eliminují přitažlivé síly mezi anionty a kationty. Příkladem může sloužit běžně používaná technologie měďení z kyselých elektrolytů. Při rozpuštění měďnaté soli, např. síranu měďnatého, dojde k oddělení iontů



Měď je možné z kovového stavu převést do stavu iontového také anodickou oxidací



Tato reakce je vratná. Přivedeme-li do roztoku, v němž jsou ponořeny dvě kovové elektrody, např. destičky mědi, stejnosměrný proud, probíhá na záporně polarizované elektrodě reakce



a dochází k vylučování kovového povlaku mědi.

Galvanické lázně jsou, ve většině případů, vodné roztoky obsahující většinou iontově rozpuštěné anorganické soli kovů, ze kterých se kov redukuje na katodě. Je možné daný kov vylučovat i z prostředí jiných rozpouštědel, než je voda a nebo tavenin. V provozní praxi nejsou tyto systémy rozšířené a aplikují se jen ve speciálních případech, když nelze použít jako rozpouštědlo vodu. Reálné galvanické lázně obsahují ještě další skupiny látek, které výrazně ovlivňují formu, strukturu a vzhled vylučovaného kovu, vodivost elektrolytu apod. Obecně tyto látky zahrnujeme pod pojmem pomocné a leskutvorné přísady.

Jsou-li do roztoku soli, kyseliny nebo zásady ponořeny dvě kovové elektrody ze stejného materiálu a tyto elektrody jsou spojeny se zdrojem stejnosměrného proudu při dostatečném napětí, počne obvodem protékat proud a na elektrodách začíná docházet k chemickým reakcím. Tento proces se nazývá elektrolyza. Působením stejnosměrného proudu dochází v roztoku soli, elektrolytu, k transportu iontů k elektrodám. Kationty, kladně nabitě ionty, se pohybují směrem k záporně nabitě katodě a naopak záporně nabitě anionty se pohybují ke kladně nabitě anodě.

Proces vylučování kovového povlaku na katodě je označován jako elektrokystalizace. Pro proces elektrokystalizace je charakteristické, že se zde uplatňují stejné zákonitosti jako pro jiné krystalizace. Při běžné chemické krystalizaci je podmínkou vzniku zárodku krystalu nutnost přesyceného roztoku, tj. aby chemický potenciál rozpuštěné látky byl roven chemickému potenciálu krystalu. V případě procesu elektrokystalizace je přesycený roztok nahrazen elektrodovým přepětím, tj. rozdílem elektrodového potenciálu, při němž se může vytvářet zárodek kovového krystalu.

Kvantitativní popisem procesu elektrolyzy se zabýval, již v úvodu uvedený britský fyzik a chemik, Michael Faraday. Jeho dva zákony patří k nezákladnějším elektrochemickým poznatkům, jsou v souladu se stávajícími poznatky a lze je společně následně formulovat : **transport elektricky nabitě hmoty a elektrického náboje jsou ekvivalentní.**

Pro katodické vylučování kovů lze pak tuto formulaci transformovat do následující podoby : **1 Faraday, 96 485 Coulombů, což je 26,801 A.hod., vyloučí 1 gramekvivalent kovu.** Gramekvivalentem se rozumí atomová hmotnost dělená příslušným počtem nábojů, zjednodušeně mocenstvím. V galvanické praxi a pro zjednodušení je gramekvivalent nahrazen **elektrochemickým ekvivalentem**, který představuje množství kovu v gramech vyloučené 1 A.hod.

Faradayovi zákony slouží v galvanotechnice k základním výpočtům. Pomocí nich lze spočítat množství, potažmo, tloušťku vyloučeného kovu na katodě, množství rozpuštěného kovu na anodě, potřebnou dobu k pokovení a proudové výtěžky katodových a anodových reakcí. Z výše uvedených vztahů vyplývá, že rychlost vylučování je přímo úměrná intenzitě proudu, který elektrolyzérem protéká. To znamená, že k vyloučení povlaku o stanovené tloušťce by měla být rozhodující a určující katodická proudová hustota a čas vylučování. V reálných, skutečných podmínkách tomu však tak docela není. Ne veškerý prošlý elektrický náboj se spotřebovává na vyloučení požadovaného kovu nebo slitiny. Také zcela výjimečně probíhá na elektrodách jen jedna reakce. Je běžné, že část, někdy i podstatná, prošlého elektrického náboje se spotřebovává na řadu bočních, současně probíhajících, reakcí. Jako příklad může sloužit vylučování vodíku na katodě a kyslíku na anodě. Dále mohou být redukovány jiné složky elektrolytu, buď přítomné další kovy nebo organické látky, které jsou součástí reálné galvanické lázně, či byly do lázně zavlečeny přenosem jako znečišťující.

Z těchto důvodů byl zaveden pojem **katodový proudový výtěžek**, někdy se uvádí pojmem katodová proudová účinnost a vyjadřuje se v procentech. Je to hmotnost skutečně vyloučeného povlaku (kovu či slitiny) k hmotnosti povlaku, jež by se měl vyloučit na základě Faradayova zákona. Skutečná hodnota katodického proudového výtěžku se pohybuje v poměrně širokých mezích (0,10 – 1,0). Jako příklad lze uvést chromování, kde se pohybuje v rozmezí 0,1 – 0,28, zinkování 0,55 – 0,96, mědění 0,7 – 1,0, niklování 0,95 – 1,0, cínování 0,9 – 0,95 atd. Velikost katodového proudového výtěžku typ použitého elektrolytu a je jiný např. u kyanidového, alkalického bezkyanidového nebo slabě kyselého zinkování.

Podobně je třeba uvažovat i o situaci na anodě. I zde **anodová rozpustnost** není vždy 100% a obvykle se pohybuje v rozmezí 70 – 100%. Některé procesy vyžadují použití nerozpustných anod a pak požadovaný kov, nebo i několik kovů v případě vylučování slitiny, musí být do elektrolytu dodáváno v tekuté formě v podobě přísad.

Z výše uvedených poznatků vyplývá, že elektrolyzér, v našem případě galvanická lázeň, je složitou elektrochemickou soustavou, kde musíme sledovat bilanci katodických a anodických dějů a korigovat složení elektrolytu. Galvanické vylučování kovů není totiž jen rozpouštění anody do elektrolytu a jeho následné vyloučení na katodě. Také je nutné mít na paměti, že nelze libovolně zvyšovat katodickou proudovou hustotu a tím rychlost vylučování, jak by na první pohled vyplývalo z výše uvedených Faradayových zákonů. I zde platí řada omezení a rychlost vylučování se řídí nejpomalejším elektrochemickým dějem.

Praktický příklad výpočtu doby galvanického pokovu je uveden v následujících vztazích. V první případě vyjadřuje vztah mezi dobou pokovu a tloušťkou vylučovaného povlaku, v druhém pak mezi dobou pokovu a hmotností vylučovaného povlaku. Druhý vztah se používá např. v případě dekorativního pokovu drahými nebo platinovými kovy v bižuterním průmyslu.

$$t = h \cdot s \cdot P \cdot 1\,000 / A_e \cdot i \cdot r \quad (7)$$

$$t = G \cdot P \cdot 1\,000 / A_e \cdot i \cdot r \quad (8)$$

Použité symboly :

t - doba v hod. **h** - tloušťka povlaku v mm **P** - plocha předmětu v dm²

i - proudová intenzita v A **r** - katodický proudový výtěžek v %

G - váha vyloučeného kovu v g **s** - specifická hmotnost vyluč. kovu v g/cm³

A_e - elektrochem. ekviv. v g/Ahod.

Kovy a jejich slitiny vyloučené galvanickým procesem se z hlediska struktury a vlastností velmi odlišují od kovů a jejich slitin připravených různými metalurgickými postupy, např. tváření, litím atd. Jejich odlišnost je především z pohledu termodynamiky, kdy při klasických metalurgických postupech jsou mnohem vyšší teploty než u galvanických procesů. To umožňuje ošetření povrchů tepelně zpracovaných součástí při zachování jejich původních vlastností. Vlastnosti galvanických povlaků jsou určeny především jejich strukturou a často i malé změny ve struktuře přináší značné změny ve vlastnostech.

Čistota kovů vyloučených elektrolytickou cestou bývá zpravidla vysoká. To zcela neplatí u galvanických procesů, kde lze ve vyloučených kovech nebo jejich slitinách novými analytickými metodami stanovit malá množství nečistot a lze ve vyloučených povlacích identifikovat vodík, kyslík, síru, uhlík a další prvky. Tuto skutečnost zapříčiňují přítomné přísady nebo jejich rozkladné produkty, kterými jsou součástí galvanických lázní a mají zásadní vliv na vzhled povlaků, mechanické a jiné vlastnosti a vnitřní pnutí.

Vnitřní pnutí v povlaku je důsledkem deformace mřížky a mřížkových poruch, které v procesu růstu krystalů vznikají. Příčinou jsou chemické změny adsorbovaných látek, přísad a jejich rozkladných produktů, a jejich objemové kontrakce. Zvláštní postavení mezi příčinami vnitřních pnutí má také vodík, který se současně vylučuje s většinou kovů vylučovaných galvanickým procesem. Je to realita, se kterou musíme v galvanických technologiích počítat.

Vodíkový kationt je v první fázi redukován na atomární vodík. Ten s ohledem na své velmi malé rozměry lehce difunduje vyloučenou vrstvou a může proniknout i do základního materiálu. Pokud se tak stane, často výrazně ovlivňuje mechanické vlastnosti základního materiálu a to hlavně jeho pevnost. Tato skutečnost je velmi nežádoucí hlavně u ocelí, kde způsobuje jev, který je nazýván „**Vodíková křehkost**“. Jev lze eliminovat ohřevem a vypuzením vodíku z materiálu. Značný problém způsobuje i plyný vodík, který vzniká rekombinací atomárního vodíku. Pokud je na fázovém rozhraní, katoda-elektrolyt-vylučovaný vodík, vysoké povrchové napětí, plyný vodík se ve formě bublinky z povrchu katody neuvolní, blokuje růst krystalu a sama je obrůstána kovem. Vzniká tak defekt, který nazýváme „**vodíkový pitting**“. K odstranění tohoto vzhledového defektu se do reálných galvanických lázní přidávají ionogenní nebo neionogenní smáčedla.

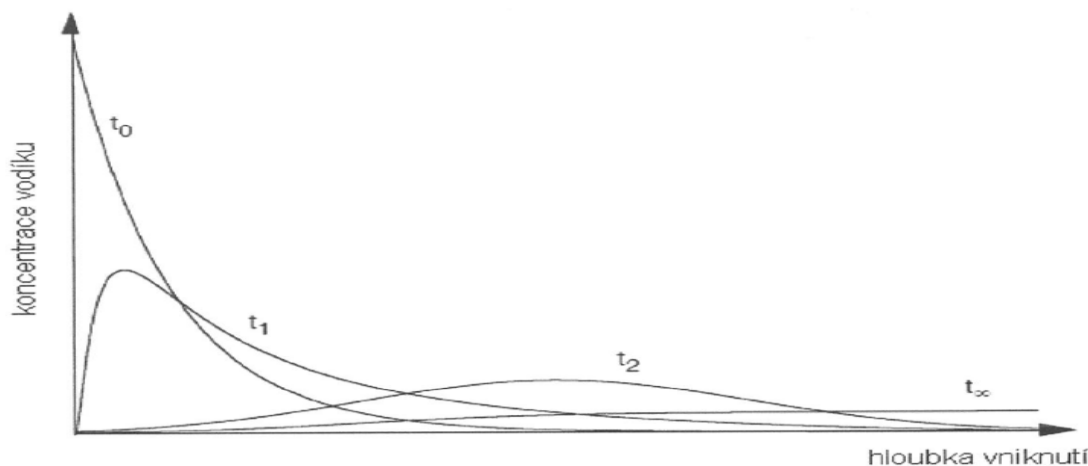
Problematika a potíže s vodíkovou křehkostí nejsou jen doménou galvanického vylučování kovů ale i jiných operací prováděných v technologiích povrchových úprav.

Procesy náchylné na vstup vodíku do materiálu :

- Moření
- Elektrolytické odmaštění – katodické
- Stahování povlaků v kyselinách
- Galvanické procesy

Ve všech těchto případech se doporučuje provést tepelné odvodňování a to nejpozději do čtyř hodin po proběhnutém procesu. Na níže uvedeném obrázku č.1 je zpracována závislost hloubky průniku atomárního vodíku do základního materiálu v závislosti na čase. Čas t_0 je doba těsně po ukončení procesu.

Obrázek č. 1 **Koncentrační průběh vstupu atomárního vodíku do materiálu**



Problematice vnitřního pnutí nebyla a v řadě případů není ani dosud, věnována potřebná pozornost.

Vnitřní pnutí dělíme do několika základních kategorií :

- Pnutí 1. druhu – projevující se v makroskopickém měřítku
- Pnutí 2. druhu – projevující se v oblasti krystalitů a zrn
- Pnutí 3. druhu – projevující se na úrovni atomových skupin

V případě vylučování silných až extrémně silných galvanických vrstev běžných v technologiích galvanoplastiky, má velký význam makropnutí, které může způsobit při překročení meze pevnosti vylučovaného kovu, destrukci vyloučeného povlaku. Je-li pnutí nižší než je mez pevnosti, může docházet k významným tvarovým změnám a rozměrovým deformacím. U protikorozních technologií zvýšení makropnutí způsobuje snížení adheze vyloučeného povlaku k základnímu materiálu a zhoršení korozní odolnosti. Oba poslední druhy pnutí (2. a 3. druhu) mají vliv na tvrdost vylučovaných povlaků. Čím je vyšší pnutí, tím stoupá i tvrdost.

Další důležitou a charakteristickou vlastností galvanicky vyloučených povlaků je jejich nerovnoměrnost, „**hloubková účinnost**“, či-li rozdílná tloušťka vyloučené vrstvy. To je způsobeno jednak tím, že v skutečných případech má katoda, pokovovaný předmět, svůj reálný tvar. Katodická proudová hustota na jednotlivých místech pokovovaného předmětu je rozdílná a závisí na rozložení elektrostatického pole. Rovnoměrnost elektrostatického pole můžeme ovlivnit vhodným umístěním pomocných anod, stínících prvků a geometrií funkční vany, či-li elektrolyzéro. Obecně platí, že na vyvýšených místech (výčnělcích, hranách) je intenzita vyšší a naopak v prohlubních (otvory, štěrby) nižší, než je průměrná hustota proudu, vztažená na celkovou plochu povrchu katody, pokovovaného předmětu. Tyto všechny výše uvedené faktory způsobují tzv. „**primární rozdělení proudu**“. Skutečné vyloučené množství kovu se však může ještě více lišit a může být dále způsobeno probíhajícími elektrochemickými ději nebo transportními procesy. Tyto vlivy zahrnujeme do „**sekundárního rozdělení proudu**“.

To je zásadní rozdíl od procesů chemického, bezproudového, vylučování povlaků v galvanotechnice. Bezproudově vyloučené povlaky jsou mnohem rovnoměrnější, není zde elektrostatické pole a neexistuje tudíž fenomén „primárního rozdělení proudu“. Tloušťku ovlivňují jen transportní procesy. Podcenění těchto procesů však může vést i k poměrně velkým rozdílům v tloušťce vyloučeného povlaku.

Do oblasti „**terciárního rozdělení proudu**“ zahrnujeme u galvanických procesů vliv závěsové techniky. Tato oblast bývá v řadě případů podceněna a přitom nesprávně zvolený závěs, ať již svým nevhodně zvoleným tvarem či nevhodným materiálem, může zásadně ovlivnit kvalitu a rozložení vyloučeného povlaku.

Hlavní zásady a postup navrhování závěsů :

- Výpočet maximálního možného počtu součástek na závěs, s ohledem na rozměry funkční vany, požadované průměrné proudové hustoty a přípustného zatížení proudového zdroje
- Stanovení polohy jednotlivých součástek na závěsu z pohledu rozmístění anod ve funkční vaně. Respektovat obecné zásady z hlediska rovnoměrnosti pokovení určených funkčních ploch. Provést korekci polohy součástek s ohledem na výnos elektrolytu a odvodu vylučovaných plynů
- Zhotovit modelový závěs a provést zkoušku na modelovém zařízení. Ověřit předpokládané rozložení tlouštěk povlaku a případně provést korekce rozmístění součástek.
- V případě, že se na modelovém závěsu nepodaří dosáhnout předepsaných parametrů, zvážit navrhnutí pomocných anod nebo vhodného stínění.
- Opakovat modelovou zkoušku a navrhnout konkrétní podobu závěsu, včetně upevňujících prvků jednotlivých součástek a izolaci závěsu.

Cílem tohoto krátkého příspěvku je umožnit všem zájemcům o poznání zákonitostí pochodů a procesů v oblasti povrchových úprav „pootevřít“ pomyslné dveře základů elektrochemie a vstoupit do technologií povrchových úprav.

Použitá literatura :

- 1, Galvanické povrchové úpravy, Učební text Eduka Praha
- 2, Kurz Galvanizérů 1, Učební text VŠB-TU Ostrava, Ostrava 2 000

Anodové materiály pro galvanotechniku

Ing. Martin Paidar, Ph.D., VŠCHT Praha

Elektrochemické procesy

Galvanické vylučování kovů je založeno na vylučování kovového povlaku na povrchu elektronově vodivého materiálu pomocí vloženého elektrického napětí a prošlého elektrického náboje. Jedná se tedy o elektrochemický proces, kdy je elektrická energie z vnějšího zdroje přeměněna na energii chemickou ve formě vyloučené vrstvy. Tento proces je rovněž nazýván elektrolyza. Základem každého elektrochemického procesu je přítomnost redukční elektrody, iontově vodivého prostředí (elektrolyt) a oxidační elektrody (anody). Elektroda, na níž probíhá redukční děj, je uzančně nazývána katodou. Elektrolyt je zpravidla vodný roztok rozpuštěných solí, kyselin a zásad. Nicméně jej může tvořit rovněž tavenina nebo např. iontové kapaliny.

Dalším aspektem je zohlednění geometrické uspořádání elektrolyzéry, aby bylo zajištěno pokovení všech částí katody. Toho lze dosáhnout vhodným tvarem anody, neboť tvar katody je zpravidla dán tvarem výrobku. Vždy je třeba dbát na co nejrovnoměrnější distribuci proudu tj. aby ve všech částech katody protékal Z energetického hlediska je pak významná tzv. proudová účinnost vylučování kovu. Množství vyloučeného kovu je přímo úměrné prošlému elektrickému náboji jak popisuje Faradayův zákon. Zpravidla na elektrodě probíhají i další nežádoucí reakce, které tak snižují vyloučené množství kovu. Podíl skutečně vyloučeného kovu a teoreticky vyloučeným množstvím je pak proudová účinnost procesu. Proudovou účinnost lze vypočítat pomocí vztahu:

$$\eta = z F m_k / (I t M_r) \cdot 100 \quad \{1\}$$

kde

η je proudová účinnost (%)

F je Faradayova konstanta (96493 C mol^{-1})

I je procházející elektrický proud (A)

m_k je hmotnost vyloučeného kovu (g)

M_r je molární hmotnost kovu (g mol^{-1})

t je doba trvání elektrolyzy (vylučování) (s)

z je počet elektronů daný reakcí na katodě

Energetickou náročnost procesu pak určuje prošlý elektrický náboj (proud násobený časem) a vložené napětí na elektrolyzér:

$$E = U I t \quad \{2\}$$

kde

E je energetická spotřeba procesu (J)

U je napětí elektrolyzéry (V)

Napětí na elektrolyzéry je dáno použitou proudovou hustotou. Na jeho výši se podílejí především potenciály elektrodových reakcí a odporová ztráta v elektrolytu. Vzájemným přiblížením elektrod tak lze výrazně snížit provozní napětí a tedy i energetickou náročnost procesu. Zároveň je mnohem obtížnější zajistit rovnoměrnou proudovou hustotu a tedy rovnoměrné pokovení katody. Oddálením elektrod se zlepšuje rovnoměrnost pokovení za cenu vyšší energetické spotřeby. Potenciál katody je určen reakcí vylučovaného kovu, složením elektrolytu, teplotou lázně atd. V případě anody záleží na použitém materiálu elektrody a z toho plynoucích reakcí na ní probíhajících.

Vzhledem k tomu, že k vylučování kovu dochází na katodě, je této elektrodě respektive procesům na ní probíhajícím věnována hlavní pozornost. Vhodnou volbou složení lázně a provozních podmínek je dosahováno vyloučení povlaku o požadovaných vlastnostech. Poněkud stranou pak zůstává protilehlá anoda, na níž probíhá doplňková oxidační reakce. Přesto jsou právě reakce probíhající na anodě často příčinou nekvalitního pokovení nebo dokonce znehodnocení galvanické lázně.

Obecně musí elektrodový materiál splňovat řadu požadavků. V první řadě musí být elektronovým vodičem, kdy dostatečná elektrická vodivost je nezbytná pro rovnoměrnou distribuci proudu. Dalším požadavkem je mechanická stabilita elektrod. Kromě stabilního tvaru elektrody, je žádoucí i dobrá opracovatelnost materiálu. Obtížná opracovatelnost se negativně projevuje na ceně elektrod. Materiál elektrody by měl být v daném elektrolytu dostatečně chemicky stabilní v bezproudém stavu (aby nedocházelo k samovolnému rozpouštění při vypnutí přívodu proudu). Významnou veličinou je tzv. přepětí elektrodové reakce. Přepětí je dáno rozdílem pracovního potenciálu elektrody a potenciálu teoreticky vypočteného z Nernstovy rovnice. Čím je kinetika elektrodové reakce rychlejší, tím nižší je potřebné přepětí pro danou intenzitu procesu. To v praxi znamená, že při nízkém přepětí elektrodových reakcí můžeme pracovat s nižším napětím na elektrolyzéry tj. energeticky úsporněji. Zde je třeba poznamenat, že přepětí závidí na řadě faktorů, především pak na materiálu elektrody, teplotě, pH elektrolytu, skutečném povrchu elektrody a intenzitě míchání. Obecně známé je vysoké přepětí vylučování vodíku na rtuťové katodě. Díky tomu je možné na povrchu rtuti vyloučit řadu kovů, jejichž vylučování by na jiných elektrodových materiálech byly překryty vývojem

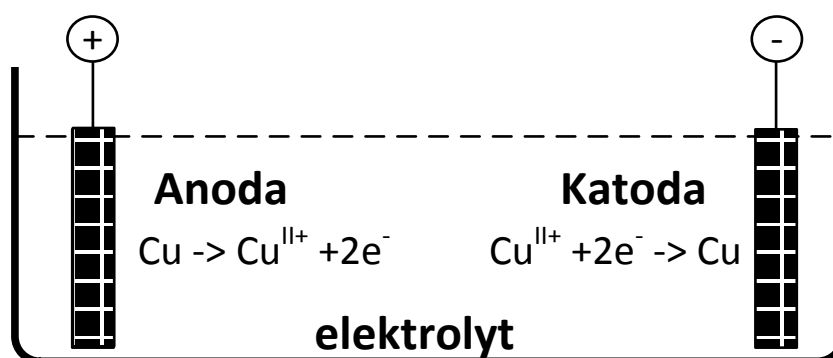
vodíku. Uvedené chování rtuťové elektrody je základním principem analytické metody polarografie, za její objev získal v roce 1959 Nobelovu cenu J. Heyrovský. V průmyslu je vysoké přepětí považováno za negativní vlastnost s výjimkou potlačení nežádoucích reakcí. Ve vodných roztocích je rozsah použitelných potenciálů elektrodového materiálu dán rozkladem vody: vývojem vodíku při katodickém zapojení a vývojem kyslíku (případně anodickým rozpouštěním) při anodickém zapojení. Toto rozmezí bývá označováno jako potenciálové okno elektrody. Pokud na elektrodě mají probíhat jiné reakce než rozklad vody, musí potenciál této reakce ležet uvnitř potenciálového okna. V opačném případě je dominantní reakcí rozklad vody.

Volba typu anody

V praxi lze používané anody rozdělit podle životnosti na anody, které se v lázni záměrně rozpouštějí a anody nerozpustné. U rozpustných anod je předpokládána pravidelná výměna, zatím co u nerozpustných anod je vyžadována co nejdelší životnost s minimální údržbou. Oba druhy anod mají své klady a zápory.

Rozpustné anody

V praxi, pokud to proces umožňuje, se nejvíce používají rozpustné anody tvořené stejným kovem, jaký je vylučován na katodě. Reakce na anodě je tedy v obráceném směru shodná s reakcí na katodě (viz. Obr. 1). V tomto případě je z lázně vyloučen kov doplněn kovem rozpuštěným z anody.



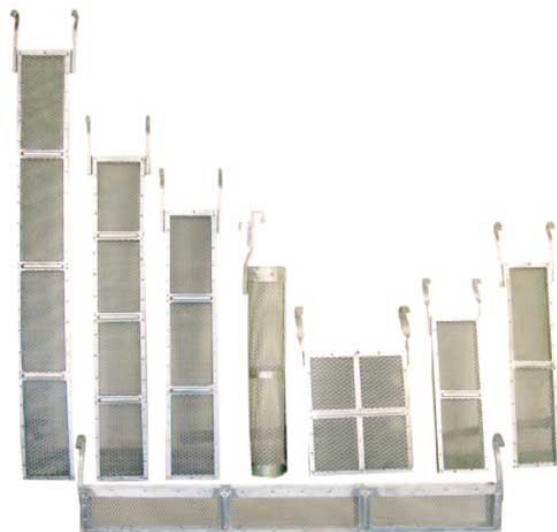
Obr. 1 elektrolyzér s rozpustnou anodou.

Hlavní výhodou rozpustných elektrod je tedy poměrně snadná kontrola a udržování koncentrace vylučovaného kovu v galvanické lázni. Proudová účinnost procesu rozpouštění anody je většinou mírně vyšší. Díky výnosu elektrolytu z lázně na povrchu pokovovaných výrobků nedochází k nárůstu koncentrace kovu v lázni.

Vzhledem k obrácenému průběhu anodické a katodické reakce je rovnovážný potenciál anody a katody shodný. Pracovní napětí na elektrolyzáru je tak nižší ve srovnání s inertní anodou. Zároveň nedochází k změnám pH elektrolytu.

Nejvýraznějším argumentem pro použití rozpustných anod je nižší cena ve srovnání s inertními anodami.

Použití rozpustných anod s sebou nese rovněž i jistá omezení. Ze samotné podstaty rozpustných anod, je třeba zajistit jejich pravidelnou obměnu. Tím, že se jejich tvar během rozpouštění mění, není možné je tvarovat do složitějších tvarů. S tím je spojena i potřeba dostatečné vzdálenosti mezi elektrodami pro zajištění rovnoměrné distribuce proudu. Při nerovnoměrném rozpouštění může docházet k rychlejšímu rozpouštění v horní části anody a jejímu odpadnutí od přívodu proudu. I při správném průběhu rozpouštění je nutné zohlednit zmenšující se plochu anody během provozu. Je proto vhodné pracovat s větší plochou anody vůči ploše katody. Anody jsou obvykle používány ve formě anodových tyčí nebo částic (kuliček) vkládaných do anodových košů. Anodové koše musí být z materiálu, jenž se anodicky nerozpouští a ani na něm neprobíhá žádná elektrodová reakce. Vhodným materiálem je například titan. Tvar koše může být různý a je navržen dle potřeby procesu, jak ukazuje Obr. 2.



Obr. 2 ukázka titanových anodových košů pro rozpustné anody ve formě částic (www.titaniumbaskets.com)

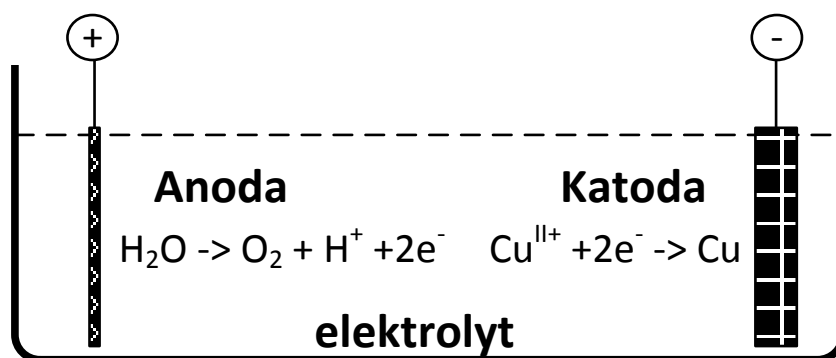
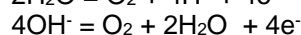
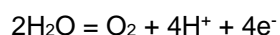
Samotný materiál anody je tvořen stejným kovem, jaký je vylučován na katodě. Je však třeba si uvědomit, že vysoce čistý kov je i mnohem dražší než kov nižší kvality. Z anod menší čistoty se tak během rozpouštění uvolňují nečistoty, které snižují kvalitu lázně. Tuhé nečistoty jsou pak zachycovány v anodových sáčcích. Zanášení sáčků se projevuje na nárůstu odporu a rovněž může negativně ovlivnit distribuci proudu. Lze využít i elektrody s příměsí, jež zlepšují samotnou funkci anody a umožňují použití anod bez sáčků.

Při vylučování směsných povlaků např. mosazí se používají anody tvořené slitinou jež je vylučována, nicméně v některých případech např. u bronze jsou použity anody z čistých kovů s kontrolovaným proudovým zatížením pro udržení složení lázně nebo kombinace rozpustné anody jednoho kovu a doplnění druhého kovu ve formě soli.

Jak již bylo uvedeno, použití rozpustných anod je ekonomicky výhodnější. Na druhou stranu jejich použití vyžaduje pravidelnou kontrolu a obměňování anod a ochranných sáčků. Rovněž vlivem rozdílných proudových účinností není možné pominout pravidelnou kontrolu koncentrace kovu a příměsí v lázni.

Nerozpustné anody

Nerozpustná (inertní) anoda je tvořena materiálem, jenž se nezúčastňuje vlastní elektrodové reakce. Do elektrolytu tak nepřicházejí ionty rozpuštěného kovu a na anodě musí probíhat jiný typ reakce. Tou je nejčastěji elektrolytický rozklad vody respektive vývoj kyslíku (viz. Obr. 3). Probíhající anodický vývoj kyslíku může probíhat v kyselém prostředí podle reakce {3}, nebo v alkalickém prostředí podle reakce {4}. V obou případech je zřejmé, že dochází k okyselení roztoku na povrchu anody. Na katodě probíhá vylučování kovu (viz. Obr. 3) a k alkalizaci, jež by kompenzoval změnu pH (vývojem vodíku) elektrolytu tak nedochází.

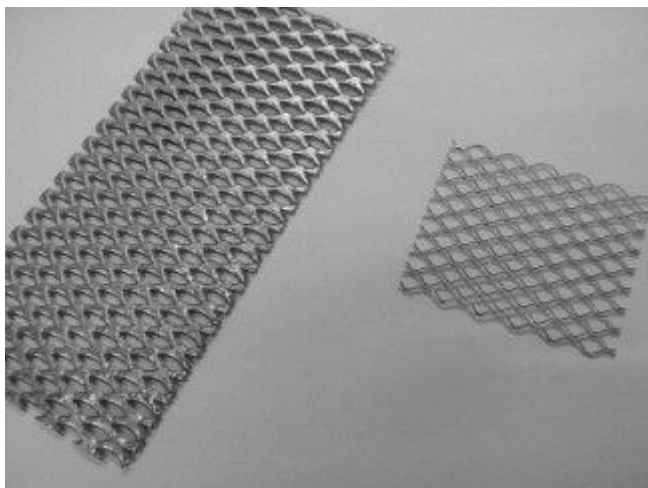


Obr. 3 elektrolyzér s inertní anodou.

U nerozpustných anod je třeba si uvědomit, že ideální nerozpustná anoda neexistuje. Každá anoda podléhá během své životnosti degradačním dějům. Snahou výrobce a provozovatele je tyto děje maximálně omezit. Stabilita nerozpustných anod je dána podmínkami elektrolyzy. Především pak pH elektrolytu a použitými proudovými hustotami.

V praxi se pro nerozpustné elektrody často používá označení DSA (Dimensionally Stable Electrodes). V elektrochemickém průmyslu mají inertní elektrody široké uplatnění. Používají při anorganických i organických výroбах (výroba O_2 , Cl_2 , ClO^- , ClO^{III-} , H_2O_2 , atd.), při čistění odpadních vod od organických nečistot, v elektrometalurgii, v galvanotechnice, v palivových článcích, atd.. Každá z uvedených oblastí použití inertních anod klade na vlastnosti anody odlišné požadavky. Zatím co v průmyslových výroбах je kladen hlavní důraz na intenzifikaci výroby tj. vysoké proudové hustoty, v úpravě vod je významná především účinnost procesu oxidace nečistot. V galvanickém průmyslu je podstatné udržet kvalitu lázně, tj. zabránit pronikání nežádoucích látek z anody do elektrolytu. Ve všech případech je od inertních anod očekávána dlouhodobá stabilita v daném procesu nejlépe v řádu roků.

Stálý tvar umožňuje přesné vytvarování anody dle potřeby výroby, rovněž nedochází k problémům se vznikem tuhých nečistot, jako v případě rozpustných anod. Základním tvarem elektrod je deska nebo tyč. Nejen v galvanotechnice probíhá na inertních anodách nejčastěji vývoj plynu. Vývoj plynu (zpravidla kyslíku) s sebou přináší požadavek na tvar a umístění anody, kdy je třeba zabránit zadržování bublin. Pokud to použitý materiál dovolí, tak jsou místo deskových elektrod použity rošty, mříže, jež umožňují odvod vzniklého plynu mimo aktivní oblast elektrody. Velmi časté je použití tzv. tahokovu. Tahokov vzniká nastřížením a následným roztažením plechu. Vznikne, tak mřížová struktura s kosočtvercovými oky Obr. 4.



Obr. 4 Tahokov

Materiály nerozpustných anod

Jak již bylo uvedeno, základním požadavkem je stabilita materiálu anody v použitém prostředí. Výhodou galvanických procesů ve srovnání s průmyslovou výrobou je použití řádově nižších proudových hustot. Nedochází tak k intenzivnímu zatěžování anody respektive materiál anody není vystaven tak silnému oxidačnímu ději. Jedním z rozhodujících faktorů použitelnosti daného materiálu jako nerozpustné anody je pH elektrolytu. Jako nerozpustné anody mohou být použity jen takové materiály, jež se v daném prostředí nerozpouštějí v bezproudovém stavu a při proudovém zatížení se pokrývají vrstvou polovodivých nebo vodivých sloučenin (hydroxidů, oxidů a pod.). Zatím co, v alkalickém prostředí je spektrum použitelných materiálů poměrně široké. V kyselém prostředí podléhá většina kovů snadno oxidaci a rozpouští se.

Anody pro kyselé prostředí

V kyselém prostředí je většina oxidů kovů rozpustná. To omezuje většinu kovů pro použití jako materiál nerozpustné anody. Nejvyšší stabilitu vykazují platinové kovy. Hlavní nevýhodou platinových kovů je především jejich cena. Pro elektrochemický děj je podstatná pouze vrstva na povrchu elektrody, která je v přímém styku s elektrolytem. Proto jsou pro snížení ceny použity kompozitní elektrody, kdy jádro je tvořené nosným materiálem a povrch je pokryt aktivační vrstvou zajišťující požadovanou odolnost. V praxi se nejvíce využívá jako nosný materiál titan. Ojedinele též tantal a niob. Uvedené nosné kovy patří do skupiny tzv. ventilových kovů. Ventilové kovy se při anodické polarizaci pokryjí nevodivou vrstvou oxidu a dojde k přerušení toku elektrického proudu. Z tohoto důvodu jsou z titanu vyráběny rovněž koše pro rozpustné anody (viz. Obr. 2). Vzhledem ke stabilitě oxidických vrstev ventilových kovů, lze tyto kovy použít v širokém spektru elektrolytů. Jejich výhodou je, že pokud dojde k poškození krycí aktivní vrstvy, povrch anody se v tomto místě pokryje nevodivým oxidem a nedojde k šíření poškození do dalších částí anody. Další výhodou je mechanická pevnost titanu, jež umožňuje připravit anody různých tvarů například již zmiňovaného tahokovu. Materiál aktivační vrstvy mohou tvořit oxidy iridia, rutenia a platiny. Oxidy rutenia jsou vhodné pro vývoj chlóru z roztoků obsahujících chloridy. Pro galvanické procesy jsou využívány především aktivační vrstvy z oxidů iridia nebo platiny. Tyto elektrody mají nízké přepětí pro vývoj kyslíku. Titanové elektrody s aktivní vrstvou bývají označovány jako ATA (activated titanium anodes) nebo MMO (mixed metal oxide) elektrody. Poplatinované titanové anody mají univerzální využití bez rizika uvolnění nežádoucích nečistot do elektrolytu. Výjimkou jsou roztoky obsahující fluoridy, ze kterých se tvoří na povrchu fluorovodík, jež naleptává titanový základ a tím dojde k oddělení aktivní vrstvy. Podobné účinky mají i některé koncentrované organické i anorganické kyseliny. Aktivované titanové elektrody je možné zatěžovat do vysokých proudových hustot (stovky A/cm^2). Jejich hlavní nevýhodou tak zůstává cena.

Vedle aktivovaných titanových elektrod lze v kyselém prostředí použít i další materiály. Pokud elektrolyt neobsahuje chloridy je možné použít anodu zlatou respektive pozlacenou. Praktické využití zlacených elektrod je pro jejich

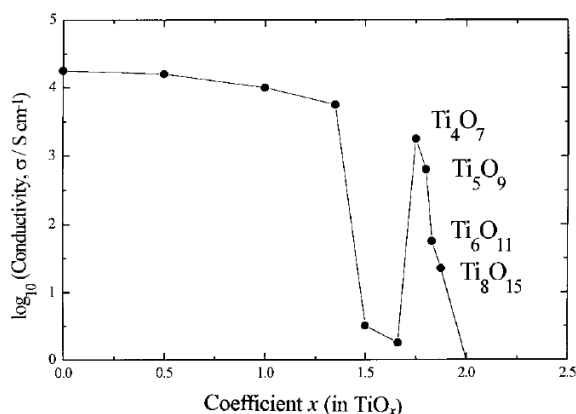
vysokou cenu minimální. Ve velmi slabě kyselých roztocích při nízkých proudových hustotách lze použít i nerez, ale zde již je značná pravděpodobnost částečného rozpouštění do elektrolytu.

V přítomnosti síranů je možné v kyselé lázni použít elektrodu olověnou. Na povrchu olověné elektrody se tvoří ochranná vrstva vodivého oxidu, která zabraňuje rozpouštění anody. Olověné anody nacházejí největší uplatnění v elektrometalurgii, kde jsou pro jejich nízkou cenu používány v masovém měřítku. Olověné elektrody obsahují zpravidla příměsi jako je antimon, cín, stříbro aj. V galvanickém pokovování jsou olověné anody využívány při chromování. Vrstva olova může být vyloučena na titanový základ, čímž se výrazně zlepší mechanické vlastnosti elektrody.

Vedle kovových materiálů, je třeba zmínit i materiály nekovové. Zde v elektrochemii zaujímá přední místo uhlík ať již ve formě grafitu, uhlíku nebo nejnověji borem dopovaných diamantových elektrod. Uhlíkové elektrody byly intenzivně využívány před zavedením ATA. Grafitové elektrody vykazují oproti uhlíkovým elektrodám vyšší stabilitu. Během vylučování kyslíku dochází k částečné oxidaci uhlíku na povrchu a může docházet k zanesení lázně tuhými částicemi grafitu. V případě vyšších proudových hustot nelze rovněž vyloučit vznik uhlíkatých sloučenin, například huminových kyselin. Pro manipulaci je nevýhodou křehkost uhlíkových bloků. Mezi výhody lze zařadit příznivou cenu. Samostatný materiál unikátních vlastností představují borem dopované diamantové elektrody tzv. BDD (boron doped diamond). Na podkladní materiál, jako je například niob nebo křemík je plazmaticky nanosená BDD vrstva. Největší uplatnění nacházejí tyto elektrody při oxidaci anorganických nečistot v odpadních vodách. Díky velkému potenciálovému oknu dochází k vývoji kyslíku až při vysokých potenciálech a je tak preferovaná oxidační reakce organických látek. Tato výhoda při zpracování odpadů dělá zároveň BDD elektrody nepoužitelné pro galvanický průmysl, kde by docházelo k přednostní oxidaci organických přísad a znehodnocení lázně.

Mezi další nekovové materiály patří rovněž oxid manganu, který má podobné vlastnosti jako oxid olovo. Dále pak různé karbidy, nitridy a boridy kovů, nicméně tyto materiály jsou používány velmi ojediněle.

Za zmínku stojí rovněž elektrody z nestechiometrických oxidů titanu tzv. Magneliho fáze. Tyto oxidy lze popsat vzorcem $Ti_nO_{(2n-1)}$, kde n může nabývat hodnot 4 až 10. Tyto nestechiometrické oxidy vykazují na rozdíl od TiO_2 a Ti_2O_3 vodivost srovnatelnou s grafitem jak ukazuje Obr. 5. Elektrody tvořené nejvíce vodivým oxidem Ti_4O_7 jsou známé pod komerčním označením Ebonex. Výhodou těchto elektrod je vyloučení kontaminace roztoku nečistotami. Na druhou stranu při nárůstu potenciálu mohou oxidy přecházet do vyšších stavů a tím dojde k blokadě povrchu elektrody a jejímu znehodnocení.



Obr. 5 vodivost nestechiometrický oxidů titanu (Magneliho fáze).

Anody pro alkalické prostředí

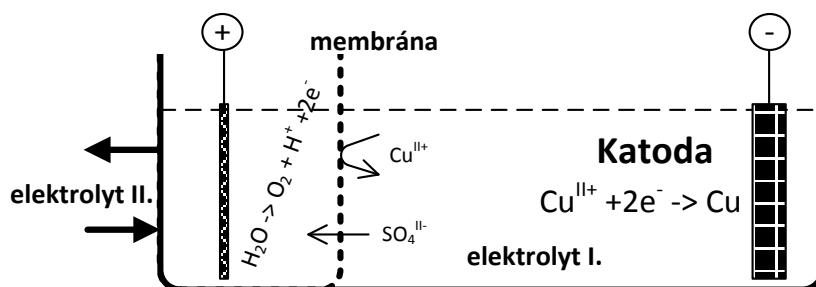
V alkalickém prostředí je použitelná většina elektrod funkčních v kyselém prostředí. Změna průběhu anodického vývoje kyslíku (reakce {4}) však umožňuje použít i další materiály, jako jsou především nikl, stříbro a kovy skupiny železa (Fe, Ni a Co) a jejich slitiny (nerez oceli, monel atd.). To značně zjednodušuje výběr materiálu anody s přihlédnutím k ekonomické náročnosti procesu. Vždy je však třeba brát v potaz možnou kontaminaci elektrolytu produkty vzniklými přílišným nárůstem proudové hustoty, případně lokální změnou pH.

Použití iontově selektivních membrán

Jednou z možných alternativ ke klasickému uspořádání galvanického procesu bez separačních přepážek mezi anodou a katodou je zavedení iontově selektivní membrány k rozdělení anodového a katodového prostoru. Iontově selektivní membrána představuje selektivní přepážku, jež propouští pouze ionty dané polarity. Hydraulicky jsou však katodový a anodový prostor odděleny. Při použití aniontově selektivní membrány mohou nadbilanční anionty zůstávající v lázni pronikat přes membránu do anodového prostoru, odkud jsou samostatným čerpacím okruhem odváděny mimo elektrolyzér. Kationty jsou kvůli polaritě zadržovány v katodovém prostoru. Tento koncept je v současnosti hojně využíván při elektroforetickém lakování. Anody jsou umístěny v tzv. anodových boxech. Kationt laku se vylučuje na povrchu výrobku, zatímco aniont prochází iontově selektivní membránou do anodového prostoru. Analogický postup lze použít i pro galvanické lázně Obr. 6, kdy aniont prochází membránou a je z anodového prostoru odváděn. Kationt kovu membránou neprochází a zůstává v katodovém prostoru. Analogicky je možné v alkalickém prostředí použít membránu selektivní pro kationty. Membrána brání pronikání záporně nabitých

komplexů kovů a hydroxidových iontů. Další nespornou výhodou použití membrány je zamezení kontaktu organických přísad (leskutvorné látky, smáčedla) s anodou. Nedochozí tak k jejich oxidaci na anodě a lázeň má delší životnost. Další výhodou je možnost provozovat anodu v alkalickém prostředí i při kyselém galvanické lázni. Jak již bylo uvedeno, v alkalickém prostředí lze použít levnější nerozpustné anody bez platinových kovů.

Důvodem, proč se iontově selektivní membrány v galvanických procesech příliš neuplatňují je pravděpodobně nutné zvýšení provozního napětí vlivem odporové ztráty na membráně. Významná je rovněž cena iontově selektivních membrán. Membránové technologie zažívají v současnosti intenzivní rozvoj, což se projevuje mimo jiné i poklesem ceny membrán. Lze tak v blízké budoucnosti očekávat větší nasazení membrán i v galvanotechnice.



Obr. 6 elektrolyzér s inertní anodou a iontově selektivní membránou propouštějící anionty.

Literatura

1. Davis, J.R. (editor) ASM Specialty Handbook: Copper and Copper Alloys, ASM International, 2001, ISBN: 978-0-87170-726-0
2. Lou, H. H. and Y. L. Huang, Electroplating, in *Encyclopedia of Chemical Processing*, S. Lee (ed.), Marcel Dekker, New York, NY, 2006.
3. Durney, L. J.. Electrochemical and Chemical Deposition. in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Wiley-VCH Verlag 2000
4. BREF Reference Document on Best Available Techniques for the Surface Treatment of Metals and Plastics , European Integrated Pollution and Prevention Control Bureau, August 2006 (on-line http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/BREF/stm_bref_0806.pdf)
5. Pletcher D., Walsh F.C.: *Industrial Electrochemistry*, 2nd ed.; Kluwer: USA
6. Smith, J. R. et. all, *J.Appl. Electrochem.* **28** (1998) 1021
7. Mráz, R., Srb, V., Tichý, S. *Electrochimica Acta* **18** (1973) 551

Měření tloušťky povlaků

Ing. Kateřina Kreislová, Ph.D., Markéta Paráková, SVÚOM s.r.o. Praha

Tloušťka povlaku představuje jedno ze základních kritérií pro hodnocení očekávané protikorozní účinnosti povlaků a pro předpověď životnosti součástí, strojírenských výrobků, stavebních prvků a konstrukcí a celé řady dalších výrobků. Důležitým požadavkem většiny specifikací povlaků je, že tloušťka povlaku nesmí být nižší než předepsaná.

Tloušťka povlaku naneseného na podklad je vzdálenost mezi povrchem povlaku a povrchem podkladu. Metoda měření tloušťky daného povlaku je uvedena jen u některých specifikací povlaků - v odpovídajících technických normách. Pokud tato specifikace není předmětem jiných předpisů, lze využít doporučení technických norem. Metody měření tloušťky povlaků jsou dané typem podkladového materiálu, typem povlaku a jeho předpokládanou tloušťkou (resp. požadovanou přesností a rozsahem měřicích přístrojů). Stanovená tloušťka vrstvy povlaku závisí do jisté míry na použitém způsobu měření. Některými metodami lze zjistit značné rozdíly tloušťky na extrémně malých plochách, jinými metodami tyto místní rozdíly tloušťky nelze zjistit. V praxi se obvykle měří povlaky na definované ploše nebo se uvádí počet měření na definované ploše.

Normy zavádějí základní pojmy:

- **povlak** - souvislá vrstva anorganického (kovového, konverzního, oxidického) a/nebo organického materiálu vytvořená jedním nebo opakovaným nanesením na podklad různými technologiemi (žárovým ponorem, žárovým stříkáním, ponorem, postříkem, štětcem, se spolupůsobením elektrického proudu, apod.),
- **měřená plocha** – plocha, na které se provede jedno měření (zorné pole mikroskopu, plocha pod sondou, plocha, ze které se odstraní povlak, atd.),
- **oblast měření** – plocha, na které se provede požadovaný počet měření,
- **místní tloušťka** – hodnota tloušťky zjištěná v dané oblasti měření jako průměrná hodnota jednotlivých měření v oblasti měření,
- **průměrná tloušťka** – hodnota zjištěná analytickými metodami nebo průměrná hodnota místních tlouštěk rovnoměrně rozložených na povrchu.

K měření tloušťky povlaku lze použít řadu různých metod a přístrojů.

1. Přehled metod měření tloušťky povlaků

1.1 Měření tlouštěk organických povlaků

Organické povlaky jsou především nátěrové systémy a další typy povlaků (plasty, práškové nátěrové hmoty, apod.), které jsou nanášeny na řadu podkladových kovů u různých typů výrobků. Tloušťky nátěrů se pohybují od cca 20 μm (např. kontinuálně lakované kovové pásy), 100 – 250 μm nátěry běžných konstrukcí až více než 2000 μm (např. speciální nátěry nanášené na horka na vysoce mechanicky i korozně namáhané stavební prvky - jezové klapky, konstrukce uložené v zemi, atd.).

Pro měření tlouštěk organických povlaků se používá řada metod, které jsou zavedeny v ČSN EN ISO 2808 *Nátěrové hmoty - Stanovení tloušťky nátěru* (Tabulka 1) Detailní popisy metod jsou uvedeny v řadě norem pro měření kovových a anorganických povlaků - viz Tabulky 1 a 2. Pokud není pro danou metodu zavedena samostatná technická norma, je metoda detailně popsána v normě ČSN EN ISO 2808.

1.2 Měření tlouštěk kovových a jiných anorganických povlaků

Kovové a anorganické povlaky představují řadu povlaků, které se nanášejí různými technologiemi a podle toho se liší dosahované tloušťky povlaků:

- žárové stříkání - tloušťky povlaků od 100 do 250 μm
- žárové nanášení ponorem - tloušťky od 80 do 150 μm
- žárově kontinuální nanášení ponorem - tloušťky od 10 do 30 μm
- elektrolytické procesy - tloušťky od 5 do 20 μm
- konverzní povlaky - tloušťky od 5 do 10 μm .

Metody měření tloušťky povlaku jsou normalizované v ČSN EN ISO 3882 *Kovové a jiné anorganické povlaky – Přehled metod měření tloušťky* – Tabulka 2.

Tabulka 1 - Postupy stanovení tloušťky vrstvy nátěrů (ČSN EN ISO 2808)

Metoda		Podklad	Oblast použití ^b			Norma
Stanovení tloušťky mokrého filmu						
Mechanická	Měřicí hřebec	X	nd/d ^c	c	l/p/f	ASTM D 4414
	Měřicí kolečko	X ^a	nd/d ^c	c	l/p/f	ASTM D 1212
	Úchylkoměr	X ^a	nd/d ^c	c	l/p/f	
Gravimetrická		X ^a	nd	nc	l	
Fototermická		X ^a	nd	nc	l/p	EN 15042-2
Stanovení tloušťky suchého filmu						
Mechanická	Rozdíl tloušťky	X ^a	nd/d ^c	c	l	ASTM D 1005 DIN 50933
	Měření průniku	X ^a	D	c	l	
	Profilometrická	X	D	nc	l	ISO 4518
Gravimetrická		X	D	c	l/p/f	
Optická	Příčný řez	X	D	c	l	ISO 1463
	Klínový řez	X	D	c	l/p/f	DIN 50986
Magnetická	Magnetická odtrhová	Fe	nd	c	l/p/f	ISO 2178
	Magnetická indukční	Fe	nd	c	l/p/f	ISO 2178
	Vířivé proudy	NFe	nd	c	l/p/f	ISO 2360
Zpětné beta záření		X	nd	nc	l/p	ISO 3543
Fototermická		X	nd	nc	l/p	EN 15042-2
Ultrazvuková		X	nd	c	l/p/f	
Stanovení tloušťky nezesíťovaných povlaků práškové hmoty						
Gravimetrická		X	nd	nc	l	
Magnetická	Magnetická indukční	Fe	nd/d ^c	c	l/p	ISO 2178
	Vířivé proudy	NFe	nd/d ^c	c	l/p	ISO 2360
Fototermická		X	nd/d ^c	nc	l/p	EN 15042-2
^a X/Fe/NFe = každý/feromagnetický/neferomagnetický podklad ^b d = destruktivní nd = nedestruktivní c = kontaktní nc = bezkontaktní l/p/f = použitelná v laboratorních/provozních/polních podmínkách ^c Závisí na postupu						

Základní požadavky na měření tloušťek těchto povlaků jsou definovány normami ČSN EN 1403 *Ochrana kovů proti korozi - Elektrolyticky vyloučené povlaky - Metoda specifikace všeobecných požadavků* a ČSN EN ISO 2064 *Kovové a jiné anorganické povlaky – Definice a dohody týkající se měření tloušťky*. Specifikované tloušťky povlaků jsou minimální místní tloušťky změřené v libovolném místě funkčního povrchu.

Tabulka 2 – Metody měření tloušťky kovových a jiných anorganických povlaků (ČSN EN ISO 3882)

Nedestruktivní metody	Destruktivní metody
Mikroskop s děleným svazkem světelných paprsků ^a ČSN ISO 2128	Mikroskopická metoda ČSN ISO 1463
Magnetická metoda ČSN ISO 2178 ČSN ISO 2361	Profilometrická metoda ČSN ISO 4518
Metoda vířivých proudů ČSN EN ISO 2360	Rastrovací elektronový mikroskop ČSN EN ISO 9220
Rentgenospektrometrické metody ČSN EN ISO 3497	Rozpouštěcí metody gravimetrická rozpouštěcí, vážková metoda a gravimetrická analytická metoda ČSN EN ISO 10111 ČSN EN ISO 3892 ČSN ISO 2106 Coulometrická metoda ČSN EN ISO 2177
Metoda zpětného rozptylu záření beta ČSN EN ISO 3543	
Odporová metoda ČSN EN 14571	
^a v určitých případech může být destruktivní ^b v určitých případech může být nedestruktivní	

1.3 Měření tloušťek vícevrstevných systémů

Při měření vícevrstevných nátěrových povlaků lze nedestruktivní metodou stanovit pouze celkovou tloušťku celého systému. Tloušťky jednotlivých vrstev nátěrů lze stanovit destruktivní metodou – mikroskopicky na příčném řezu povlakem (viz kapitola 2.7).

Povlak žárového zinku je neferomagnetický a organický povlak je nevodivý. Magneticko-indukční metodou je možné změřit celkovou tloušťku obou vrstev (viz kapitola 2.3). Vzhledem k elektrické vodivosti zinkové vrstvy je možné metodou vířivých proudů změřit tloušťku organického povlaku (viz kapitola 2.4). Speciální sondy, tzv. duální, umožňují jednotlivé měření tloušťek obou vrstev v tom samém místě povrchu.

Tloušťku jednotlivých vrstev vícevrstevných elektrolyticky vyloučených kovových povlaků lze měřit coulometrickou metodou (viz kapitola 2.12.1).

Současné přístroje kombinují různé metody v jednom měřicím systému. Použitím příslušné modulové karty (magnetická, magnetická indukce, vířivé proudy, modifikované vířivé proudy, elektrický odpor, zpětný rozptyl beta záření) se vytvoří systém na požadované měřicí úlohy.

2. Principy metod stanovení a/nebo měření tloušťky povlaku

2.1 Měření tloušťky mokrého/měkkého filmu

V případě nátěrových hmot bezprostředně po nanesení nebo speciálních typů povlaků se měří tloušťka tzv. mokrého filmu, tj. i s obsahem rozpouštědla. Toto měření je zatíženo velkou chybou a je prováděno zejména pro ověření aplikované mokré vrstvy nátěrových hmot a nastavení aplikačního zařízení, aby byla splněna podmínka požadované tloušťky suchého filmu. Vyžaduje speciální postupy, pomůcky a/nebo přístroje. Metody umožňují měření tloušťek všech typů mokrých filmů organických nátěrových hmot na plochých nebo mírně zakřivených površích.

Oprava tloušťky povlaku po vytvrzení představuje zvýšení nákladů na pracnost, může způsobit znečištění povlaku a i problémy s přilnavostí a celistvostí nátěrového systému. Rovnice pro výpočet potřebné tloušťky mokrého filmu (WFT), bez použití a s použitím rozpouštědla, jsou:

Bez použití rozpouštědla:

$$\text{WFT} = \text{požadovaná tloušťka suchého filmu} / \% \text{ sušiny obj.}$$

S použitím rozpouštědla:

$$\text{WTF} = \frac{\text{požadovaná tloušťka suchého filmu} / \% \text{ sušiny obj.}}{100\% + \% \text{ přidaného rozpouštědla}}$$

2.1.1 Mechanické metody

Mechanický postup je vhodný pro všechny kombinace podklad-nátěr. Ve všech mechanických metodách je povrch podkladu v kontaktu s částí měřicí přístroje přes vrstvu povlaku, a povrch povlaku je současně nebo následně v kontaktu s jinou částí přístroje. Tloušťka mokrého filmu je rozdíl výšky mezi těmito dvěma kontaktními body, který může být přímo odečten. Výsledek měření tloušťky závisí na době měření. Proto by měla být tloušťka povlaku měřena co nejdříve po jeho nanesení.

Povlaky nátěrových hmot před vytvrzením je možné měřit jednoduchým hřebem nebo kolečkem. Metoda je vhodná pouze jako orientační, protože tloušťky suchého filmu po vytvrzení se od této hodnoty liší. Stopy po hřebenu nebo kolečku je nutné opravit ještě v mokrému stavu, jinak mohou ovlivnit kvalitu vytvrzeného povlaku.

2.1.2 Gravimetrická metoda

V technologiích povrchových úprav se používají i velmi specifické povlaky (konzervační prostředky, tmely, tuhá maziva), jejichž tloušťku nelze měřit běžnými metodami. V případě např. konzervačních prostředků je běžně používána vážková (gravimetrická) metoda. Tloušťka vrstvy se po nanesení povlaku a po odpaření rozpouštědla (částečném nebo úplném) stanoví výpočtem z plošné hmotnosti a hustoty. Tloušťka filmu, t_w v mikrometrech, se vypočítá z rovnice

$$t_w = \frac{m - m_0}{A \cdot \rho}$$

kde m_0 je hmotnost vzorku bez povlaku, v gramech;

m je hmotnost vzorku s povlakem, v gramech;

A je plocha povrchu s povlakem, v metrech čtverečných;

ρ je hustota nanášeného povlaku, v gramech na mililitr.

Tato metoda je obecná a lze jí použít i pro stanovení tloušťky mokrého filmu nátěrových hmot. Gravimetrická metoda je použitelná v případě, že množství vysoce těkavých látek v kapalné nátěrové hmotě je nízké. Stanovením využívajícím gravimetrického principu se získají průměrné hodnoty tloušťky mokrého filmu na celé ploše s povlakem.

2.1.3 Fototermická metoda

Fototermická metoda je v podstatě vhodná pro všechny kombinace nátěr-podklad. Metoda může být také použita pro stanovení tloušťky jednotlivých vrstev ve vícevrstvých systémech, pokud se jednotlivé vrstvy dostatečně liší svou tepelnou vodivostí a odrazovými vlastnostmi. Požadovaná minimální tloušťka podkladu závisí na použitém systému měření a kombinaci nátěr-podklad.

Bez ohledu na způsob použitého buzení nebo metody detekce, využívají všechny fototermické metody stejný princip: periodické nebo pulzní dodávání energie ve formě tepla do vzorku a následnou detekci místního zvýšení teploty. Naměřený rozdíl času je porovnán s hodnotami získanými přístrojem pro povlaky známé tloušťky za konstantních podmínek (budící energie, doba pulzu, frekvence buzení, atd.). Pro vytvoření tepelného vlnění v povlaku a pro detekci tepelného účinku v zahřívání oblasti vzorku existují různé metody. Jako budící systém pro povlaky nátěrových hmot jsou především používány zdroje tepelného záření (např. laserové zdroje, světelné diody, žárovkové světelné zdroje). Používají se následující detekční metody: detekce zpětného tepelného záření (fototermální radiometrie); detekce změny indexu lomu (v ohřátém vzduchu nad měřenou plochou); pyroelektrická detekce (měření tepelného toku).

2.1.4 Ultrazvuková metoda

K měření tloušťky nevytvrzeného povlaku práškové nátěrové hmoty lze použít i bezdotykovou ultrazvukovou metodu (viz kapitola 2.13). Přístroj je vybaven speciální sondou, která měří tloušťku povlaku v určité vzdálenosti od povrchu. Místo měření na povrchu je indikováno světelně.

2.2 Měření mechanickým dotykovým způsobem

Pro měření tloušťky se používají mikrometr nebo číselníkový úchylkoměr na základě rozdílu mezi celkovou tloušťkou (podklad + povlak) a tloušťkou podkladu. Postup je vhodný pro všechny kombinace povlak-podklad. Stanovení je vhodné pro dostatečně vytvrzené povlaky, na kterých měřicí šroub či čidlo úchylkoměru nezanechá viditelné stopy. Používají se mikrometr (přesnost 5 μm) nebo číselníkový úchylkoměr (přesnost 2 μm). Mikrometr nebo číselníkový úchylkoměr jsou také vhodné pro měření tloušťky povlaku na válcových vzorcích kruhových průřezů (např. dráty, trubky). S rozvojem instrumentálních nedestruktivních metod byly tyto různé mechanické metody omezeny.

2.3 Magnetické metody

Tloušťka povlaku je měřena na základě vzájemného působení magnetického pole a kovového podkladu. Tloušťka povlaku se stanoví ze změn magnetického pole. Magnetické pole vytvořené přístrojem může být ovlivněno následujícími faktory:

- tvarem podkladu (rozměry, tloušťkou);
- vlastnostmi podkladového materiálu (např. permeabilitou, vodivostí a vlastnostmi získanými jakoukoliv předúpravou);
- drsnost podkladu;
- další magnetická pole (zbytkový magnetismus podkladu a vnější magnetická pole).

Magnetické metody jsou vhodné pro povlaky na kovových podkladech. Přípustné je pouze měření na plochém povrchu.

2.3.1 Magnetická odtrhová metoda

Princip magnetické odtrhové metody využívá toho, že magnet přitahuje feromagnetické materiály, např. ocel, a čím je magnet od feromagnetického předmětu více vzdálen, tím je přitažlivá síla menší. Tloušťkoměr se přiloží na měřenou plochu a měří se síla do odtržení magnetu. K dispozici jsou přístroje od velmi jednoduchých až po sofistikované.

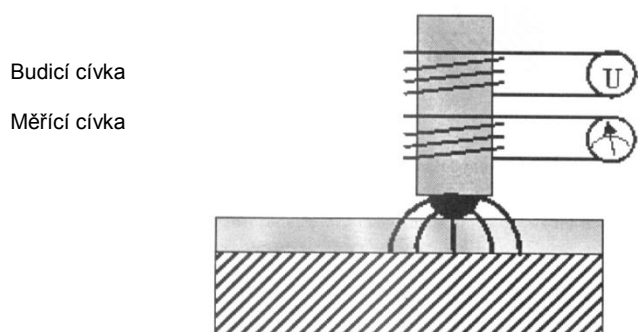
2.3.2 Magneticko-indukční metoda

Měřicí sonda při využití magneticko-indukční metody obsahuje feromagnetické jádro a budící vinutí napájené střídavým proudem o nízké frekvenci. Sonda vytváří ve svém okolí nízkofrekvenční střídavé elektromagnetické pole (60 až 400 Hz) (Obrázek 2). Pokud se v blízkosti sondy nachází feromagnetický materiál, pole sondy se zesiluje. Toto zesílení je měřitelné druhou, snímací cívkou a odpovídá vzdálenosti feromagnetického podkladu od sondy. Magneticko-indukční metoda nedestruktivního měření tloušťky je založena na principu vyhodnocování intenzity vybuzeného elektromagnetického pole, která je funkcí tloušťky. Využití magneticko-indukční metody je vhodné jako u magnetické odtrhové metody.

Magneticko-indukční metoda se uplatňuje jako informativní, orientační pro nejjednodušší pohotovostní provozní kontrolu, avšak pro svou jednoduchost a relativní přesnost je také nejpoužívanější. Metoda magnetické indukce umožňuje měření všech nemagnetických vrstev (např. zinek, nátěrové systémy, chrom) na magnetickém podkladu

(např. ocel). Měření magnetickými přístroji může být ovlivněno drsností povrchu, zakřivením povrchu, tloušťkou podkladu a slitinovými povlaky s odlišnými feromagnetickými vodivostmi. Základní postup měření je uveden v normě ČSN ISO 2178 *Nemagnetické povlaky na magnetických podkladech. Měření tloušťky povlaku. Magnetická metoda*, která stanovuje metodu používající tloušťkoměry magnetického typu pro nedestruktivní měření tloušťky nemagnetických povlaků (včetně smaltových povlaků) na magnetických podkladových kovech.

Obrázek 1 - Princip magneticko-indukční metody

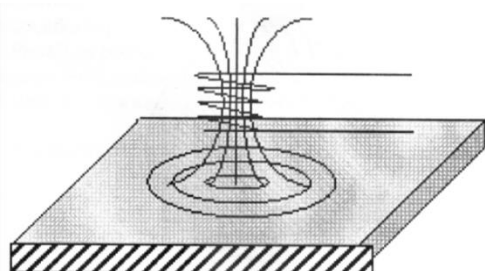


2.3.3 Metoda vířivých proudů

Principem metody je rozdílná vodivost povlaku a podkladu. Podstata metody vířivých proudů spočívá ve vyhodnocování zpětného působení vířivých proudů vybuzených v nemagnetickém kovovém podkladu. Sonda obsahuje cívku bez jádra napájenou střídavým proudem o vysoké frekvenci. Pokud je v blízkosti sondy elektricky vodivý materiál, vznikají v něm tzv. vířivé proudy, které vytvářejí vysokofrekvenční střídavé elektromagnetické pole opačného směru (0,1 až 30 MHz). Výsledné pole vzniká vektorovým součtem obou polí (Obrázek 2). Změna pole je měřitelná a odpovídá vzdálenosti elektricky vodivého materiálu od sondy. Měření touto metodou mohou být ovlivněna konduktivitou podkladového kovu.

Metoda zajišťuje nedestruktivní měření tloušťky především elektricky nevodivých povlaků (izolantů) na nemagnetickém, kovovém podkladu a jednovrstvých kovových povlaků na nevodičích, např. kovových povlaků na plastech. Příkladem mohou být organické povlaky na hliníku, mědi, zinku nebo vrstvy vytvořené anodickou oxidací na hliníku. Speciálně upravenou metodu vířivých proudů lze použít i pro měření vrstev elektrolytického niklu na oceli do max. tloušťky 75 μm .

Obrázek 2 - Princip metody vířivých proudů



- 1 reálná složka impedance snímače
- 2 fázový úhel
- 3 amplituda (délka vektoru)
- E potenciál snímače
- I proud snímačem
- E_R reverzní potenciál
- C_e vířivý proud (vytvořený ve vodiči)

2.4 Ultrazvuková metoda

Princip měření je obecný, tzv. ultrazvukový signál se šíří povlakem až narazí na odlišný materiál (podklad nebo jinou vrstvu). Částečně odražený signál je zaznamenáván snímačem. Rychlost zvuku v jednotlivých povlacích musí být rovnoměrná a musí se výrazně lišit od rychlosti zvuku v jiném povlaku a v podkladu. Nehomogenity v povlaku (např. přítomnost hliníkových vloček) a v podkladu (např. zrna ve dřevě) mohou ovlivnit výsledky měření.

V současné době umožňují přístroje měřit celkové tloušťky povlaků od 25 do 1000 μm . Současně je možné měřit i tloušťky jednotlivých vrstev, a to až u pětivrstvých systémů – tloušťka každé vrstvy je charakterizována samostatným signálem. Tloušťka jednotlivých vrstev musí být minimálně 25 μm , aby je bylo možné touto metodou změřit.

Měření tloušťky jednotlivých vrstev nelze provést v případě, že byly vrstvy nátěru nanášeny metodou mokrého do mokrého a tedy neexistuje zřetelné rozhraní mezi vrstvami.

2.5 Odporová metoda

Princip metody je definován v ČSN EN 14571 *Kovové povlaky na nekovových podkladových materiálech – Měření tloušťky povlaku – Odporová metoda*. Metoda je vhodná např. pro měření tloušťky mědi na plastových materiálech, deskách tištěných spojů), ale lze jí použít i pro měření vodivých povlaků na vodivých podkladových materiálech, jestliže je jejich odpor rozdílný. Mezi dvěma vnějšími snímači prochází konstantní proud, jehož napětí se vlivem různého odporu povlaku a podkladového materiálu změní, a výsledná změna napětí je měřena dvěma vnitřními snímači. Zjištěná změna napětí závisí na odporu kovového povlaku, geometrii sondy, vloženém proudu a tloušťce povlaku. Rozsah měření je dán geometrií sondy a vodivostí povlaku. Aby byla přesnost měření co nejvyšší, musí být sonda umístěna ve středu plochy vzorku.

2.6 Rentgenospektrometrické metody

Laboratorní přístroje pracující na principu rentgenové spektrometrie emisní a absorpční metodou umožňují měřit tloušťky všech v praxi používaných kovových vrstev, a to až čtyřnásobných s možností analýzy chemického složení slitinových vrstev. Je možné měřit i velmi tenké vrstvy na miniaturních dílcích. Pro technické účely lze využít ustanovení normy ČSN EN ISO 3497 *Kovové povlaky – Měření tloušťky povlaku – Rentgenospektrometrické metody*. Rentgenové záření dopadá na povrch s povlakem a měří se intenzita sekundárního záření vysílaného povlakem nebo vysílaného podkladem a tlumeného povlakem. Vlnové délky a energie sekundárního záření jsou charakteristické pro daný materiál. Měřicí metody umožňují stanovení plošné hmotnosti povlaku a v případě, že je známa hustota povlakového materiálu, mohou být výsledky vyjádřeny jako tloušťka povlaku. Druhá možnost je stanovit vztah mezi intenzitou záření a tloušťkou povlaku pomocí etalonů. Přístroje umožňují měření na nejmenší měřené ploše 0,05 mm. Současné přístroje umožňují měření i malých ploch na miniaturních součástkách s přesností až na desetiny mikrometru.

Intenzita fluorescenčního záření je funkcí atomového čísla prvků a vyjadřuje se počtem impulzů za sekundu. Za předpokladu, že jsou vrchní povlak, případné mezivrstvy a podklad tvořeny různými prvky nebo že povlak obsahuje více než jeden prvek, vytvářejí tyto prvky charakteristické záření pro každou vrstvu. Vhodný detektor (plynový ionizační detektor, polovodičový detektor, scintilační detektor s fotonásobičem) může být nastaven tak, aby oddělil tyto energetické oblasti a umožnil měřit tloušťku jednotlivých vrstev. Pokud jsou atomová čísla povlakového a podkladového materiálu velmi blízká, musí měřicí zařízení obsahovat absorpční filtr, které pohltí záření jednoho z materiálů, např. podkladu. Zkušební metoda je citlivá na tloušťku podkladu – tzv. „saturační tloušťka“, nad níž růst tloušťky podkladu neovlivňuje měření.

Měření mezivrstev je možné za předpokladu, že charakteristické rentgenové záření mezivrstev není zcela absorbováno vnějšími vrstvami. Měření tloušťky slitinového povlaku závisí na jeho složení, které je nutné před měřením znát. Měření je ovlivněno defekty v povlaku – dutinami, póry, vměstky, atd..

2.7 Metoda zpětného beta-záření

Metoda využívá radionuklidy, které uvolňují záření beta, a detektory pro měření intenzity zpětného rozptylu záření beta vzorkem. Částice beta je elektron nebo pozitron, který byl emitován atomovým jádrem nebo neutronem při jaderné přeměně. Intenzita zpětného rozptylu leží mezi dvěma hodnotami: intenzitou zpětného rozptylu v povlaku a intenzitou zpětného rozptylu v podkladovém kovu. Z hodnoty naměřené intenzity zpětného rozptylu záření beta vzorkem se vypočítá plošná hmotnost povlaku, která je úměrná tloušťce. Pro technické účely lze využít ustanovení normy ČSN EN ISO 3543 *Kovové povlaky – Měření tloušťky povlaku – Metoda zpětného rozptylu záření beta*.

Tato metoda umožňuje měření tlouštěk kovových i nekovových povlaků na kovových i nekovových podkladech, tenkých i silných povlaků, vrstev drahých kovů, atd. Měření je možné u systémů, kde se výrazně liší atomové číslo podkladového materiálu a povlaku – minimálně o 5. Povlak i podklad emitují i jiné druhy záření, která mohou být započtena do celkové hodnoty naměřeného záření. Zkušební metoda je citlivá na tloušťku podkladu – tzv. „saturační tloušťka“, nad níž růst tloušťky podkladu neovlivňuje měření.

2.8 Mikroskopická metoda

Metoda je destruktivní a univerzální pro všechny typy povlaků a podkladů s výjimkou měkkých povlaků typu konzervačních prostředků (vosky, vazelíny, apod.). Principy stanovení jsou uvedeny v ČSN ISO 1463 *Kovové a oxidové povlaky – Měření tloušťky povlaku – Mikroskopická metoda*.

Pro měření tloušťky suché vrstvy organického povlaku jsou specifikovány tři postupy:

- mikroskopické hodnocení příčných řezů - obecně měření tloušťky povlaku odebraného ze zkušební vzorku nebo předmětu s přesností na 2 μm - podél hrany nátěrového filmu se provede nejméně pět měření tloušťky a vypočítá se průměrná hodnota. Tloušťka povlaku se měří pomocí kalibrovaného měřítka na příčném řezu povlakem (Obrázek 3).
- pomocí klínového, kónického a/nebo šikmého řezu (Obrázek 4) - používá se přístroj, pomocí kterého je povlak v předepsaném úhlu (podle tloušťky povlaku) seříznut až k podkladu - měří se šířka řezu a tloušťka vrstvy t se vypočte z rovnice

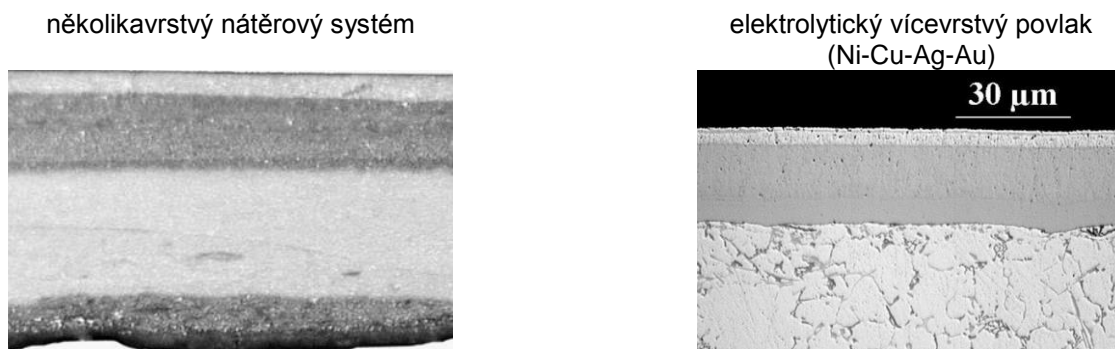
$$t = b \cdot \tan \alpha$$

kde b je zobrazená poloviční šíře řezu (od kraje k podkladu), stanovená mikroskopem;
 α je úhel řezu.

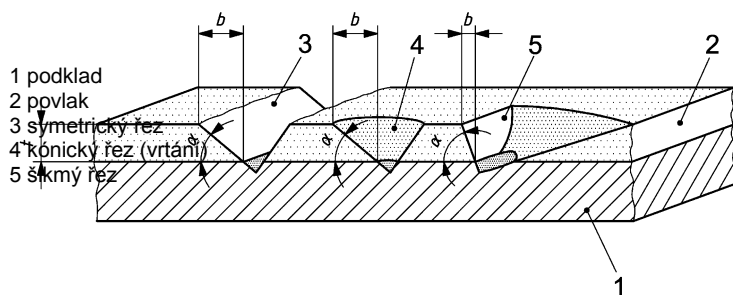
Symetrický klínový řez může být v povlaku zhotoven pomocí speciálního řezného nástroje, kónický řez může být zhotoven pomocí speciální vrtáku a šikmý řez může být zhotoven pomocí frézy.

- postup se světelným mikroskopem - paprsek zdroje osvětlení směřuje na povrch transparentního povlaku nebo podél řezu zhotoveného u etransparentního povlaku - počet dílků se přepočte na tloušťku povlaku.

Obrázek 3 - Příklad příčného řezu povlaku



Obrázek 4 - Symetrický řez, kónický řez a šikmý řez



Pro kovové a jiné povlaky se přednostně používá měření tloušťky na příčném řezu (výbrusu).

2.9 Profilometrická metoda

Metoda definovaná normou ČSN ISO 4518 *Kovové povlaky – Měření tloušťky povlaku – Profilometrická metoda* stanoví metodu měření kovového povlaku rozpuštěním povlaku na malé části povrchu (vytvoření stupně) a změřením rozdílu výšky profilometrem. Metoda je vhodná pro měření povlaků v rozsahu 0,01 až 1000 µm na rovinném povrchu.

Stupeň se připraví několika metodami:

- povrch povlaku se zamaskuje kromě oblasti, kde má být povlak rozpuštěn
- malá část povlaku se rozpustí v elektrolytické komůrce ve čtyřech malých kruhových ploškách uvnitř plochy 1 cm²
- zamaskuje se část povrchu, na kterou se nenanese povlak.

Nejvhodnější jsou drsnoměry nebo profilometry s volně pohyblivým hrotem, u kterých je možné volit poloměr hrotu tak, aby odpovídal drsnosti podkladu a povrchu povlaku.

2.10 Metoda rastrovacím elektronovým mikroskopem

Podle ČSN EN ISO 9220 *Kovové povlaky – Měření tloušťky povlaku – Metoda rastrovacím elektronovým mikroskopem* se tloušťka povlaku měří pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu (REM) na příčném řezu povlakem. Rozlišovací schopnost REM je 50 nm nebo vyšší. Vizualní kontrast kovů v REM je špatný, jestliže jsou jejich atomová čísla blízká (vhodný rozdíl minimálně 5 atomových čísel).

2.11 Metody používající rozpouštění povlaku nebo podkladu

2.11.1 Coulometrická metoda

Coulometrická metoda destruktivního měření tloušťky spočívá na principu řízeného elektrochemického rozpouštění povlaku. Tloušťka kovového povlaku se stanoví změřením množství elektrického náboje potřebného k anodickému rozpouštění povlaku na přesně určené ploše. Po rozpouštění povlaku dojde ke změně potenciálu (potenciálovému skoku). Místo destrukce povlaku je možno omezit na velikost makropóru (od průměru 0,3 do 1 mm). Metodu lze použít pro měření kovových povlaků na kovových i nekovových podkladech.

2.11.2 Vážkové metody

Vážkové metody jsou gravimetrické (stanovení plošné hmotnosti povlaku z rozdílu hmotnosti) nebo analytické (množství povlaku se stanoví analyticky v roztoku).

Metody jsou široce používány a jejich přehled je uveden v ČSN EN ISO 10111 *Kovové a jiné anorganické povlaky – Měření plošné hmotnosti – Přehled vážkových a chemických analytických metod*. Popsané postupy lze použít pro mnoho kombinací povlak-podklad. Nejsou použitelné v případech, kdy povlak nebo podkladový materiál nelze zcela odstranit nebo oba obsahují společnou složku, např. slitiny nikl-fosfor na niklu. Metody lze použít k měření velmi tenkých povlaků nebo k měření povlaků na malé ploše. Meze použitelnosti závisí na požadované přesnosti. Metodami se nezjistí přítomnost ploch bez povlaku nebo s tloušťkou menší než předepsanou. Jednotlivé hodnoty získané na každé měřené ploše představují průměrné tloušťky.

2.12 Fototermické metody

Fototermické metody lze použít i pro stanovení tloušťky suchého filmu nátěrové hmoty. Princip je shodný jako pro měření tloušťky mokrého filmu (viz. 2.1.3).

3. Faktory ovlivňující přesnost měření tloušťky povlaků

3.1 Drsnost povrchu

Velký význam při měření tloušťky povlaků na výrobcích, konstrukcích a dalších stavebních objektech má drsnost základního (podkladového) materiálu. Získání přesných údajů je možné jen v případě, že povlak i podklad mají hladký a rovnoměrný povrch. Ve skutečnosti je tomu jen výjimečně. V mnoha případech přesahují nerovnosti povrchu 10% tloušťky povlaku, např. drsnost povrchu konstrukční oceli se může pohybovat od cca 15 do 200 μm v závislosti na použitém způsobu předúpravy (tryskání). Výsledky měření různými metodami jsou ovlivněny i nerovnostmi povrchu a míra tohoto ovlivnění je daná i způsobem měření. Při použití nedestruktivních metod se přístroje kalibrují na podklad stejného typu jako je měřený povrch. Správná kalibrace tloušťkoměru je základním předpokladem přesnosti měření. Drsnost povrchu podkladového materiálu má vliv na vytvoření elektromagnetického pole v okolí sondy, přístroje mají tendenci vykazovat vyšší hodnoty tloušťky. Podobně negativní vliv má i drsnost povrchu samotného povlaku, která ovlivňuje plochu styku sondy s měřeným povrchem.

Při měření mikroskopickými metodami se použijí referenční linie nebo plochy.

3.2 Tvar zkoušeného povrchu

Nejpřesnější měření je na rovném povrchu. V praxi se často měří na zakřivených nebo malých plochách, případně na plochách s řadou nerovnosti.

3.3 Vliv podkladového materiálu

Pro každou metodu a každý přístroj existuje kritická hodnota tloušťky podkladového kovu, nad níž již další vzrůst tloušťky povlaku neovlivní výsledek měření. Tuto hodnotu je nutné pro daný přístroj a podklad stanovit experimentálně.

Při magneticko-indukční metodě měření tloušťky povlaku má vliv na naměřené hodnoty elektrická vodivost podkladového materiálu. Např. při malých tloušťkách zinkových povlaků mají feromagnetické vlastnosti velký vliv na přesnost měření. Mnoho přístrojů má zabudovanou kompenzaci tohoto vlivu.

3.4 Vliv teploty

U řady metod využívajících některé elektrické nebo magnetické vlastnosti povlaku nebo podkladového materiálu je přesnost měření ovlivněna teplotou, při které se měření provádí.

3.5 Kalibrace přístrojů

Základním parametrem přístrojů pro měření tloušťky (tloušťkoměrů) je přesnost, se kterou přístroje měří tloušťku povlaků. Je to rozdíl mezi naměřenou a skutečnou tloušťkou povlaku. Přesnost přístrojů se vyjadřuje jako $\pm X\%$ z naměřené hodnoty nebo $\pm Y \mu\text{m}$ podle toho, která hodnota je vyšší. To znamená, že u přístroje se specifikovanou přesností $\pm 1\%$ nebo $\pm 2,5 \mu\text{m}$ se naměřená hodnota tloušťky uvádí s přesností $\pm 2,5 \mu\text{m}$ při měření v rozsahu 0 až 50 μm a při měření v rozsahu nad 50 μm se přesnost vyjádří jako 1% naměřené hodnoty.

Přístroje mají sondy pevně spojené nebo zabudované. Podle typu sondy – průměru sondy - je určena velikost měřené plochy (např. 20 mm). Ke kalibraci přístrojů na měření tloušťky by se měly používat etalony s přesností čtyřnásobně vyšší než je přesnost kalibrovaného přístroje. Kalibrace přístrojů pro nedestruktivní metody měření tloušťky se provádí jako:

- jednobodová kalibrace – nulová – přístroje se kalibrují na základní čistý materiál
- dvoubodová kalibrace – pomocí fólií – přístroje se kalibrují na základní čistý materiál a na určitou tloušťku fólie (etalony).

Každý měřicí přístroj by měl být opakovaně kalibrován s využitím tzn. pracovních (provozních) etalonů. Etalony pro kalibraci přístrojů na měření tloušťek povlaků jsou v principu tvořeny dvěma typy:

- fólie z inertních materiálů s definovanou tloušťkou
- povlaky z měřeného materiálu s definovanou tloušťkou nanesené na podkladový materiál.

Provozní etalony musí být metrologicky navázány na ověřené (kalibrované) etalony. Etalony se časem a používáním deformují, znehodnocují a je nutné je ve stanovených intervalech kalibrovat a/nebo vyměnit. Chyby měření mohou být $\pm 2\mu\text{m} + 2\dots4\%$ z naměřené hodnoty.

Protikorozní ochrana a související zkušebnictví

Ing. Miroslav Valeš

1) Úvod

Oblast protikorozní ochrany nezahrnuje pouze samotná protikorozní řešení, zaměřená na dosažení požadované odolnosti materiálů či výrobků. Nedílnou součástí protikorozních opatření je i oblast zkušebnictví, prostřednictvím které se zjišťuje správnost, účinnost a kvalita návrhu protikorozního opatření a jeho provedení.

Nesprávná volba protikorozního opatření výrobku, nebo jeho nedostatečná kvalita může zapříčinit snížení užitečných vlastností, omezení či ztrátu funkce, zkrácení doby použitelnosti výrobku, může negativně ovlivnit návazné procesy dalších výrobků nebo výrobky samotné, může vést k významným ekonomickým ztrátám, a v krajním případě může způsobit i vážné ohrožení bezpečnosti či života osob. Nezanedbatelné jsou i možné ekonomické ztráty, které se v hospodářsky rozvinutých zemích pohybují podle různých studií okolo 3 až 4 % HDP (zahrnuje přímé i nepřímé korozní ztráty).

Nejrozšířenějším protikorozním opatřením jsou různé typy povrchových úprav a ochrany. Oblíbenost tohoto protikorozního opatření je dána do značné míry technickou a technologickou dostupností širokého spektra různých typů úprav a povlaků a také relativně nízkými náklady v porovnání s cenou související s možnými důsledky nedostatečné protikorozní ochrany (náklady na povrchové úpravy tvoří obvykle malou část z celkové výrobní ceny, nejčastěji 5-10%). Povrchovými úpravami měníme vybrané vlastnosti základních konstrukčních materiálů v oblasti povrchu a poskytujeme jim tak parametry, které samy nemají. Cílem těchto změn je nejčastěji zvýšení odolnosti proti působení vnějších vlivů prostředí (tedy zvýšení protikorozní odolnosti oproti odolnosti základního materiálu); v mnohých případech ale měníme i další vlastnosti, jako jsou např. povrchová tvrdost, pájitelnost, změna součinitele tření či otěruvzdornosti, zlepšení tepelné odolnosti a odolnosti proti opalu, změna barevného odstínu, lesku nebo případně i změna rozměrů či drsnosti povrchu. Protikorozní odolnost ale patří jednoznačně k nejčtetnějším důvodům použití povrchových úprav.

Lze předpokládat, že každý uživatel výrobku bude požadovat, aby povrchová úprava byla správně zvolena, kvalitně provedena a byla trvalá po co možná nejdélší dobu, minimálně však po dobu technického života výrobku. Také proto je dnes, až na ojedinělé výjimky, neodmyslitelnou součástí návrhu, vývoje a výroby každého výrobku, prověřování vhodnosti a kvality návrhu a provedení protikorozních opatření, včetně povrchových úprav a ochrany.

Pozn.: tento text popisuje velmi zkráceně pouze ty nejdůležitější způsoby zkoušení a vyhodnocování povrchových úprav a ochrany. Celá problematika je velice široká a její detailnější popis je nad rámec tohoto textu.

2) Základní způsoby ověřování

Způsoby ověřování kvality návrhu a provedení povrchových úprav a ochrany se mohou lišit např. v závislosti na tom, ve které etapě návrhu a vývoje, schvalování či výroby se provádějí. V raných stádiích se uplatňují zejména analýzy návrhů formou rozborů konstrukčně-technologických návrhů či softwarových analýz, později při ověřování výrobku, jeho schvalování a kontrolách kvality výroby se provádí spíše různé typy testů a ověřování. Tyto zkoušky se používají nejen k ověřování výrobků, ale i materiálů či samotných povrchových úprav a ochrany.

Realizace zkoušek, zaměřujících se na posouzení a hodnocení kvality návrhu a provedení povrchových úprav a ochrany může, v závislosti na způsobu provedení, probíhat:

- ověřováním na výrobku v reálných provozních podmínkách
- ověřováním vzorků povrchových úprav či výrobků expozicí na povětrnostních stanicích
- ověřováním urychlenými laboratorními testy

Každý z těchto způsobů má své významné výhody, ale i nevýhody. V případě použití ověřování v reálných podmínkách za běžného provozu výrobku je možno za výhodu označit právě působení reálných podmínek, které obvykle jinak nejdou zcela věrně simulovat. K nevýhodám patří například relativně dlouhá doba testování a související zvýšené finanční nároky. Největším negativem je ale možný bezprostřední vliv důsledků případně nevyhovujících výsledků testů na výrobek, jeho funkci, event. i bezpečnost, apod. Proto se tento způsob využívá pouze velmi ojediněle. Jedním z mála možných a existujících příkladů použití je testování nátěrů pro vodorovné dopravní značení vozovek přímo v provozu na používaném úseku dopravní komunikace.

Pro povrchové úpravy a ochrany má mnohem větší význam způsob testování expozicí na přímé povětrnosti. Vzorky s aplikovanými povrchovými úpravami (výjimečně i části výrobků nebo výrobky celé) bývají umístěny ve speciálních stojanech na povětrnostních stanicích, kde jsou po relativně dlouhou dobu vystaveny účinkům reálného klimatu. Stojany jsou obvykle skloněny a směrově orientovány směrem ke slunci, aby byly vzorky vystaveny co možná nejintenzivnějšímu působení všech dominantních vlivů prostředí, včetně slunečního záření. Testy jsou popsány v mnoha standardech, jako např. ČSN EN ISO 2810, ČSN ISO 7441, ČSN EN ISO 8565 či ČSN EN 13523-19. Výhodou těchto zkoušek je opět reálná povětrnostní zátěž vzorků; nevýhodou velmi dlouhá doba expozice, a tedy zkoušky (běžně i několik let). K dalším negativům patří nutnost udržování povětrnostní stanice, potřeba průběžného sledování klimatických podmínek a dále i fakt, že výsledky nemají univerzální charakter, ale mohou být vztaženy pouze pro danou lokalitu a dané časové období (dá se částečně kompenzovat provedením testů na více stanicích rozmístěných v různých, např. klimatických pásmech a lokalitách). Zejména s ohledem na dlouhodobý charakter testů se tento způsob ověřování využívá zejména pro výzkum a vývoj nových typů povrchových úprav a povlaků; pro ověřování povrchových úprav na výrobcích pouze výjimečně.

V praxi nejvíce používaným způsobem ověřování materiálů, povrchových úprav i celých výrobků nebo jejich částí jsou urychlené laboratorní zkoušky. Jejich hlavním atributem je významné zkrácení zkušební doby oproti předchozím typům ověřování, resp. dosažení srovnatelné úrovně namáhání vybraným dominantním vnějším vlivem prostředí s namáháním stejného činitele v reálných podmínkách, a to za mnohem kratší dobu. Jednoznačnou výhodou jsou tedy relativně krátké a cenově dostupné testy, možnost standardizace metodik a postupů nebo vysoká míra reprodukovatelnosti zkoušek. I zde lze ale nalézt některé nevýhody. K nim patří zejména skutečnost, že se jedná vždy pouze o simulaci napodobující reálné podmínky s větším či menším úspěchem. Test se obvykle zaměřuje pouze na vliv jednoho, nebo několika málo vybraných dominantních vlivů prostředí, nikdy ne na veškeré reálně se vyskytující vlivy zároveň. Vzhledem k proměnlivosti intenzity působení jednotlivých činitelů v čase a též co do lokality je také velmi problematické stanovování korelací mezi urychlenými laboratorními testy a namáháním na přímé povětrnosti. Tato negativa se dají zmírnit několika způsoby, mezi které patří např. zkušební metodiky, nebo kombinované cyklické zkoušky, viz dále.

Urychlené laboratorní zkoušky patří jednoznačně k nejčastějším způsobům ověřování povrchových úprav a ochran na výrobcích. Další pozornost tak bude věnována právě tomuto způsobu ověřování, zejména pak nejdůležitějším typům zkoušek. Všeobecně je ale nutno upozornit na skutečnost, že samotné ověřování povrchových úprav a ochran, včetně jejich ověřování na výrobcích, zahrnuje nejenom samotné zkoušky, které zajišťují vystavení testovaného dílu (vzorku) v prostředí se zvýšenou intenzitou namáhání vybraného vlivu prostředí. Tato expozice sama o sobě nic neříká o tom, zda-li, a jak moc, se působení tohoto vlivu projevilo na změně vybraných jakostních parametrů povrchové úpravy, nebo výrobku. Proto jako součást každého ověřování je nutné provádět měření či hodnocení vybraných parametrů, případně zhodnotit přípustnost či nepřípustnost nalezeného stavu v návaznosti na stanovená kritéria přijatelnosti.

3) Nejběžnější typy zkoušek

Zkoušky povrchových úprav jsou zaměřeny na vystavení testovaných dílů (vzorků či výrobků) intenzivnímu působení jednoho, nebo více vybraných vlivů prostředí. Nejčastěji jsou těmito vlivy různé vlivy atmosférické, ke kterým patří zejména teplota, relativní vlhkost, tlak, písek a prach, sluneční záření, ozon, déšť, nebo různé typy korozně agresivních typů atmosfér, obsahující zejména sloučeniny síry, dusíku, chloridy a další. Tyto vlivy působí na výrobky, včetně povrchových úprav, v různých vzájemných kombinacích a v čase mění svou intenzitu. Samotné zkoušky do značné míry tyto vlivy kopírují. Pokud se zaměříme pouze na testy, které jsou z hlediska povrchových úprav nejvíce důležité, lze uvést zejména tyto:

- zkoušky teplotní (chlad, teplo a střídání teplot)
- zkoušky vlhkostní, resp. vlhkostně-teplotní
- zkoušky simulovaným slunečním zářením
- korozní zkoušky

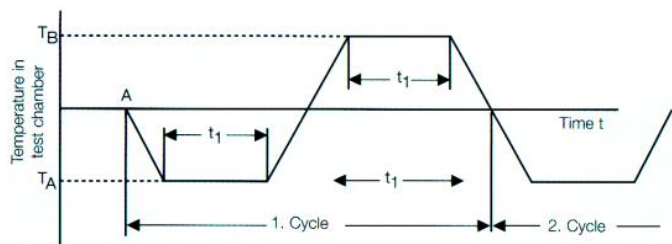
Mimo těchto uvedených testů existuje mnoho dalších (např. zkoušky pískem, prachem, odolnost kapalinám, ozónu či různým typům korozně agresivních atmosfér, odolnost plísním, ...). Jejich výčet a podrobnější popis je již nad rámec tohoto textu.

3.1) Teplotní zkoušky

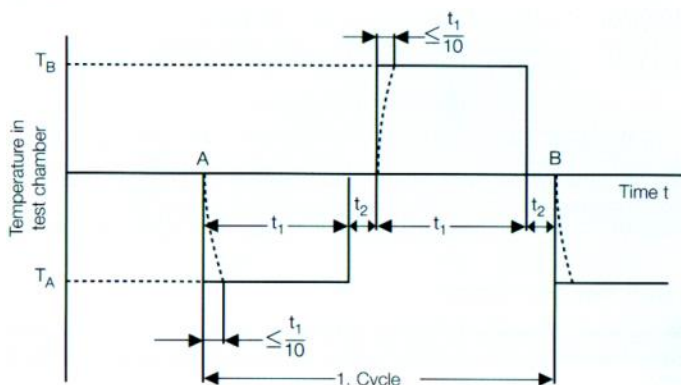
Teplotní zkoušky patří k těm jednodušším. Jejich význam souvisí se skutečností, že každý materiál má svůj teplotní interval, ve kterém nedochází ke změnám vedoucím ke změně jeho vlastností, a tedy ve kterém je použitelný. Platí to i o povrchových úpravách a ochránách, jejichž použitelnost je také teplotně limitována. Překročení intervalu teplotní použitelnosti může mít za důsledek nevratné poškození ochranného povlaku. Může dojít např. k tvorbě puchýřků, napálenin, prasklin či trhlin, ztrátě adheze a celkové ztrátě ochranné, či jiné funkce povlaku. V kombinaci s dalšími možnými vlivy, zejména mechanickými, pak může docházet i k dalším nevratným poškozením, např. v důsledku zkřehnutí ochranné vrstvy. I když se na první pohled může jevit nebezpečí poškození nízkou, nebo naopak vysokou

teplotou jako málo pravděpodobné, zejména proto, že tato příčina se zdá až triviální, praktické zkušenosti ukazují, že ne každý konstruktér a technolog dokáže toto riziko vždy spolehlivě odhadnout. Teplotní zátěž se také v některých případech předřazuje před provádění jiných, např. korozních testů – jednak aby se zvýšila účinnost ověřování, a zároveň se následným korozním testem mnohem více vizualizuje případná teplotní neodolnost povlaku.

Vlivy teploty mnohem více umocňují testy, které jsou zaměřeny na odolnost při změnách teplot. Zde mimo limitních teplot T_{\min} a T_{\max} hraje roli i rychlost změny teploty. Obvykle se buď volí způsob zkoušky s pozvolným lineárním nárůstem/poklesem teploty (cca 1 až 10 K.min⁻¹) a výdržemi na limitních teplotách po předem stanovenou dobu t_1 , nebo se provádí test šokovou změnou teploty, kdy je změny dosahováno za čas t_2 v průběhu několika sekund, obvykle 10 či 20 s. Celý cyklus se několikrát opakuje a nejsou výjimkou testy s několika sty cykly. Příklad průběhu obou dvou typů zkoušek je uveden na obrázku 1a a 1b.

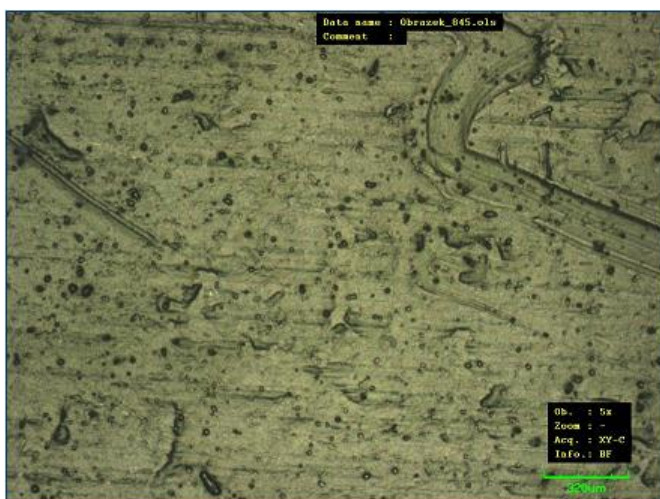


Obrázek č.1a

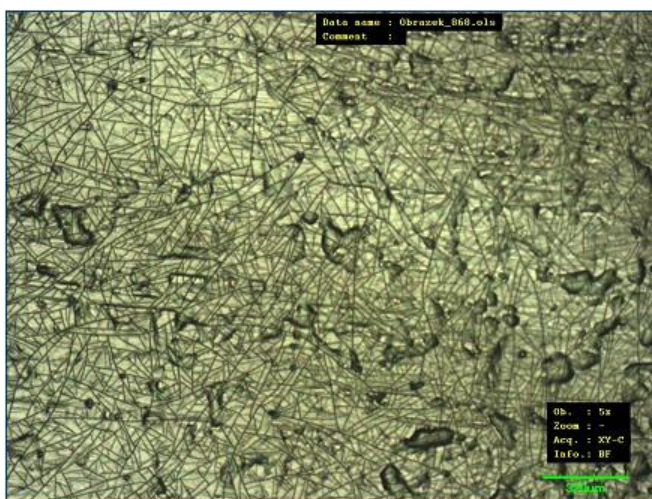


Obrázek č.1b

Příklad možného důsledku účinků zkoušky rychlou změnou teploty na ochranný povlak je znázorněn na následujících mikrosnímčích. Na obrázku 2a je povlak před testem relativně celistvý, na následujícím obrázku 2b je u stejného povlaku po šokové teplotní zkoušce patrna hustá síť trhlinek. Pokud např. tento povlak má chránit základní materiál bariérovým způsobem, tedy izolovat jej od vlivů okolí, je zřejmé, že ochranná funkce povlaku je v tomto případě značně narušena.



Obrázek č.2a



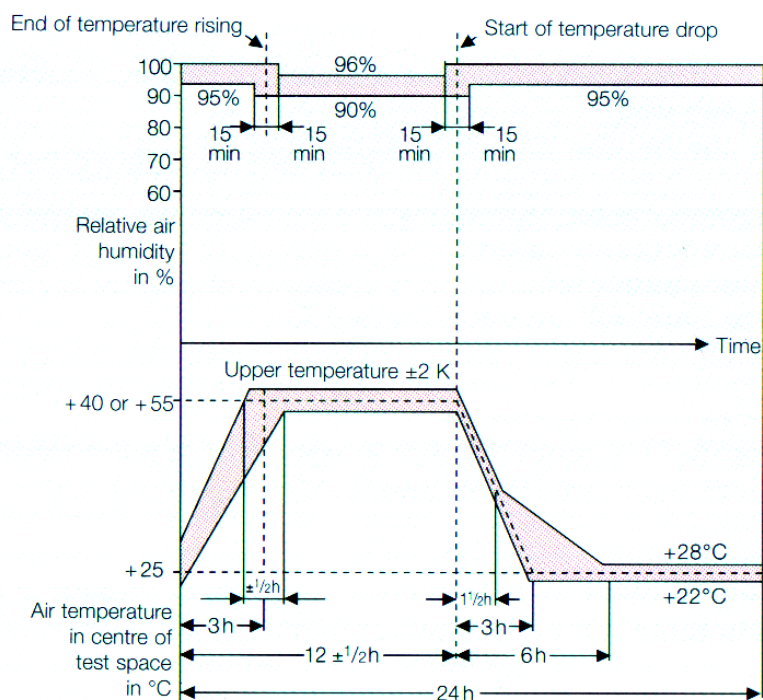
Obrázek č.2b

Zkušební postupy jsou dnes, až na výjimky, zpracovány v mnoha oborových, národních i mezinárodních standardech. Příkladem pro zkoušky chladem a teplem mohou být normy ČSN EN 60068-2-1 a ČSN EN 60068-2-2, pro zkoušky střídáním teplot např. ČSN EN 60068-2-14.

3.2) Vlhkostně-teplotní zkoušky

Další ze základních typů zkoušek jsou zkoušky vlhkostně-teplotní. Tyto zkoušky spočívají v kombinovaném působení teploty a vysoké relativní vlhkosti, blíží se v mnoha případech až 100 %. Dle provedení se může jednat buď o zkoušku vlhkým teplem konstantní, kdy se hodnota teploty a relativní vlhkosti v průběhu celé doby expozice nemění, nebo o častěji používanou zkoušku vlhkým teplem cyklickým, kdy dochází v průběhu jednoho cyklu ke změnám teploty i vlhkosti. Pro oblast povrchových úprav a ochran se tyto zkoušky, které mnohdy trvají i několik měsíců, uplatňují nejčastěji pro nátěry či nátěrové systémy, případně pro zkoušky dočasných ochran, zejména používající konzervační prostředky.

Příklad průběhu zkoušky vlhkým teplem cyklickým ilustruje diagram na obrázku č. 3. Test v různých modifikacích popisuje opět více rozličných norem, např. ČSN EN 60068-2-30, či ČSN EN 60068-2-38, která se od předchozí liší zvýšeným stupněm přesnosti způsobeným větším počtem změn teploty, větším rozsahem teplot při cyklování, vyšší četností cyklických změn teploty, a hlavně začleněním řady poklesů teploty pod 0 °C – tedy obsahuje navíc i fázi mrazu. Základními rysy takto složené zkoušky jsou proto zrychlené „dýchání“ a vliv zamrzání vody zachycené v trhlinách a štěrbinách.



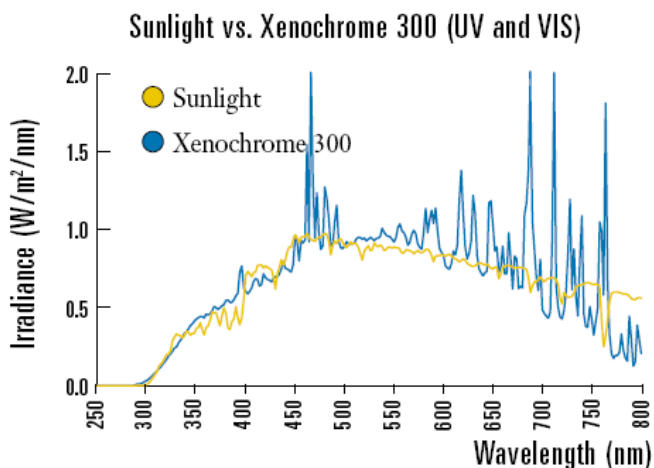
Obrázek č. 3

3.3) Zkoušky simulovaným slunečním zářením

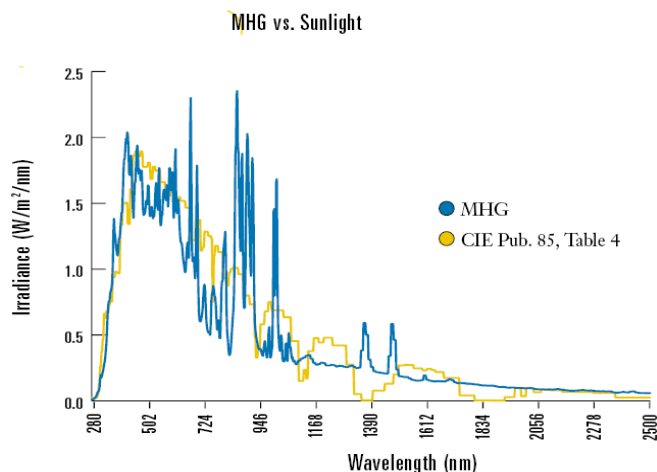
Jedním z významných klimatických vlivů je také sluneční záření, zejména jeho složky UV B a UV A, a také infračervená část spektra. Mnohé materiály, včetně povrchových úprav a ochran, jsou na sluneční záření velmi citlivé, zejména pak na jeho UV část. Obzvláště se to týká organických materiálů, tedy opět nátěrů, ale např. i organických barviv používaných v galvanice apod. Tyto mohou pod UV zářením mnohem rychleji stárnout a degradovat, ztrácet a měnit své mechanické, optické či dekorativní vlastnosti. Změny se nejčastěji projevují změnou barevného odstínu, lesku, může docházet ke křídování či sprášování vrstvy apod. Měnit své vlastnosti mohou ale i neorganické povlaky. Např. u některých konverzních vrstev může dojít, i v důsledku kombinovaného působení s IR složkou, k dehydrataci a následné tvorbě prasklin. Také proto zkoušky na odolnost proti působení slunečního záření, nebo jeho některé složky, patří k poměrně běžným typům testů jak ve stádiu vývoje povrchových úprav, tak i ve stádiu jejich ověřování pro použití již na konkrétní průmyslové aplikaci.

V současnosti se pro testovací účely vychází nejčastěji z doporučení intenzity spektrálního rozložení slunečního záření, vydaného pod označením CIE No.85-1989, definovaného mezinárodní společností pro osvětlení (The International Commission on Illumination, CIE). Různé zkušební postupy a metody jsou založeny buď na výběru dominantní spektrální oblasti či frekvence pro ozařování testovaných povrchů, nebo se snaží spektrálnímu průběhu dle CIE No.85 co možná nejlépe přiblížit. V průběhu let se používalo mnoho různých zdrojů jako kombinace rtuťových výbojek a wolframových žárovek, stabilizovaný uzavřený uhlíkový oblouk; v současnosti patří ale k nejčastěji používaným zařízením na principu xenonových výbojek, zařízení s metalhalogenovými lampami, případně se používají zařízení s fluorescenčními UV trubicemi. Každý z těchto světelných zdrojů má své vyzářovací charakteristiky; žádný ze stávajících umělých zdrojů záření ale není 100 % rovnocenný přírodnímu slunečnímu záření.

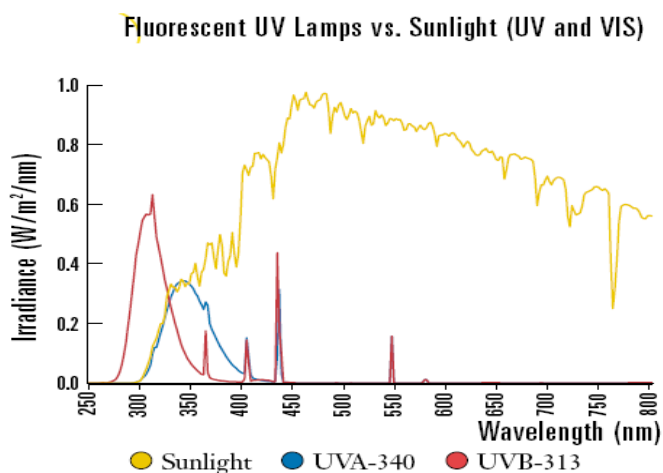
Na obrázcích č. 4 je znázorněna spektrální intenzita záření různých druhů zdrojů záření ve srovnání s slunečním zářením dle CIE No.85 (diagramy převzaty z materiálů firmy ATLAS Material Testing Solutions)



Obrázek č.4a



Obrázek č.4b



Obrázek č.4c

Zkoušky založené na xenonovém či metalhalogenovém zdroji záření si jsou v principu velice podobné. Vždy jde o vystavení zkoušeného dílu (vzorku) simulovanému slunečnímu záření. Hlavní rozdíl je v použití typu světelného zdroje, který má každý trochu jiný průběh spektrální intenzity záření. Průběh zkoušky je definován jednak typem spektrálního rozložení intenzity, dále pak hodnotou intenzity záření v dané frekvenční oblasti (případně hodnotou intenzity záření na konkrétní vlnové délce) a délkou expozice nebo množstvím vyzařené energie. Spektrální charakteristika záření se dle potřeb upravuje pomocí speciálních filtrů umísťovaných mezi zdroj záření a zkoušený díl. Lze tak simulovat např. testy typu indoor, outdoor, omezovat spektrální rozsah i intenzitu. Mezi další parametry zkoušky patří teplota ve zkušební prostor, nebo teplota tzv. černého standardu (tzv. BST, charakteristická hodnota teploty povrchu vzorku), případně i relativní vlhkost. Zkoušky mohou probíhat buď nepřetržitým ozařováním, nebo různou kombinací ozařování a zatemnění, opakovanou podle potřeb zkušební metodiky. V některých případech bývá zkouška kombinována ještě s fází postřiku či zaplavitování.

U zkoušek založených na xenonové výbojce jsou obvykle definovány intenzity spektrálního rozložení v intervalu cca 280 až 800 nm, celková intenzita záření v této oblasti se pohybuje nejčastěji mezi 400 až 700 W.m⁻² a teplota černého standardu cca do 100 °C. Tyto testy se nejčastěji používají k ověřování kvality a stálosti nátěrů, ale i jiných povrchových úprav a také plastů, pryží apod. Zkoušku lze provádět např. dle ČSN EN ISO 11341, ČSN EN ISO 4892-2, nebo PV1303.

Zkoušky s metalhalogenovým zdrojem záření mají nejčastěji definovanou intenzitu záření pro spektrální interval 280 až 3000 nm, tedy UV B, UV A, viditelná i infračervená část spektra. Typická hodnota intenzity záření v této oblasti, používaná při zkouškách, bývá 1,09 kW.m⁻². Zkoušku lze provádět např. dle ČSN EN 60068-2-5.

Zkoušky na principu fluorescenčního UV záření se používají zejména pro stanovení odolnosti organických povlaků na kovovém podkladu. Použití tohoto zdroje záření odráží skutečnost, že pro mnohé organické materiály je nejvíce agresivní oblast UV záření, kdežto záření ve zbývajících vlnových délkách již nemá na možnou degradaci takový vliv a lze je proto pro daný účel testu zanedbat. Toto vystihují velmi dobře právě fluorescenční UV lampy se svými maximy mezi 300 a 400 nm. Vzorky s povlaky jsou v průběhu zkoušky umístěny ve speciálních stojanech a jsou cyklicky vystavovány působení UV záření, kondenzace vody a teploty. Obvykle se používá některá ze standardních typů fluorescenčních UV výbojek, a to buď typ 1A = UVA-340 (vyzařuje od vlnové délky přibližně 300 nm s maximem emise při 340 nm), typ 1B = UVA-351 (vyzařovací maximum při 351 nm), nebo typ 2 = UVB-313 (vyzařovací maximum při 313 nm). Zkoušku lze provádět např. dle ČSN EN 13523-10 či ČSN EN ISO 4892-3.

3.4) Korozní zkoušky

Korozní zkoušky patří jednoznačně k nejdůležitějším typům zkoušek. Důvodem je skutečnost, že povrchové úpravy a ochrany jsou nejčastěji vytvářeny právě z důvodu zvýšení protikorozní odolnosti základního konstrukčního materiálu, resp. dosažení požadované protikorozní odolnosti celého výrobku. V současnosti existuje velmi mnoho různých typů korozních testů, k základním ale patří zejména následující typy:

- kondenzační testy v čisté atmosféře
- kondenzační testy v atmosféře za přítomnosti oxidu siřičitého
- korozní testy v solné mlze

Kondenzační zkoušky v čisté atmosféře patří k těm vůbec nejjednodušším, z hlediska vlivu na materiály relativně málo náročným, přesto pro řadu případů postačujícím způsobem ověřování. Používají se zejména pro povrchové úpravy s nižší mírou odolnosti, jako jsou různé konverzní vrstvy (pasivace, chromáty, fosfáty, apod.), pro ověřování ochranné účinnosti konzervačních prostředků, některých nátěrů a v omezené míře i dalších povrchových úprav a ochran. Principem je expozice vzorků (dílů) s povrchovými úpravami v prostředí zvýšené teploty (obvykle +40 °C) a vysoké, 100 % relativní vlhkosti. Zkoušky mohou být prováděny v režimu konstantního klima, kdy se v průběhu zkoušky parametry nemění, nebo jako střídavé klima, kdy je definován cyklus, skládající se z několika (obvykle 8-10) hodinové expozice při 100 % relativní vlhkosti a zvýšené teplotě, následován expozicí (obvykle 16-ti hodinovou) při standardních klimatických podmínkách (+18 až +28 °C, r.v. pod 100 %). Délka expozice se volí dle potřeb ověřování a pohybuje se obvykle v řádu dnů, týdnů, případně i měsíců. Zkoušku lze provádět např. dle ČSN EN ISO 6270-1, ČSN EN ISO 6270-2, či DIN 50017.

Pro mnohé materiály a povrchové úpravy je kondenzační zkouška v čisté atmosféře málo přísná. Aby se touto zkouškou projevilo nějaké korozní poškození, bylo by nutno test provádět po relativně velmi dlouhou dobu. Také z těchto důvodů se u odolnějších typů materiálů a povrchových úprav používá zkušební postup, který je založen na kondenzační zkoušce, při níž je korozní agresivita atmosféry významně zpřísněna působením korozního stimulatoru průmyslového charakteru. Tímto stimulatorem je oxid siřičitý, dávkovaný do zkušební komory v plynném stavu. Někdy tento test bývá nazýván jako Kesternichův. Průběh zkoušky spočívá v expozici zkušebních vzorků v uzavřené komoře z inertního materiálu, obvykle o objemu 300 dm³. V případě takto velké komory se na její dno nalije 2 dm³ destilované vody a zapne se topení, které je ve dně komory umístěno. Zkušební prostor je temperován na +40 °C, přičemž v důsledku odpařování destilované vody a uzavřenosti zkušební komory se uvnitř dosahuje 100% relativní vlhkosti. Dávkování plynu probíhá jednou za 24 hodin, obvykle v množství 0,2, nebo 1,0 nebo 2,0 dm³ oxidu siřičitého (pro zkušební komoru o objemu 300 dm³). Jeden zkušební cyklus trvá 24 hodin a skládá se buď z nepřetržité expozice dle popsaných podmínek, nebo, v případě střídavého klimatu, z expozice po dobu 8 hod. dle těchto podmínek, následované 16 hod. expozicí v podmínkách okolní atmosféry (aklimatizace). V obou případech se před zahájením každého cyklu mění destilovaná voda a znovu se dávkuje oxid siřičitý. Zkouška je vhodná např. pro ochranné povlaky typu nátěrů, kde tak lze dobře detekovat prostupnost pórů ochranného povlaku a jeho podkorodování. Lze ji provádět např. dle ČSN ISO 6988, nebo DIN 50018.

Korozní zkouškou, která patří jednoznačně k nejpoužívanějším a zároveň tvoří nepsaný standard v oblasti korozních testů, je zkouška slanou mlhou. Její počátky sahají až do r. 1914 s odkazem na National Bureau of Standards (NBS), nyní známé jako NIST; nicméně samotná zkouška v neutrální solné mlze byla formalizována až v roce 1939 standardem ASTM B117. Principem je expozice zkoušeného dílu v uzavřeném zkušebním prostoru, kde je za pomoci speciální trysky kontinuálně atomizován roztok NaCl v demi vodě, a tak je vytvářen velmi jemný aerosol (slaná mlha). Vybrané typické parametry pro korozní zkoušku v neutrální solné mlze uvádí Tabulka č.1.

PARAMETR	HODNOTA
Průběh střiku	kontinuální
Teplota	+35±2 °C
Průměrná rychlost hromadění rozprašované mlhy z vodorovné sběrné plochy 80 cm ²	1,5±0,5 ml.h ⁻¹
Koncentrace roztoku NaCl (v nahromaděném roztoku)	50±5 g.l ⁻¹
pH (v nahromaděném roztoku)	6,5 až 7,2

Tabulka č.1. Vybrané parametry zkoušky v neutrální solné mlze

Zkušební postup prakticky totožný, nebo jen s minimálními odlišnostmi od ASTM B117, nalezneme v mnoha jiných standardizačních řadách (MIL-STD-810, RTCA/DO-160, DIN 50021, BS 2011, a mnohé další). V tuzemských podmínkách byla alternativou do roku 1994 norma ČSN 03 8132; od roku 1994, resp. 2007 platí stávající ČSN EN ISO 9227. Tato norma vedle své výchozí varianty neutrální solné mlhy (NSS) popsané výše, uvádí i dvě další varianty, lišící se zkušebním roztokem (u varianty AASS se roztok doplní potřebným množstvím ledové kyseliny octové tak, aby hodnota pH rozprašovaného roztoku nahromaděného ve zkušební komoře byla mezi 3,1 a 3,3; pro

variantu CASS se v roztoku chloridu sodného rozpustí potřebné množství dihydrátu chloridu měďnatého tak, aby jeho koncentrace byla $0,26 \text{ g/l} \pm 0,02 \text{ g/l}$ a pH se upraví jako pro NSS).

4) Metodiky zkoušek a kombinované cyklické testy

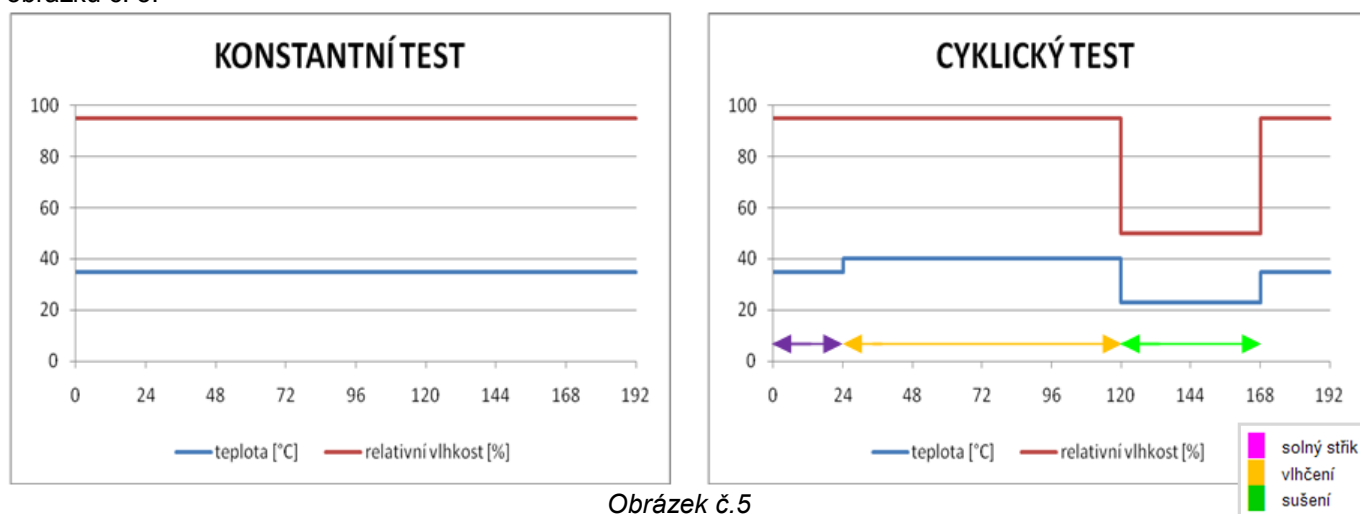
Popsané typy zkoušek, včetně jejich některých modifikací, představují základní způsoby zkoušení materiálů a povrchových úprav s ohledem na jejich odolnost proti vnějším vlivům prostředí. Tyto testy jsou mnohdy dostatečně vypovídající, avšak jednou z jejich základních nevýhod je prověření testované položky pouze z hlediska jednoho, či několika málo vybraných činitelů prostředí. Existují dva základní způsoby jak tento nedostatek snížit. Jedním způsobem je použití zkušebních metodik, jiným je pak využití kombinovaných cyklických zkušebních postupů.

4.1) Zkušební metodiky

Zkušební metodiky částečně odstraňují nevýhody samostatně prováděných zkoušek jednotlivých vlivů prostředí. Metodiky jsou tvořeny posloupností více dílčích zkoušek, prováděných se stejnými kusy výrobků (vzorků) následně po sobě v předem určeném pořadí. Po jednotlivých dílčích testech se provádí průběžné vyhodnocování vybraných parametrů, případně i vyhodnocování přípustnosti stavu vzorků. Skladba a přísnost jednotlivých dílčích testů musí odpovídat požadavkům na odolnost materiálů, povrchových úprav či celých výrobků a měla by korespondovat s předpokládaným typem a intenzitou namáhání v průběhu životního cyklu (tedy s druhem klimatického či technického provedení výrobku). Pokud jsou testy prováděny z důvodu prověření životnosti, musí přísnost zkoušek odrážet i požadovanou délku technického života výrobku.

4.2) Kombinované cyklické testy

Kombinované cyklické testy se používají již delší dobu. K jejich významnému rozšíření pro ověřování parametrů povrchových úprav a ochran došlo v tuzemsku, ale až počátkem 90.let, a to zejména v souvislosti s požadavky automobilového průmyslu na kombinované cyklické testy v oblasti korozních zkoušek. Termín kombinovaný test vyjadřuje proměnlivý způsob zkoušky, kdy v rámci jejího provedení se test skládá z několika různých fází (např. fáze solného stříku, fáze vysoušení, fáze aklimatizace, fáze čisté kondenzace, apod.). Předem daná posloupnost těchto fází tvoří 1 cyklus. Termín cyklické zkoušky vyjadřuje fakt, že každá taková zkouška se skládá z určitého počtu po sobě jdoucích cyklů. Rozdíl mezi konstantním (tedy nekombinovaným) a cyklickým testem je patrný z následujícího obrázku č. 5:



Obrázek č. 5

Kombinované cyklické testy můžeme nalézt snad pro všechny běžné typy zkoušek, které byly dříve popsány; nejvíce se ale začaly používat v rámci korozních zkoušek. Jedním z prvních kombinovaných cyklických korozních testů, který se u nás začal vyžadovat a používat, je postup popsáný v dokumentu VDA-621-415, který zahrnuje:

- 24 hodin neutrální solná mlha (DIN 50021-SS**)
- 96 hodin kondenzace (DIN 50017-KFW)
- 48 hodin aklimatizace (DIN 50014)

Velmi podobné zkušební postupy definuje mnoho dalších předpisů a standardů, jako např. ASTM G85 příloha A3 (tzv. seawater acidifiet test – SWAAT), ASTM D5894, PV1208 (SWAAT), PV1210, SAE J2334 a další. Jednotlivé fáze zkušebního cyklu nemusí tvořit pouze fáze stříku solné mlhy, kondenzace (wet), či aklimatizace, ale např. i fáze vysoušení (dry), skrápění (sprinkling) či další.

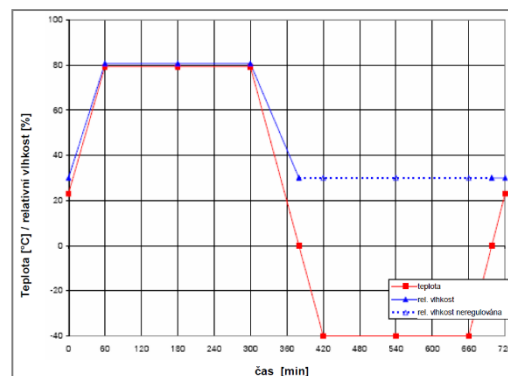
Pro oblast automobilové techniky se v některých případech používají ještě více komplikovanější typy testů. Příkladem může být standard PV1209, který kombinuje cyklický korozní test dle PV1210 s cyklickou vlhkostně-teplotní zkouškou dle PV1200. Cyklický korozní test dle PV 1210 se skládá z expozice:

- 4h solná mlha dle DIN 50021-SS s modifikací solného roztoku chloridem vápenatým
- 4h aklimatizace (18 až 28 °C ; 40 až 60 % r.v.)
- 16h kondenzace dle DIN 50017 KK (40 °C ; 100 %)

Cyklická vlhkostně-teplotní zkouška dle PV1200 má průběh dle Obrázku č. 6. Jeden cyklus dle PV1209 zahrnuje pět dní trvajících cyklický korozní test, následovaný dvoudenní cyklickou zkouškou vlhkostně-teplotní.

Jedním z nejkomplicovanějších zkušebních postupů, se kterými se dá v poslední době v oblasti cyklických kombinovaných korozních zkoušek setkat, je tzv. DIEHL TEST. Zkouška se používá opět zejména v automobilovém průmyslu a kombinuje působení cyklického prostředí s chloridy, prostředí s průmyslovým typem atmosféry obsahující sloučeniny síry a kimatest včetně mrazu. Test je extrémně náročný jak pro testované vzorky – díly, tak i z hlediska požadavků na zkušební zařízení. Samotná zkušební procedura zahrnuje postup dle Tabulky č. 2 a Obrázku č. 7. Také tato zkouška je požadována zejména pro výrobky automobilové techniky typu chladičů, kondenzátorů a podobných dílů z Al-slitin, ale i dalších materiálů a povrchových úprav. Zkoušené díly se exponují v natlakovaném stavu, přičemž ještě před zkušební expozicí jsou opatřeny pastou následujícího složení:

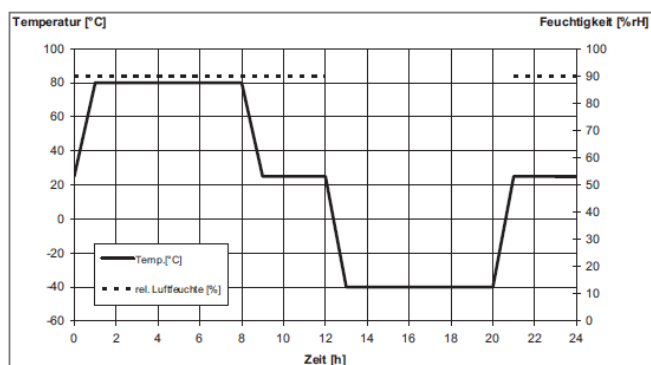
- 0,1 g trihydrátu dusičnanu měďnatého
- 0,5 g hexahydrátu chloridu železitého
- 3,0 g chloridu amonného rozpuštěno do 150 ml destilované vody a vmícháno do 67,5 g kaolínu.



Obrázek č. 6 – průběh zkušebního cyklu dle PV1200

ZKUŠEBNÍ SEKVENCE	DĚLKA	SPECIFIKACE	POPIS
1	1 týden	VDA 621-415	Cyklická korozní zkouška, zahrnující 24 h. neutrální solná mlha (DIN 50 021-SS) 96 h. kondenzace (DIN 50 017-KFW) 48 h. aklimatizace (DIN 50 014)
2	5 cyklů = 5 dní	DIN 50 018 KFW 2,0S	Cyklický korozní test za přítomnosti SO ₂ (tzv. Kesternich) 8 h. Kondenzaci za přítomnost SO ₂ (DON 50 018 KFW 2,0S) 16 h. odvětrání (DIN 50 018 KFW)
3	1 týden	VDA 621-415	Cyklická korozní zkouška, viz sekvence 1
4	5 cyklů = 5 dní	DIN 50 018 KFW 2,0S	Cyklický korozní test za přítomnosti SO ₂ , viz sekvence 2
5	1 týden	VDA 621-415	Cyklická korozní zkouška, viz sekvence 1
6	1 týden	Střídavé klima	Cyklická vlhkostně-teplotní zkouška s mrazem
7	1 týden	VDA 621-415	Cyklická korozní zkouška, viz sekvence 1
8	1 týden	DIN 50017 KK	Kondenzace (DIN 50 017)
9	1 týden	VDA 621-415	Cyklická korozní zkouška, viz sekvence 1

Tabulka č.2. Postup DIEHL testu



Obrázek č. 7 – klimatest pro DIEHL test

Kombinované cyklické korozní zkoušky jsou ve svém důsledku obvykle výrazně náročnější než tradiční zkoušky v solné mlze. Světoví výrobci přísnost zkoušek dále zvyšují mnohdy až enormním prodlužováním délky expozice. A

tak zatímco např. pro hodnocení některých typů povrchových úprav v tradiční neutrální solné mlze s konstantním stříkem se pohybujeme v expozičních v řádu desítek až stovek hodin, ojediněle i 1000 či 2000 hodin, v případě kombinovaných cyklických korozních testů existují praktické zkušenosti s požadavky na provádění cyklických testů v délce 12, 25 i 45 týdnů.

Kombinované cyklické, zejména korozní, zkoušky jsou moderními typy ověřování jak materiálů a povrchových úprav, tak i výrobků. Odstraňují některé nedostatky běžných typů zkoušek a umožňují provádět testy s ohledem na více vlivů prostředí zároveň. Lze proto očekávat, že budou v budoucnu stále častěji vyžadovány. Je ale třeba volit úměrně přísnost jejich provádění jak s ohledem na očekávanou odolnost testovaných vzorků, tak i možnosti zkušební techniky.

5) Hodnocení a měření vybraných jakostních parametrů

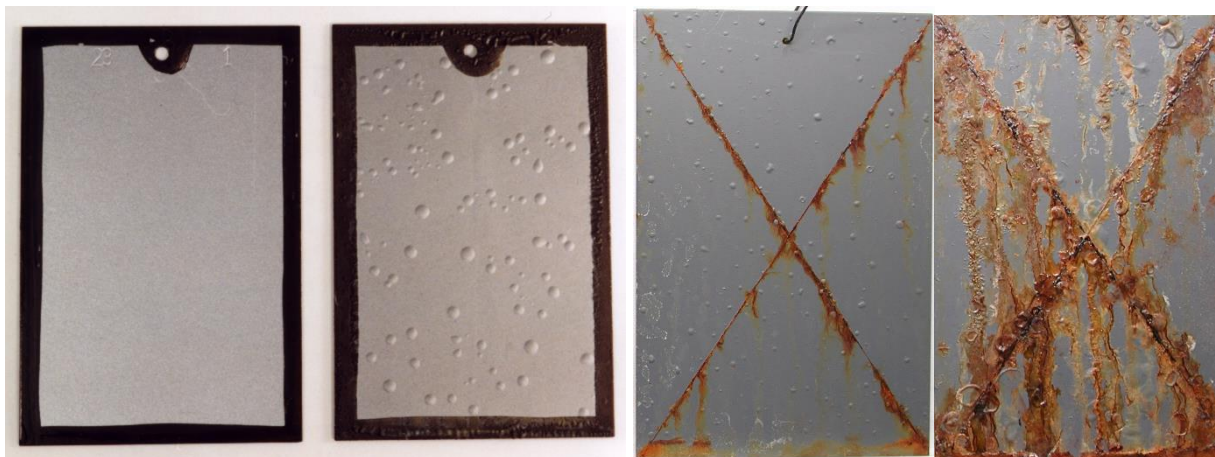
Provedení zkoušek popsaných dříve, nebo i jiných, je pouze jednou z částí ověřování povrchových úprav. Další je zjištění, zdali v průběhu testů, nebo po jejich ukončení, nedošlo k změnám některých sledovaných parametrů, případně posouzení, jak jsou tyto změny významné. Z tohoto důvodu je nutné provádět měření a hodnocení parametrů povrchových ověřovaných úprav, které se provádí nejčastěji před, v průběhu a po ukončení testů (zejména tam, kde je důležité zjistit vývoj změny), případně pouze po ukončení testů (tam, kde jsou dána jasná kritéria přijatelnosti).

Požadavky na vybrané jakostní parametry povrchových úprav jsou mnohdy uvedeny přímo v příslušných normách pro jednotlivé typy povlaků. Nejčastěji se jedná o požadavky na vzhled, tloušťku povlaku, přilnavost, korozní odolnost apod. Ve většině případů bývá uveden jak zkušební postup (např. konkrétní předpis pro korozní zkoušku), tak i kritéria přijatelnosti (např. počet hodin bez korozního poškození). Jako příklady takovýchto norem lze uvést např. ČSN EN ISO 1456, ČSN EN ISO 2063, ČSN EN ISO 2081, ČSN EN ISO 2082, ČSN EN ISO 3613, ČSN ISO 15726, ČSN EN ISO 7599 a mnohé další. K hodnoceným parametrům patří nejčastěji:

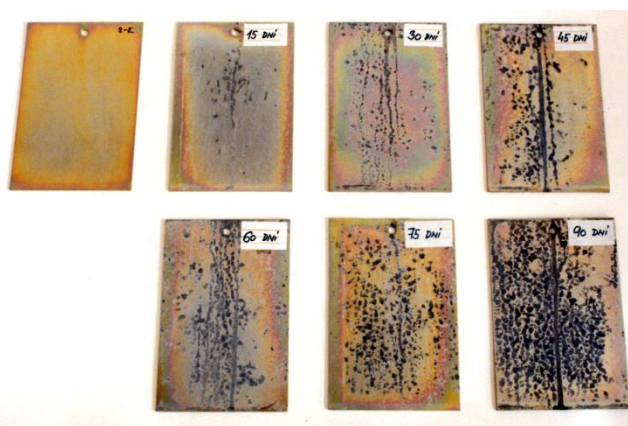
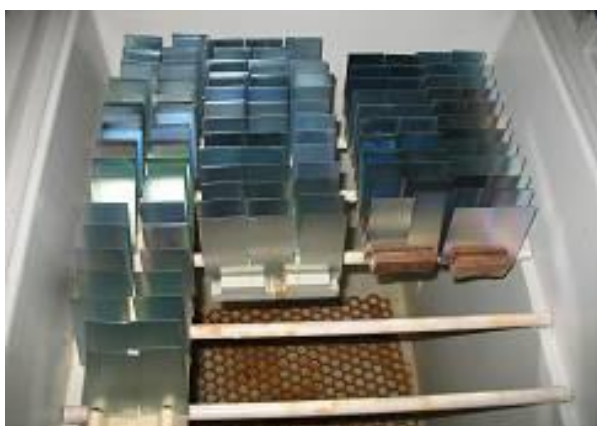
- vzhled je jedním ze základních parametrů všech povlaků. Základní požadavky na vzhled, včetně přípustnosti některých vad, jsou obvykle dány v příslušných standardech, vztahujících se k danému typu povlaku. Některé další vizuální parametry je v případě potřeby možno sledovat samostatně, zejména barevný odstín, lesk apod.

- tloušťka patří též k základním parametrům povlaků. Existuje mnoho metod měření tloušťky povlaků lišících se dle toho, zda se jedná o destruktivní či nedestruktivní způsob, dále dle způsobu provedení a dle jejich použitelnosti. Pro základní přehled těchto metod lze využít normu ČSN EN ISO 3882 - Kovové a jiné anorganické povlaky - Přehled metod měření tloušťky.

- korozní odolnost, resp. protikorozní odolnost patří k nejvíce sledovaným parametrům povrchových úprav. Zkoušení a vyhodnocování probíhá v závislosti na typu povlaku; nejčastěji se provádí korozní zkoušky a následné sledování jejich vlivu na stav povlaku a nebo substrátu. Exponovány mohou být jak zkušební vzorky s ochrannými povlaky (nejčastěji typu rovinných destiček), rovněž tak i jednotlivé díly a výrobky s aplikovanými povrchovými úpravami. V případě, kdy jsou ověřovány povlaky typu nátěrů, se sleduje zejména charakter možných změn a poškození, ztráta adheze či separace povlaku od základního materiálu, vznik dalších povrchových poškození, jako např. puchýřky, aj. V některých případech je u vzorků veden povlakem řez až ke kovovému podkladu, nejčastěji tvaru **X** či **T** (např. dle ČSN EN ISO 17872). Smyslem tohoto záměrného poškození je získání urychlené reakce v průběhu zkoušky, možnost zkoumání životnosti povlaku sledováním rychlosti šíření korozní reakce a zkoumání chování poškození v průběhu expozice. U kovových povlaků se sleduje nejvíce korozní odolnost povlaku či základního materiálu (např. tzv. „bílá korozní“, „šedavý závoj“, „červená“ korozní odolnost základního materiálu), její charakter a rozsah. Míra odolnosti se obvykle uvádí v hodinách expozice v příslušné zkoušce, při které jsou vybrané ukazatele ještě vyhovující (např. po 120 hod. žádná bílá korozní, po 480 hod. žádná korozní základního materiálu) a bývá předepsána buď v standardech vztahujících se k danému typu povlaku, nebo v dokumentech popisujících požadavky na výrobky, včetně protikorozní odolnosti. Stejně tak ale může být vyhodnocován počet korozních bodů na definované ploše (zejména u konverzních vrstev), nebo procentuální rozsah poškození exponované plochy a změna tohoto poškození v průběhu expozice. V některých případech lze pro hodnocení využít vzorkovnic a obrazových standardů dle příloh norem určených pro vyhodnocování korozních zkoušek (např. ČSN EN ISO 10289).

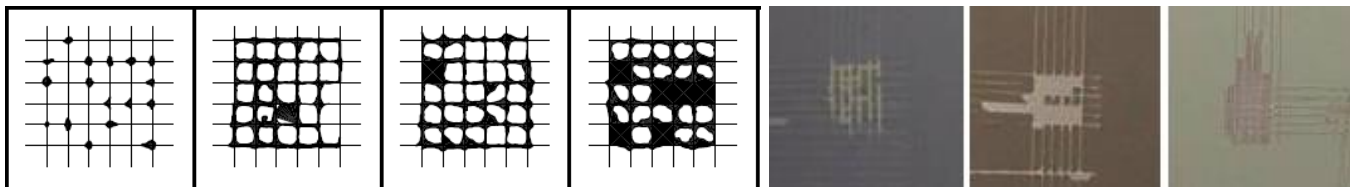


Obrázek č.8 – ukázky vzorků nátěrových systémů (zpuchýřkování, křížový řez)



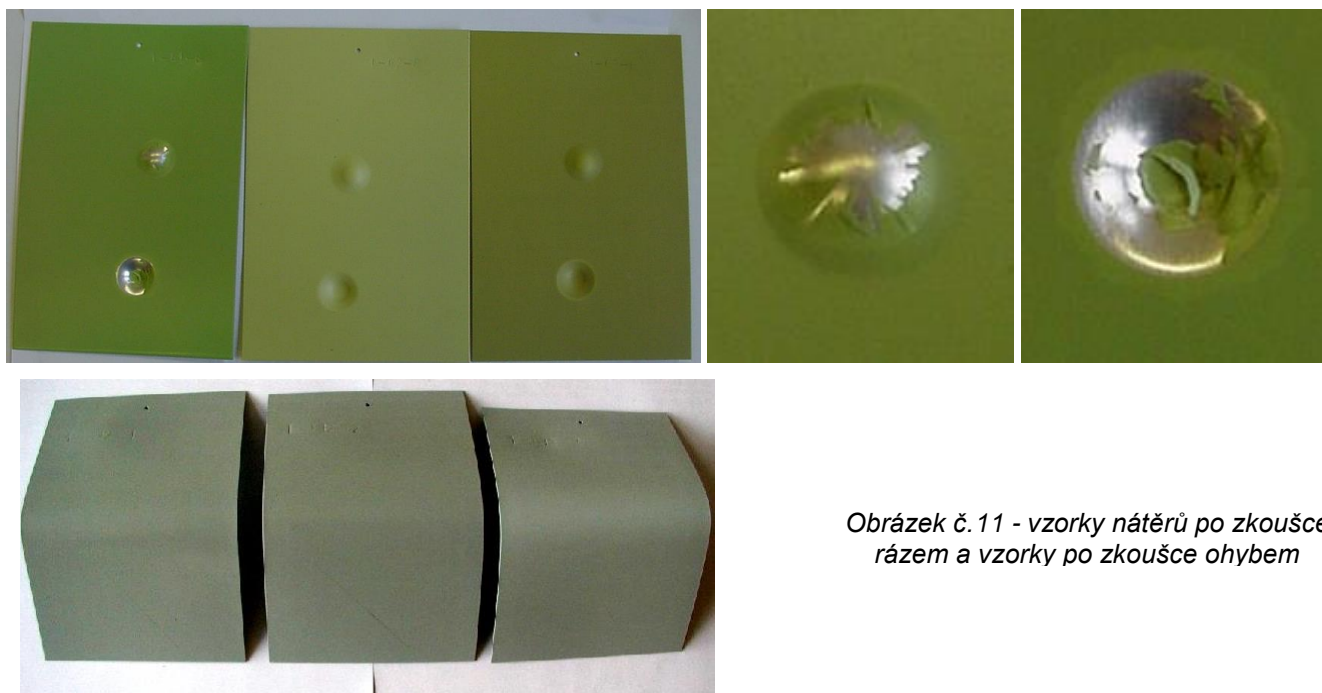
Obrázek č.9 – vzorky kovových povrchových úprav v korozní komoře a po korozních zkouškách

- adheze neboli přilnavost povlaku k substrátu, či předchozí vrstvě, patří opět k důležitým parametrům povrchových úprav, které mohou ovlivnit jak protikorozní, tak funkční vlastnosti. Test adheze je běžně prováděn u povlaků nátěrů tzv. mřížkovou zkouškou (ČSN EN ISO 2409, či ČSN EN ISO 16276-2), spočívající v provedení několika řezů povlakem až k základnímu materiálu, a to ve dvou navzájem kolmých směrech tak, aby vznikla mřížka. Vzdálenost řezů se volí dle tloušťky povlaku a pohybuje se od 1 do 3 mm. Přes mřížku se přilepí stanovený typ samolepící pásky, který se následně strhne. Ze stavu odlupu povlaku v místě řezů se pak usuzuje na přilnavost povlaku a zatřídí se stupeň adheze. Pro tuto zkoušku jsou k dispozici různé typy jedno- či více-břitých nástrojů, nebo i plně automatické programovatelné řezací přístroje. Ukázky některých možných stavů povlaku po odtržení pásky ukazuje Obrázek č. 10. Velmi obdobným způsobem hodnocení přilnavosti je i způsob využívající tzv. křížový řez (ČSN EN ISO 16276-2). Jiným způsobem je stanovení přilnavosti nátěrů pomocí odtrhové pevnosti, neboli síly potřebné pro překonání sil vazby mezi vrstvami povlaku, mezi povlakem a podkladem (přilnavost, adheze), a nebo v povlaku (koheze). Např. dle normy ČSN EN ISO 16276-1. Používají se různé typy odtrhoměrů, kdy se nejprve na testovaný povrch přilepí tzv. panenka, na kterou se poté aplikuje vztahová síla. Sleduje se síla potřebná k odtržení panenky, resp. povlaku, od základního materiálu.



Obrázek č. 10 – mřížkový test – stupnice, příklady

Při hodnocení nátěrů se dobře uplatňují i ohybové zkoušky, v některých případech po předchozím zmrazení vzorku, případně se adheze zjišťuje následně po ohybu buď po předepsaném poloměru a úhlu, nebo ohybu přes válcový či kuželový trn. Příkladem zkušební normy může být norma ČSN EN ISO 1519. Adhezi nátěrů lze zjišťovat i za pomoci zkoušek hloubením (např. dle ČSN EN ISO 1520), nebo rázových zkoušek. Principem zkoušky rázem je vytvoření prohlubně (otisku) na vzorku natřeného plechu při dopadu závaží o předepsané hmotnosti z určité výšky. Sleduje se, zdali na vzorcích plechu v místě otisku závaží nevznikají trhliny v nátěru a odlupování. Ukázka vzorků po zkouškách a detaily poškození celistvosti nátěrů jsou na obrázcích č. 11:

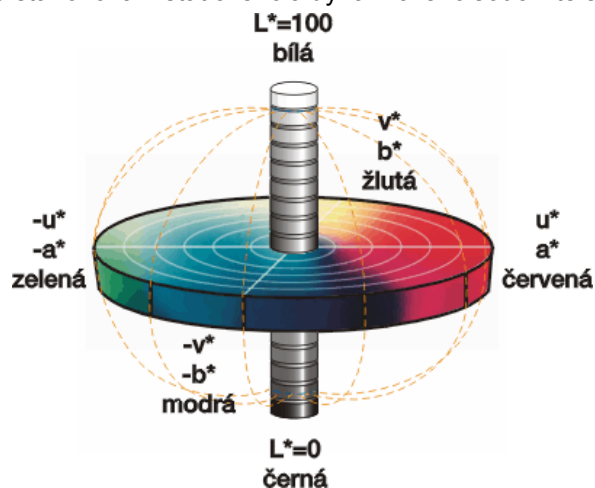


Obrázek č. 11 - vzorky nátěrů po zkoušce rázem a vzorky po zkoušce ohybem

Zjišťování adheze pomocí mřížkové zkoušky, odtrhoměrů, případně i některé další zmiňované testy nemusí být vždy pro příslušný typ povlaku vhodné. Pro kovové povlaky se více využívají způsoby zjišťování přilnavosti pilováním (obvykle po hraně zkušební vzorku pod úhlem 45° jemným pilníkem), ohybem, nebo tepelným rázem.

- mikrotvrdość (tvrdość) povrchové vrstvy (povlaku) je parametr důležitý zejména u funkčních povlaků a povlaků, které jsou v relativním pohybu s jinými povrchy, a jsou tudíž namáhány na oř. Pro různé aplikace jsou vyžadovány povlaky, které mají buď parametry vysoké tvrdości, nebo některé z významných parametrů tribologických (koeficient tření, otěruvzdornost); v omezených případech se též vyžaduje schopnost tažnosti. V úvahu mohou dle potřeby připadat různá měření a hodnocení, od jednoduchých (jako např. stanovení povrchové tvrdości nátěru tužkami dle ISO 15184 či ASTM D3363, kde se zjišťuje, která tužka o dané tvrdości při pohybu po povrchu vzorku za stanovených podmínek již zanechává stopu či způsobuje destrukci povlaku), po složitější (např. Buchholzova vrypová zkouška dle ČSN EN ISO 2815 – měření pomocí vlačovaného zešíkmeného tělíška za stanovených podmínek, nebo dle ČSN EN ISO 1522 - Stanovení tvrdości nátěru tlumením kyvadla), až třeba po složitá tribologická měření funkčních dvojic na principu lineárního či rotačního měření otěruvzdornosti a stanovení statického a dynamického součinitele tření.

- barevný odstín, případně jeho stálost, je velmi důležitou vlastností jak z hlediska výroby jako takového, tak i z hlediska jeho úspěšnosti na trhu. Problematika měření a hodnocení barevného odstínu, resp. testování stálobarevnosti, je velice široká a její popis je nad rámec tohoto textu. Velmi zkráceně lze ale uvést, že pro hodnocení barevného odstínu lze využít buď metodu srovnávání (např. vzorku-dílu po nějaké expozici s etalonem, případně s barevnou stupnicí, např. RAL; provádí se za definovaných podmínek osvětlení – typ světla, intenzita apod. Lze využít i speciální světelné boxy), nebo sofistikovanější metody měření barevných odstínů třípapřskovou metodou pomocí kolorimetrů, nebo spektrální metodou pomocí spektralfotometrů. K popisu barvy se asi nejvíce využívá grafický gamut **Lab**, používající osy „L“ (světlost od 0 do 100), „a“ (zelená-červená; -60 až +60) a „b“ (modrá-žlutá; -60 až +60). Grafický prostor Lab (označovaný jako **CIE 1976 (L*, a*, b*)**, dle ČSN EN ISO 11664-4), je znázorněn na Obrázku č. 12. Případná změna odstínu, nebo odchylka jednoho odstínu od jiného může být stanovována u jednotlivých hodnot **L***, **a***, **b*** (tj. ΔL^* , Δa^* , Δb^*), nebo jako změna celková, označovaná $\Delta E_{L^*a^*b^*}$ ($= \Delta L^*a^*b^*$; někdy pouze jen ΔE^*), zjišťovaná podle vztahu:



Obrázek č. 12 - grafický prostor CIE L*a*b*

$\Delta E_{L^*a^*b^*} = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}$

- lesk je definován jako poměr světelného toku odraženého ze sledovaného povrchu usměrněného na specifický zdroj a úhlem světelného toku odraženého ze skla s daným indexem odrazu v příslušném směru. Jedná se o parametr, který má bezprostřední vliv na dekorativnost a vzhlednost výrobku, ale může mít vliv i na funkčnost a bezpečnost (viz např. požadavky na matné povrchy některých palubních přístrojů z důvodu nesnížení viditelnosti a neoslňování řidiče, pilota apod.). Měření lesku lze principiálně provést např. srovnávací metodou s vzorkovnicí za definovaných podmínek, avšak v dnešní době se nejčastěji provádí leskoměry, které zajistí potřebné osvětlení zkoušeného povrchu v daném úhlu (nejčastěji 20°, 60° či 85°) a příslušná fotometrická měření tak, že nám již nabídnou přímo výslednou číselnou hodnotu lesku. Měření lze provádět např. dle ČSN ISO 2813, nebo ČSN EN ISO 7668.

- mnoho dalších parametrů povlaků, jako jsou drsnost, elektrická vodivost, pájitelnost, smáčivost, odolnost proti růstu plísní, odolnost různým typům médií, vliv na funkci,

6) Závěr

Zkoušení povrchových úprav a zjišťování jejich parametrů, ať už formou testů samotných povrchových úprav, nebo v rámci jejich ověřování na výrobcích, je nedílnou součástí zajištění výsledné kvality výrobku a ověření dosažení požadovaných a potřebných parametrů. Tento text nemůže, s ohledem na svůj rozsah, podrobně popsat vše podstatné; proto je třeba jej chápat jako souhrn vybraných důležitých informací z dané oblasti. V případě potřeby je vhodné vyhledat další informace v dostupných informačních zdrojích, nebo se přímo kontaktovat s odborníky v dané oblasti, nebo pracovníky zkušeben a dalších pracovišť, které se uvedenými činnostmi zabývají.

Literatura:

- Kolektiv autoru, Strojírenské technologie v malých a středních podnicích, Povrchové úpravy, ČVUT, 2006
- Weathering Testing Guidebook, Atlas MTS, 2001
- Report Federal Highway Administration FHWA-RD-01-156 Corrosion Cost and Preventive Strategies in the United States, září 2001

- Vötsch Industrietechnik GmbH, Metodika zkoušení okolním prostředím. Sborník semináře Kvalita, měření, zařízení na zkoušení kvality. Mladá Boleslav, Kaitrade, 2000
- Průšek, J., Přístrojová technika v oboru povrchových úprav, Technologie povrchových úprav a ochrany proti korozi, DT ČSVTS Praha, 1990
- Kolektiv autorů, PMS – Korozní technika III, DT ČSVTS Praha, 1986

Výčet citovaných norem:

Pozn.: některé z uvedených norem byly zrušeny, či nahrazeny jinými standardy, zejména EN, ISO, apod. Přesto jsou uvedeny a to z důvodu jejich stále častého výskytu v praxi.

ASTM B117	Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus
ASTM D5894	Standard Practice for Cyclic Salt Fog/UV Exposure of Painted Metal, (Alternating Exposures in a Fog/Dry Cabinet and a UV/Condensation Cabinet)
ASTM G85	Standard Practice for Modified Salt Spray (Fog) Testing
BS 2011	Environmental testing. Tests
ČSN EN ISO 2810	Nátěrové hmoty - Přirozené stárnutí nátěrů - Expozice a hodnocení
ČSN EN ISO 4892-2	Plasty - Metody vystavení laboratorním zdrojům světla - Část 2: Xenonové lampy
ČSN EN ISO 4892-3	Plasty - Metody vystavení plastů laboratorním zdrojům světla - Část 3: Fluorescenční UV lampy
ČSN EN ISO 6270-1	Nátěrové hmoty - Stanovení odolnosti proti vlhkosti - Část 1: Kontinuální kondenzace
ČSN EN ISO 6270-2	Nátěrové hmoty - Stanovení odolnosti proti vlhkosti - Část 2: Postup pro expozici zkušebních vzorků v prostředí kondenzace vody
ČSN ISO 6988	Kovové a jiné anorganické povlaky. Zkouška oxidem siřičitým s povšechnou kondenzací vlhkosti
ČSN ISO 7441	Koroze kovů a slitin. Stanovení kontaktní koroze při atmosférických korozních zkouškách
ČSN EN ISO 8565	Kovy a slitiny - Atmosférické korozní zkoušky - Základní požadavky
ČSN EN ISO 9227	Korozní zkoušky v umělých atmosférách - Zkoušky solnou mlhou
ČSN EN ISO 11341	Nátěrové hmoty - Umělé stárnutí a expozice umělému záření - Expozice filtrovanému záření xenonové obloukové výbojky
ČSN EN 13523-10	Kontinuálně lakované kovové pásy - Metody zkoušení - Část 10: Odolnost proti fluorescenčnímu UV záření a kondenzaci vody
ČSN EN 13523-19	Kontinuálně lakované kovové pásy - Metody zkoušení - Část 19: Návrh vzorku a metoda zkoušení pro atmosférickou expozici
ČSN EN 60068-2-1	Zkoušení vlivů prostředí - Část 2-1: Zkoušky - Zkouška A: Chlad
ČSN EN 60068-2-2	Zkoušení vlivů prostředí - Část 2-2: Zkoušky - Zkouška B: Suché teplo
ČSN EN 60068-2-5	Zkoušení vlivů prostředí - Část 2-5: Zkoušky - Zkouška Sa: Simulované sluneční záření na úrovni zemského povrchu a návod pro zkoušky slunečním zářením
ČSN EN 60068-2-14	Zkoušení vlivů prostředí - Část 2-14: Zkoušky - Zkouška N: Změna teploty
ČSN EN 60068-2-30	Zkoušení vlivů prostředí - Část 2-30: Zkoušky - Zkouška Db: Vlhké teplo cyklické (cyklus 12 h + 12 h)
ČSN EN 60068-2-38	Zkoušení vlivů prostředí - Část 2-38: Zkoušky - Zkouška Z/AD: Složená cyklická zkouška teplotou a vlhkostí
DIN 50014	Klimate und ihre technische Anwendung; Normalkimate (Climates and their technical application. Standard atmospheres)
DIN 50017	Klimate und ihre technische Anwendung; Kondenswasser-Prufklimate (Atmospheres and their technical application. Condensation water test atmospheres)
DIN 50018	Prüfung im Kondenswasser-Wechselklima mit schwefeldioxidhaltiger Atmosphäre (Sulfur dioxide corrosion testing in a saturated atmosphere)
DIN 50021	Sprühnebelprüfungen mit verschiedenen Natriumchlorid-Lösungen (Salt spray testing)
PV 1200	Vehicle Parts. Testing of Resistance to Environmental Cycle Test (+80/-40) °C
PV 1208	Kondensatoren, Wasser- und Ladeluftkühler aus Al-Legierungen. Korrosionsprüfung (SWAAT)
PV 1209	Condensers, Radiators, and Charge Air Coolers Made of Aluminum Alloys. Corrosion Test (Environmental Corrosion Cycle Test)
PV 1210	Body and Add-on Parts. Corrosion Test
PV 1303	Nekovové materiály. Zkouška osvitom pro konstrukční díly vnitřního prostoru vozidla
RTCA/DO-160	Environmental Conditions and Test Procedures for Airborne Equipment
MIL-STD-810	Environmental engineering considerations and laboratory tests
SAE J2334	Laboratory Cyclic Corrosion Test
VDA-621-415	Prüfung des Korrosionsschutzes von Kraftfahrzeuglackierungen bei zyklisch wechselnder Beanspruchung

ČSN EN ISO 1456	Kovové a jiné anorganické povlaky - Elektrolyticky vyloučené povlaky niklu, nikl-chrom, měď-nikl a měď-nikl-chrom
ČSN EN ISO 2063	Žárové stříkání - Kovové a jiné anorganické povlaky - Zinek, hliník a jejich slitiny
ČSN EN ISO 2081	Kovové a jiné anorganické povlaky - Elektrolyticky vyloučené povlaky zinku s dodatečnou úpravou na železe nebo oceli
ČSN EN ISO 2082	Kovové a jiné anorganické povlaky - Elektrolyticky vyloučené povlaky kadmia s dodatečnou úpravou na železe nebo oceli (ISO 2082:2008)
ČSN EN ISO 3613	Kovové a jiné anorganické povlaky - Chromátové konverzní povlaky na zinku, kadmiu, slitinách hliník-zinek a slitinách zinek-hliník - Metody zkoušení
ČSN EN ISO 7599	Anodická oxidace hliníku a jeho slitin - Všeobecné specifikace pro anodické oxidové povlaky na hliníku
ČSN ISO 15726	Kovové a jiné anorganické povlaky - Elektrolyticky vyloučené slitinové povlaky zinku s niklem, kobaltem nebo železem
ČSN EN ISO 1519	Nátěrové hmoty - Zkouška ohybem (na válcovém trnu)
ČSN EN ISO 1520	Nátěrové hmoty - Zkouška hloubením
ČSN EN ISO 1522	Nátěrové hmoty - Zkouška tvrdosti nátěru tlumením kyvadla
ČSN EN ISO 2409	Nátěrové hmoty - Mřížková zkouška
ČSN ISO 2813	Nátěrové hmoty - Stanovení zrcadlového lesku nátěrů bez obsahu kovových pigmentů při úhlu 20°, 60° a 85°
ČSN EN ISO 2815	Nátěrové hmoty - Buchholzova vrypová zkouška
ČSN EN ISO 3882	Kovové a jiné anorganické povlaky - Přehled metod měření tloušťky
ČSN EN ISO 7668	Anodická oxidace hliníku a jeho slitin - Měření zrcadlové odrazivosti a zrcadlového lesku anodických oxidových povlaků při úhlech 20°, 45°, 60° nebo 85°
ČSN EN ISO 10289	Metody korozních zkoušek kovových a jiných anorganických povlaků na kovových podkladech - Hodnocení vzorků a výrobků podrobených korozním zkouškám
ČSN EN ISO 11664-4	Kolorimetrie - Část 4: Kolorimetrický prostor CIE 1976 L*a*b*
ČSN EN ISO 16276-1	Ochrana ocelových konstrukcí proti korozi ochrannými nátěrovými systémy - Hodnocení a kritéria přijetí, adheze/koheze (odtrhová pevnost) povlaku - Část 1: Odtrhová zkouška
ČSN EN ISO 16276-2	Ochrana ocelových konstrukcí proti korozi ochrannými nátěrovými systémy - Hodnocení a kritéria přijetí, adheze/koheze (odtrhová pevnost) povlaku - Část 2: Mřížková zkouška a křížový řez
ČSN EN ISO 17872	Nátěrové hmoty - Návod na provedení řezů povlakem na kovových vzorcích pro korozní zkoušky
ISO 15184	Paints and varnishes -- Determination of film hardness by pencil test
ASTM D3363	Standard Test Method for Film Hardness by Pencil Test

Fyzikálně mechanické vlastnosti galvanicky vyloučených povlaků

Ing. Xenie Ševčíková

Anotace

Nevhodný návrh povrchové úpravy, její nedokonalé a bezvadné provedení jsou příčinou snížení kvality ochranných vlastností galvanických povlaků. Po kvalitativní stránce lze povlaky obecně charakterizovat v rámci preferovaných vlastností vzhledových, funkčních a ochranných. Kvalitu povlaků můžeme hodnotit jak měřením vybraných parametrů tak celkovým zkoušením povlaků. Vědomí charakteru expozice a prostředí, mechanismus funkce navržených povlaků a povlakového systému jsou rozhodujícím kritériem volby parametrů kontroly. Na základě hodnocení teoretických poznatků a výsledků dílčího výzkumu jsou přizpůsobovány aplikace zkoušek vlastností galvanických povlaků, vyloučených během optimálních parametrů procesu dle předpokládané úrovně fyzikálně mechanických vlastností základní soustavy kovové matrice povlaků, a současně jsou sledovány parametry možného rozšíření rozsahu funkčních a expozičních podmínek základu případně systémových kombinací

Úvod

Dekoratívni a vzhledové vlastnosti jsou u katodicky vyloučených povlaků vymezeny, předepsanou barevností, formou lesku a charakteristikou korozního napadení, nebo opotřebením povrchu funkčních povlaků. Podmínkou pozitivního hodnocení je vizuální stejnorodost povrchu, rovnoměrnost a celistvost povlaku.

Drsnost povrchu přímo souvisí se vzhledem a opotřebením, které je obvykle chápáno jako úbytek materiálu z povrchu tuhého tělesa působením jiného povrchu nebo materiálu.

Opotřebením je zapříčiněno fyzikálně - mechanickou, případně fyzikálně - chemickou interakcí mající vliv na změnu povrchu materiálu funkčním působením styčných ploch povrchů, nebo povrchů a média. Dochází k úbytku nebo přemístění částic hmoty mechanickým působením. Je charakterizováno velikostí zatížení a typem vzájemného pohybu, který vede k adhezivnímu, abrazivnímu či únavovému mechanismu opotřebením

Povlak spolu se základním materiálem může být namáhán vnějšími mechanickými silami, napětím, teplotními změnami i okolním prostředím. Ke změně funkce povlaků může dojít vznikem trhlin, odloupením povlaku nebo jeho části nebo otěrem. Vnější síly vytvářejí elastické a plastické deformace v obou složkách. Překročením mezních podmínek mohou v povlaku vznikat trhliny šířící se povlakem ve směru kolmém k povrchu základního materiálu, nebo ve směru plošného spojení (sítí) se základním materiálem.

Metodiky zkoušení fyzikálně – mechanických vlastností katodicky vyloučených povlaků stanovují normativními předpisy, zkoušky mikrotvrdosti pro kovové a jiné anorganické povlaky dle ČSN EN ISO 4516, přehled metod měření tloušťky těchto povlaků uvádí ČSN EN ISO 3882 drsnost dle profilové metody ČSN EN ISO 4287, přilnavost se hodnotí např. mřížkovou zkouškou ČSN ISO 2409, tyto mohou sloužit jako směrodatný požadavek nebo pouze jako srovnávací alternativa možných doporučení návrhu metody provázaných kombinací zkoušek. Pokud, jsou zkoušky prováděny v návaznosti na výrobní praxi, je nezbytné sledovat aktuálnost a provázanost změnových řízení těchto normativních předpisů.

Techniky experimentálních šetření

Kontrola jakosti povlaků a povlakových systémů se zaměřuje na oblast vstupní kontroly hodnotící povrch materiálu, odmaštění, čistotu a drsnost povrchu před zavedením do procesu povrchových úprav a hodnocením výstupní kontroly, které je zaměřeno na hodnocení vzhledových, funkčních a ochranných vlastností povlaku.

Potvrzením správné volby povrchové úpravy a dokladem jakosti povlaku je dosažení požadované úrovně vybraných vlastností aplikací zkušebních metodik v rámci šetření kontrolovaného souboru veličin.

Kontrola vybraných parametrů může probíhat v *průběhu* technologického procesu, nebo po jeho *ukončení* na základě zkoušení vyloučeného povlaku.

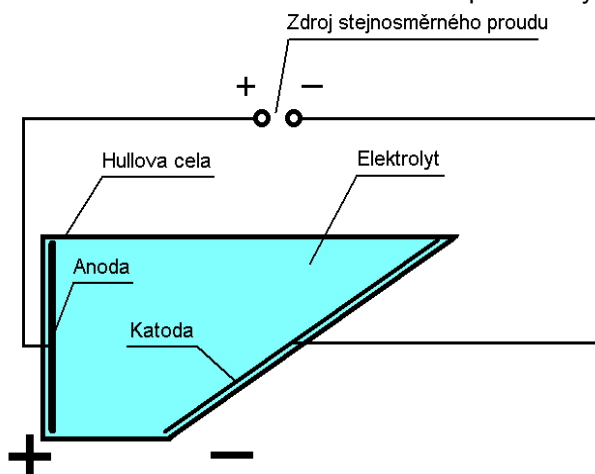
Kontrolní parametry technologického procesu:

Mezi základní mechanismy kontroly dodržení pracovních podmínek galvanického procesu, předepsaného složení lázně, koncentrace základních složek, leskutvorných přísad a množství nečistot na úrovni pod kritickou koncentrací patří technologická zkouška v Hullově vaničce (cele). V lázni odebrané za současného provozu se provede laboratorní pokovení zkušebnímu plechu a na základě vzhledu vyloučeného povlaku lze stanovit koncentrace leskutvorných přísad a vliv množství nečistot na funkci lázně v návaznosti na kvalitu vyloučeného povlaku.

S výhodou je tato zkouška využívána jako simulační metoda ke studiu vlivu aplikace nových látek do procesu vhodných pro inovaci a rozvoj v oblastech vědy a vývoje, které vedou ke zlepšení funkce lázně a zvýšení kvality vyloučeného povlaku.

Zkušební, pokovovaný vzorek je ve zkušebním procesu katodou. V rámci přiblížení se skutečným pracovním podmínkám procesu je možné doplnit simulaci vylučování v Hullově cele o čeření lázně vzduchem a pohyb katodových tyčí využívaný v praxi, lze nahradit mícháním elektrolytu před vzorkem, vratným pohybem míchadla.

Měření hloubkové účinnosti lázně je ukazatelem správné funkce a nastavení procesu povlakování. Hloubková účinnost má rozhodující vliv na rovnoměrnost tloušťky vyloučeného povlaku, jak na povrchu součásti, tak napříč závěsovou maticí. Nejrozšířenější metodou hodnocení je stanovení hloubkové účinnosti dle Harring-Blooma a měření na základě stanovení tloušťek povlaků vyloučených z Hulovy cely.



Doprovodné analytické metody:

- stanovení koncentrace zinku titračně – chelatometricky
- stanovení hydroxidů titračně - alkalimetry
- stanovení uhličitánů – vysrážením, - alkalimetry
- stanovení chloridů titračně - argentometricky
- stanovení hydroxidu sodného - alkalimetry
 - kyseliny borité titračně -alkalimetry

Obr. 32 Schéma Hullové vanačky (cely)

Napětí je parametrem procesu a to jak povrchové napětí elektrolytů (lázní), tak vnitřní napětí povlaků. Povrchové napětí elektrolytu můžeme měřit metodou tenzometrickou nebo stalagmometricky, vnitřní napětí povlaků metodou prodloužení katody tj. IS- metr. Další metody měření napětí jsou metoda zkrutu katody a metoda průhybu katody.

Vnitřní napětí povlaku je tahové nebo tlakové vzniká během procesu vytváření v důsledku tendence povlaku zmenšovat, nebo zvětšovat svůj objem orientovaným působením výsledného namáhání v celém výrobku. Vysoké vnitřní napětí zvyšuje křehkost je příčinou aktivace destruktivních jevů povlaků vedoucí ke ztrátě homogenity praskání, trhliny, ztráta přilnavosti odlupování a v neposlední řadě až tvarová deformace výrobku. Naměřená hodnota vnitřního napětí povlaku umožňuje stanovit charakter jeho vlastností. Zvyšující se charakter tahového napětí zvyšuje odolnost proti opotřebení, tlakový charakter napětí pak zvyšuje pevnost povlaku. Tahový charakter napětí je převážně detekován u kovů na bázi Cu, Ni, Cr, Co, tlakový charakter u skupiny kovů Zn, Pb, Cd.

Vizuální kontrola – výstupní makroskopické hodnocení

Z makroskopického hlediska musí být povlak souvislý, bez zjevných defektů, vad a necelistvostí definovaných jako, puchýře, póry, dutiny, trhliny a korozní zplodiny. Vzhled elektrolyticky vyloučeného povlaku závisí na stavu a charakteru podkladového materiálu. Lesk a zobrazivost jsou negativně ovlivněny rostoucí drsností, základního materiálu a jeho předúpravou. Čím menší hodnota drsnosti povrchu a vyšší rovnoměrnost křivky reliéfu tím dosahuje povlak vyšší kvality lesku. Podmíněny jsou také vizuální stejnorodost, textura a optická izotropie, která charakterizuje neměnnost vzhledu povrchu. Broušené a obráběné povrchy se hodnotí jako anizotropní metodou vizuální kontroly založené na srovnání se schválenými standardy.

Kategorie hodnocených funkčních vlastností zahrnuje, přilnavost, drsnost, tvrdost, vnitřní napětí, odolnost proti otěru, povrchovou strukturu, složení povlaku. Ochranné vlastnosti jsou definovány tloušťkou povlaku, pórovitostí, a antikorozními vlastnostmi stanovenými na základě charakteru korozního prostředí.

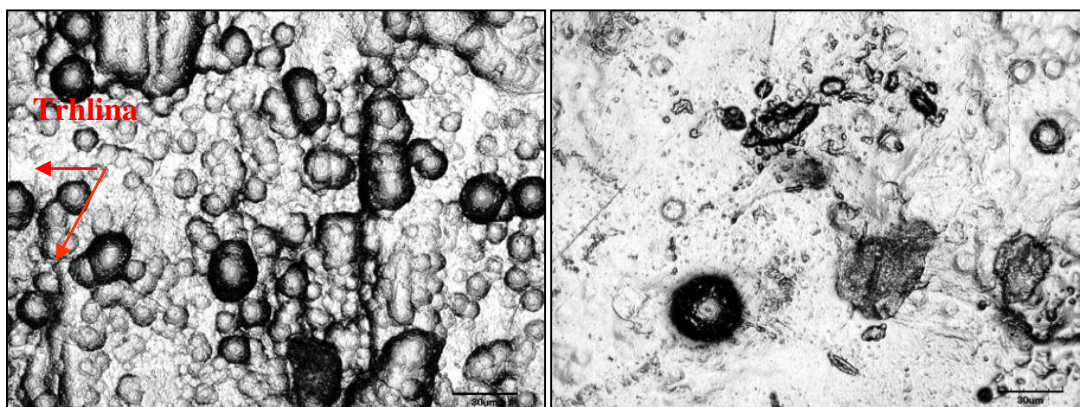


Obr. 1 Makroskopická dokumentace povrchu, zleva: první dva povlaky vykazují známky mechanického poškození, na povrchu třetího vzorku byly identifikovány puchýře

Srovnávacím parametrem vizuální kontroly výrobního procesu jsou schválené referenční vzorky (standards) vzhledu, barevnosti, případně akceptovatelných abnormalit, které jsou označeny atesty a po vzájemném odsouhlasení požadované úrovně uloženy u dodavatele povrchové úpravy a také u odběratele.

Mikroskopické hodnocení

Mikroskopické hodnocení povrchu dokumentuje a dotváří ucelenou představu makroskopického předpokladu nežádoucího výskytu anomálií povlaků. Umožňuje zaznamenat rozdílnost charakteru povrchové struktury povlaku v návaznosti na typu elektrolytu a závěrečné úpravě, jak konverzní tak kombinované s úpravou dokončující.



Obr 2 Vlevo: povrch pasivační vrstvy povlaku, trhliny, vpravo: mechanické poškození povlaku, puchýře, procesní nečistoty ukotvené v povlaku, dokumentace (LSCM)

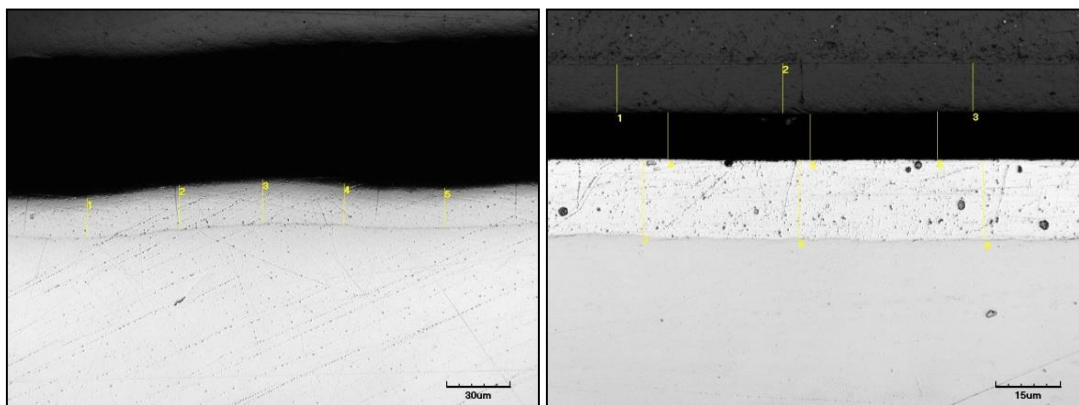
Metody měření tloušťky povlaků

Postupy měření tloušťky povlaků uvádí ČSN EN ISO 1461 a dělí se na dvě základní skupiny.

Nedestruktivní metody - monitorovací, zaznamenávají tloušťku povlaků během procesu vylučování, případně jeho depozice. Rentgenoskopické, přednostně se v provozech aplikuje nedestruktivní měření metodou magnetickou, u povlaků na bázi ZnNi magneticky indukční metodou (ČSN ISO 2178), nebo kontrolní vázkovou metodou (ČSN EN ISO 1460). Nedestruktivní měření výstupní kontroly lze realizovat pomocí magneticky indukční metodou př. vybavení FISCHERSCOPE X-RAY u legovaných povlaků a DELTASCOPE MPO u povlaků zinku. Další metody nedestruktivního hodnocení jsou, elektromagnetická, vířivých proudů, termoelektrická a metody optické, diferenční, interferenční, aj.

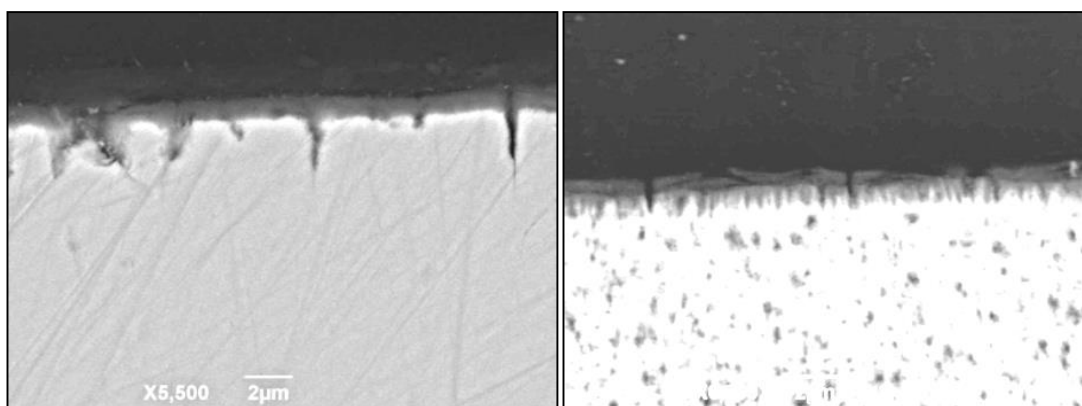
Destruktivní metody mechanické – metalografického výbrusu dle (ČSN EN ISO 1463), u těchto metod je nezbytné provádět kontrolní preparaci v šetřeném místě odběru. Dokumentace se pak provádí mikroskopicky pomocí široké škály mikroskopického vybavení úrovně světelné mikroskopie, elektronové mikroskopie, laserové skenovací mikroskopie.

Olympus LEXT OLS 3100 laserový skenovací konfokální mikroskop je jedním z přístrojů umožňující dokumentaci vyššího rozlišení oproti běžným optickým mikroskopům. Disponuje možností submikroskopického zobrazení s rozlišením 120 nm se schopností přesného 3D měření. Možnými výstupy jsou prostorové rekonstrukce a pozorování 3D povrchů (morfologie, mikrostruktura, povrchové efekty, indexace, bezkontaktní měření drsnosti, hodnocení lomových ploch). Dále umožňuje měření parametrů délky, výšky, objemu, povrchu, skutečné vzdálenosti atd. příkladem měření tloušťky povlaku touto metodou a pomocí specifikovaného vybavení je obr. 3.

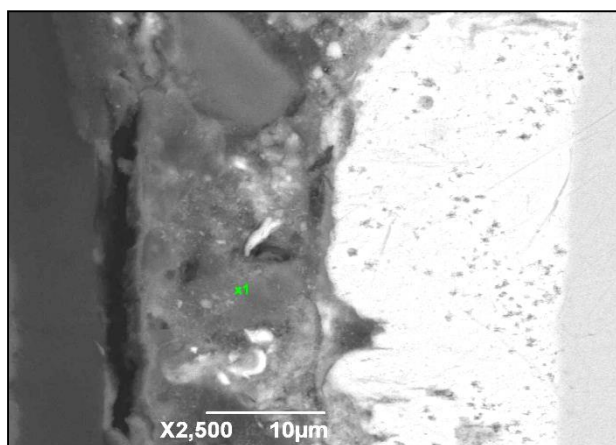


Obr. 3 Vlevo: měření tloušťky základního povlaku, vpravo: měření vícevrstvého povlakového systému – povlaky rozdílných chemicko-fyzikálních vlastností, dokumentace (LSCM)

Rastrovací – elektronová mikroskope (REM), mikroskop typu JEOL JSM– 6490LV, disponující energiově dispersním analyzátozem (EDS) INCA x-act. Energiově disperzní analyzátor je nositelem informací o chemickém složení šetřené oblasti. Výstupem je grafické znázornění četnosti výskytu rentgenového signálu v energetických oknech, tvořících píky odpovídající jednotlivým prvkům. Metoda (REM) někdy se označuje jako (SEM) je nepřímá metoda zobrazení v módu primárních případně sekundárních zpětně odražených elektronů.



Obr. 4 Vlevo: trhliny pasivace a utěsnění povlaku, vpravo: praskání, trhliny, ztráta přilnavosti povlaku (M 3,500:1), dokumentace (REM)



V bodě x1		
Element	Wt %	At %
O K	25.64	37.45
NaK	20.19	20.52
AlK	40.79	35.33
SiK	2.85	2.37
PbM	1.96	0.22
K K	3.22	1.92
CaK	0.93	0.54
FeK	0.75	0.31
CuK	1.68	0.62
ZnK	1.98	0.71
Total	100.000	100.000

Obr. 5 Vlevo: dehydratace pasivační vrstvy, difuze do Zn povlaku, oxidická korozí Zn, vpravo: tabulka výsledků EDS analýzy v bodě x1

Z obr. 3 lze stanovit kvalitu přilnavosti povlaku. Povlak je řádně ukotven k povrchu základního materiálu a můžeme tedy předpokládat dobrou odolnost proti součinnosti funkčního mechanického namáhání a případné kombinaci zátěže teplotními rázy.

Chemickou EDS analýzou Zn povlaku vyloučeného ze slabě kyselých lázní bylo zjištěno znečištění lázně velkým množstvím kovových nečistot, k odstranění se doporučuje využití selektivního čištění lázně. Elektronová mikroskopie umožňuje sledovat povrchové úpravna úrovni velké hloubky ostrosti, kterou lze definovat na trojrozměrnou,

příkladem dokumentace jsou obr. 4 – obr. 5. Podrobnější šetření konverzních povlaků a dokončujících úprav, využívající EDS analýzy k detekci znečištění povlaku těžkými kovy a procesně provozními nečistotami.

Toto znečištění se projevuje změnou vzhledu povlaku, výskytem šedých skvrn, ztrátou lesku a zobrazivosti. V konečném důsledku dochází ke snížení korozně ochranných vlastností povlaku, ztrátě přilnavosti a snížení předpokládané kvality funkčních vlastností, v rámci tribologických vlastností souvisejících se schopností povlaku odolávat opotřebením a případnému mechanickému poškození povrchu.

Anomálie povlaku vedoucí k realizaci mikroskopického šetření byly patrné již při prvotním vizuálním hodnocení povlaku, kdy po ukončení procesu a 24 hodinové expozici na vzduchu se aktivoval proces viditelné změny vzhledu v podobě šedého závoje, ztráty lesku, povlak byl porézní a pasivační vrstva měla plošnou podobu drobných puchýřků. Tato skutečnost vedla k následné kontrole korozní odolnosti.

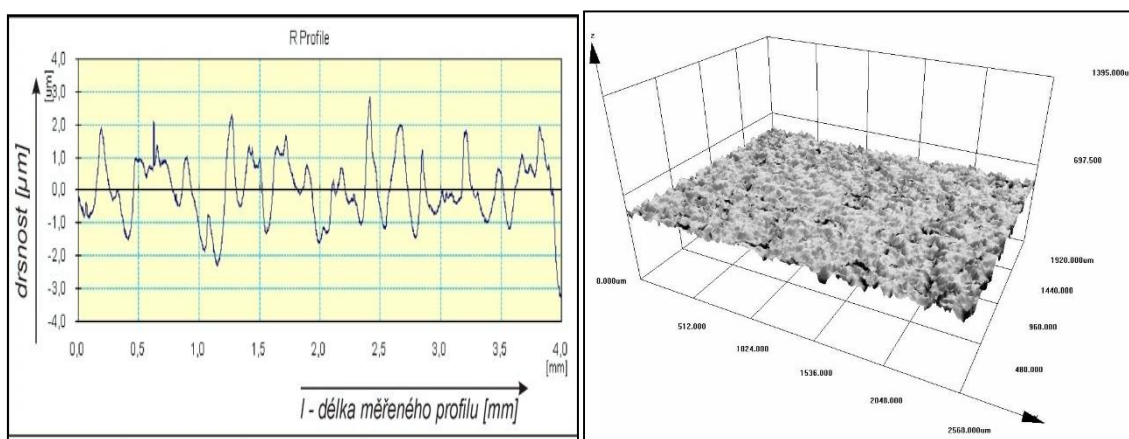
Drsnost a opotřebení

Drsnost povrchu základního materiálu a kvalita předúpravy základního materiálu ovlivňuje především výsledný vzhled (lesk) galvanicky vyloučených povlaků a jejich korozní odolnost. Rostoucí drsnost základního materiálu negativně působí na rovnoměrné vylučování tloušťky povlaku a vede k jeho případnému koroznímu selhání v místě s nejmenší tloušťkou. Změna morfologie povrchu pozinkovaného základu ovlivní třecí poměry v tribologických systémech.

Obecným předpokladem experimentálního šetření morfologie povrchu v procesu předúprav a následných galvanických úprav povrchu je, že se v zásadě morfologie povrchu nemění a povlaky dokonale kopírují reliéf povrchu základního materiálu.

Měřené parametry drsnosti: Drsnoměr Mitutoyo SurfTest SJ-301

- Ra – průměrná aritmetická úchylka posuzovaného profilu [μm]
- Ry – maximální výška profilu [μm]
- Rz – nejvyšší výška profilu [μm]
- Rq – průměrná kvadratická úchylka posuzovaného profilu [μm]
- Rp – nejvyšší výška výstupku profilu [μm]
- Rv – největší hloubka prohlubně profilu [μm]
- Rsk – šikmost posuzovaného profilu (součinitel asymetrie) [-]
- Rku – špičatost posuzovaného profilu [-]
- λc – délka měřeného úseku [mm]



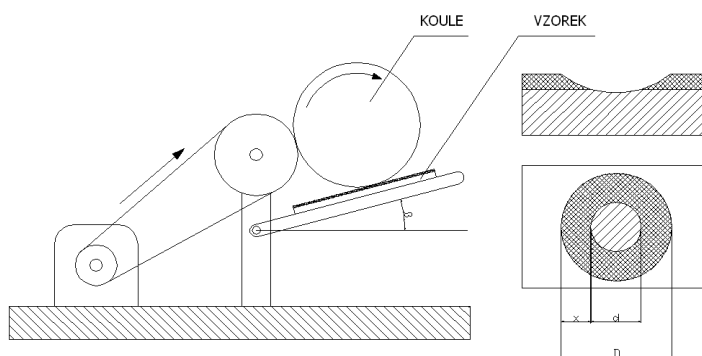
Obr. 6 Vlevo: grafické znázornění profilu drsnosti 2D, vpravo: grafické znázornění profilu drsnosti 3D

Měřicí přístroj hodnotí povrchovou texturu materiálu a určuje jednotlivé parametry drsnosti povrchu. Norma ČSN EN ISO 4287 „Geometrické požadavky na výrobky (GPS) – Struktura povrchu: Profilová metoda – Termíny, definice a parametry struktury povrchu“, stanovuje termíny, definice a parametry pro určení drsnosti, vlnitosti a základního profilu podkladového materiálu profilovou metodou.

Pro případ srovnání lze provést měření drsnosti bezdotykovou metodou pomocí vybavení Olympus LEXT OLS 3100, laserový skenovací konfokální mikroskop, grafické znázornění uvádí obr. 7. Tato metoda umožňuje měření drsnosti čárové i plošné s 2D a 3D záznamem. Na základě výsledků měření pak můžeme určit kvalitu vyrovnávací schopnosti lázně a stanovit předpokládané tribologické vlastnosti povlaku související s následným opotřebením aplikací metody „Kulotest“.

Zkouška odolnosti proti opotřebení

Odolnost povlaku proti porušení je určována především jeho typem a složením, významná je i tloušťka, struktura, pnutí a přilnavost se základním materiálem. Proti opotřebení kompaktního materiálu existují u povlaků určitá specifika. Při mechanickém zatěžování součástí s povlaky je to především vliv rozhraní a vliv vnitřního pnutí.



Obr. 8 Schéma přístroje „Kulotester“

Zařízení se skládá z pevně umístěného vzorku, na kterém se odvaluje (vlastní vahou) zatěžovací kulička, která se pohybuje pouze rotací kolem své osy. Přenos mezi touto kuličkou a poháněcím ústrojím je zajištěn třením.

Hodnotícím faktorem odolnosti proti opotřebení může být buď změna hmotnosti vzorku, nebo průměr stopy otěru „kalota“ viditelný na povrchu vzorku po určitém časovém cyklu definovaném počtem otáček. Schéma přístroje je uvedeno na obr. 8, dokumentace měřeného segmentu je uvedena na obr. 9 – 10.

$$h = \frac{D - \sqrt{D^2 - L^2}}{2} \quad (1)$$

$$h = \frac{(2 \cdot R \cdot 1000) - \sqrt{4 \cdot (R \cdot 1000)^2 - L^2}}{2} \quad (2)$$

$$L = 2\sqrt{h \cdot (D - h)} \quad (3)$$

$$h = \frac{D\sqrt{D^2 - L^2}}{2} \quad (4)$$

L - průměr kaloty (délka tětivy) [mm]
 h - hloubka kaloty [mm]
 D - průměr kuličky [mm]

Pokud dojde k „probrusu“ na základní materiál nebo u vícevrstvých povlaků, lze tloušťky vypočítat ze vzniklého mezikruží podle vztahu [119].

$$t = \sqrt{R^2 - r_1^2} - \sqrt{R^2 - r_2^2} \quad (5)$$

$$t = \frac{x \cdot y}{2 \cdot R} \quad (6)$$

Duplexní povlak:

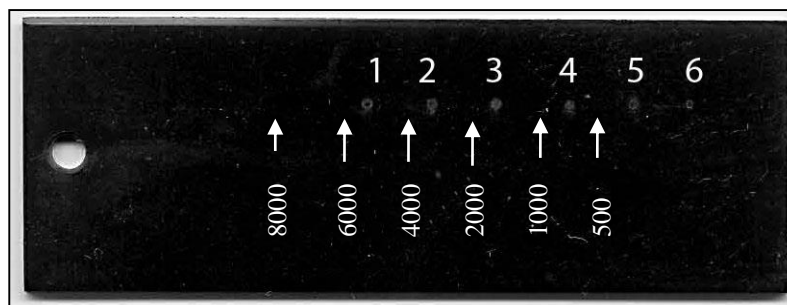
$$t = \sqrt{(R \cdot 1000)^2 - \frac{l^2}{4}} - \sqrt{(R \cdot 1000)^2 - \frac{L^2}{4}} \quad (7)$$

t tloušťka vrstvy [mm]
 R poloměr kuličky [mm]
 r₁, r₂, x, y rozměry probrus [mm]

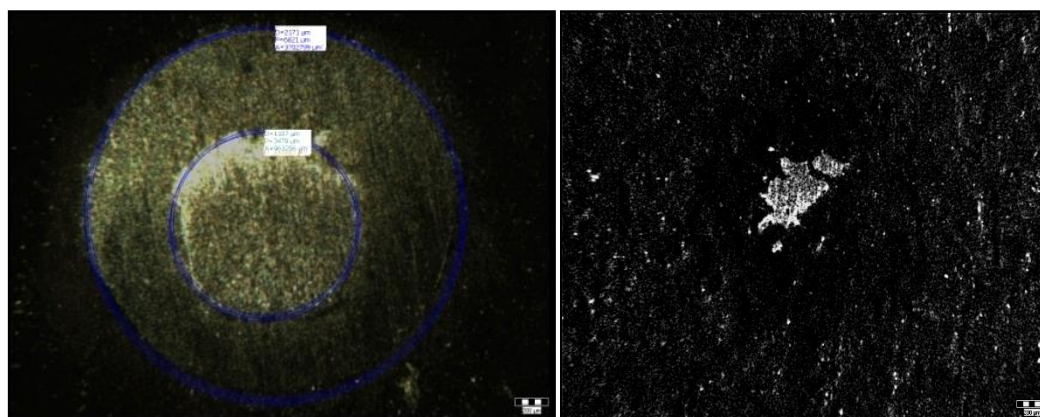
Metodika zkoušky opotřebení

Vzorky a zkušební tělísko je vhodné před začátkem zkoušení odmastit. Upevnění vzorku se provádí tak, aby během procesu opotřebení nedocházelo k vibračnímu posuvu a změně polohy. Postupně, dle stanoveného počtu otáček, nastane poškození povrchu, prubrus povlaku a vytvoření kaloty. Hodnoty uvedených otáček se stanoví dle specifikace povrchové úpravy na základě optimalizace.

Metalografické šetření kalot, stop opotřebení (kalot) povlaku, dokumentováno pomocí světelné mikroskopie a optického mikroskopu NEOPHOT 21, za počítačové podpory Quick Photo Industrial 2.2.



Obr. 9 Vzorek byl vystaven zkoušce dle stanoveného parametru otáček v místě 1(8000) – 6(500)otáček



Obr. 10 Vlevo: kalota realizovaného měření, vpravo: kalota nedostatečně nastaveného počtu otáček nevhodná pro měření (M 20:1)

Tvar stopy přiřazené k testovacímu počtu otáček je určující pro správné stanovení dostatečného počtu otáček v závislosti na nezbytné době vystavení povlaku kluznému tření, jeho následnému adheznímu opotřebení na dostatečné úrovni poškození povlaku nezbytnému pro měření. Na obr. 12 vlevo je stopa povlaku vhodného tvaru pro měření.

Mezikružní umožňuje aplikaci výpočtu pro měření tloušťky povlaků. Vpravo je stopa, která vznikla při nedostatečném nastavení počtu otáček a pro měření nemá vypovídající hodnotu. Dokumentace stop realizovaného experimentu, tabulky naměřených hodnot a výpočtů hloubky opotřebení v závislosti na počtu otáček

Další metody vhodné pro šetření odolnost proti opotřebení jsou zkouška dle Amslera, případně Suzukiho – princip tření čel dutých válců, zkouška tribometrická, zkouška opotřebení brusnými kotouči, zkouška kavitačního opotřebení aj.

Korozní zkoušky v umělých atmosférách ČSN EN ISO 9227 (NSS, AASS, CAAS) následně aplikované, pak umožní hodnotit ztrátu korozní odolnosti v závislosti na velikosti opotřebení povlaku.

Měření tvrdosti povlaků a povlakových systémů

Metoda měření tvrdosti je definována jako odpor, který klade povlak proti vnikání zkušebnímu, přesně definovaného tělesa (indentoru) při předepsaném zatížení. U kovových povlaků malé tloušťky (cca 100 μm) se stanovuje při menších zátěžových silách ($HV_{0,1 \max.}$) působících ve směru kolmém k povrchu.

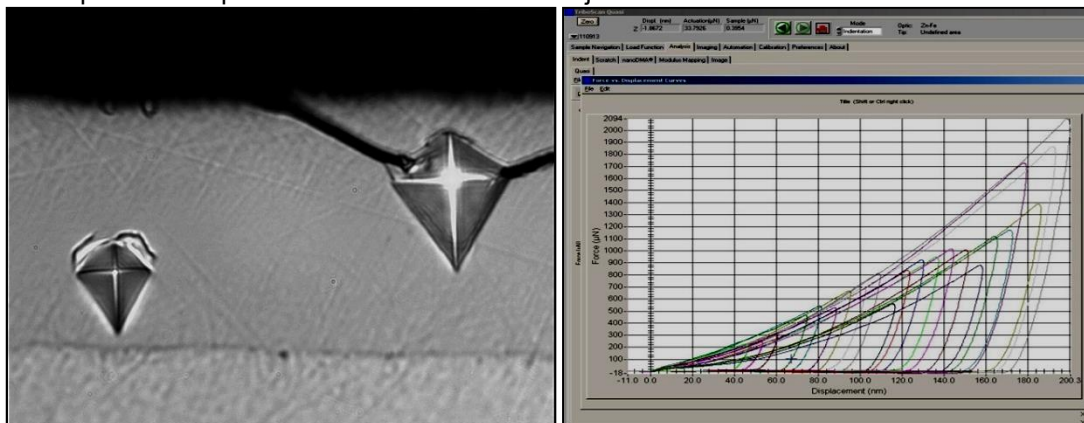
Hodnoty měření tvrdosti se považují za srovnávací, tvrdost nespadá do kategorie fyzikálních veličin, hodnota napětí se tudíž neuvádí.

Zkoušky tvrdosti se dělí na vrypové – pohyb indentace je rovnoběžně s povrchem součásti, zatěžování probíhá plynule se zvyšující silou. Rázové zkoušky – pohyb indentoru je usměrněn kolmými rázy a u (vnikací) indentační zkoušky probíhá zatěžování v kolmém směru. Tato zkouška je nesnáze proveditelná, aplikovatelná a v oblasti návaznosti prezentace naměřených hodnot úspěšně reprodukovatelná.

Tvrdost je, jak související vlastností strukturní, pevnostní, tak také ukazatelem odolnosti proti deformaci a opotřebení související s životností povlaků.

Rozšířenou metodou je metoda měření dle Vickerse a Knoopu. Hlavní rozdíl těchto metod je ve tvaru indexačního tělíska a tudíž měření hodnot probíhá z tvarově rozdílných indexačních stop (vtisku). Čtyřboký

diamantový jehlan pro měření metodou Vickersemá vrcholový úhel $\alpha = 136^\circ$, diamantový jehlan pro metodu dle Knoopa má indentační stopu velmi protáhlého charakteru. Úhly protilehlých stran jehlanu jsou značně rozdílné a = 130° , b = $172^\circ 30'$ poměr úhlopříček kosočtvercového otisku je cca 1 : 7.



Obr. 13 Vlevo: deformovaný vtisk měření mikrotvrdomosti nelze realizovat, vpravo: křivky lokálních mechanických charakteristik měření nanoindentace

Nanoindentace je jednou z nejpoužívanějších technik zkoumání a charakterizace lokálních mechanických vlastností materiálů. Využívá ostrý diamantový hrot, který provádí indentaci ve směru kolmém k povrchu testovaného materiálu pomocí předem definované síly. Měření probíhá na základě monitorování závislosti zatěžující síly na hloubce vpichu. Měří se hloubka vtisku indentoru během zatěžování i odlehčování indentoru, tento děj je zaznamenán v podobě indentační křivky viz obr. 13, která udává závislost hloubky proniknutí indentoru na velikosti zatížení. Z naměřených hodnot lze získat údaje o tvrdosti materiálu, Youngově modulu pružnosti, nebo o viskoelastických vlastnostech zkoumaného základu.

Rozsah sil používaných při nanoindentaci se pohybuje v μN až mN v návaznosti na hloubku indentace, která je v řádu nanometrů.

Tato metoda zkoumání tvrdosti jednotlivých vrstev povlků, konverzních úprav a dokončujících povlaků. Vhodnost aplikace je vzhledem k velmi malým tloušťkám těchto vrstev nesporná, dochází tak k diskvalifikaci metody měření mikrotvrdomosti standardními mikrotvrdoměry. Základní zkouškou hodnocení adheze je vrypová indentační zkouška (scratch test). Metoda je založena na plynulém zatížení indentoru pohybujícího se rovnoběžně s rozhraním vrstva povlak. Zatížení indentoru je konstantní, nebo se plynule zvyšuje a následně vytváří vryp. Mírou adheze vrstvy je hodnota zatížení, při níž dojde k poškození povlaku. Zkouška je vhodná rovněž pro hodnocení abrazivního opotřebení.

Metoda nanoindentace zkoumá lokální mechanické charakteristiky obr. 13, pomocí přístroje Nanoindetor Hysitron TI950. Zařízení je vybaveno transducerem pro nanoindentaci, nanoscratchingem a optickým mikroskopem s možností dynamické mechanické analýzy povrchu. Akustická a tepelná komora umožňuje testování za stabilních podmínek dle ISO 14577. Instrumentovaná nanoindentace je prováděna v rozsahu zátěžových sil $100 \text{ nN} - 10 \text{ mN}$ s frekvencí indexace $0,1 - 300 \text{ Hz}$. Indentaci lze provádět Berkovichovým nebo kubickým indentorem.

Literatura

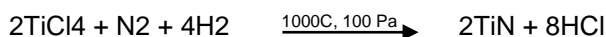
- [1] ZÁBAVNÍK, V.; BURŠÁK, M. *Zušlachtovanie a kontrola kvality materiálů*. Košice: EMILENA, 2004. 281 s. ISBN 80-8073-071-7
- [2] JANDOŠ, F.; ŘÍMAN, R.; GEMPERLE, A. *Využití moderních laboratorních metod v metalografii*. Praha: SNTL, 1985. 384 s.
- [3] PTÁČEK, L. a kol. *Nauka o materiálu I*. Brno: CERM, 2003. 515 s. ISBN 80-7204-283 - 1
- [4] Fischer – Cripps C., A. *The IBIS Handbook of Nanoindentation*. Australia: IBIS, 2009. 59 s. ISBN 0 9585525 4 1

Vytváření otěruvzdorných povlaků PVD a CVD technologií

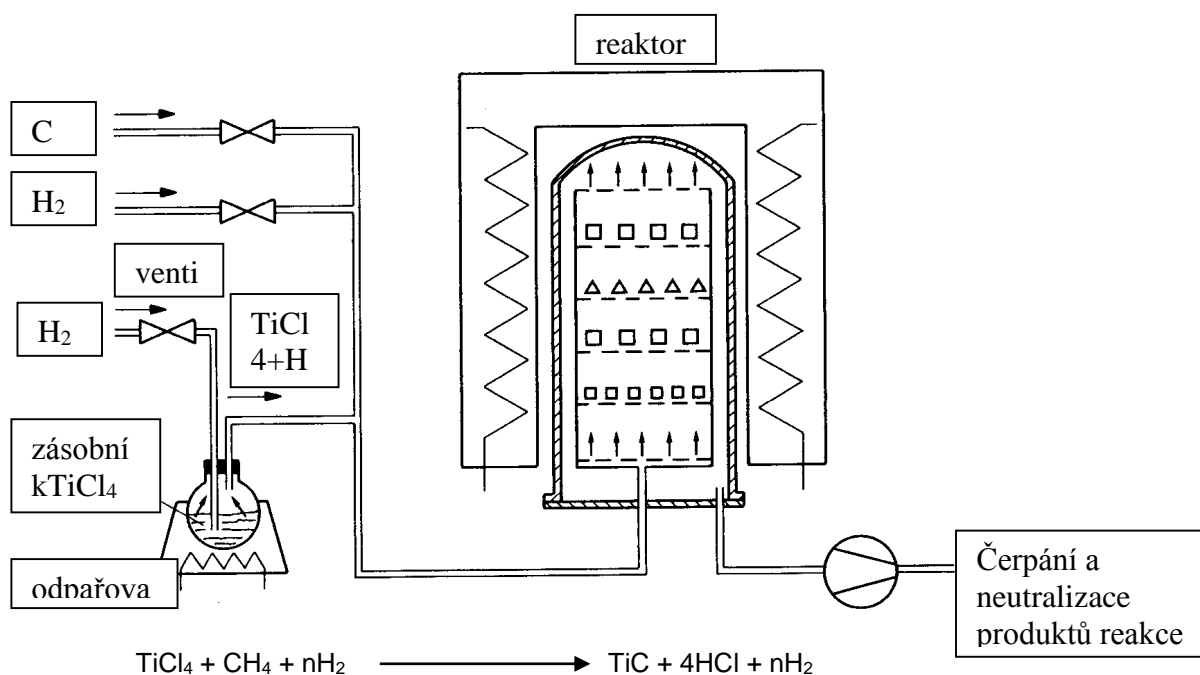
RNDr. Michal Šíma, Mojmir Jílek, SHM s.r.o. Šumperk

Povlaky se v průběhu několika posledních let staly běžnou součástí našeho života. Jsou vytvářeny různými technologiemi, ale i jejich použití se postupně stále rozšiřuje. Dá se zkrátka konstatovat, že neexistuje obor, kde by moderní povlaky nebyly používány. Tento rozmach souvisí i s různými vlastnostmi, kterých je možné pomocí povlaků docílit. Dokonce i v běžném automobilu je spousta dílů, které jsou povlakované za účelem snížení tření, spotřeby paliva a tím i produkce CO₂. Svět povlaků je v současnosti stále větší a přichází se s dalšími oblastmi jejich širokého použití. Tento stručný přehled se zabývá povlaky připravovanými za sníženého tlaku a většinou i zvýšené teploty. Takto označované metody přípravy se označují jako CVD a PVD.

Název **CVD** pochází z anglických slov „Chemical Vapour Deposition“. Toto označení vyjadřuje i způsob přípravy povlaků. Při přípravě povlaků technologií CVD se vytváří vrstva z plynů, které se přivádí do reakčního prostoru komory za zvýšené teploty. Celá technologie se dá velmi zjednodušeně popsat jako řízený rozklad plynů účinkem silně zvýšené teploty. Poměry plynů jsou při přípravě povlaků přesně dávkovány a dále musí být rovnoměrně přiváděny do celé reakční komory. V ní se nachází povlakované díly na kterých je třeba nanášet povlaky přesně definovaných tloušťek. Vzhledem k tomu, že plyn vhodného složení se přivádí do komory za teplot kolem 1000°C, kdy okamžitě při přivedení do komory dochází k jejich rozkladu, není třeba s povlakovanými předměty během depozice rotovat. Na straně druhé však je třeba dobře znát proudění plynu a tím i možnost ovlivňovat rovnoměrnost tloušťek deponované vrstvy. Nejjednodušším příkladem je způsob přípravy povlaku TiN metodou CVD:

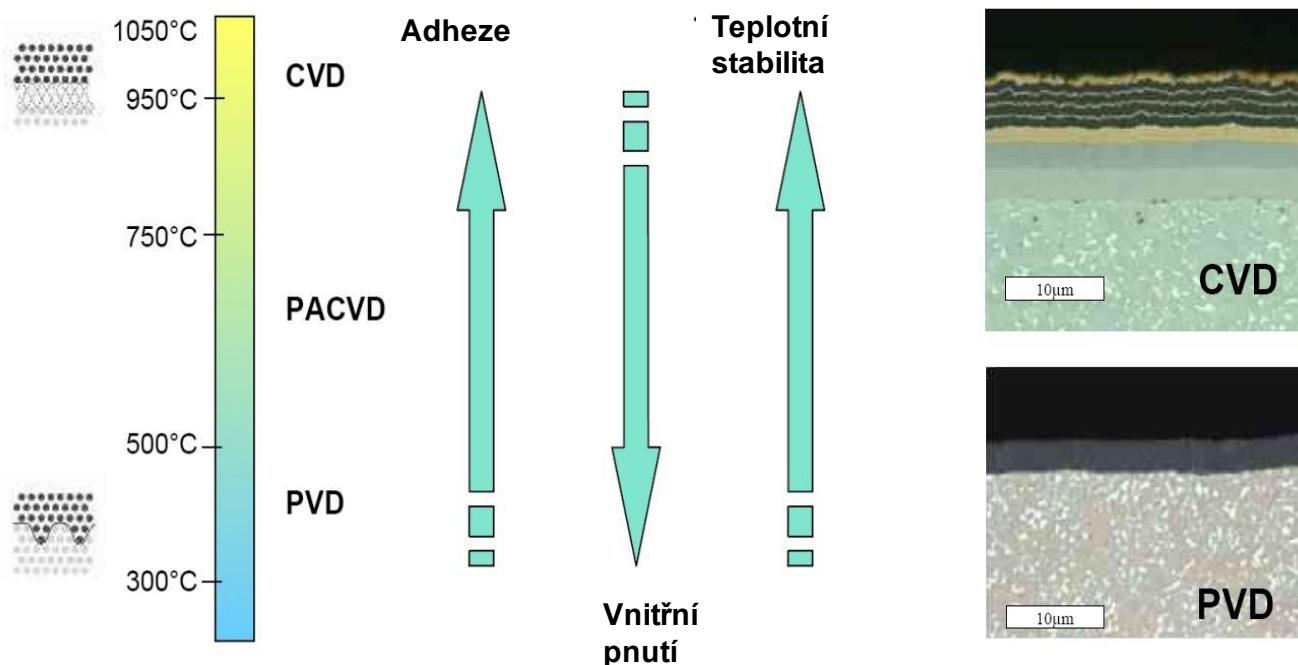


Vysoká teplota depozice však prakticky vylučuje povlakování ocelových nástrojů či dílů. Při tak vysokých teplotách dochází v případě tepelně zpracovaných součástek či nástrojů k jejich popuštění či dokonce k deformaci. CVD technologie se proto omezují prakticky na povlakování dílů z keramiky či ze slinutých karbidů. V případě nanášení vrstev touto metodou na nástroje ze slinutých karbidů, dochází k oduhličení povrchu což vede jak ztvrdnutí, ale i ke zkřehnutí nástrojů. Určitým kompromisním řešením, které zabraňuje významným změnám v povrchových vrstvách slinutých karbidů vlivem oduhličení, je příprava vrstev TiCN metodou tzv. MT CVD. To znamená middle – temperature CVD, tedy technologie přípravy za snížených teplot, v tomto případě cca 880 C. Nedílnou součástí povlakovacího zařízení je tedy poměrně náročné plynové hospodářství včetně likvidace plynů vznikajících v reakční komoře. V případě technologie CVD tedy nelze hovořit o ekologickém způsobu přípravy povlaků.



Obr.1: Schema CVD povlakovacího zařízení pro přípravu povlaku TiC

Název metody PVD pochází opět z anglického pojmenování „Physical Vapour Deposition“. V tomto případě spočívá zásadní rozdíl oproti CVD technologii v tom, že materiál pro přípravu povlaku je umístěn v depoziční komoře ve formě pevného materiálu (terče). Účinkem různých technik dochází k převedení pevného materiálu do plazmatu. Většina plazmových výbojů hoří za sníženého tlaku a to v atmosféře buď jen inertních plynů (např. Ar) nebo ve směsi s různými reaktivními plyny jako např. N₂, O₂, CH₄ apod. V oblasti plazmového výboje dochází k intenzivní ionizaci odpařeného materiálu. Tyto ionty jsou pak účinkem elektrického pole přiloženého k povlakovaným předmětům urychlovány směrem k nim. Vzhledem k tomu, že při depozici se ionty podílející se na růstu vrstvy dopadají na předměty z jednoho či několika směrů, je třeba na rozdíl od technologie CVD, s povlakovanými předměty rotovat. Otáčení povlakovaných předmětů, často kolem několika os, vede k co nejlepší rovnoměrnosti nanášení povlaků.

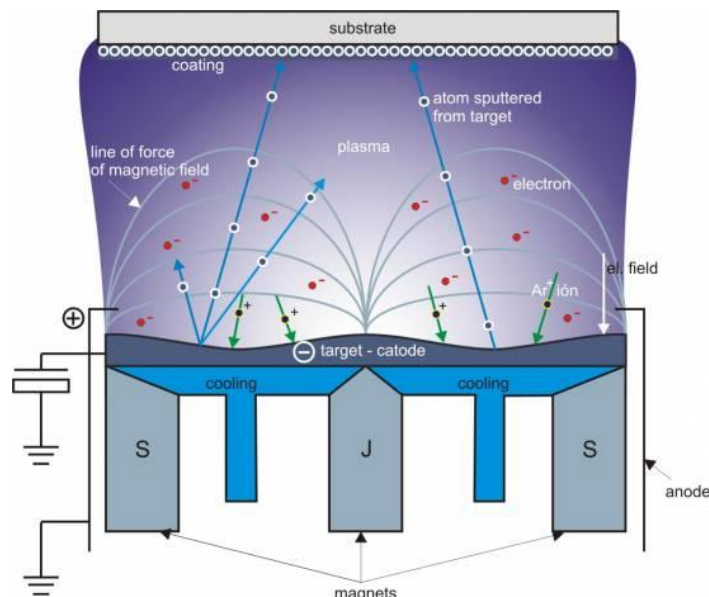


Obr.2: Základní srovnání technologií přípravy ořezuvzdorných povlaků pomocí CVD a PVD

V oblasti **PVD** povlakování jsou nejrozšířenější dvě metody nanášení povlaků:

- a) Magnetronové napařování
- b) Obloukové napařování

Magnetronové napařování – základním principem je rozprašování pevného terče účinkem dopadu iontů inertního plynu (většinou Ar) vznikajících v oblasti doutnavého výboje. Nedílnou součástí takového zařízení je vytvořené magnetické pole vhodného tvaru vytvořené permanentními magnety nebo elektromagnetem. Elektrony, sloužící k ionizaci pracovního plynu, se ve zkříženém elektromagnetickém poli pohybují po šroubovici. Tím se velmi prodlužuje jejich dráha v oblasti plazmatu a tím pádem roste i jejich pravděpodobnost, že dojde k ionizaci atomů plynu. Tímto způsobem je možné udržet doutnavý výboj při nižším tlaku. Snížený tlak má pozitivní vliv mj. i na čistotu vytvářených povlaků. V případě, kdy se kromě inertního plynu zavede do komory i reaktivní plyn např. dusík, kyslík, acetylen apod. mluvíme o reaktivním magnetronovém napařování. Existuje i způsob jak odprašovat elektricky nevodivé terče. V takovém případě se přivádí na odprašovaný terč vysokofrekvenční napětí. Magnetronové napařování je poměrně rozšířenou technologií přípravy vrstev. Mezi jeho hlavní výhody je možné uvést jak vytváření homogenního povlaku bez defektů na velkých plochách, příprava povlaků se stejným složením jako je složení terče a možnost vytváření elektricky nevodivých vrstev.



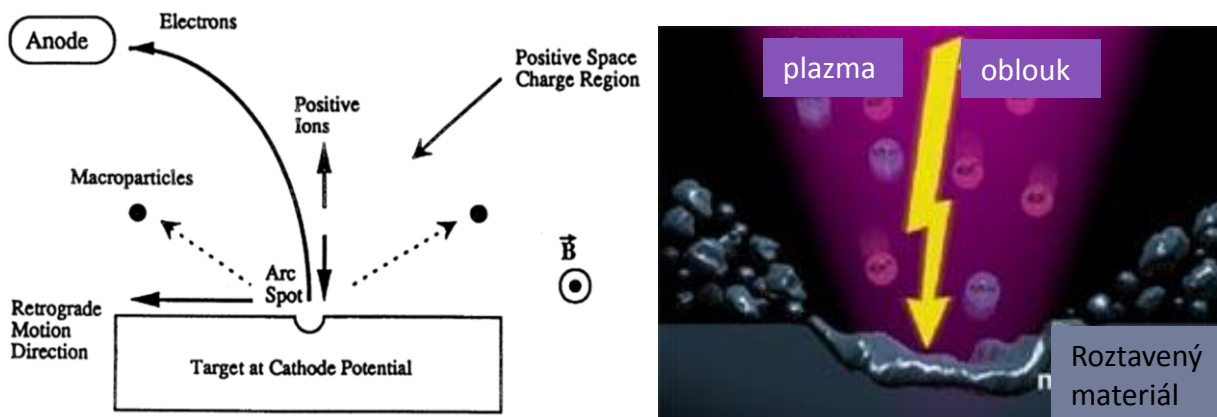
Obr. 3 Schéma magnetronu

Obloukové napařování je technologií, která je pro svoji relativní jednoduchost velmi rozšířena. Základním principem je odpařování materiálu v oblasti kontaktu oblouku s povrchem terče v tzv. katodové skvrně. V ní je dosaženo velmi vysoké teploty, takže dochází k odpaření všech materiálů a výrazné emisi elektronů-tím dojde k ionizaci odpařeného materiálu. Katodová skvrna se náhodně pohybuje po povrchu terče, v takovém případě se hovoří o tzv. random arc. Naprostá většina technologií obloukového napařování využívá metodu tzv. řízeného oblouku neboli steered arc. V takovém případě je pohyb katodové skvrny urychlován magnetickým polem vytvořeným permanentními magnety nebo elektromagnety případně jejich kombinací. Výhodou steered arc je jak kontrola pohybu katodové skvrny což vede k lepšímu využití materiálu terče, tak i omezení vzniku tzv. makročásteček. Tyto částice odpařeného materiálu katody vznikají zejména při pomalejším pohybu katodové skvrny po povrchu terče. Velkou výhodou technologií obloukového napařování je vysoký stupeň ionizace odpařeného materiálu a relativní dostupnost technologie. Mezi hlavní nevýhody je možné označit vznik makročásteček, které zvyšují drsnost povlaku a působí jako nehomogenity ve vznikající vrstvě. Typické parametry procesu využívající technologii obloukového napařování povlaků na bázi TiAlN shrnuje následující tabulka:

Parametr	Hodnoty
Tlak dusíku	0,5 – 5 Pa
Teplota	350 – 600 C
Proud v oblouku	30 – 350 A
Napětí řízeného oblouku	25 – 40 V
Předpětí přiložené na vzorky	-50 až – 1200V
Doba depozice	60 – 240 min
Rychlost růstu povlaku	1 – 2 $\mu\text{m/hod}$

Zajímavá je teorie pohybu katodové skvrny po povrchu terčů. Podle jedné z hypotéz zabývající se tímto jevem je možné pohyb shrnout do několika bodů popisujících sled velmi rychlých dějů následujících bezprostředně po sobě či současně:

- Intenzivní emise elektronů z mikrošpiček vznikajících na povrchu terče působením elektrostatického pole
- Prudké odpaření mikrošpiček
- Intenzivní zpětný bombard terče ionty odpařenými z terče (sekundární elektronová emise)
- Roztavení materiálu terče v malé oblasti
- Vytvoření kráteru v roztavené oblasti a následným tlakem dopadajících iontů je materiál tlačěn k hraně kráteru = katodová skvrna
- Vytvoření nových mikrošpiček na hraně kráteru = vznik nových center pro emisi elektronů → pohyb katodové skvrny

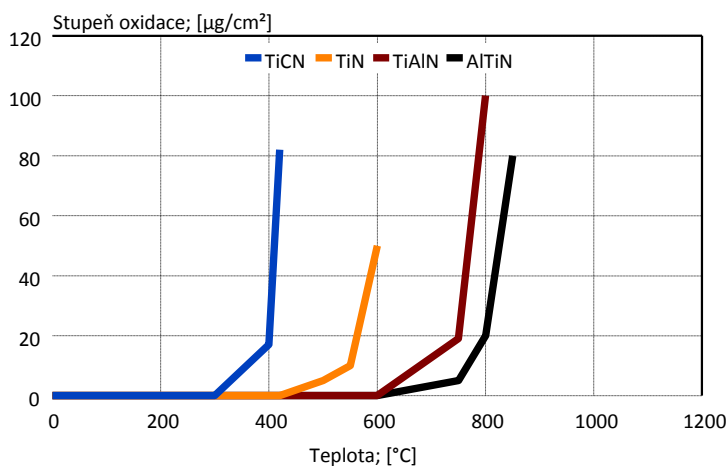


Obr. 4: Schema hoření katodové skvrny při přípravě PVD povlaků obloukovým napařováním

Parametry katodové skvrny jsou pozoruhodné proudovými hustotami i teplotou, které je dosaženo v jejím místě:

- Typický průměr katodové skvrny: 1 – 10 μm
- Proudová hustota: $10^6 - 10^7 \text{ A/cm}^2$
- Hustota výkonu: 10^7 W/cm^2
- Teplota: 10 000 – 20 000 $^\circ\text{C}$
- Složení proudu: 90% elektronů; 10% iontů

Mezi v současnosti nejčastěji vytvářené otěruvzdorné povlaky je možné označit vrstvy na bázi AlTiN. Zejména v posledních několika letech se vedle TiAlN vrstev prosazují na trhu povlaky na bázi CrAlN. Povlaky TiAlN byly vyvinuty při potřebě zvýšení oxidační odolnosti vrstev TiN. Vrstvy nitridu titanu charakteristické „zlatou“ barvou se staly populárními již velmi krátce po jejich uvedení na trh. Naproti tomu, povlaky na bázi AlTiN, jejichž barva bývá označována jako šedá či šedo-fialová, byly vyvinuty již v 80. letech, ale na jejich široké komerční využití se čekalo téměř 10 let. Přitom vrstvy AlTiN oproti TiN mají nejen vyšší oxidační odolnost, ale i vyšší tvrdost. Nyní je na trhu celá řada komerčně nabízených povlaků na bázi TiAlN či AlTiN, které jsou připravovány v celé řadě modifikací. Jedním ze způsobů dosažení zlepšení jiných vlastností jako např. ještě vyšší tvrdosti, snížení vnitřního prnutí či koeficientu tření, je přidavek dalšího prvku do struktury TiAlN.



Source: Research Center, Richmond, VA, USA

Graf 1: Závislost stupně oxidace na teplotě u základních typů PVD povlaků

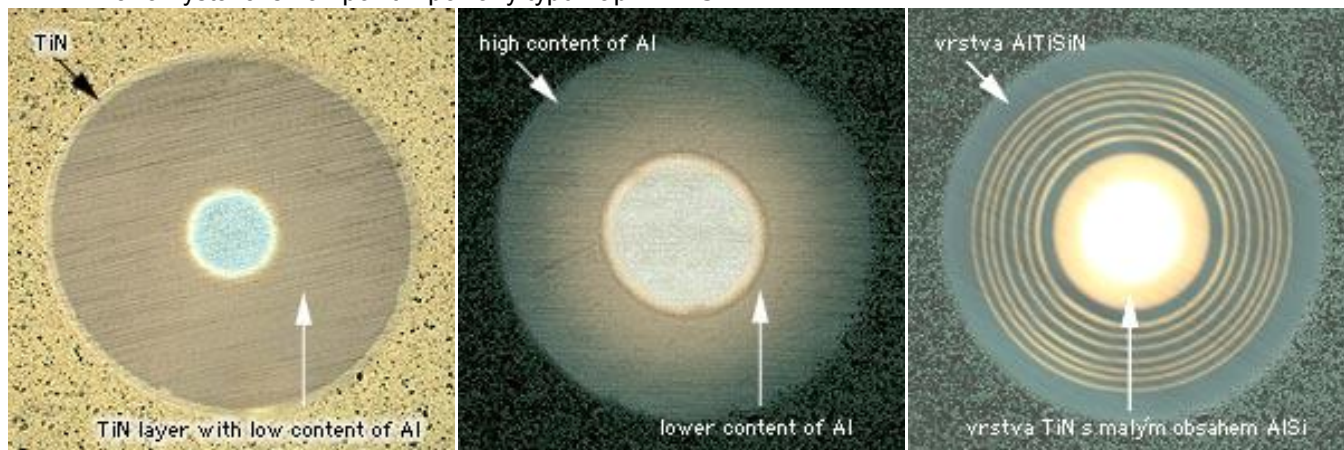
Následující příklady ukazují způsoby ovlivnění vlastností povlaku TiAlN přidavkem dalšího prvku:

- TiAlSiN – zvýšení tvrdosti i oxidační odolnosti
- TiAlCN – snížení koeficientu tření při relativně vysoké tvrdosti
- TiAlVN – při použití za zvýšené teploty se vytváří kluzné vrstvy
- TiAlYN – stabilizace kubické fáze

Je možné třídit povlaky i hlediska vnitřní struktury. Mezi nejjednodušší systémy je možné uvést monovrstevné povlaky. Jejich typickým příkladem jsou jednoduché povlaky typu TiN, CrN či ZrN.

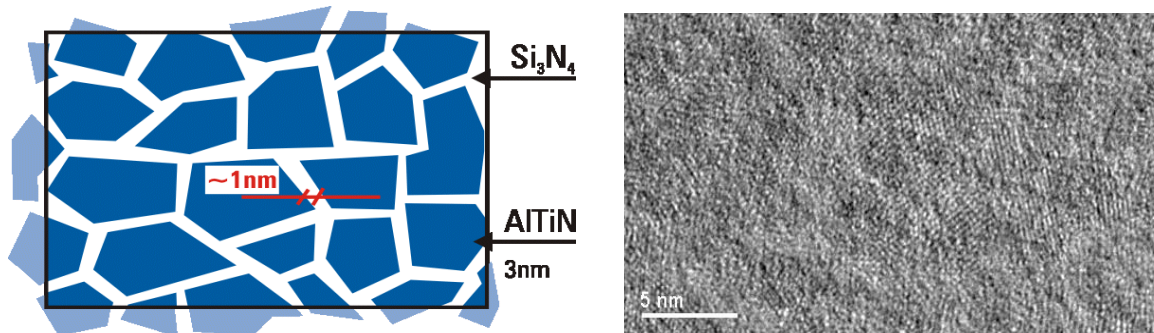
Z hlediska struktury je možné vrstvy dělit na tyto základní typy:

- **Monovrstevné** – např. jednoduché povlaky typu TiN, CrN, TiC...
- **Gradientní** – v průřezu vrstvou se obsah jednoho prvku postupně mění. Jako příklad je možné uvést povlak TiAlN s postupným růstem obsahu Al od 0% u substrátu (tam se pak jedná o vrstvu TiN) až po cca 66at.% na povrchu.
- **Multivrstevné** – v tomto případě se jedná o pravidelné střídání dvou vrstev různého složení v řádu stovek nm. Výsledný povlak pak svými užitkovými vlastnostmi překonává obě jednoduché vrstvy. Jako příklad může sloužit např. povlak typu AlTiN/TiN .
- **Nanostrukturované** – takové nazýváme vrstvy, které jsou definovány způsobem uspořádání na úrovni nanometrů. Může se jednat např. o nanovrstevné systémy, kdy perioda střídání jednotlivých vrstev je na úrovni jednotek nm. Přitom velikost periody může výrazně ovlivnit mikrotvrdost připravovaného povlaku. Může se jednat např. o povlaky typu TiN/AlN. Dalším příkladem nanostrukturovaných vrstev mohou být tzv. nanokrystalické kompozitní povlaky typu např. TiAlSiN.



Obr.5: Příklady strukturovaných povlaků – monovrstva – gradientní vrstva – multivrstevný systém

Vrstvy TiAlSiN byly poprvé laboratorně připraveny profesory Li Shizi a Vepřkem. Uvedeny na trh byly poprvé firmou SHM, s.r.o.. Jsou velmi zajímavé strukturou, které vytváří. Povlak díky unikátnímu uspořádání byl nazván tzv. nanokrystalickým kompozitem díky výskytu jemnozrnné nanokrystalické struktury a amorfni fázi. Tyto dvě struktury v připravovaném povlaku významně zvyšují jak odolnost vůči oxidaci, tak i mikrotvrdost.



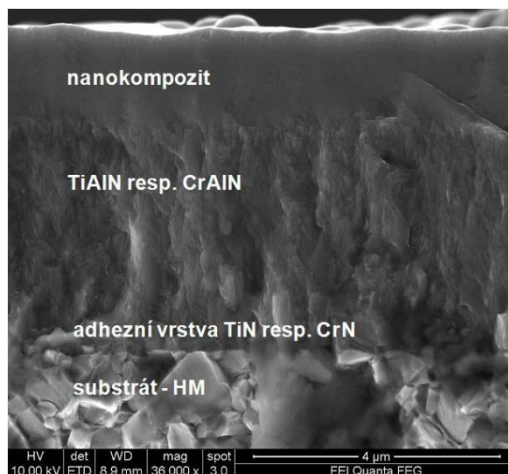
Obr. 6: Model nanokrystalického kompozitu a reálná struktura pořízená TEM s vysokým rozlišením

Podobně jako u vrstev TiN, i vrstvy CrN byly známy velmi dlouho. Povlaky CrN jsou charakteristické zejména velmi nízkým pnutím, které umožňuje jejich přípravu ve vyšších tloušťkách bez nebezpečí jejich loupání z povrchu povlakovaných předmětů. Přídavek Al či AlSi vede ke zvýšení jak jejich tvrdosti, tak i oxidační odolnosti.

Obě rodiny povlaků – tedy TiAlN i CrAlN výhodně kombinují svoje vlastnosti s vrstvami na bázi nanokrystalických kompozitů. Před několika lety byly vyvinuty tzv. **Triple (neboli trojité) povlaky**, které výrazně překonávají výhody obou typů vrstev. Struktura TiAlN či CrAlN má střední tvrdost a je v porovnání s TiAlSiN či CrAlSiN relativně houževnatá. Naproti tomu nanokrystalické povlaky mají vysokou tvrdost a tím i relativní křehkost. Byly vyvinuty a optimalizovány struktury, které výhodně kombinují vlastnosti obou povlaků. Triple povlaky se skládají ze tří vrstev výhodně zkombinovaných:

1. Vrstva TiN či CrN – adhezni vrstva, zlepšuje soudržnost povlaku se substrátem
2. Vrstva/ multivrstva na bázi TiAlN/AlTiN či CrAlN/AlCrN – houževnatý, základní povlak
3. Vrstva TiAlSiN či CrAlSiN – povrchová vysoce tvrdá a oxidačně odolná vrstva

Využití Triple povlaku je zejména v oblasti frézování kalených materiálů za zvýšených rychlostí či posuvů.



Obr.7: Struktura Triple povlaku

Jeden z mnoha využití Triple povlaku při frézování nástrojové oceli je v následujícím příkladu:

FRÉZOVÁNÍ - TripleCoating³® MARWIN



Aplikace: suché frézování
 Nástroj: VBD typ ADMX 160608SR-M
 Povlak: TripleCoating®, konkurenční oblouk a magnetron, etalon (původní)
 Obrobek: DIN 19552
 Operace: frézování, vc = 62 m/min; fz = 0,18 mm; ap = 1,5 mm; ae = 50 mm



Obr. 8: . Porovnání povlaků při testech frézování nástrojové oceli

Závěr

Oblast otěruvzdorných PVD, ale i CVD povlaků je stále se rozvíjejícím oborem, který na rozdíl od mnoha jiných minimálně zatěžuje životní prostředí a přináší spoustu nových možností. Je možné vyvíjet a optimalizovat povlaky, které budou nejlepší s ohledem na potřeby zákazníka. Neexistuje jeden nejlepší, univerzální povlak pro vše, ale je řada vrstev, které mají pro danou aplikaci naprosto výjimečné vlastnosti. Ty je možné ovlivňovat nejen složením, ale i jinými parametry, které jsou řízené při jeho přípravě jako např. strukturou, vnitřním pnutím, tloušťkou apod.

INZERTNÍ PŘÍLOHA