



**ČESKÁ
SPOLEČNOST
PRO POVRCHOVÉ
ÚPRAVY**

49.

**CELOSTÁTNÍ
AKTIV
GALVANIZÉRŮ**

**SBORNÍK
PŘEDNÁŠEK**

JIHLAVA | 2. – 3. 2. 2016

Dekorativní chromovací lázně Atotech na bázi Cr(III)

Ing. Štěpán Krτίčka, Atotech CZ, a.s.

Úvod

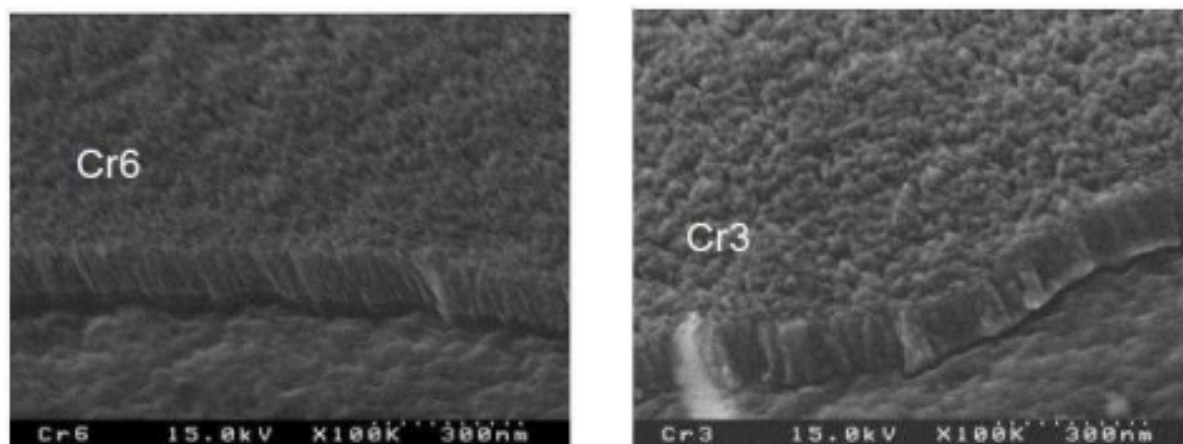
Technologie dekorativního chromování na bázi Cr(III) je známá již více než 30 let. Přesto až v posledních letech začala tato galvanická technologie nabývat na významu, a to jako alternativa chromování na bázi Cr(VI). Nabízí se otázka, proč nahrazovat právě šestimocenní chromovací lázně, která patří mezi ty nejrobustnější a vyžaduje minimální úsilí, zejména co se týká její údržby. Odpověď je prozaická – oxid chromový má prokazatelné karcinogenní účinky. V blízké budoucnosti bude zakázáno používání oxidu chromového v galvanických provozech (evropská legislativa REACH). Prozatím se hovoří o září 2017. Zároveň probíhají jednání o tzv. autorizovaném používání oxidu chromového i po tomto datu. Výsledky těchto jednání bychom se měli dozvědět v průběhu roku 2016.

Jako ke každému jinému zakazu, lze i k tomuto přistoupit dvěma způsoby. Můžeme hořekovat nad nesmyslností rozhodnutí úředníků neznalých technických detailů a rezignovat. Anebo můžeme tento zákaz, tyto pomalu zavírané dveře, vzít jako příležitost a výzvu – a díky tomu otevřít dveře jiné.

Mezi priority společnosti Atotech patří i „udržitelnost.“ A právě proto volíme druhý ze zmíněných způsobů reakce.

Třivalentní chromovací lázně

Třivalentní chromovací lázně lze rozdělit do dvou skupin: lázně na bázi chloridů (chlorido-síranové lázně) a lázně bez obsahu chloridů (síranové lázně). K jejich vlastnostem se dostaneme později. Nicméně ať zvolíme první či druhou skupinu lázní, je nutné přiznat, že nedosáhneme stejného výsledku jako při chromování v lázni na bázi Cr(VI). Výsledná vrstva má odlišnou strukturu (viz. obr. 1) i chemické složení. Nelze tedy očekávat, že pouze vyměníme jeden typ lázně za jiný a získáme tak zdravotně nezávadnou technologii produkující naprosto stejné povlaky. V tomto případě se záznaky opravdu nedějí.



Obr. 1 Struktura povlaku vyloučeného pomocí lázně na bázi Cr(VI) a Cr(III)

Na druhou stranu poskytují chromovací lázně na bázi Cr(III) celou řadu výhod. Pro správnou orientaci v dostupných možnostech nyní zmíníme jednotlivé typy lázní, jejich specifika, výhody i nevýhody. Obecná výhoda nulové koncentrace oxidu chromového v lázni (tedy i bezpečnější pracovní prostředí galvanoven) je platná pro všechny typy těchto lázní.

TriChrome Plus

Jedná se o nejrozšířenější technologii chromování na bázi Cr(III). Máme již více než 350 aktivních uživatelů této lázně po celém světě, a to včetně provozů, kde pokovují plastové automobilové dílce pro exteriérové aplikace (tedy jedna z nejnáročnějších dekorativních aplikací vůbec). Jde o lázeň chloridovou. Hlavními výhodami jsou vysoká vylučovací rychlost (cca. 0,2 $\mu\text{m}/\text{min}$) – tím pádem i výrazně kratší doba chromování nutná pro dosažení

stejně tloušťky vrstvy, dále tolerance vůči vysokým proudovým hustotám (nedochází k napalování), nízká provozní teplota (cca. 30°C), použití grafitových anod, které jsou poměrně levné a doslova věčné (pokud nedojde k jejich mechanickému poškození) a tolerance vůči kontaminaci chloridy a sírany (lázeň samotná obsahuje vysoké koncentrace obou typů aniontů). Další výhodou je korozní odolnost povlaku vůči CaCl₂ (tzv. „Russian mud“).

Hlavní nevýhodou je mírně tmavší odstín povlaku. Zatímco povlak vyloučený z lázně na bázi Cr(VI) má nádech do modra (přibl. chemické složení povlaku je 90% Cr a 10% O), povlak Trichrome Plus má nádech spíše do šeda (přibl. chemické složení povlaku je 80% Cr, 9% C, 6% O a 5% Fe). Další nevýhodou je obsah komplexotvorných látek v lázni, což komplikuje likvidaci odpadních vod. Na druhou stranu odpadá nutnost redukce Cr(VI). Jako poslední nevýhodu můžeme zmínit citlivost na kontaminaci cizími kovy, zejména Ni, Cu a Zn. Cizí kovy jsou škodlivé už při velmi nízkých koncentracích (řádově desítky mg/l). Nicméně existuje snadný postup odstranění těchto kovů pomocí iontoměniče s iontově selektivní pryskyřicí Trichrome Ion-Exchange Resin (viz. obr. 2). Pryskyřici lze po nasycení cizími kovy zregenerovat a opětovně používat.



Obr. 2 Iontoměnič TCIX 25

TriChrome Smoke 2, Shadow, Graphite

Technické nároky a nové požadavky designérů, zejména v automobilovém průmyslu a u spotřební elektroniky, jsou velmi vysoké a dalo by se říci i nekonečné. Každá značka chce být unikátní, mít svůj vlastní styl, což se odráží i na pochromovaných dílcích. Tak došlo nakonec k tomu, že samotná nevýhoda technologie TriChrome Plus, tedy mírně tmavší odstín v porovnání s lázní na bázi Cr(VI), byla obrácena ve výhodu. Na základě lázně TriChrome Plus bylo vyvinuto několik nových lázní, které záměrně vytvářejí tmavší povlaky: TriChrome Smoke 2 – mírně tmavý odstín s teplým nádechem; TriChrome Shadow – tmavý modro-šedý odstín; TriChrome Graphite – velmi tmavý odstín s teplým nádechem. Rozdílnost odstínů je dobře patrná na obr. 3. Všechny tyto lázně jsou používány již několik let pro speciální aplikace v různých oblastech.



Obr. 3 Odstíny povlaku Cr dosažené pomocí různých typů lázní TriChrome.

TriChrome Ice

Tato lázeň patří do druhé skupiny – mezi lázně síranové (bez obsahu chloridů). Hlavní výhodou je největší vizuální shoda odstínu s povlakem vyloučeným z lázně na bázi Cr(VI). Odlišnost je jen nepatrná. Přibl. chemické složení povlaku je 83% Cr, 10% O, 6% C a 1% S. Tato lázeň má také výbornou hloubkovou účinnost. Na druhé straně stojí nevýhody v podobě vyšší provozní teploty (cca. 55°C), nutnosti použití anod s povlakem ze směsných oxidů (drahé a s omezenou živostí) a nízká vylučovací rychlost, která je ještě nižší než u lázně na bázi Cr(VI).

I tato lázeň je citlivá na kontaminaci cizími kovy. K jejich odstranění lze použít stejné zařízení jako v případě lázně TriChrome Plus.

Závěr

V následujících letech můžeme očekávat velké změny na poli dekorativního chromování. Většina velkých firem z oblasti automobilového průmyslu, spotřební elektroniky, bílého zboží, sanitární techniky a výroby nábytku již pracuje na nových projektech chromování bez Cr(VI). Mnoho projektů je v běhu již několik let a postupně se přerodily do standardní sériové produkce. Jak tomu bývá vždy, některé firmy jsou aktivní a odvážné, jiné naopak sledují situaci z povzdálí a čekají, až se veškerá nejistota rozplyne.

V této souvislosti bych rád poděkoval všem českým galvanovnám, které se již rozhodly pro přechod na technologii TriChrome.

Možná právě Váš provoz může být další z nich.

Ekologické důsledky velkého požáru galvanizovny

Ing. Jaroslav Růžička

Aktuální riziko destrukce objektů galvanizoven požárem je spojeno s následujícími hlavními ekologickými riziky:

Ohrožení jakosti vod kapalnými produkty z hasebního zásahu,
riziko znečištění půdy a podzemních vod,
riziko znečištění okolního ovzduší prachem z požářiště,
potřeba zneškodnění nebezpečného odpadu z asanace požářiště.

Klíčovým problémem je vlastní hasební zásah, kdy použitá média (voda, pěna) jsou znečištěna chemickými látkami v závislosti na struktuře a velikosti předupravovacích a pokovovacích procesů, které byly požárem poškozeny. Významná je též velikost bilance těchto odpadních vod. Podle dosud provedených hodnocení v zahraničí je závislá především na době hasebního zásahu na ploše požářiště a na produkci tepelné energie uvolněné spálením hořlavého materiálu.

V loňském roce došlo u nás k zatím k největší požární destrukci galvanizovny provozované firmou KOZÁK v Lanškrouně (objekty bývalé Tesly Lanškroun). V dalším je uvedeno vyhodnocení především vodohospodářských dopadů této mimořádné situace.

1. Základní údaje o objektu

a) Galvanizovna

Nachází se ve dvou objektech bývalé a.s. Tesla Lanškroun zahrnuje následující povrchové úpravy kovů (Fe, Al, Cu, ostatní barevné kovy) :

- Černění
- Odmašťování
- Moření
- Louhování Al
- Pasivace hliníku
- Zinkování
- Mědění (kyanidové a kyselé)
- Stříbření kyanidové
- Niklování galvanické a chemické
- Cínování

Provoz galvanizovny je dvousměnný.

b) Neutralizační stanice

Segregace vstupních odpadních vod je následující:

- Alkalicko-kyanidové vody (3,0 m³/d)
- Odpadní vody chromové (12 m³/d)
- Odpadní vody z odmašťování (7,3 m³/d)
- Alkalicko-kyselé odpadní vody (130-140 m³/d)

Prvé tři typy jsou z akumulčních nádrží (a 1,4 m³) přečerpávány do odstavně provozovaných reaktorů a po předúpravě vypouštěny do alkalicko-kyselých vod, které jsou dále zneškodňovány neutralizací v průtočném stupni

se separací kalu v lamelovém usazováku. Dočištění těchto vod se provádí na jednotce tvořené mechanickým filtrem, filtrem s náplní aktivního uhlí a na 2 kolonách se selektivním katexem. Odtok z této jednotky do závodní kanalizace je přes kontrolní nádrž vybavenou průtokoměrem a pH-metrem.

2. Údaje o požáru galvanizovny a o hasebním zásahu

K požáru galvanizovny fy KOZÁK došlo dne 20.4 2014 (velikonoční neděle) v dopoledních hodinách následkem závady na elektroinstalaci.

Vznik požáru byl ohlášen HZS v 11.33 a hasební zásah za použití vody a pěny proběhl ve dvou fázích do 18.45.

Požár zničil větší část zařízení dolní galvanizovny a kompletně zařízení horní galvanizovny včetně části budov. Objekt neutralizační stanice nebyl požárem poškozen až na nadzemní přívodní potrubí. Rovněž požár nepoškodil objekty přífůrných skladů chemikálií.

Požár postupně zničil vany funkčních lázní v galvanických linkách, kde se provádělo stříbření, louhování, kyanidové a kyselé měděnění, chemické a galvanické niklování, cínování, alkalické a kyselé zinkování, chromátování včetně předupravovacích procesů (odmašťování, dekap, moření a pod), i vany z předřazených i navazujících oplachů. Požárem bylo zničeno i související vybavení galvanických linek (vzduchotechnika, potrubní rozvody a pod). Podle předložených podkladů lze odhadnout celkové objemové množství uniklých koncentrátů a oplachů na 70.000 l, při hasebním zásahu bylo použito celkem 434.000 l vody a 1.600 l pěny.

Bilanci skutečného odtoku do závodní kanalizace nelze odhadnout s ohledem na vysoké ztráty odparem během požáru. Lze však vyčíslit množství uniklých kovů a kyanidů z funkčních lázní, což je však částečný údaj s ohledem na skutečnost, že o složení předupravovacích lázní provozovatel nepředal žádné údaje. Výsledné bilanční hodnoty hlavních ukazatelů vyčíslené z dostupných údajů jsou uvedeny v následující tabulce:

Ni	247 kg	Sn	72 kg
Cu	145 kg	Ag	16 kg
Zn	100 kg	Cr	8 kg
CN	230 kg		

Určitý významný podíl sloučenin shora uvedených kontaminantů přešel ve formě inkrustů do odpadů požářiště. Vysoký stupeň tepelné destrukce lze předpokládat u kyanidů v závislosti na teplotě i katalytickém působení některých kovů (zejména Cu).

3. Výsledek monitoringu znečištění uniklého při zvládnání požáru

Z monitoringu znečištění směsných vod zachycených v akumulacích jímkách, případně v kanalizačních šachtách lze odvodit následující závěry:

- Lze konstatovat vysokou variabilitu koncentrací znečišťujících látek v přetéající směsné vodě z hasebního zásahu v čase.
- Zachycený kapalný odpad oproti předpokladu nevykázal takové obsahy kovů a kyanidů, které by se daly předpokládat pro polokoncentrát. Rozmezí zjištěných hodnot je uvedeno v následující tabulce:

Cr	mg/l	35	-	98,9
Cu	mg/l	5,1	-	14
Ni	mg/l	12,6	-	249
Zn	mg/l	1,9	-	187
CN _{cel}	mg	1,6	-	68,5
CN _{vol}	mg/l	0,19	-	48,8

Nadto vzájemný poměr koncentrací není v relaci se vstupní bilancí jednotlivých kovů. Na druhé straně rozbory kalů ze záchytných jímek vykázaly vysoké obsahy zejména Zn, Ni, Cu.

- c) Porovnání znečištění zachycených vod se znečištěním zjištěným v závodní kanalizaci (nadto s velkým časovým odstupem od požáru) vede k závěru, že přetok vod z hasebního zásahu do závodní kanalizace byl jakostně závažnější. To vede k závěru, že záchytné jímky byly před požárem zčásti zaplněny, popř. zachytily pouze méně znečištěnou vodu z počátku hasebního zásahu. Nicméně fungovaly účinně pro záchyt vysoce kontaminovaných suspenzí.
- d) Složení zachycených kapalných odpadů je spojeno s mimořádnými nároky na technologii zneškodnění v instalované neutralizační stanici, zejména s ohledem na souběh výskytu kyanidů, chromu, niklu apod. Navíc tento závěr vycházel jen ze zkrácených rozborů těchto vod, toto je nutné respektovat při specifikaci správného režimu jejich zneškodnění.

Prašný spad v důsledku bezvětří během požáru intenzivně znečistil okolní plochy. Byly zde zjištěny vysoké obsahy kovů i předpokládaná přítomnost polyaromátů.

Rozbor prachu z požářiště

Cr	Cu	Ni	Zn	Ag	PAU
mg/kg sušiny					
61,2	861	310	2120	6,4	3,5

Případný rozptyl po krajině by představoval obtížně zjistitelně riziko, lokální výskyt však znamenal přídatnou zpožděnou zátěž kanalizace splachy srážkovou vodou. Tento aspekt očividně nebyl zohledněn při asanaci požářiště.

Celkově lze prostor požářiště a blízkého okolí považovat za plochu s potenciálně přídatnou ekologickou zátěží, spojenou se znečištěním podloží, na němž se podílel i provoz dřívější s.p. Tesla.

Klíčovým aspektem dopadu požáru galvanizovny byl vliv na čistírnu odpadních vod města Lanškroun. Provozovatel zde zajistil včas odpovídající dozor a zejména i monitoring znečištění odpadních vod a kalů. Jeho výsledky za období 20. – 24.4.2014 lze shrnout takto :

- a) Jako přítok na ČOV v době kulminace hasebního zásahu vykázal vysoké obsahy Zn (242mg/l), Ni (100mg/l), Cu (2mg/l), Cr (9,6mg/l) – zjištěno rozбором dvouhodinového slévaného homogenizovaného vzorku. Odlišný je zde poměr zejména koncentrací Zn ku Ni oproti vyčíslené vstupní bilanci, což svědčí o výraznějším podílu předupravovacích lázní na celkovém výstupním znečištění. Koncentrace CN – volné byla pouze 0,4mg/l.
- b) Distribuce kovů odpovídá známým poznatkům o jejich chování v podmínkách mechanicko biologického čištění splaškových odpadních vod. Zjištěný konkrétní stav lze shrnout takto:

Zjištěný intenzivní záchyt kovů v primárním kalu lze pozitivně hodnotit jako ochranu biocenózy v aktivaci. Zjištěné obsahy byly následující

Cr	Cu	Ni	Zn
	mg/kg		
1150	2490	3120	17800

Další záchyt kovů nastal adsorbci na aktivovaném kalu. Tyto kaly jsou společně s primárními kaly aerobní stabilizací. Vzorek směsného kalu z tohoto zpracování odebraný 29.4 2014 vykázal následující hodnoty :

Cr	Cu	Ni	Zn
	mg/kg		
235	487	487	2720

Tyto hodnoty přesněji vystihují strukturu znečištění oproti monitoringu odpadní vody. Je zde však potřebné zdůraznit menší účinnost záchytu oproti ostatním kovům (poznatek známý i z odborné literatury). Uvedené hodnoty se shodují s kontrolním monitoringem ČIŽP z 30.4 2014.

Pozoruhodný je stav znečištění kalové vody, kde byly zjištěny velmi nízké obsahy kovů, což svědčí o malém riziku „vratné“ zátěže biologické části ČOV.

- Velikost zbytkového znečištění těžkých kovů ve vypouštěných odpadních vodách je v bilančních hodnotách od 21.-24.4. uvedena v následující tabulce :

	Cr	Cu	Ni	Zn
Max. hodnoty kg/d	0,34	0,226	11,5	7,23
Celkem kg za 21.-24.4.	0,99	0,731	32,8	22,89

Celková účinnost záchytu těžkých kovů na ČOV byla vysoká (přes 90%) a provoz této čistírny zajistil během mimořádné zátěže toxickými látkami účinnou bariéru pro ochranu jakosti povrchové vody. Dosáhlo se toho za cenu vzniku cca 200 m³ odvodněného čistírenského kalu nepřipustně znečištěného zejména Ni (z hlediska normativu pro využití jako kompostu). Dalším důsledkem bylo krátkodobé zhoršení čistícího efektu, zejména denitrifikační části ČOV. Dle hodnocení provozovatele účinnost záchytu N_{celk} klesla z 85% na 50%. V ukazateli $CHSK_{Cr}$ nebyl zaznamenán pokles účinnosti, pouze v důsledku zvýšených vstupních koncentrací bylo na odtoku zaznamenáno přibližně 4násobné zvýšení zbytkové koncentrace, nikoliv však nad rámec stanoveného limitu.

Asanaci požářiště zajistila fa EKOLA odtěhováním odpadů a jejich odvozem na skládku. Tato firma odtěžila z požářiště celkem 106,03 t ostatních odpadů a 7,48t nebezpečných odpadů.

4. Stav technické a organizační prevence

Destrukce velké části galvanizovny v důsledku požáru je největší případ tohoto druhu v ČR. Na jeho příčině a rozsahu se podílely následující okolnosti:

- Absence zařízení pro signalizaci požáru v objektu i periodického dozoru během přerušení provozu.
- Postup při hasení zásahu proběhl ve dvou fázích s postupným zasažením i dalšího odloučeného objektu.
- Při zásahu bylo použito velké množství hasební vody.
- Absencí akumulací kapacity pro záchyt kapalných odpadů z hasební zásahu (podle par. 39 zákona č. 254/01 Sb. Je toto požadováno pro nové objekty) nastal přetok těchto vod na terén a do závodní kanalizace.

Hodnocený případ rozsáhlé požární destrukce galvanizovny potvrdil potřebu účinné protipožární ochrany těchto objektů. Především je nezbytné zaručit včasné zjištění požáru a dále dostatečnou objemovou kapacitu záchytných zařízení k eliminaci přetoků vod z hasební zásahu do veřejného recipientu, popř. na terén.

Organizační přípravu pro zvládnutí podobné havárie nelze dále oddělit od prevence proti ostatním méně závažným případům únikům závadných látek. Provozní dokumentace vykazovala určitou vzájemnou nedostatečnou propojenost a zejména vodohospodářský havarijní plán vykazoval určité neúplnosti a nepřesnosti.

Požadavky na jeho doplnění:

- Přesnější specifikace složení jednotlivých lázní, skladovaných chemikálií.
- Úplný popis všech možných únikových cest používaných chemikálií.
- Situace objektu ve vhodném měřítku s vyznačením záchytných prostor, navazující kanalizační sítě s podrobným technickým popisem až po koncový profil zaústění do veřejné kanalizace.
- Konkretizace vybavení objektu protihavarijními prostředky adekvátními pro zvládnutí všech možných typů havárií.
- Specifikace monitoringu pro kontrolu průběhu a zvládnutí jednotlivých typů havárií.
- Specifikace nebezpečnosti jednotlivých závadných látek v používaných přípravcích v rozsahu dle přílohy vyhlášky č.450/05 Sb. se zaměřením zejména na možné konkrétní ohrožení městské ČOV.

Závěrečné zhodnocení

Z daného případu vyplynuly následující závěry:

- a) Pozdní zjištění požáru i postup při hašení vedl k rozsáhlému poškození galvanických linek a k vysoké objemové produkci směsných odpadních vod se značně variabilním znečištěním v čase. Kvalitativně lze je charakterizovat jako polokoncentráty.
- b) Záchytné jímky pod galvanizovnou zadržely jen menší část směsných vod z hasebního zásahu a nastal přetok znečišťujících látek do závodní kanalizace a dále do kanalizace veřejné a na městskou ČOV.
- c) Vlastní místo požářiště i po skončení hasebního zásahu bylo zdrojem dodatečného a dlouhodobějšího úniku znečišťujících látek do závodní kanalizace (např. splachy kontaminovaného spadu srážkovou vodou).
- d) Havarijní únik závadných látek na mechanicko-biologickou čistírnu způsobil zejména kontaminaci čistírenského kalu vylučující jeho použití pro kompostovací účely, dále došlo ke krátkodobému poklesu účinnosti zejména v denitrifikační části čistírny. Čistírna samotná zajistila záchyt těžkých kovů s vysokou účinností s pozitivním efektem pro ochranu jakosti povrchové vody.
- e) Organizační zabezpečení pro případ takové havárie vyžaduje zásadní doplnění, podrobné náměty jsou uvedeny v předchozí části přednášky.
- f) Zachycené směsné odpady vykazují výraznou změnu oproti obvyklé segregaci jednotlivých druhů odpadních vod, na které je navržena technologie neutralizační stanice. Jejich likvidace je značně riziková s ohledem na možné poškození dočišťovacího stupně, tvořeného kolonami s náplní selektivního katexu. Proto je na místě zvážit vždy likvidaci těchto vod externím způsobem odvozem na vhodnější zneškodňovací stanici.

Z posuzovaného případu zatím ojedinělé, rozsáhlé destrukce galvanizovny požárem lze dále formulovat následující obecná doporučení pro zlepšení protihavarijního plánování v oblasti provozů povrchových úprav kovů:

- 1) Omezení rozsahu požáru a tím i destrukce galvanických linek je třeba docílit instalací hlásičů, přímým dohledem obsluhy nad zařízením a zvláštní důraz na periodickou kontrolu zejména během odstávky provozu.
- 2) Zajištění potřebné velikosti záchytného prostoru pro odpadní vody z hasebního zásahu vyžaduje v jednotlivých případech konkrétní a výpočtem podloženou rozvahu. Zde je třeba zohlednit dispozici, velikost a strukturu zařízení galvanizoven, reálný odhad velikosti požáru, spádové poměry, blízkost odvodňovacího systému, a možnost znečištění podloží, popřípadě i účelnost odčerpávání těchto vod během zásahu (např. do cisterny).
- 3) Zachycené směsné odpadní vody vykazují zásadní změnu v segregaci jednotlivých druhů odpadních vod, variabilní a zpravidla vyšší koncentraci znečišťujících látek. Proto je třeba počítat s potřebou speciální modifikace zneškodňujících postupů oproti běžnému provozu neutralizačních stanic včetně varianty případného externího zneškodnění na jiném zařízení. V těchto případech je dále účelné počítat s doplňujícím objektivním monitoringem mimořádně likvidovaného znečištění.
- 4) Asanaci místa požářiště je nutné provádět způsobem, který vyloučí případné dodatečné úniky znečišťujících látek do okolí.

Po formální stránce lze prevenci proti případům požárů doplnit či upravit ve stávajících havarijních plánech. Toto doplnění by mělo vycházet z rozboru situace, která by nastala v případě možného požáru, přičemž základním vodítkem by měl zde být stav protipožární prevence, odhad velikosti a znečištění produktů z hasebního zásahu a jejich vliv na koncové recipienty včetně odhadu velikosti vzniku ekologické zátěže. Významnou součástí by měl být objektivní monitoring znečištění odpadů z hasebního zásahu i vlivu na znečištění vod popř. půdy okolního terénu.

Funkce a vliv předúprav na konečnou kvalitu galvanického povlaku

Lubomír Šubert

Enthone s.r.o.

Příprava povrchu železného a ocelového dílce před vlastním vylučováním galvanického povlaku v elektrolytu se podílí rozhodujícím způsobem na tom, zda výsledný kovový povlak bude mít očekávané fyzikální a chemické vlastnosti. Dokonalá příprava povrchu v jednotlivých operacích předúprav galvanických linek je předpokladem k minimalizaci vad galvanické povrchové úpravy. Maximální pozornost věnovaná pracovním a technologickým podmínkám lázní předúprav je nezbytnou nutností k zajištění kvalitního galvanického povlaku.

Relativně často je možné se přímo v galvanických provozech setkat se situací, kdy jednotlivé lázně předúprav nejsou technologicky vedeny podle podmínek předepsaných dodavatelem technologie a kdy je vliv a nastavení pracovních podmínek lázní značně podceňován. Operace předúprav nejsou optimálně nastaveny podle druhu a stavu povrchu pokovovaného zboží a případný výskyt kvalitativních vad je připisován většinou špatné funkci vlastního elektrolytu.

K takto nesprávnému pochopení problému přispívá i skutečnost, že zásahem do složení elektrolytu (většinou organickými přísadami) může dojít k částečnému nebo úplnému potlačení vady galvanického povlaku. Je to způsobeno tím, že poměrem a koncentrací organických přísad můžeme do určité míry ovlivnit mechanické a fyzikální vlastnosti vyloučené galvanické vrstvy. Můžeme např. změnit hodnoty vnitřního prnutí, přilnavosti, ovlivnit vzhled, zobrazivost povlaku, zabíhavost a případně proudový výtěžek. Pokud k takové situaci dojde a my zvolíme řešení problému úpravou složení elektrolytu, pak v mnoha případech provádíme pouze maskování zdroje závady a vytváříme si následně s velkou pravděpodobností problémy související s rozhozením poměru organických složek v elektrolytu, s předávkováním organických přísad nebo znečištěním elektrolytu.

Technologických procesů sloužících k odstranění nežádoucích látek z povrchu pokovovaných dílců je celá řada. Každý z těchto procesů je charakteristický tím, že produkuje větší nebo menší množství odpadních vod s poměrně vysokou koncentrací anorganickým látek a dalšího odpadu obsahujícího ropné látky, které je třeba následně z odpadních vod nebo koncentrátů odstraňovat a likvidovat. Nezanedbatelnou položkou u procesů předúprav jsou energetické náklady, protože u většiny přípravků existuje přímá souvislost zvýšené teploty s účinností, funkčností a životností lázní.

Proto je při praktickém řešení a výskytu kvalitativních vad galvanického povlaku efektivní postupovat podle určitého schématu.

V první řadě se zaměříme na stav povrchu dílce před vstupem do galvanické linky. Z kontroly stavu povrchu dílce můžeme usoudit na případnou souvislost s charakterem vady galvanického povlaku. Posuzujeme stupeň zamaštění a konzervace, druh maziva, kde platí souvislost mezi kvalitou mazacího a konzervačního prostředku – čím kvalitnější mazivo a konzervant, tím problematičtější předúprava v galvanickém procesu (problematická maziva mohou být na silikonové bázi nebo s podílem řepkového oleje apod.). Dále posuzujeme stupeň případné koroze povrchu (produkty koroze nebo okuje u tepelně zpracovávaného zboží) a geometrii dílce (trhliny a póry v základním materiálu vlivem hlubokého tažení u lisovaných dílů nebo způsobené ohybem). Také složení základního materiálu má vliv na vylučování galvanického povlaku, kde v praxi platí – čím ušlechtilější železný materiál a čím vyšší obsah cizích kovů v oceli, tím je obtížnější dosáhnout kvalitní předúpravy povrchu a zajistit dobrou adhezi galvanicky vyloučené vrstvy.

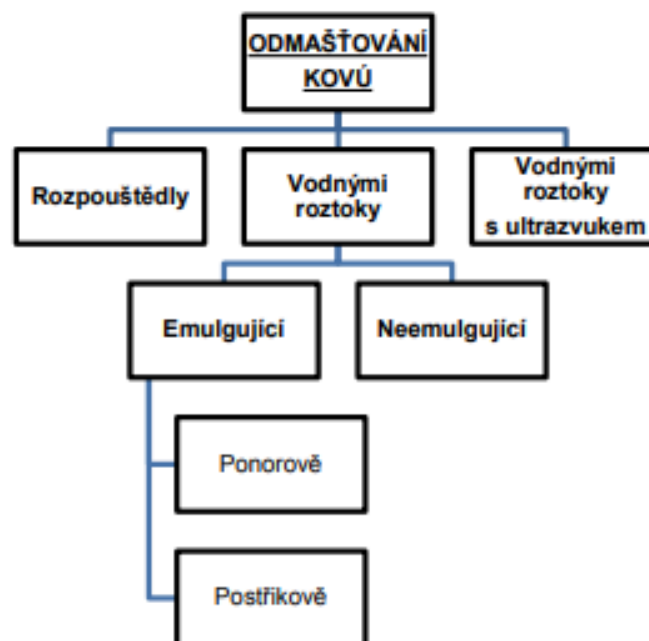
Pokud je stav povrchu dílce znečištěný mazadly a zaokujený (případně „zapečená“ mastnota vlivem svařování) v takové míře, že předúpravy linky nemusí zvládnout dokonalé vyčištění povrchu, pak zvolíme předodmaštění a předmoření na externím pracovišti. Tato operace má své výhody – neznečišťujeme tolik vlastní předúpravy v lince, prodlužujeme jejich životnost a výrazně zvyšujeme pravděpodobnost úspěšného pokovení a vyloučení kvalitního galvanického povlaku. Hlavní

nevýhodou použití tohoto procesu je pak snížení produktivity, zvýšení režijních nákladů a zvýšení náročnosti na manipulaci s díly.

Chemické odmašťování

Dílce připravené ke galvanickému pokovení vstupují do první operace galvanické linky, kterou je chemické odmašťování. Při tomto procesu dojde k odstranění hrubých vrstev nečistot jakými jsou např. mazadla, pasty, vazelíny, konzervační oleje, prach atd. Jde o to, aby nedocházelo k přenosu mastných nečistot do následných operací v lince a abychom povrch dílce zbavili všech mastnot, které by v následném moření snižovaly účinnost moření nebo by podle charakteru mastnoty mohlo dojít k jejímu zmydelnění.

Schema rozdělení odmašťovacích přípravků:



Dobrou funkci chemického odmašťování v galvanické lince ovlivňuje několik faktorů:

- teplota – zpravidla platí čím vyšší teplota, tím vyšší účinnost odmašťovací lázně
- doba odmaštění – delší doba odmaštění podporuje lepší odstranění nečistot
- druh použité odmašťovací lázně – anorganická nebo tenzidová
- pohyb odmašťovacího roztoku nebo zboží – zlepšuje výrazně účinnost odmašťování
- koncentrace odmašťovacího přípravku

Nejčastější závady z praxe:

- nedostatečná teplota z důvodu nedostatku topných těles nebo malé kapacity topných hadů
- krátká doba odmaštění z důvodu krátkého pracovního taktu linky
- nevhodně zvolená odmašťovací lázeň
- špatná údržba zařízení (nefunkční přepad, nefunkční odstraňování mastnoty u neemulgační odmašťovačky, popadané dílce)
- chybějící nebo nefunkční pohyb lázně
- nefunkční cirkulace a přepadové kapsy
- překračování optimální životnosti odmašťovací lázně

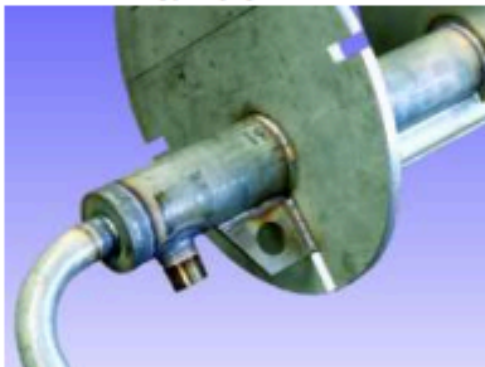
- nerozpuštěná mastnota na povrchu lázně, která se přenáší na dílech do dalších operací předúprav a způsobuje defekty při elektrolytickém pokovování

Moření železa a oceli

Dílece zbavené mazadel a mastnot vstupují po oplachu do lázně moření. Touto operací se odstraňují všechny korozní produkty a okuje vzniklé tepelnou úpravou materiálu. Pro lázeň moření se převážně používá kyselina solná, v některých případech i kyselina sírová. Svě opodstatnění má také použití tenzidů, které slouží k inhibici železa nebo napomáhají k dodatečnému rozpouštění případných zbytků mastnot a konzervačních látek.

Vzhled mořeného povrchu:

Před mořením



Po moření



Faktory ovlivňující dobrou funkci mořicí lázně:

- teplota mořicí lázně – zvýšená teplota (okolo 30 °C) přispívá k rychlejšímu rozpouštění korozních produktů a okují
- pohyb mořicí lázně – zkracuje dobu moření
- obsah železa – stoupající obsah železa v mořicí lázni snižuje rychlost a efektivitu moření, současně se rozpouštěné železo chová i jako inhibitor základního materiálu
- koncentrace – vyšší koncentrace kyseliny solné zlepšuje průběh procesu moření
- přítomnost inhibitorů a tenzidů – omezují rozpouštění a napadání základního materiálu a rozpouští zbytkové mastnoty, omezují navodíkování
- přítomnost látek zesilujících účinky moření – napomáhají k odstranění obtížně rozpustných směsí oxidů železa nebo zbytků niklu ze závěsové techniky nebo opravovaných dílů v případě linek slitinového ZnNi

Nejčastější závady z praxe:

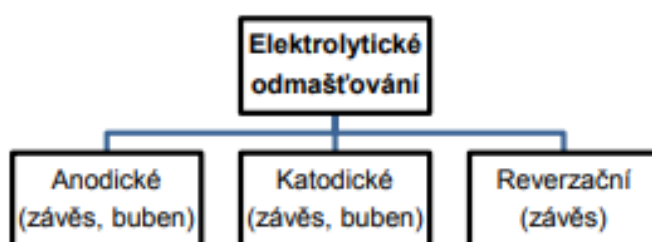
- studené mořicí lázně zvláště v zimním období prodlužují dobu moření a obtížně rozpouští okuje
- vysoký obsah rozpouštěného železa zpomaluje proces moření a i při vyšší koncentraci kyseliny solné nedochází k dostatečnému rozpouštění korozních produktů a okují
- dlouhý interval výměny mořicí lázně a tím slabá koncentrace lázně neumožňuje dostatečné odstranění silnějších vrstev koroze nebo okují
- mastnota na povrchu lázně nebo v pěně (při použití nevhodných tenzidových přípravků) ulpívá na dílech a tyto zbytky již nelze v dalších operacích předúprav úspěšně odstranit
- nefunkční cirkulace a přepadové kapsy nejen, že jsou příčinou hromadění zbytků mastnoty na povrchu mořicí lázně, ale nefunkční cirkulace snižuje efektivitu mořicího procesu
- nepoužívání inhibitorů a tenzidů zvyšuje rychlost navodíkování základního materiálu a tím snižuje jeho pevnost

- popadané dílce se rozpouští a zvyšují koncentraci železa s negativním vlivem na účinnost močící lázně

Elektrolytické odmašťování

Elektrolytické odmašťování je proces, který využívá mechanického účinků plynů (vodík, kyslík), které vznikají při průchodu elektrického proudu. Je to poslední čistící operace před galvanickým pokovováním za účelem odstranění velmi tenkých, často monomolekulárních vrstviček mastnot. Povrch dílce je zbaven posledních zbytků konzervačních a mastných nečistot.

Způsoby elektrolytického odmašťování a polarita zboží



Zboží zapojené anodicky – na povrchu dílů se vyvíjí kyslík

Zboží zapojené katodicky – na povrchu dílů se vyvíjí vodík (objemově dvakrát více plynových bublinek, ale hrozí navodňování materiálu nebo vyloučení cizích kovů např. Cu, Zn a nečistot)

Zboží při reverzačním zapojení – dochází ke střídání polarit, kdy zboží je střídavě zapojené např. 30 s anodicky a 10 s katodicky po dobu 3 - 5 minut

Které faktory ovlivňují dobrou funkci elektrolytického odmašťování:

- výkon zdroje el. proudu – vyšší výkon usměrňovače umožňuje dokonalejší odmaštění a při hodnotách vyšších než 8 A/dm^2 umožňuje i rozpouštění zbytků okují
- údržba elektrického vybavení vany – znečištěné kontakty a lůžka tyčí snižují účinek odmašťovacího procesu
- nastavení správné proudové hustoty – pokud neznáme přesně plochu zboží na závěsech, pak se napětí zdroje stejnosměrného proudu nastaví na hodnotu 7 V, což nám zajistí přibližně odpovídající proudovou hustotu potřebnou pro účinné odmaštění

Nejčastější závady z praxe:

- špatně zvolený poměr anodicky/katodicky a čas jednotlivých fází při reverzačním zapojení
- reverzační odmašťovací cyklus nekončí anodickým zapojením
- zbytečně vysoká teplota odmašťovací lázně a tím vyšší energetické náklady, kdy při teplotách vyšších než $55 \text{ }^\circ\text{C}$ už nedochází ke zlepšení efektu odmašťování
- znečištěné a zoxidované kontakty držáků anodických/katodických plechů a lůžka tyčí způsobují vysoký přechodový odpor, přehřívají se a tím poškozují zařízení vany (spálená izolace kabelů apod.)
- nefunkční cirkulace a přepadové kapsy
- zalepené štěrbinové odsávacích rámců a nedostatečné odsávání významně zhoršují pracovní prostředí u linky
- popadané dílce

Dekapování

Dekapování je poslední čistící proces před elektrolytickým pokovením, kterým se z povrchu dílce odstraní oxidická vrstva vzniklá v předcházejících operacích. Po tomto kroku získáváme čistý, aktivní povrch, který je velmi reaktivní a současně je také dobře připraven na zakotvení elektrolyticky vyloučeného kovového povlaku.

Operační čas mezi 1 - 3 minutami je většinou dostatečný pro dekapování v roztoku kyseliny chlorovodíkové ale vyhovuje i pro méně časté dekapování ve zředěné kyselině sírové.

Po tomto čistícím procesu je, z důvodu reaktivního povrchu a náchylnosti k oxidaci, nutné dostat předupravené opláchnuté díly co nejdříve do pokovovacího elektrolytu.

Faktory ovlivňující dobrou funkci dekapovací lázně:

- dostatečný čas – krátký pracovní čas neumožní dokonalé rozpuštění tenkých oxidických vrstev
- dostatečná koncentrace – zbytečné bezdůvodné prodlužování životnosti dekapovací lázně vede ke snížení dekapovacího účinku na povrch dílů
- rovnoměrné čeření lázně – umožňuje výměnu dekapovacího roztoku na povrch dílců a tím zrovnoměrňuje dekapovací účinek
- doba okapu – příliš dlouhá doba okapu nad dekapovací lázní způsobuje rychlou tvorbu oxidové vrstvičky na povrchu dílce.

Nejčastější závady z praxe:

- nerovnoměrné čeření lázně
- nízká koncentrace dekapovací lázně
- dlouhá doba okapu
- popadané dílce zkracují použitelnost dekapovací lázně z důvodu nárůstu koncentrace železa v lázni

Při úpravách a programování galvanické linky bychom měli používat krátké časy přenosu a oplachování především po dekapování. U procesu alkalického zinkování můžeme ještě zařadit jako poslední oplach před elektrolytem oplach v roztoku NaOH.

Nejčastější závady galvanického povlaku způsobené špatnými předúpravami:

Puchýřky a póry – většinou způsobené místními zbytky mastnoty (může se jednat i o mastnotu, která zůstává plavat na hladině a při vytahování závěsu ulpí na zboží). Může se také jednat o silně porézní nebo potrhaný základní materiál např. v místech mechanického ohybu apod.

Odlupování povlaku – nedokonalé plošně odstraněná mastnota nebo zbytky nevymořených okují zabrání dobrému zakotvení vyloučeného povlaku do základního materiálu

Navodíkování – především u pružinových a legovaných materiálů způsobí atomární vodík ve struktuře molekulové mřížky křehkost a lámavost. Do materiálu se vodík dostane především při dlouhodobém moření nebo katodickým odmašťování

Matný nebo flekatý povlak – způsobuje ho nedokonalé odstranění okují a omoření materiálu nebo nedokonalé a nerovnoměrné odstranění oxidových vrstev po elektrodmašťění v dekapování

Nepokovená místa – neodstraněné silné zbytky mastnot nebo okují zabrání vylučování kovového povlaku na některých místech na dílci

Drsný povrch – pevné mechanické nečistoty, které ulpí na povrchu nejspíše při elektrolytickém odmašťování v katodickém cyklu a dojde k jejich „zakotvení“ do povlaku

Závěr:

Při výskytu vady galvanického povlaku (nejčastěji související s adhezí vyloučené kovové vrstvy) je vhodné zachovat určitý postup, kde kontrola stavu povrchu u dílů dodaných k pokovení je prvním krokem. Po tomto kroku následuje kontrola stavu a funkčnosti jednotlivých lázní předúprav galvanické linky. Zde kontrolujeme vizuálně stav povrchu dílů po jednotlivých operacích předúprav a především pak stav povrchu dílce těsně na vstupu do elektrolytu. Povrch musí být vizuálně kovově čistý, bez oxidových vrstviček, o čemž se můžeme přesvědčit mechanickým otřením části povrchu dílce.

Až po vyloučení potenciálního zdroje závady galvanického povlaku v předúpravách se věnujeme stavu a funkčnosti vlastního elektrolytu a operací následujících po elektroprocesu (aktivace, pasivace, lakování atd.).

Hodnocení účinnosti procesu odmašťování

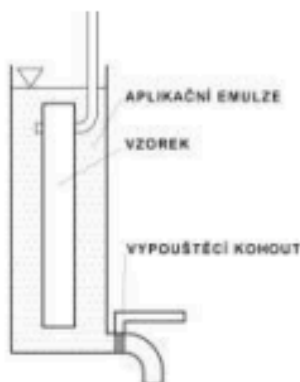
Michal Zoubek ^a, Jan Kudláček ^a, Alexandr Kopřiva ^a, Petr Chábera ^b

^a ČVUT v Praze, Fakulta strojní, Ústav strojírenské technologie

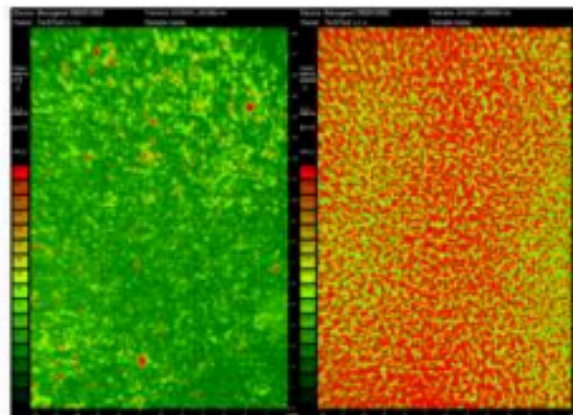
^b TechTest, s.r.o., Jaroměř

V případě tvorby jakékoliv povrchové úpravy má provedení předúpravy povrchu zcela zásadní vliv na výsledné kvalitativní a funkční vlastnosti povlaku. Pouze kvalitní a dostatečná předúprava povrchu zajišťuje splnění požadavků na přilnavost, životnost, vzhledové vlastnosti a spolehlivost povrchové úpravy. Povrchové úpravě, jenž z hlediska technologického postupu výroby strojní součásti ve většině případů představuje finální technologii, předchází celá řada operací, během kterých dochází ke kontaminaci povrchu předmětu mastnými nečistotami (konzervační či tvářecí oleje, žezné kapaliny apod.). Z tohoto důvodu je nezbytné před samotnou realizací povrchové úpravy vhodným způsobem odstranit tyto nepřijatelné nečistoty. V případě galvanického procesu nanášení povlaků je odmašťovací proces realizován nejčastěji postřikem, ponorem, ponorem za působení ultrazvuku či elektrolyticky za působení vhodného odmašťovacího prostředku. Nejen možnosti zvolené technologie, ale i použitý odmašťovací prostředek, teplota a doba odmašťovacího procesu mají značný vliv na výsledný stav povrchu. V rámci výzkumu na Ústavu strojírenské technologie ČVUT v Praze bylo v rámci spolupráce s firmou TechTest, s.r.o., vytipováno několik odmašťovacích prostředků pro technologie odmašťování ponorem, ponorem s mícháním, ultrazvukové a elektrolyticky a pomocí zařízení pro detekci mastných nečistot Recognoil byla sledována a porovnávána jejich účinnost. Princip experimentu, způsob vyhodnocování a získané poznatky jsou předmětem tohoto příspěvku.[1]

Aby bylo možné porovnávat účinnost jednotlivých odmašťovacích prostředků, bylo nejprve nutné zajistit rovnoměrné nanášení olejového filmu na vhodné vzorky. V případě experimentu bylo použito ocelových plechů Q-Panel o rozměrech 152 x 101,6 x 0,8 mm ($R_a = 0,88 \mu\text{m}$). Nanášení olejového filmu bylo provedeno vypouštěcí metodou (viz. obr. 1) na předem předvážený vzorek (analytické váhy Mettler H64). Princip vypouštěcí metody spočívá v použití aplikační emulze (technický benzín a olej), do které je na předem stanovenou dobu ponořen vzorek a následně je provedeno plynulé vypuštění této emulze. Po odtěkání technického benzínu dojde k vytvoření souvislého olejového filmu (obr. 2). Takto připravený vzorek byl opět zvážen ke stanovení hmotnosti nanášeného filmu.



Obr. 1. Schéma vypouštěcí metody



Obr. 2. Stav povrchu před a po aplikaci olejového filmu

Pro zajištění opakovatelnosti a reprodukovatelnosti měření znečištění povrchu bylo zcela záměrně zvoleno zařízení Recognoil. Zařízení Recognoil využívá k detekci nečistot princip fluorescence. Ozářením kontaminovaného povrchu zářením kratší vlnové délky lze v oboru následných delších vlnových délek pozorovat jev fluorescence, který je zachycen pomocí detektoru a dále softwarově vyhodnocován. Samotné měření pomocí zařízení Recognoil je nedestruktivní a spočívá v přiložení detektoru na kontaminovaný povrch. Analýzou, která probíhá přibližně do tří vteřin, dochází k vytvoření obrazového výstupu stavu povrchu a stanovení hodnoty fluorescence. Vzorkovací kalibrací použitého oleje lze následně za pomoci tohoto zařízení navíc stanovit plošnou koncentraci či tloušťku olejové vrstvy. Využití této metody v případě stanovení kvality odmašťovacího procesu je značně efektivní, snadno reprodukovatelné, uživatelsky a časově nenáročné. V případě hodnocení účinnosti procesu odmašťování lze za vhodný ukazatel kvality procesu považovat hodnotu fluorescence, která má být po zvolené předúpravě povrchu v ideálním případě rovna hodnotě fluorescence upravovaného materiálu. Pro zpřesnění experimentu byl mimo změn hodnot fluorescence dále sledován hmotnostní úbytek mastných nečistot.[1][2]

V případě jednotlivých technologií předúpravy byly použity výrobci doporučené provozní teploty lázní a koncentrace odmašťovacích prostředků. Sledována byla následně závislost doby odmašťovacího procesu na

stupni odmaštění. Pro zajištění měření v minimálně znečištěné lázni byla vždy po odmaštění pěti vzorků znovu vytvořena nová lázeň. V případě odmašťování ponorem, ponorem s mícháním a ultrazvukem za působení ultrazvuku, bylo porovnáváno šest alkalických odmašťovacích prostředků (v textu z důvodu ochrany třetích stran označeny A – F). Pro elektrolytický způsob odmaštění byly zvoleny dva typy alkalických prostředků (označeny G, H). Samotný postup měření probíhal následovně: příprava vzorků pro nanesení olejového filmu (ultrazvukové odmaštění, oplach v destilované vodě, vysušení, zjištění hodnot fluorescence a zjištění hmotnosti vzorku), nanesení olejového filmu, zjištění hmotnosti a fluorescence olejového filmu, odmaštění v testovaném prostředku, oplach, vysušení, stanovení hmotnostního úbytku mastných nečistot, zjištění změny fluorescence. Pro snížení nejistoty měření byla vždy stanovena výchozí hodnota fluorescence olejového filmu tak, aby bylo dosaženo stejných výchozích podmínek pro jednotlivá měření. Stanovení hmotnostních úbytků a hodnot fluorescence probíhalo pro každý vzorek třikrát (obr.3).



Obr. 3. Schéma měření fluorescence



Obr. 4. Zařízení Recognoil a SW Recognoil Professional

V případě měření odmašťovacího procesu ponorem, ponorem s mícháním a ultrazvukem byly sledované časy odmašťování 1 až 20 min (viz. tab.1 a 2). Pro vysokou účinnost ultrazvukového odmašťování byla dále sledována odmašťovací účinnost v časech do 1 min (10, 20 a 40 s). Pro elektrolytický způsob odmašťování byla sledována intenzita odmašťování do tří minut. Způsob zaznamenávání průběhu změny hodnot fluorescence a hmotnostních úbytků je uveden pro případ odmašťování ponorem a ponorem za působení ultrazvuku v tabulce 1 a 2. Z naměřených hodnot je patrná velmi vysoká účinnost ultrazvukového odmašťování. Za povšimnutí dále stojí, že v případě odmašťování pouze ponorem je kvalita odmašťovacího prostředku stěžejní. Při použití ultrazvukového způsobu odmaštění je působením kavitace rozdíl v účinnosti jednotlivých prostředků znatelně nižší. Pro stanovení vhodného přípravku lze v jednotlivých případech vycházet z porovnání hodnot hmotnostních úbytků či změny fluorescence. Tímto způsobem lze provést měření pro libovolné technologie předúpravy, parametry procesu a optimalizovat tak celý proces pro dosažení nejvyšší čistoty povrchu. Přehled účinnosti jednotlivých technologií udává graf 1, do kterého jsou zaneseny hodnoty fluorescence nejučinnějšího porovnávaného prostředku dané technologie.

Tab.1. Průběh velikosti fluorescence [-] a hmotnostních úbytků [g] v závislosti na době odmašťování ponorem (výchozí hodnota fluorescence 15 000)

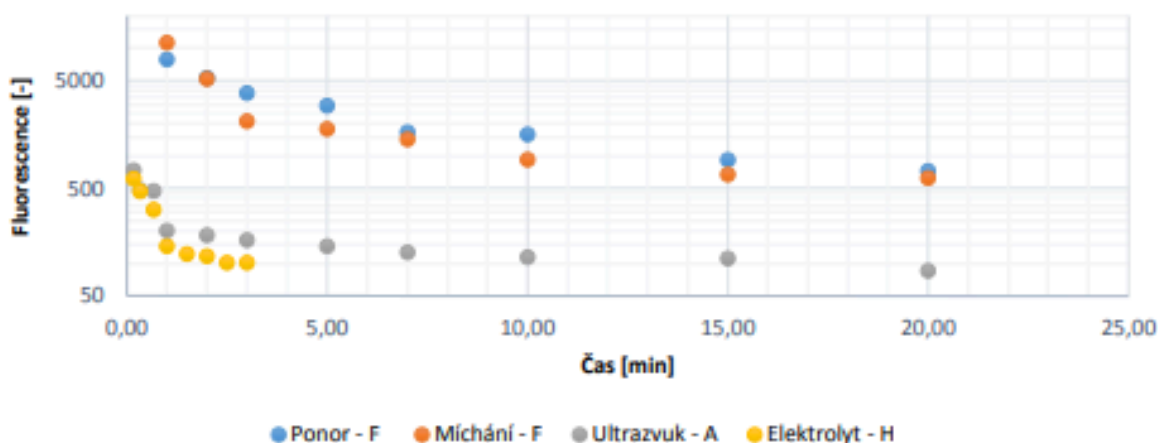
Průběh fluorescence [-] v závislosti na čase odmašťování						
Čas [min]	A	B	C	D	E	F
1	11 010	8 119	13 977	13 805	14 251	11 272
2	9 883	6 295	13 144	13 794	13 911	5 183
3	6 693	6 104	11 696	12 181	13 772	2 097
5	6 253	5 898	11 287	12 175	13 497	1 769
7	4 606	4 927	11 162	11 979	13 014	1 420
10	4 546	4 538	10 879	11 164	12 967	922
15	4 484	3 024	9 552	9 075	12 920	669
20	4 228	2 769	7 252	7 094	11 632	619
Průběh hmotnostních úbytků [g]						
1	- 0,0164	- 0,0164	- 0,0114	- 0,0048	- 0,0047	- 0,0175
2	- 0,0181	- 0,0285	- 0,0129	- 0,0054	- 0,0056	- 0,0215
3	- 0,0222	- 0,0294	- 0,0134	- 0,0086	- 0,0058	- 0,0258
5	- 0,0224	- 0,0300	- 0,0162	- 0,0118	- 0,0060	- 0,0280
7	- 0,0274	- 0,0314	- 0,0170	- 0,0120	- 0,0069	- 0,0280
10	- 0,0275	- 0,0317	- 0,0179	- 0,0129	- 0,0087	- 0,0314
15	- 0,0309	- 0,0329	- 0,0193	- 0,0131	- 0,0090	- 0,0472
20	- 0,0313	- 0,0355	- 0,0239	- 0,0140	- 0,0096	- 0,0499

Tab.2. Průběh velikosti fluorescence [-] a hmotnostních úbytků [g] v závislosti na době odmašťování za ultrazvukem (výchozí hodnota fluorescence 18 000)

Průběh fluorescence [-] v závislosti na čase odmašťování						
Čas [min]	A	B	C	D	E	F
1	201	389	308	389	4896	357
2	182	168	163	284	2008	275
3	164	125	140	208	1739	134
5	144	120	120	203	905	128
7	126	109	95	197	746	124
10	113	106	95	97	265	112
15	111	104	90	83	197	103
20	85	103	83	73	129	91
Průběh hmotnostních úbytků [g]						
1	- 0,0408	- 0,0365	- 0,0304	- 0,0306	- 0,0229	- 0,0303
2	- 0,0432	- 0,0324	- 0,0293	- 0,0324	- 0,0235	- 0,0311
3	- 0,0449	- 0,0355	- 0,0325	- 0,0327	- 0,0246	- 0,0320
5	- 0,0473	- 0,0360	- 0,0330	- 0,0328	- 0,0358	- 0,0346
7	- 0,0483	- 0,0380	- 0,0343	- 0,0371	- 0,0372	- 0,0364
10	- 0,0529	- 0,0388	- 0,0350	- 0,0436	- 0,0374	- 0,0444
15	- 0,0586	- 0,0401	- 0,0377	- 0,0478	- 0,0399	- 0,0508
20	- 0,0583	- 0,0403	- 0,0417	- 0,0512	- 0,0403	- 0,0532

Graf. 1. Graf porovnání jednotlivých metod procesu odmašťování

Hodnocení účinnosti pomocí fluorescence



Jak je z výše uvedeného grafu patrné, nejlepších výsledků odmaštění lze dosáhnout při použití technologií elektrolytického a ultrazvukového odmaštění. Takovýto závěr není nijak překvapivý vzhledem k mechanickým jevům působících v kombinaci s kvalitním odmašťovacím prostředkem v případě těchto metod. Daleko zajímavější je vysoký rozdíl v odmašťovací účinnosti jednotlivých prostředků v případě metod ponorem a ponorem s mícháním. Je vhodné si uvědomit, že volba vhodného odmašťovacího prostředku a optimalizace parametrů odmašťovacího procesu je klíčová nejen pro dosažení kvalitní předúpravy, ale také jako prostředek snižování nákladů a pro konkurenceschopnost podniku. Nastíněný experiment lze obdobně využít při volbě nové technologie či rozhodovacím procesu o vhodném dodavateli odmašťovacího prostředku. Znalost účinnosti jednotlivých prostředků v konkrétních aplikacích přispívá nejen v počátečním rozhodovacím procesu, ale i v případě průběžných kontrol kvality lázně a samotných výrobků.

[1] CHÁBERA, Petr a Jan KUDLÁČEK. Progresivní metody detekce mastných látek na površích strojírenských výrobků.. *Tribotechnika* [online]. [cit. 2016-01-03]. Dostupné z: <http://www.tribotechnika.sk/tribotechnika-12014/progresivni-metody-detekce-mastnych-latek-na-povrsich-strojirenskych-vyrobků.html>

[2] CHÁBERA, Petr a Jan KUDLÁČEK. Nové možnosti detekce čistoty povrchu metodou UV-VIS spektroskopie. *Povrchář* [online]. [cit. 2016-01-03]. Dostupné z: http://www.povrchari.cz/kestazeni/201501_povrchari.pdf

Inhibitory moření a důsledky navodíkování oceli

Petr Szelag ^a, Jakub Svoboda ^b, Hana Hrdinová ^b, Michal Pakosta ^b, Michael Bartl ^c

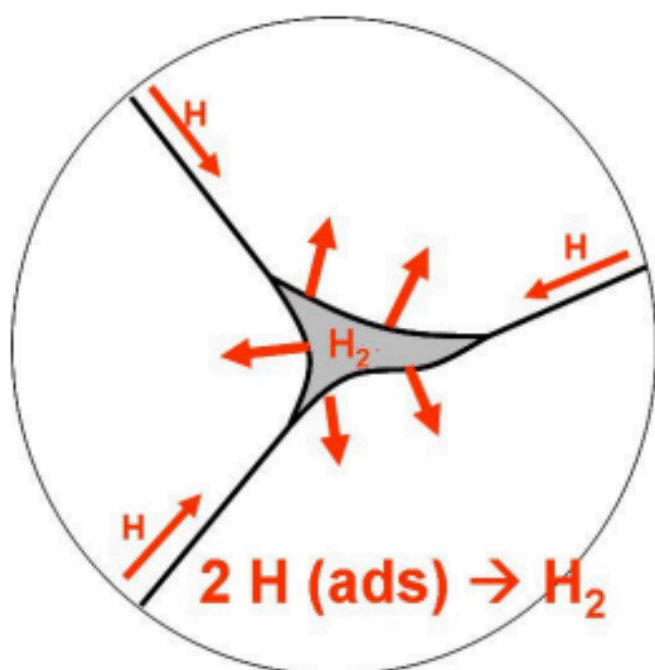
^a Pragochema, s.r.o., Praha, vyzkum@pragochema.cz

^b FS ČVUT v Praze

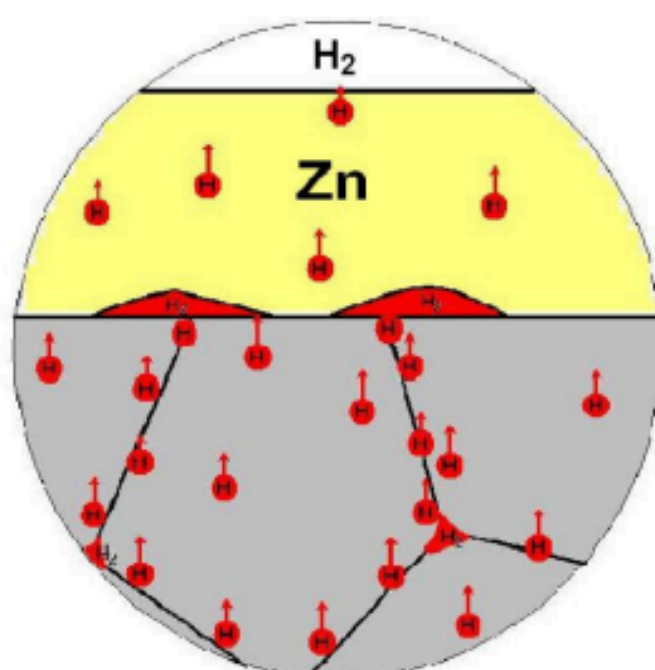
^c HBB, s.r.o., Bezdrůžice

Vliv difúze atomárního vodíku v ocelových materiálech a jeho rekombinace na vodíkovou molekulu je dobře známa [1,2,3]. Zejména v pevnostních ocelích způsobuje vodíkovou křehkost a snížení únavových vlastností oceli [obr.1.]. Atomární vodík se na povrchu oceli objevuje při řadě technologických operací povrchových úprav kovů, jako moření, katodické odmaštění, elektrolytické pokovování, fosfátování apod.

Méně diskutované a známé jsou důsledky navodíkování oceli v následných povrchových úpravách, kdy atomární vodík difunduje ven ze základního materiálu a působí problémy zejména na fázovém rozhraní kovu a na něm neneseném povlaku. V galvanotechnice jsou známy vady zinkových povlaků z alkalických zinkovacích lázní, kdy dochází k rekombinaci vodíku na rozhraní ocel-zinkový povlak. Způsobuje to nižší difúzní koeficient atomárního vodíku v zinkovém povlaku oproti oceli. Zinek má totiž těsnější šesterečné uspořádání krystalové mřížky, než krychlová prostorově středěná mřížka feritické oceli. Proto dochází k hromadění a rekombinaci atomárního vodíku na fázovém rozhraní obou kovů. Tento jev společně s vnitřním prnutím zinkových povlaků přispívá ke zhoršení přilnavosti, k tvorbě prasklin, puchýřů nebo odlupování zinkových povlaků [obr.2.].



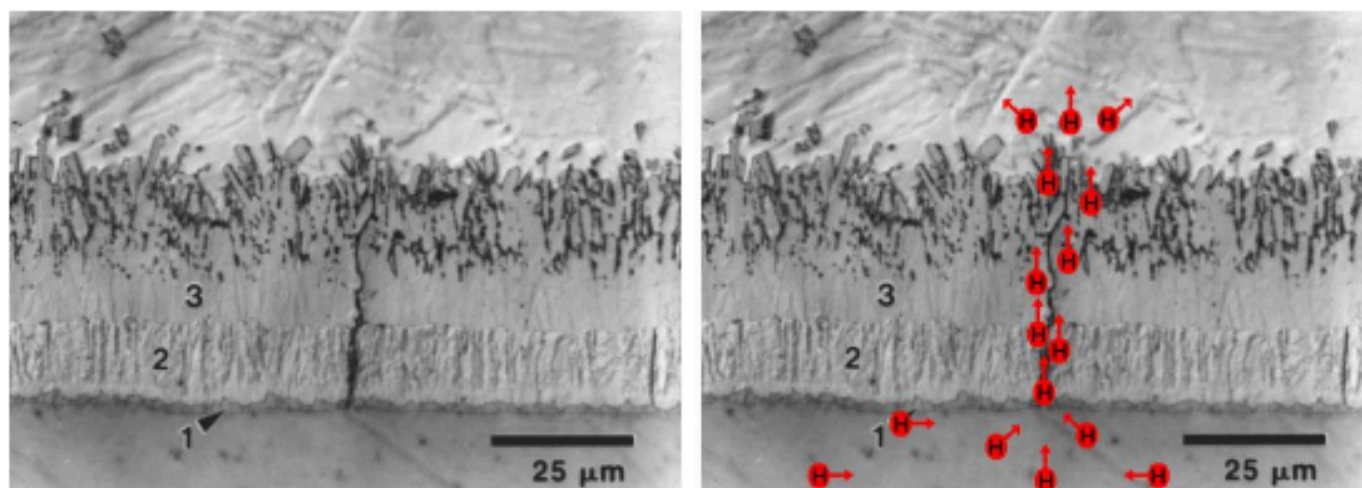
Obr.1. Rekombinace vodíku v oceli Tafelovou reakcí



Obr.2. Rekombinace vodíku na fázovém rozhraní

V tomto sdělení byl zkoumán vliv úniku vodíku z žárově pozinkované oceli a defekty, které únik vodíku způsobí při následném lakování práškovým plastem. Při žárovém zinkování běžných ocelí se ocel odmašťuje a následně moří v kyselinách, aby se odstranila rez a okuje. Při vlastním zinkování většina vodíku z oceli unikne při ohřevu oceli na teplotu zinkování okolo 450 °C. Doba zinkování je však poměrně krátká, takže v základním materiálu zůstávají zbytky difuzibilního vodíku. Tyto zbytky atomárního vodíku, mohou způsobovat defekty lakové vrstvy, protože přednostně unikají defekty ve vrstvě žárového zinku.

Žárovým zinkováním dochází k velmi pevnému propojení zinkového povlaku a oceli tvorbou intermetalických fází. Na rozdíl od galvanického zinkování, nedochází k rekombinaci vodíku na fázovém rozhraní a odtržení zinkové vrstvy. Vodík hledá vhodná místa pro únik z oceli a nachází je zejména v místech defektů v zinkové vrstvě [obr.3.]. Intenzita unikání vodíku je akcelerována zvýšenou teplotou při vypalování nátěrové hmoty. Na místech defektů pak vznikají vady lakové vrstvy, nejčastěji puchýře nebo krátery.



Obr.3. Defekt ve vrstvě žárového zinku a cesta úniku vodíku z povlaku.

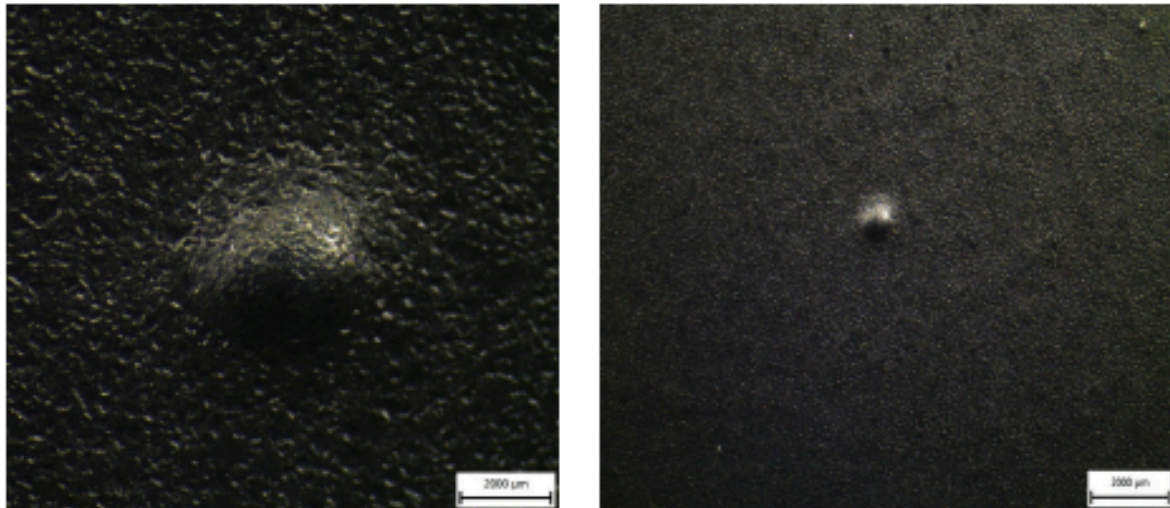
Defekty v lakové vrstvě po žárovém zinkování byly testovány na dvanácti vzorcích zokoužené konstrukční oceli o rozměrech 150x100x10 mm. Vzorky byly podrobeny moření v kyselině chlorovodíkové, zředěné v poměru 1:1 vodou. Polovina vzorků byly mořena v kyselině bez inhibitoru a druhá polovina v kyselině s 1% inhibitoru Pragolod AC 202, doba moření byla 40 minut. Následně byly vzorky žárově zinkovány (v HBB s.r.o.) a převezeny k lakování práškovým plastem a vyhodnocení (FS ČVUT). Polovina vzorků byla před lakováním žihána pro odstranění zbytků vodíku při teplotě 200 °C po dobu 4 hodin. Přehled vzorků uvádí [Tab.1].

Tab.1. Přehled zpracování vzorků, průměrná tloušťka nátěru a procentické vyhodnocení počtu vad na povrchu opatřeném práškovým plastem.

Č. vzorku	Moření HCl [1:1, 40 min]	Inhibitor [1%]	Žihání [200 °C, 4 hod]	Tloušťka nátěru [μm]	Vady nátěru [%]
1	ano	-	-	114,4	1,3
2	ano	-	-	121,5	1,4
3	ano	-	-	125,6	0,9
4	ano	-	ano	94,8	0,5
5	ano	-	ano	96	0,3
6	ano	-	ano	104,8	0,5
7	ano	ano	-	108,8	0,2
8	ano	ano	-	116,4	0,2
9	ano	ano	-	134,0	0,2
10	ano	ano	ano	108,0	0,4
11	ano	ano	ano	106,0	0,2
12	ano	ano	ano	102	0,2

Pro vyhodnocení vad nátěrového povlaku byla použita zařízení – Mikroskop OLYMPUS SZ 2M, tloušťkoměr Positector 5000. Vady a jejich procentuální plocha na povlaku byly hodnoceny obrazovou analýzou, pomocí programu Inkscape. Program dokáže ohraničit plochu vady povlaku na nasnímaném obrázku a následně vypočítat procento plochy vad z celkově nalakované plochy. Výsledky jsou uvedeny v Tab.1.

Typické vady nátěru, vyvolané vodíkem, unikajícími defekty v zinkové vrstvě, jsou znázorněny na obrázcích č.4. a č.5.



Obr.4. a 5. Typické vady nátěru vyvolané únikem vodíku ze defektů v zinkovém povlaku

Z naměřených hodnot je zřejmé, že počet vad a jejich plochu významně snižuje použití inhibitoru moření aplikovaného v mořící kyselině. Použití inhibitoru při moření je účinnější, než tepelné zpracování vzorků před nanesením a vypálením nátěrové hmoty.

Literatura:

- [1] P. Szelag; M. Bartl, Odmašťování v kyselých odmašťovacích lázních a netoxické inhibitory moření, *Konstrukce*, vol.9, no.6, 2010, str. P21 – P24
- [2] L. Diblíková, V. Jeníček, P. Hradec, M. Valeš, P. Szelag, Mechanical and electrochemical evaluation of organic inhibitors effect on mild steel damage by hydrogen, *Procedia Engineering* 74 (2014) 303 – 308
- [3] Valeš, Bláhová, Szelag, Faltýnková, Vývoj a zkoušky mořících inhibitorů snižujících nebezpečí vodíkové křehkosti. 57. Mezinárodní galvanická konference, 24.-25.jún 2015, str. 6-19, Kočovce, Slovensko, ISBN 978-80-227-4378-5
- [4] Svoboda, J., Hrdinová, H., Pakosta, M., Szelag, P., Vady organických povlaků způsobené vodíkem, *Povrchář* 06/2015, ISSN 1802-9833.

Podklady pro tuto publikaci byly získány v rámci řešení Programu na podporu aplikovaného výzkumu a experimentálního vývoje ALFA, s finanční podporou Technologické agentury České republiky - projekt TA03010844.

Jsme připraveni na konec používání Cr6+?

Jaromír Vrbata
MacDermid CZ s.r.o.
Zvole

V roce 2017 má být definitivní konec s šestimocným chromem pro dekorativní pokovování. Je to velice radostná zpráva pro veškerou obsluhu lázní se stávajícím složením chromovacích lázní. Většinu provozovatelů však stihají otázky ohledně kvalitní a cenově dostupné náhrady za poměrně bezproblémový provoz těchto lázní. Každá nová ekologicky šetrnější metoda v galvanickém pokovování je provázena podobnými otázkami. Princip trojmocného dekorativního chromování je znám již přes 40 let. Naše firma se začala zabývat trojmocným dekorativním pokovováním od poloviny 70. let minulého století. První systémy vylučovaly poměrně tmavé povlaky a trpěly nejrůznějšími provozními záležitostmi. MacDermid od počátku, na rozdíl od konkurence, vyvíjel a prosazoval systém na síranové bázi. Lázně tohoto typu jsou jednoduché na obsluhu, nevyžadují chlazení elektrolytu a nejsou agresivní vůči technologickému zázemí. To vše jsou velké výhody oproti chloridovým lázním, které provozují zbývající konkurenční firmy.

Rozdělení trojmocných chromovacích lázní podle barvy povlaku.

V dnešní době se moderní automobilky snaží přizpůsobovat nejrůznějším trendům a jedním z takových trendů je tmavé, respektive různě kouřové, zabarvení chromového povlaku. Dalším z příkladů je třeba BMW Mini, elektrické verze Renaultu a Nisanu. Naše firma nabízí celou škálu tmavých dekorativních chromových povlaků. Tmavé chromové povlaky lze kombinovat s libovolnými variacemi elektrolytických niklových (saténové, lesklé aj) povlaků a tím je celkové portfolio ještě mnohem širší. Velkou výhodou je snadná obsluha lázní. Lázně jsou bez šestimocného chromu a svým chováním spíše připomínají niklové lázně. Jsou tedy poměrně snadno implementovány do stávajících linek. Lázně jsou užívány v USA, Francii, Velké Británii, Německu, Itálii. Jejich hlavní využití je pro automobilový průmysl a nábytkářský průmysl. Nejpoužívanější varianty trojmocného dekorativního pokovování jsou lázně Trimac III a Twilite.



Trojmocný chrom TriMac III. – perfektní náhrada za šestimocný chrom

TriMac III je trojmocná chromovací lázeň pro dekorativní pokovení. Lázeň má vylepšenou rychlost nanášení a široké operační parametry. Barva chromové vrstvy je téměř totožná s barvou povlaku z šestimocného chromu. Vyznačuje se mnohem lepší účinností v nižších

proudových hustotách než šestimocné chromové lázně. Lázeň je citlivá na kontaminaci železem, koncentraci železa je třeba držet v rozmezí 0 – 20 mg/l. Pro její chod je nutné použít ionexovou kolonu, která zajišťuje kontinuální odstraňování rozpuštěných kovů v lázni.

Pro bezproblémový chod je nutné použít anody, které jsou s titanu a jsou pokoveny speciální slitinou platiny a beryllia. Jejich životnost je závislá na způsobu jejich výroby. Obvyklá životnost se pohybuje od 3 mil. A/hod – 10 mil. A/hod. V Evropě jsou pouze dva výrobci, kteří dokážou vyrobit anody této specifikace.

Vyloučený povlak není pasivní jako v případě povlaku ze šestimocného chromu. Je vhodné pokovené zboží nechat alespoň pár dní v suchu a teple – tím si zajistit trvalou kvalitu povlaku přirozenou pasivací. Firma MacDermid intenzivně pracuje na vývoji pasivační lázně, která by dokázala vyloučený chrom ihned pasivovat.

Základní specifikace pro chod lázně :

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

Praktické zkušenosti z instalace v ČR

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

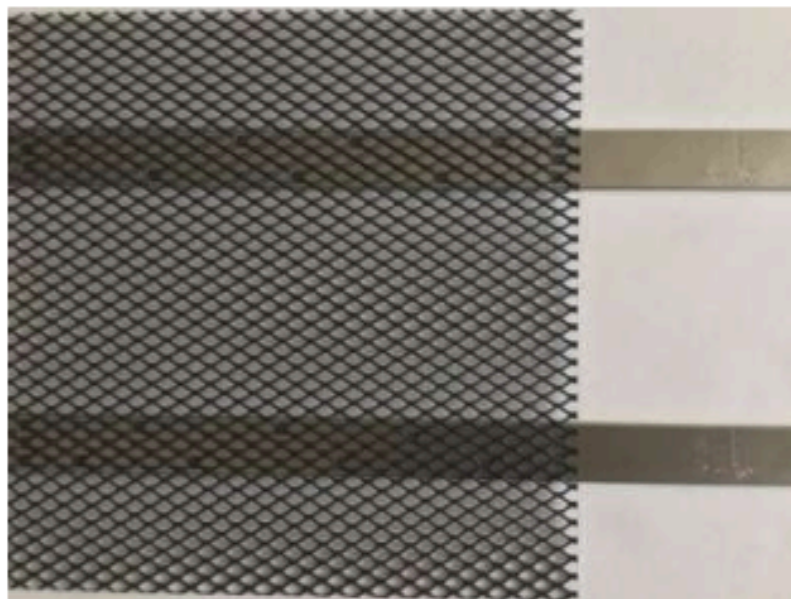
potřeba malá kolona na železo. Jednu náplň při dvousměrném trubkovém programu čištění pracuje 5 – 7 dní.

Od počátku jsme s naším zákazníkem intenzivně řešili skladování hotových dílů. Je nutné, aby prvních 12 hodin bylo zboží v suchém a relativně teplém prostředí. Jestliže je zboží zabaleno ihned po pokovení, mohou se na pokovení objevit hnědé skvrny. Je to důsledek nedostatečně, přirozenou cestou vytvořeného, pasivního povlaku. Zákazník změnil podmínky pro skladování a od té doby je po problému.

Životnost anod se nedá předem přesně definovat. Záleží na použité technologii pokovování anod. MacDermid se snaží anody testovat, ale každý set je takový trochu unikát. Největším problémem je výrobní čas. Výroba anod trvá zhruba 4 – 5 týdnů. Anody na konci své životnosti přestanou vodit potřebný proud při stejném napětí. Jakmile začnete zvedat napětí

nad doporučenou hranici, je degradace anod o to rychlejší. Z tohoto důvodu doporučujeme zákazníkům mít na skladě jeden set anod navíc. Tímto se předejde výluce ve výrobě.

Anoda používaná v lázních TriMac III.



Lázeň vyžaduje pravidelnou, nikterak však náročnou, údržbu. Analytické rozborů jsou jednoduché a časově nenáročné. Je vhodné a námi velmi doporučované, použití automatického dávkování aditiv.

Závěrem

Pozorný čtenář si jistě povšiml, že jsem se snažil přistoupit k představení naší lázně zodpovědně. Nezakrývám jistá úskalí této technologie, ale zároveň jsem se snažil ukázat jejich praktická řešení. Jsme jediný dodavatel chemie, který na českém trhu provozuje trojmocný dekorativní chrom, jež plně nahrazuje šestimocný dekorativní chrom. Lázeň pracuje při plném zatížení a stala se tak plnohodnotnou náhradou za předchozí technologii. Díky celé řadě instalací v Evropě, USA a v Asii je naše firma plně připravena vám nabídnout své zkušenosti s produktem, který je již řadu let jedničkou mezi trojmocnými dekorativními chromovacími lázněmi.

KLÍČOVÉ PARAMETRY TECHNOLOGICKÉHO POSTUPU GALVANICKÉHO POKOVENÍ

Ing. Petr Goliáš, Schlötter Galvanotechnik

Technologický postup galvanického pokovení musí splňovat celou řadu parametrů, bez nichž není možné dosáhnout vyloučení kvalitního povlaku nebo povlakového systému. Cílem tohoto textu je jejich shrnutí s ohledem na praktické zkušenosti.

V roce 2014 jsem svou přednášku věnoval možným příčinám selhání galvanických povlaků, kde jsem uvedl, že jsou z rozhodující části způsobena nadměrným znečištěním a defekty na povrchu a v podpovrchové vrstvě základního materiálu. Během uplynulých dvou let se situace nezměnila.

Zhoršená kvalita povrchu a podpovrchové vrstvy základního materiálu logicky zvyšuje nároky na technologický postup galvanického pokovení. Jednotlivé parametry procesu musí být v závislosti na typu výrobku, znečištění a kvalitě základního materiálu průběžně optimalizovány. Jedná se nejen primárně o předúpravu, pokovení a následné úpravy vyloučených povlaků, ale i sekundární parametry jakými jsou kvalita používané vody a oplachová technika, délka přenosových časů mezi jednotlivými operacemi, používaná závěsová technika a zařízení pro hromadné pokovení, galvanické zdroje, anody, topení a chlazení, filtry, vymrazovací zařízení, ofukovací zařízení a sušky.

Předúpravy

Správná předúprava výrobků určených k pokovení je nezbytným předpokladem pro kvalitní vyloučení galvanického povlaku. Z povrchu zboží je potřeba odstranit organické nečistoty ve formě olejů, brusných a leštících past, karbonů, pigmentů a anorganické nečistoty jako jsou rzi, okuje, zbytky solí a další.

Organické nečistoty se odstraňují v odmašťovacích lázních. V chemickém odmaštění dochází k odstranění hrubých nečistot. Volba vhodného typu odmašťovací lázně včetně tenzidů bývá v galvanovnách zpravidla provedena správně. Stejně jako doba ponoru zboží v odmašťovacích lázních. Horší situace bývá při zajištění předepsané teploty odmašťovacích lázní ca 60 až 80 °C průběžně ochlazených vnosem studeného zboží, dále se zajištěním dostatečného pohybu odmašťovací lázně nebo zboží či s nastavením přestřihu hladiny se zbytky vytěsněných organických nečistot. Rezervy lze v galvanovnách často najít také v používání nebo i v samotné konstrukci odlučovačů oleje.

Účinnost odmašťovacího procesu lze zvýšit použitím ultrazvukových záříčů. Důležité je, aby byly odolné vůči agresivnímu prostředí odmašťovací lázně (hlavně těsnění), měly dostatečný výkon (zpravidla požadovaných 5 až 10 W/l) a byly v odmašťovací vaně správně umístěny.

Elektrolytické odmaštění slouží k dočištění povrchu zboží po odstranění hrubých nečistot v chemickém odmaštění popř. po odstranění okují a rzi v mořicích a opalovacích lázních. Natápění na teploty okolo 40 °C nebývá problémem. Zajištění proudů odpovídajících předepsaným proudovým hustotám až 10 A/dm² ano. Slabé zdroje proudu popř. proudový okruh pro elektrolytické odmaštění považují za jednu z nejrozšířenějších slabín galvanoven u nás.

Při odmaštění ocelí se osvědčilo zařazení elektrolytického odmaštění po chemickém odmaštění a před mořením. Vylučování vodíku nebo kyslíku na zboží (v závislosti na typu odmaštění – katodické nebo anodické) účinně narušuje vrstvy okují, které se v moření lépe odstraní.

Řada galvanoven s oblibou využívá reverzního odmaštění. Zde je důležité správné nastavení proudových hustot a délky katodického a anodického cyklu odmaštění. Při odmaštění ocelí v odmašťovacích lázních obsahujících glukonan je potřebné reverzní odmaštění zakončit vždy dostatečně dlouhým anodickým cyklem, aby byla zajištěna správná přilnavost vyloučeného galvanického povlaku.

U barevných kovů se pro katodické a anodické odmaštění často používá oddělených van. Výhodné je to např. při odmaštění výrobků ze zinkových slitin.

Anorganické nečistoty ve formě rzi a okují se odstraňují v mořicích lázních. Moření ocelových dílů v anorganických kyselinách je možné optimalizovat přidávkou vhodných inhibitorů moření, tenzidů či přísad s pevnými oxidačními látkami. Použití tenzidů bývá někdy problematické v zinkovnách, kde nemají zařazenu stahovací lázeň a stahují přímo v mořicí lázni. Vývin vodíku při stahování zinkového povlaku je příčinou přetékání mořicí lázně a snížení její hladiny v pracovní vaně.

Účinnost moření je možné zvýšit ohřevem mořicí lázně a jejím pohybem nebo pohybem zboží. Předpokladem je instalace kvalitního odsávacího zařízení. Ojedinele a zpravidla u obtížně odstranitelných nečistot se používá i moření za podpory proudu.

Pokovení

Procesu pokovení je v galvanovnách běžně věnována vysoká péče. Pokovovacím lázním je věnována největší pozornost při pravidelné analytické kontrole i při doplňování galvanických přísad. Analytická stanovení jsou v některých galvanovnách automatizována za použití automatických titrátorů, přístrojů X-ray (RTG), méně často také AAS nebo chromatografů. Doplňování přísad bývá obvykle automatizováno pomocí počítačově řízených dávkovacích čerpadel na základě prošlého náboje (Ahod).

Galvanické zdroje můžeme v galvanovnách najít v různém stavu. Od zcela nových moderních zdrojů až po zdroje původní provenience staré 30 i více let. Proudové rozsahy bývají obvykle dostatečné. Výjimku tvoří galvanovny prudce navyšující pokovovanou plochu např. přechodem na používání oboustranných závěsů. Proudový rozsah pak chybí především u zdrojů elektrolytického odmaštění. V praxi se používají častěji zdroje s nedostatečným napěťovým rozsahem způsobujícím problémy při hromadném pokovení nebo pokovení např. v alkalické zinkovací lázni.

Anody se používají rozpustné a nerozpustné. V případě rozpustných anod se používají deskové, ingoty ale i koule, polokoule pelety nebo štěpy v anodových koších. Je potřeba dbát zejména na dodržení správné plochy anod zajišťující používání předepsaných anodických proudových hustot. Nedostatkem bývají nevhodně rozmístěné anody na anodové tyči vzhledem k rozměrům galvanického okna nebo nedostatečná údržba háků a anodových košů popř. nadměrně znečištěné anodové sáčky.

Při nasazení nerozpustných anod se vylučovaný kov rozpouští z anod umístěných v paralelně řazených rozpouštěcích vanách. Zpravidla se anody rozpouštějí v koších, přes které je důležité zajistit dostatečný průtok lázně. Ve speciálních případech se používají membrány.

Topení v lázních je zajišťováno topnými tělesy, hady, výměníky tepla. Topným médiem bývá zejména elektrická energie, pára, zemí plyn případně obnovitelné zdroje. V praxi bývá častým nedostatkem nízká teplota v chemickém odmaštění. Chlazení lázní přes výměníky tepla či chladicími hady. U lázní pracujících za pokojové teploty za vysokých proudů a vyššího napětí bývají často potíže s chlazením v teplých letních měsících. Instalace dostatečně dimenzovaných výměníků tepla jsou zpravidla správným řešením.

Filtrační zařízení jsou nedílnou součástí pokovovacích van. Používají se zpravidla svíčkové nebo deskové filtry, méně často filtrační rukávy. Filtrovatelnost se nejčastěji pohybuje od 5 do 50 μm , u chemického niklování 1 μm , naopak u odmašťovacích nebo utěšňovacích lázní to bývá 100 μm i více.

Následné úpravy

Následné úpravy hrají zejména u zinkování a slitinového pokovení zinek-železo a zinek-nikl stále důležitější roli při dosahování zvyšujících se předepsaných korozních odolností i požadavcích na vzhled. U bubnového pokovení se s výhodou používají speciální automaty určené pro pasivaci a utěsnění. Jejich přednostmi jsou zvýšená a zrovnoměrněná kvalita a korozní odolnost zpracovávaného zboží a snížený výnos provozních lázní.

Ofukování a sušení

Sušení pokovených dílů je často spojené také s ofukem. V praxi se setkáváme s podceňováním tohoto kroku technologického postupu. Požadavek, aby díly byly na dotek suché, v některých případech nepostačuje k tomu, aby povrchová úprava splňovala také požadavky korozní ochrany. To se týká především vrstvy utěsnění, kdy je pro dokonalé zesíťování jednotlivých molekul potřebné odstranění

přítomné vody. Také pasivační vrstvy na zinkových povlacích příznivě reagují na vyšší teploty sušení zvýšením korozní odolnosti. Zařazením ofuku dílů před vlastním sušením sníží množství vody, které je potřebné z povrchu při sušení odstranit, a v případě použití utěsnění se, v závislosti na jeho kvalitě, odstraní nebo alespoň minimalizují kapky na spodní části dílu. Ofuk ale nesmí být příliš intenzivní, aby neztenčil nanesenou utěšňovací vrstvu. Důležitým parametrem u sušení je také tepelná bilance. Moderní sušky jsou již řešeny tak, aby ztráty tepla byly minimální. U některých typů povlaků je důležité rychlé odstranění vody z povrchu, aby se zamezilo nabíhání. Zde se často využívá intenzivní ofuk čistým stlačeným vzduchem, převážně na ručním pracovišti.

Oplachová voda a oplachová technika

Kvalitní oplachová technika je pro dosažení bezvadného galvanického povlaku také velmi důležitá. Vnos chemických látek do provozní lázně z předchozího kroku vede ve většině případů k nežádoucím reakcím zhoršujícím průběh a výsledky požadovaného procesu. Kvalita oplachování se zvyšuje zařazováním oplachových kaskád, čímž dochází také k podstatnému snížení spotřeby oplachové vody. Čistotu povrchu lze zvýšit také instalací postřikových rámců. Pohyb oplachové vody čeřením vzduchem by měl být samozřejmostí. Často bývá úzkým místem také malá kapacita neutralizační stanice. Zatížení oplachů přímo ovlivňuje výnos funkčních lázní na dílech.

Závěsová technika a zařízení pro hromadné pokovení

Galvanický závěs slouží k umístění a upevnění povrchově upravovaných dílů do jednotlivých pracovišť galvanické linky k účinnému přivedení elektrického proudu na ně. Upevnění a sejmutí dílů ze závěsu by mělo být jednoduché, přičemž díl by měl být přichycen pevně. Na jednotlivé součástky by měl být proud přiveden rovnoměrně a bez přechodových odporů. Důležitá je chemicky a mechanicky odolná izolace závěsu. Ne vždy je údržbě závěsové techniky věnována patřičná pozornost, což se pak odráží ve ztrátách výnosem lázní a úbytkem proudové hustoty na pokovovaných dílech. Bubny používané pro hromadné pokovení bývají také různé konstrukce. Při volbě velikosti je potřebné vycházet z rozměrů provozních van. Perforace bubnu vychází z velikosti pokovovaných dílů. Pro hmotnější díly je pro výrobu bubnů vhodné volit mechanicky odolnější materiály, aby nedocházelo k „utemování“ otvorů perforace.

Nelze přesně říci, který z parametrů je klíčovější. Závisí na konkrétních požadavcích a podmínkách v daném provozu. Parametr vytvářející v jednom provozu „úzké místo“ může mít na provoz jiného zařízení malý vliv. Důležitá je vlastní analýza a vyhodnocení. Řešení jsou k dispozici.

Korozní odolnost kovových povlaků na plastových dílech automobilů

Kateřina Kreislová, Zdeněk Barták, Libor Turek, Markéta Paráková

SVÚOM s.r.o., www.svuom.cz

1. Úvod

Automobily jsou konstruovány tak, aby byly odolné vůči nepříznivým vlivům prostředí – povětrnostním, mechanickým a chemickým, které je mohou poškodit během provozu. Největším poškozením vlivem těchto faktorů je korozní napadení kovových materiálů a povlaků. Ochrana proti korozi je zajišťována různými metodami od použití základních konstrukčních materiálů s vysokou korozní odolností po aplikaci povrchových úprav. Povrchové úpravy se používají pro dosažení určitých vlastností, které základní kovový materiál nemá, a jsou používány především z důvodů dekorativních, pro zlepšení mechanických vlastností (tvrdost, odolnost k oděru, atd.) a z důvodů protikorozní ochrany. Povrchové úpravy umožňují kombinovat dobré mechanické vlastnosti korozně málo odolných materiálů s vynikající odolností relativně tenkých ochranných povlaků.

Pokovováním plastů se kombinují výhody plastů s výhodami kovů (elektrická vodivost, lesk, tvrdost), dochází tak ke změně jak dekorativních tak funkčních vlastností. Rozhodující pro pokovení je schopnost plastu vytvořit základ pro kovovou vrstvu. Vhodnými plasty pro adhezivní uchycení kovu jsou např. ABS, PP nebo PVC. Největším odběratelem pokovených plastových dílů je automobilový průmysl. Pokovení plastů je technologie, kterou využívají konstruktéři a návrháři již řadu let pro mnoho dekorativních prvků automobilů jak pro interiér, tak i pro exteriér automobilů (Obrázek 1) [1].



Obrázek 1 – Příklad použití pokovených plastů

Vlastní pokovování může probíhat cestou chemického, galvanického nebo fyzikálního (PVD-technologie) nanášení. Pro elektrolyticky vyloučené povlaky platí specifikace uvedená v normě ČSN ISO 4525 *Kovové povlaky - Elektrolyticky vyloučené povlaky nikl-chrom na plastech*. Ke stanovení požadované ochrany v souvislosti se stupněm přísnosti podmínek, kterým má být výrobek vystaven, je nutné určit stupeň provozních podmínek podle ČSN EN ISO 27830 *Kovové a jiné anorganické povlaky - Směrnice pro specifikaci kovových a anorganických povlaků* – Tabulka 1. Pro použití na automobilech je nutné počítat minimálně se stupněm provozních podmínek 4, ale na vnějších dílech karoserie až se stupněm 5. V prostředí silničního provozu jsou významným stimulem korozního poškození materiálů

a povlaků chloridy z posypových solí. Množství použitých posypových solí závisí na klimatických podmínkách daného období. Např. podle údajů ŘSD bylo v zimním období 2014/2015 spotřebováno cca 20 tun posypové soli na 1 km dálnice (20 kg/1 m dálnice).

Tabulka 1 – Specifikace provozních podmínek pro elektrolytické povlaky

stupeň provozních podmínek	popis náročnosti provozních podmínek
1	<i>mírné</i> – provoz v budovách v běžně teplé suché atmosféře s minimálním oděrem.
2	<i>střední</i> – provoz v budovách na místech s možným výskytem kondenzace vlhkosti, např. v kuchyních a koupelnách.
3	<i>náročné</i> – provoz na venkovní atmosféře, při němž může dojít k náhodnému nebo častému působení deště, rosy, silných čisticích prostředků a roztoků solí.
4	<i>velmi náročné</i> – provoz na venkovní atmosféře, pravděpodobně zahrnující promáčknutí, poškrábání a oděr spolu s působením korozně agresivních prostředí; např. na lodích a v průmyslu.
5	<i>mimořádně náročné</i> – provozní podmínky pravděpodobně zahrnující promáčknutí, poškrábání a oděr spolu s působením korozně agresivních prostředí, přičemž se vyžaduje <i>dlouhodobá</i> ochrana podkladu; např. podmínky provozu některých vnějších částí automobilů.

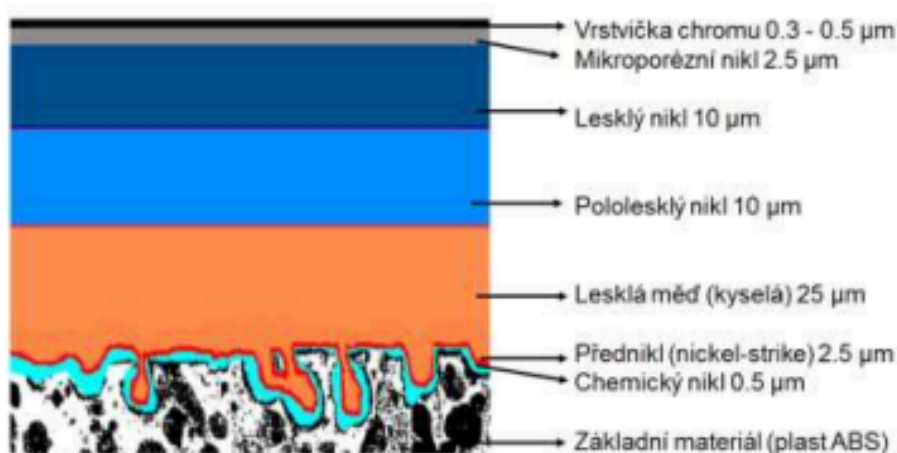
Řada automobilových výrobců má své specifikace pro protikorozní povrchové úpravy jednotlivých částí vozidel podle jejich vystavení koroznímu působení během provozu a pro zkoušení korozní odolnosti jednotlivých dílů s definovanou povrchovou úpravou. Části, které jsou umístěna vně vozidla a karoserie patří vždy k těm nejvíce korozně namáhaným. Nejvíce korozně namáhanou částí vozidel je podvozek. Místa, která jsou nejčastějším místem vzniku korozního poškození vozidel, jsou rám podvozku a lemy blatníků, spodní části dveří, prahy, okraje spojů jednotlivých dílů, především blatníků a kufru, které jsou při provozu vozidel nejvíce mechanicky a korozně namáhány. Např. koncernová norma VW TL 528 uvádí požadavky na chromované plastové díly podle charakteristiky jejich použití na vozidle – Tabulka 2.

Tabulka 2 – Charakterizace použití pokovených plastových dílů podle TL 528

typ	charakterizace použití	podkladový plast a další
A	interiérové díly, střední korozní namáhání	ABS podle TL 527 ABS+PC podle TL 52231 PC+ABS podle 52231 PA6 podle TL 52288
B	exteriérové díly, vysoké korozní namáhání	ABS podle TL 527 ABS+PC podle TL 52231 PC+ABS podle 52231 PA6 podle TL 52288
C	díly motoru, vysoké korozní namáhání	PC+ABS podle 52231 PA6 podle TL 52288

2. Povrchová úprava plastových dílů

Nejrozšířenější materiál pro galvanické pokovení je ABS (akrylonitril-butadien-styren) a ABS/PC (s podílem 45 - 85 % PC polykarbonátu). Důvodem pro používání těchto materiálů je schopnost vytvořit při naleptání kaverny, do kterých se zabudují koloidní kovové částice do povrchu plastu. Na těchto částicích se pak může vytvořit první kovová vrstvička ve formě chemického niklu (která se v dalším kroku opatří tenkou vrstvičkou imerzní mědi) nebo chemické mědi. Tím se vytvoří jednolitý kovový povlak, na který se další vrstvy kovů nanáší již klasickou elektrolytickou cestou. Obvyklé složení vrstev je kyselé mědění, pololesklé niklování, lesklé niklování, případně některý z typů saténového niklování, vrstvička mikroporézního niklu a finální vrstvička dekorativního chromu. Chrom vyniká vysokou korozní odolností ve všech atmosférických prostředích a odolností k oděru. U ozdobně ochranných povlaků Cu-Ni-Cr je tloušťka chromu vždy velmi nízká (pod 1 μm). Při těchto tloušťkách leží těžiště ochranné funkce na podkladových vrstvách. Chrom zajišťuje převážně dekorativní vlastnosti svým trvalým leskem, odolností proti tmavnutí a dalším povrchovým změnám.



Obrázek 2 – Typické složení povrchové úpravy plastů [2]

Podle ČSN ISO 4525 jsou pro jednotlivé stupně provozních podmínek doporučovány složení a tloušťky povrchové úpravy plastových dílů – Tabulka 3.

Tabulka 3 – Specifikace vhodných povlaků na plastech

stupeň provozních podmínek	specifikace povlaků
5	PL/Cu15a Ni30d Cr mp (nebo mc)
4	PL/Cu15a Ni30d Cr r PL/Cu15a Ni25d Cr mp (nebo mc)
3	PL/Cu15a Ni25d Cr r PL/Cu5a Ni20d Cr mp (nebo mc)
2	PL/Cu15a Ni15b Cr r PL/Cu15a Ni10b Cr mp (nebo mc)
1	PL/Cu15a Ni7b Cr r

Typ a tloušťka chromu se označí těmito symboly umístěnými za chemickou značkou Cr:

- *r* - obyčejný chrom o minimální místní tloušťce 0,3 μm ;

- **mc** - mikrotrhlinkový chrom, který obsahuje ve všech směrech na centimetr více než 250 trhlin tvořících uzavřenou síť na celém funkčním povrchu a má tloušťku 0,3 μm . U některých postupů může být k dosažení nezbytné soustavy trhlinek potřebná podstatně větší tloušťka chromu (přibližně 0,8 μm). V tomto případě se minimální místní tloušťka musí zahrnout do označení povlaku: Cr mc (0,8);
- **mp** - mikroporézni chrom, který obsahuje nejméně 10 000 pórů na cm^2 a má minimální místní tloušťku 0,3 μm . Póry nesmí být viditelné prostým okem nebo s korekcí zrakových vad.

Koncernová norma VW TL 528 uvádí požadavky na chromované plastové díly typu B – PL/Cu25/Ni15b (nebo d nebo s)/Crmp (nebo mc) a PL/Ni40d/Crmp (nebo mc), přičemž tloušťka povlaku chromu je 0,3 až 0,5 μm pro Crmp s > 10 000 trhlinami/ cm^2 a 0,8 μm pro Crmc s 250 – 800 trhlinami/ cm^2 .

Požadavky jiných automobilových koncernů jsou mírně odlišné. V Tabulce 4 je uvedeno porovnání požadavků na povrchovou úpravu plastových dílů pro některé automobilové výrobce.

Tabulka 4 – Porovnání požadavků na povrchovou úpravu plastů ABS

povrchová úprava	ČSN ISO 4525	VW TL 528	Benz
vrstva mědi	15 μm	25 μm	10 μm
vrstva niklu	30 μm	15 μm	25 μm
vrstva chromu r/mp	0,3 μm	0,3 – 0,5 μm	
mc	0,8 μm	0,8 μm	0,8 μm

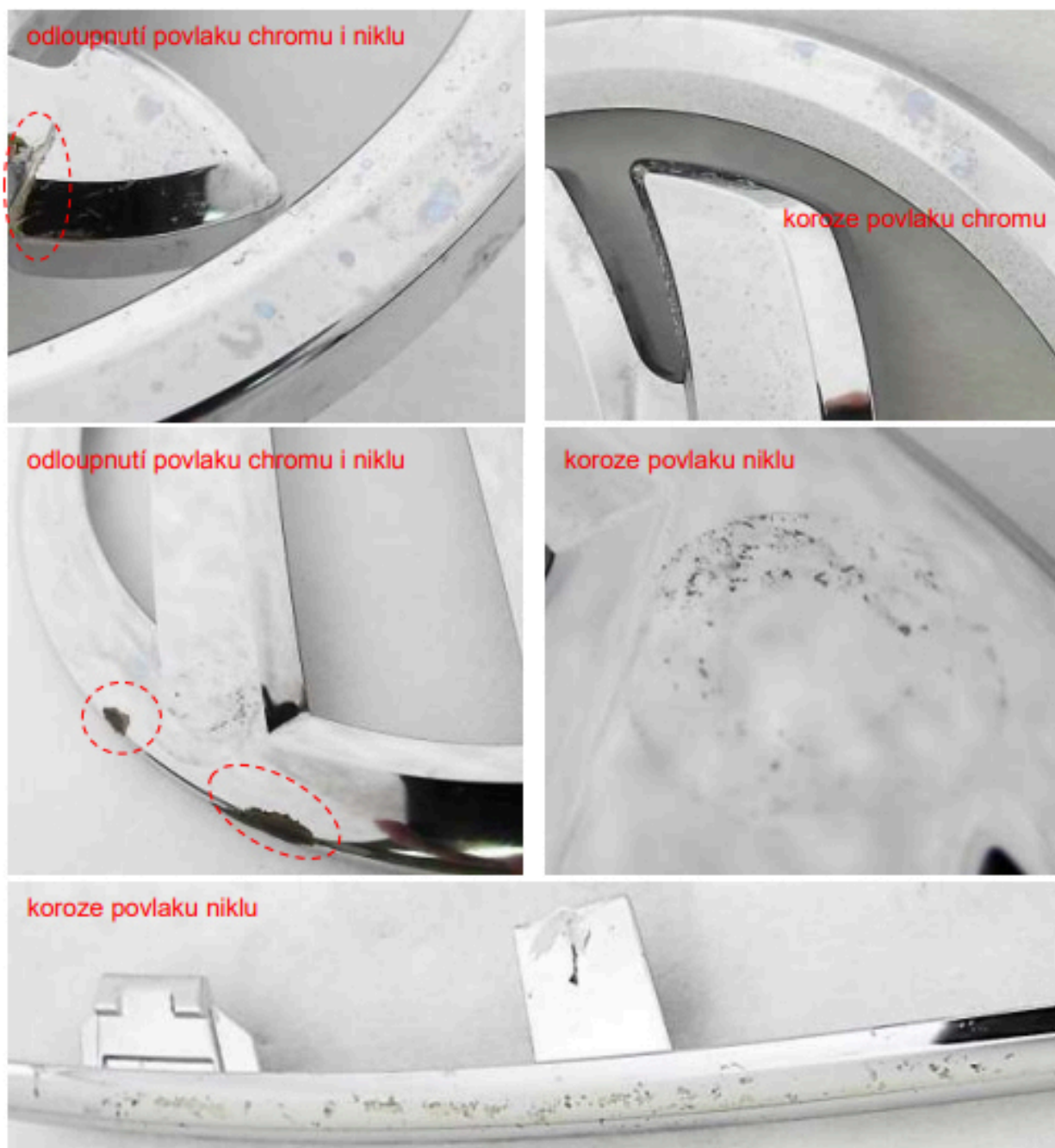
3. Požadavky na korozní odolnost povrchové úpravy plastových dílů

Pokovené výrobky se podle ČSN ISO 4525 musí podrobit korozní zkoušce CASS specifikované v ČSN EN ISO 9227 s dobou trvání uvedenou v Tabulce 5 jako vhodnou pro konkrétní stupeň provozních podmínek.

Tabulka 5 – Doby trvání korozní zkoušky vhodné pro jednotlivé stupně provozních podmínek

Stupeň provozních podmínek	Doba trvání zkoušky CASS h
5	48
4	32
3	16
2	8
1	-

Většina automobilových výrobců také požaduje takto ověřenou korozní odolnost. Na Obrázku 3 jsou příklady vzhledu různých dílů po této korozní zkoušce – prakticky na všech zkoušených dílech se vyskytují duhově zbarvené skvrny korozních produktů chromu. Na cca 5 % zkoušené plochy se vyskytují drobné body a puchýřky korozního poškození povlaku chromu a cca na 1 % plochy došlo k odloupenutí vrstev chromu a niklu až k podkladové mědi.



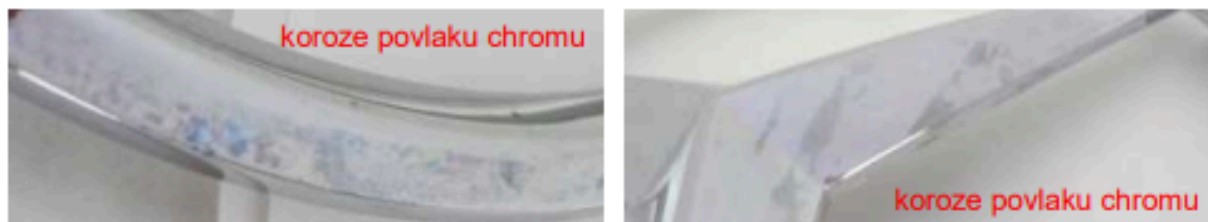
Obrázek 3 – Příkladů vzhledu dílů po korozní zkoušce CASS, 48 h, s korozním poškozením

Koncernová norma VW TL 528 uvádí požadavky na chromované plastové díly typu B – korozní odolnost se ověřuje urychlenými korozními zkouškami několika postupy:

- postup 1
 - 96 h expozice v korozní zkoušce PV 1200 – bez vizuálních změn a snížení přilnavosti,
 - 48 h CASS zkouška podle ČSN EN ISO 9227,
- postup 2 - 60 cyklů expozice v cyklické korozní zkoušce PV 1210.

Korozní zkoušky podle VW TL 528 jsou náročnější než podle ČSN ISO 4525.

Výjimečně byly požadovány korozní zkoušky podle ČSN ISO 4541 *Kovové a jiné anorganické povlaky. Korozní zkouška Corrodkote*. Doba zkoušky je 2 cykly (2x 16 h) a vzhled povrchové úpravy je na Obrázku 4. Po zkoušce byly patrné pouze barevné skvrny oxidických produktů chromu.



Obrázek 4 – Vzhled povrchové úpravy po zkoušce 2 cykly Corrodkote

Rozdíl v korozním mechanismu zkušebních metod je:

- CASS test – vznik oxidického a galvanického článku – simulace středního a vysokého korozního namáhání na automobilu bez kumulace znečištění,
- Corrodkote test – chemické napadení, galvanický článek - simulace vysokého korozního namáhání na automobilu s kumulací znečištění.

4. Případové studie

4.1 Poškození kovových povlaků na plastových dílech vozidla 1

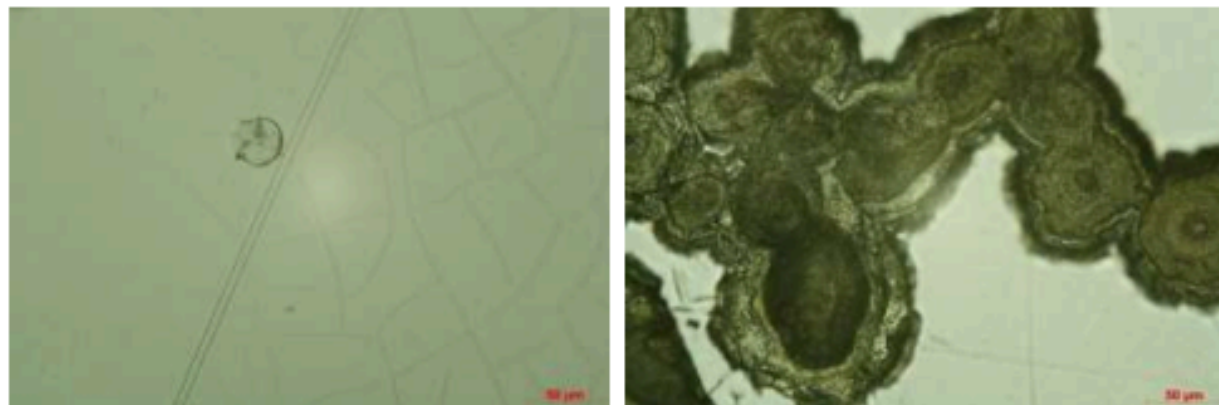
K poškození kovových povlaků na plastových dílech vozidla 1 došlo po cca 6 měsících provozu (05/2014-01/2015), kdy mělo najeto 14 528 km, tj. cca 65 km denně. Na vozidle došlo k poškození povrchové úpravy na ozdobných lištách dveří a dalších obdobných prvcích umístěných vně na karoserii (Obrázek 5).



Obrázek 5 – Příklady poškození povrchové úpravy plastových dílů

Na nepoškozených plochách je patrná trhlíková struktura povlaku chromu. Na Obrázku 6 jsou detaily poškození povrchu hodnocených dílů – na povrchu se vyskytují mapy a skvrny, které jsou způsobené korozním poškozením povlaku chromu a částečně i niklu. Na dílech vznikly puchýře v povlaku chromu – zvednutá vrstva povlaku v důsledku koroze pod

povlakem. Ojedinele se vyskytují oranžovohnědé skvrny v místech odloupení povlak chromu a niklu a odkrytí vrstvy podkladové mědi. Na některých plochách se poškození vyskytuje ve formě shluku, jinde se jedná o ojediné body. Celkový stav a charakter poškození je na všech dílech stejný.

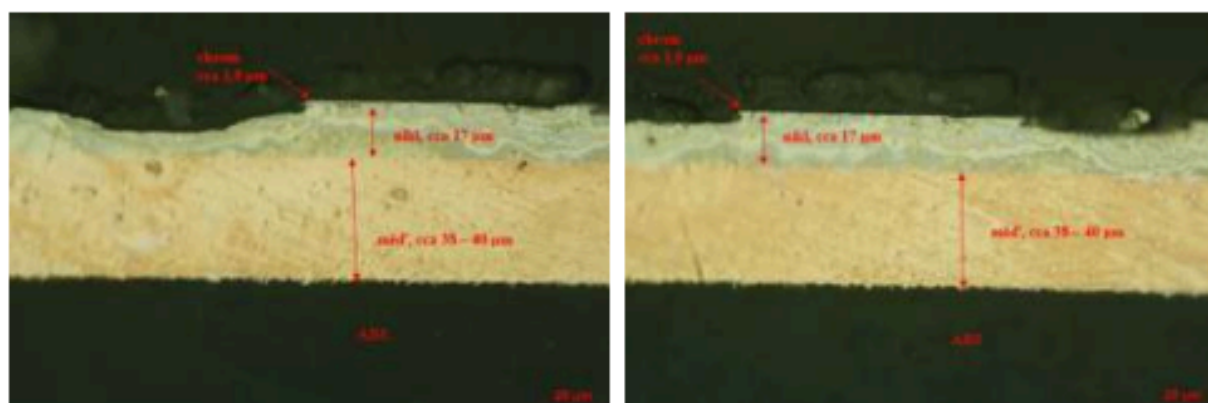


Obrázek 6 – Detaily poškození povrchové úpravy (500x zvětšeno)

V místech nejintenzivnějšího poškození povrchové úpravy byl EDS analýzou identifikován chlor, resp. chloridy – vzhledem k tomu, že bylo vozidlo omyto, je množství chloridů nízké, cca 1 hmot. %.

Měření tloušťky vrstev povlaku podle ČSN EN ISO 1463 *Kovové a oxidové povlaky – Měření tloušťky povlaku – Mikroskopická metoda* bylo provedeno na dodaném písmenu A z typového označení vozidla. Z dodaného vzorku byly připraveny metalografické výbrusy (Obrázek 7), ze kterých byly zjištěny průměrné tloušťky jednotlivých vrstev:

- vrchní vrstva – povlak chromu s tloušťkou cca 1 µm,
- mezivrstva – povlak niklu s tloušťkou cca 15 – 17 µm,
- spodní vrstva – povlak mědi s tloušťkou cca 38 – 40 µm.



Obrázek 7 – Metalografické hodnocení povrchové úpravy (1000x zvětšeno)

4.2 Poškození kovových povlaků na plastových dílech vozidla 2

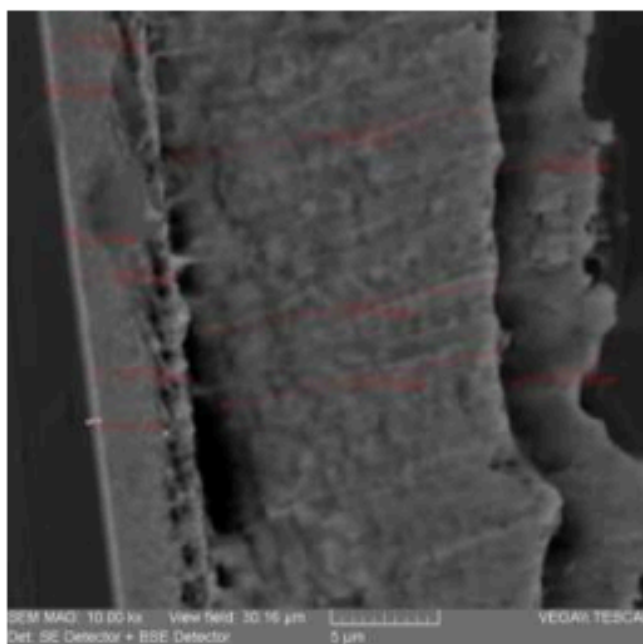
Vozidlo bylo zakoupeno v r. 2004 (rok výroby 2004) a v 11/2010 bylo předáno k prodeji. Smlouva byla ukončena 06/2011. V předávajícím protokolu jsou uvedeny údaje o stavu vozidla - koroze: poškození laku, hrany LP, PP, poškození kamínky; zvýšená koroze rámu

podvozku; koroze chromovaných zadních a předních blikačů a koncových světel; korozní poškození chromové vrstvy na kolech. Vnější kovové prvky vozidla byly pokryté vrstvou zelených korozních produktů.

Korozní poškození se také vyskytovalo na plastových krytech větracích otvorů (Obrázek 8). Kovový povlak byl poškozen korozními důlky, odlupoval se od podkladu a pod vrstvou povlaku byla patrná červenohnědá vrstva podkladové mědi. Na této vrstvě byly patrné zbytky zeleně zbarvených korozních produktů.

Průměrné hodnoty jednotlivých vrstev byly změřeny podle ČSN EN ISO 9220 *Kovové povlaky – Měření tloušťky povlaku – Metoda rastrovacím elektronovým mikroskopem s využitím obrazové analýzy*. V případě hůře patrného rozhraní bylo rozložení jednotlivých vrstev povlaku ověřeno EDS analýzou povrchu žezu v místech měření a určeny průměrné hodnoty tloušťek jednotlivých vrstev (Obrázek 9):

- vrchní vrstva - povlak chromu s tloušťkou cca 0,52 μm ,
- podkladová vrstva - povlak niklu s tloušťkou cca 3,1 μm ,
- spodní vrstva - povlak mědi s tloušťkou cca 14,1 μm ,
- základní vrstva - povlak niklu s tloušťkou cca 4,0 μm .

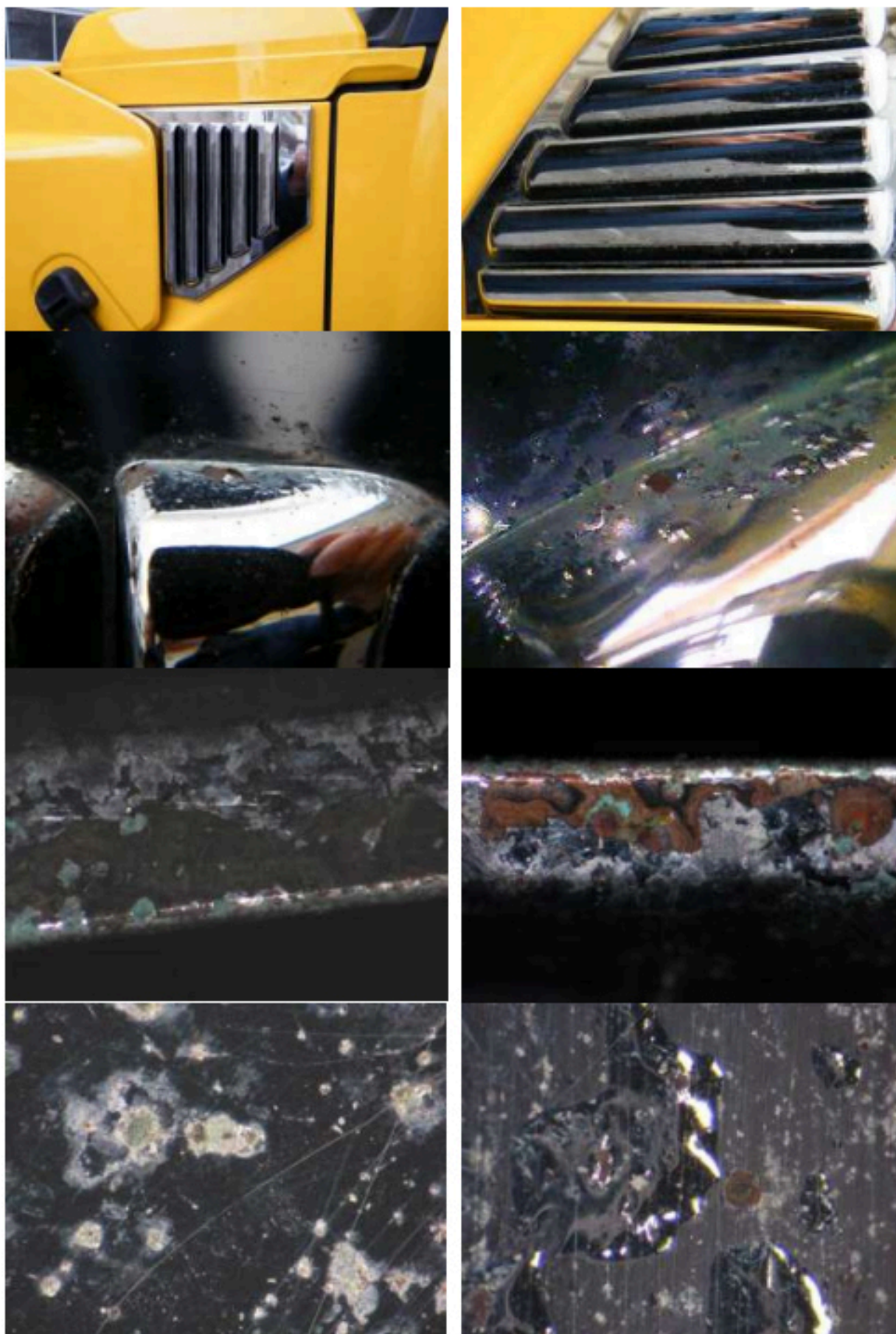


Obrázek 9 – SEM snímek řezu povlakem s hodnotami naměřenými obrazovou analýzou

Závěr

Specifikace povrchových úprav plastových dílů se u jednotlivých automobilových výrobců liší a liší se i od specifikace normy ČSN ISO 4525. Problém je, pokud je zvyšována tloušťka povlaku mědi na úkor tloušťky povlaku niklu. V případě korozního napadení vznikají korozní produkty mědi s intenzivním zeleným zbarvením a velkým objemem nebo dochází k odlupování povlaku niklu od spodní vrstvy mědi. Vždy vzniká esteticky nepříjemné poškození povrchové úpravy plastových dílů.

Korozní odolnost povrchových úprav je ověřována urychlenými korozními zkouškami, přičemž část dílů těmito zkouškám nevyhoví – cca 5 % zkoušených dílů. Jednotliví výrobci automobilů mají i rozdílné požadavky na ověřování korozní odolnosti.



Obrázek 8 – Příkladů poškození povrchové úpravy plastového dílu

V provozních podmínkách automobilů na komunikacích ČR může ke koroznímu poškození povrchových úprav plastových dílů dojít v relativně krátké době v závislosti na klimatických podmínkách. Dominantním faktorem poškození je působení posypových solí.

Literatura

1. Materials World, Vol. 4 No. 5 pp. 265-67 May 1996
2. L. Šubert, Plasty a galvanická povrchová úprava, sborník přednášek 47. Celostátního aktivu galvanizérů, Jihlava, 4. – 5.2.2014, ISBN 978-80-905648-0-0, pp. 63 - 67

Moderní technologie pokovení hliníku a jeho slitin přípravy firmy MacDermid CZ

Ing. Ladislav Obr, CSc

MacDermid CZ, s.r.o.

Zvole

1. Úvod

Hliník je v zemské kůře nejhojněji zastoupeným „kovovým“ prvkem, přesto jeho průmyslová výroba započala teprve až koncem roku 1859. Že se jednalo v té době o kov značně drahý, dosvědčuje i fakt, že např. na Světové výstavě v Paříži v roce 1855, byl použit kus hliníku jako šperk pro výzdobu královské koruny. V přírodě se nachází přibližně v 250 různých minerálech. K těm nejvýznamnějším patří korund (Al_2O_3), diaspor, boehmit ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), spinel ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$), gibbsit ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$) nebo silamanit ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$).

2. Historie hliníku

Pro výrobu hliníku je z ekonomického hlediska nejvýhodnější rudou bauxit. Podle její kvality lze vyrobit 1 tunu hliníku přibližně ze 4 – 6 t bauxitu. Není to specifický minerál, nýbrž směs hydratovaných sloučenin hliníku, železa a nečistot ve formě jílu, písku a silikátových usazenin.

Samotný hliník a jeho slitiny nás obklopují ze všech stran na každém kroku. Největší spotřebu vykazují :

- Doprava (letecká, lodní, železniční, automobilová) 58%
- Stavebnictví 18%
- Strojírenství 11%
- Elektrotechnický průmysl 7%
- Potravinářský průmysl 5%
- Ostatní 1%

Rozšířenost hliníku způsobuje, že se prostřednictvím vody a půdy, kde je obsažen, dostává do rostlin a následně do celého potravinového řetězce. Samotné lidské tělo obsahuje 35 – 50 mg hliníku. Případný přebytek se vylučuje pomocí ledvin. Některé lékařské studie se pokoušely hledat vztah mezi přítomností hliníku ve vodě a Alzheimerovou chorobou. To vytvořilo odpor k hliníkovým příborům a hliníkovému nádobí. Moderním lékařským výzkumem z posledních let bylo prokázáno, že hliník se nepodílí na této nemoci.

Hliník, mimo malé hustoty a dobré elektrické a tepelné vodivosti, má i velmi dobrou korozní odolnost především v atmosférických podmínkách. Tato korozní odolnost má však řadu omezení a při jejich překročení probíhá jeho výrazná korozní degradace.

Hliník patří mezi neušlechtilé kovy a rovnovážný potenciál jeho reakce $\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3 \text{e}^-$ činí -1663 mV. To způsobuje, že ponorem do elektrolytu dochází k anodovému rozpouštění hliníku za tvorby trivalentního kationtu.



Souběžně vzniká jednovalentní kationt, který ihned reaguje s vodou



Příčinou těchto dějů jsou samovolně probíhající pochody mezi materiálem a daným prostředím. Souběžně se na povrchu hliníku, v pasivní oblasti, tvoří vrstvička oxidu hlinitého, která pasivuje jeho povrch.



Výsledná tloušťka vrstvy (0,005 – 0,5 μ) závisí na podmínkách prostředí, což jsou např. pH, teplota, vlhkost a doba působení. Vznikem této pasivní vrstvičky se mění hodnota elektrodového potenciálu kovu na kladnější, posun je možný až o 1 000 mV a v řadě oxidačních prostředích může trvale dosáhnout pozitivních hodnot.

Životnost takto vytvořených ochranných vrstviček přirozenou cestou je však velice nízká a velmi často dochází k jejich poškození, a tím ke ztrátě ochranných vlastností. Vytvoření dostatečně tlusté, mechanicky a korozně odolné vrstvy vedlo ke vzniku technologie eloxování, tj. anodické oxidace. Zákonitě pak následovaly technologie chemického a elektrochemického pokovu.

3. Stávající technologie

Základem všech těchto technologií je velmi kvalitní chemická předúprava, která se sestává z:

- Odmaštění
- Moření
- Aktivace

Prvním velmi důležitým krokem je co nejdokonalejší očištění povrchu materiálu. Znamená to nejen odstranění mastnot, vosků a olejů, ale také všech ulpělých nečistot, např. z mechanického opracování. Jsou to třísky, hobliny nebo piliny, které jsou jak na povrchu, tak hlavně v dutinách nebo otvorech, či závitech. V klasických technologiích se používají různé organické přípravky nebo vodné alkalické čističe s obsahem speciálních tenzidů. Omezujícím faktorem anorganických čisticích přípravků je jejich alkalita neboť v silných alkalických roztocích dochází k rozpouštění hliníku a tím k narušení povrchu. Následuje mořící operace, která se ve velké části provozů provádí v 10 až 15% roztoku louhu sodného s přísadkami např. chloridu nebo fluoridu sodného, glukonátů za zvýšené teploty. Výsledkem moření je získání matově bílého, saténového nebo pololesklého povrchu. Pokud materiál obsahuje mimo hliníku další legury, je výsledný povrch po moření šedivý až tmavě šedý. Po moření je důležité provést aktivaci, jejíž účelem je neutralizace zbytků po moření ulpělých na povrchu, odstranění nerozpustných slitinových zbytků po předchozích operacích a aktivace povrchu pro následnou povrchovou úpravu. Pro tuto operaci je ve velké míře používána 10 – 15% kyselina dusičná.

4. Komplexní technologie Bondal

Stále narůstající potřeba a značná poptávka po nových povrchových úpravách hliníku a jeho slitin, mimo stávající anodickou oxidaci, jako je např. mědění, niklování (chemické i galvanické), cínování, chromování (dekorativní i funkční) a pokovení drahými kovy, řešila firma MacDermid CZ v předloňském roce, zavedením komplexní technologie **Bondal**. Proces je velmi stabilní a jednoduchý na provozní řízení. Díky svým vlastnostem se po zavedení v ČR a SR se stal vhodným a oblíbeným procesem pro předúpravu hliníku a jeho slitin před galvanickým a chemickým pokovením. Kompletní technologie předúpravy a zinkátování zahrnuje odmaštění, moření, aktivaci, zinkátování a chemické předniklování. S úspěchem jsou operace předúpravy, bez použití zinkátu a chemického předniku, aplikovány také v technologii eloxování.

Velmi zásadní a důležitou součástí technologie je kvalitní, kapalný, alkalický, vysoce koncentrovaný, čistící a odmašťovací přípravek, **ND 7 Supreme**, nenapadající hliník a jeho slitiny. Je univerzální a vhodný k odmaštění celé škály materiálů, oceli, nerezové oceli, litiny, chromu, kadmia, niklu, olova mědi a jejím slitinám. Nenapadá gumu, PVC, PP, PE a sklo. Jeho použití je ve formě vodného roztoku, nejčastěji v koncentraci 5 – 10% v/v. Podle stupně znečištění ho lze použít při teplotě místnosti nebo při zvýšené teplotě, nejčastěji v rozmezí 55 – 65 °C. Účinnost čištění je možné zvýšit mícháním nebo ultrazvukem. Lze čistit ponorem i postřikem. Dobře odmašťuje a čistí slepé otvory a závitů, kam lehce a rychle proniká. Výborná oplachovatelnost a smývateľnost umožňuje vyplavení přípravku z těžko dostupných míst. Tato vlastnost umožňuje nahrazení odmašťování v parách za pomoci organických uhlovodíků. Koncentraci pracovního roztoku lze jednoduše stanovit klasickou acidimetrickou titrací. Mnohem jednodušší a rychlejší je stanovení koncentrace přímo v provozu pomocí ručního refraktometru měřením indexu lomu. Výhodnost použití podtrhuje i ekonomický provoz. Pro zvýšení čistícího efektu se doporučuje do lázně přidat tenzidový přípravek **Metex Elite 561** v koncentraci 1 – 10 ml/l.

Důležitou součástí technologie je moření základního materiálu. Pro tuto operaci je používán alkalicky reagující koncentrovaný produkt, **Bondal Reinieger K**, který slouží k přípravě mořícího roztoku. Jeho aplikace je ve formě vodného roztoku, nejčastěji v koncentraci 5 – 7% w/w. Jeho použití je nejvýhodnější při pracovní teplotě 55 – 70 °C. Doporučená expozice je 30 – 90 vteřin. Velkou předností přípravku je rozpouštění nečistot z legujících prvků, které převádí na formu rozpustných sloučenin do vodního filmu na povrchu mořícího dílu, s následnou velmi dobrou oplachovatelností. Jeho koncentraci lze stanovit jednoduchou acidimetrickou titrací.

Pro nutné vyjasnění je doporučován kyselý vyjasňovací a aktivační přípravek, **Acidal**, který slouží jednak k aktivaci mědi a slitin mědi a také k aktivaci hliníku a jeho slitin obzvláště obsahujících jako leguru měď, před následnou galvanizací. Přípravek neobsahuje dusičnany a sloučeniny chromu a jiné životnímu prostředí škodlivé složky. Neobsahuje také halogenované organické sloučeniny (AOX). Připravuje se ve formě vodného roztoku o koncentraci 5 – 15% w/w za přídavku kyseliny sírové. Jeho aplikace je při teplotě místnosti a teplota pracovního roztoku by neměla překročit 30 °C. Nad touto teplotou dochází ke snížení účinnosti a životnosti přípravku. Také narůstající pH snižuje účinnost pracovního roztoku a je proto žádoucí pH sledovat a případně upravovat pomocí kyseliny sírové. Koncentraci účinné

složky lze jednoduše stanovit jodometrickou titrací. Doporučená expozice je 6 – 60 vteřin. V případě, že aktivovaný materiál obsahuje nižší procento křemíku ($\leq 5\%$ Si), doporučuje se do pracovního roztoku doplnit 2 – 5 g/l fluoridu amonného. Přípravek **Bondal Klärlösung** patří do stejné kategorie jako Acidal. Jeho použití je stejné, ovšem jen s tím rozdílem, že je vhodný pro slitiny hliníku obsahující vyšší procento křemíku ($\geq 8 - 10\%$). Opět se připravuje ve formě vodného roztoku o koncentraci 5% v/v a jeho použití je za stejných pracovních podmínek. Obsahuje fluoridy, kyselinu chlorovodíkovou a fosforečnou. Je šetrný k životnímu prostředí a neobsahuje dusičnany a dusitany.

Součástí komplexní technologie Bondal je zinkátovací proces, **Bondal CFG**. Je to proces bezkyanidového zinkátování, vhodný pro hliník a jeho slitiny. Proces je vhodný pro slitiny obsahující maximálně 5% Cu, 9% Mg, 1% Mn, 13% Si a 6% Sn. Je velmi jednoduchý, ekonomický a jeho předností je vytvoření dokonale přilnavé a mechanicky odolné zinkátové vrstvy. Tato může být přímo galvanicky pokovena mědí (vylučovaná z kyanidové nebo pyrofosfátové lázně), mosazí, stříbrem, zinkem, kadmiem a niklem, včetně chemické technologie.

Přípravek, **Bondal CFG Initial**, je dodáván ve formě pracovního roztoku, do kterého se při nasazení pouze dodává v množství 3 ml/l složka **Bondal CF Conditioner**. Pracovní roztok je dostatečně stabilní a jeho doplňování by se mělo provádět nejpozději při ošetření plochy 0,5 m²/l pracovního roztoku. Doplňování se provádí pomocí složek

- **Bondal CFG Maintenance**. Její koncentrace se stanoví jednoduchou komplexometrickou analýzou.
- **Bondal CF Conditioner**, která se přidává v doporučeném poměru k předešlé složce.
- **Bondal CF Aktivátor**, opět ji lze jednoduše stanovit acidimetrickou titrací.

Zinkát se vylučuje při teplotě 18 – 30 °C a s dobou expozice 10 – 60 vteřin. Doporučuje se dvoustupňová technologie. Po prvním stupni je vhodné zinkátovou vrstvu sejmout pomocí kyseliny dusičné.

Na vyloučenou zinkátovou vrstvu po druhém stupni zinkátování lze již aplikovat požadovanou funkční nebo dekorativní technologii. Přesto firma MacDermid doporučuje použití lázně pro technologii chemického předniklování **Niklad ELV 831**. 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 μ 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.

Technologie chemického předniklování, v řadě aplikací také nazývána **chemický nikl strike**, je výhodné použít i v ostatních chemických a galvanických aplikacích na zinkátový povlak, a zamezit tak jeho rozpouštění zinku do následných pracovních elektrolytů, které mimo jeho znečištění většinou znamená i výrazné snížení kvality následně vylučovaného povlaku.

5. 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**

6. Použitá literatura

- 1, B. Dvořák, L. Obr, Novinky v technologiích povrchových úprav firmy MacDermid, sborník AG 2014, Jihlava, S 50 – 51, ISBN 978-80-905648-0-0,
- 2, Firemní podklady firmy MacDermid
- 3, Š. Michna a kol., Encyklopedie hliníku, Adin, s.r.o., Prešov 2005, ISBN 80-89041-88-4,

Moření vysocелеgovaných ocelí

Ing. Pavel Váňa, Ekomor s.r.o.

Při zpracování ocelí za **vyšších teplot** (tváření, žhání, chlazení) dochází na povrchu ocelí k **heterogenní reakci kovových atomů s kyslíkem** (a dalšími plynnými oxidujícími složkami) a následně k tvorbě oxidických vrstev – **okují**.

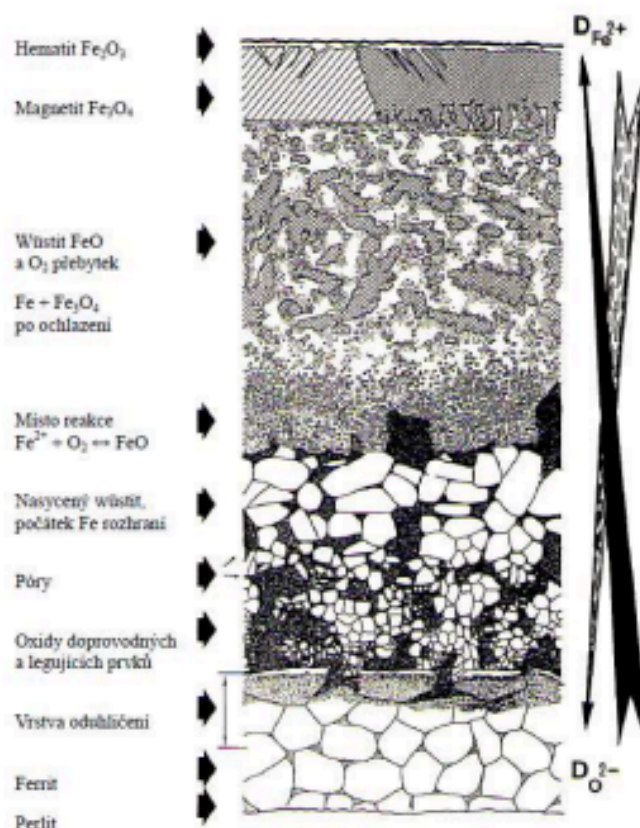
V první fázi probíhá chemisorpce atomů kyslíku. Sorbované atomy kyslíku mění povrchovou vrstvu kovu v oxid kovu. Dochází k vytváření iontů (Me^{n+} , O^{2-}) a uvolnění elektronů, které reagují buď na rozhraní kov – oxidická vrstva, vnější vrstva – vzduch nebo uvnitř oxidické vrstvy, což ovlivňuje způsob jakým oxidická vrstva roste. Rychlost tvorby oxidické vrstvy je dána aktivační energií oxidačních reakcí a reakčními podmínkami (teplota, koncentrace reakčních složek). Chemické složení okují závisí na **chemickém složení oceli, teplotě tváření, způsobu chlazení, teplotě a podmínkách tepelného zpracování**.

Okuje mají jinou teplotní roztažnost než ocel, jsou tvrdé a křehké a nemohou se plasticky deformovat. Brání navazujícím technologickým postupům a musí být před dalším mezioperačním zpracováním odstraněny. Po finálním zpracování je u vysocелеgovaných ocelí odstranění okují nutné také z korozních důvodů.

Proces **odstranění okují v anorganických kyselinách** je označován jako **moření**.

Jak se liší složení okuje u ocelí nelegovaných a vysocелеgovaných (antikorozních, ušlechtilých, nerezavějících)?

Okujovou vrstvu na **nelegované oceli** tvoří povlak **oxidů železa**. Železo tvoří s kyslíkem tři stabilní oxidy – **wüstit (FeO)**, **magnetit (Fe_3O_4)** a **hematit (Fe_2O_3)**. Oxid železnatý, nejbohatší na kov, je nejbliže k povrchu kovu, oxid železato-železitý je ve střední části a oxid železitý, s nejmenším množstvím kovu, je nejbliže plynné fázi (obr. 1).



Obr. 1: Složení okujové vrstvy na nelegované oceli.

Korozivzdorné oceli jsou materiály s **vyššími obsahy** legujících prvků, především **Cr** a dále např. **Ni, Mo, Mn, Si, C**. Díky svému chemickému složení i složení okujové vrstvy (vysoký obsah Cr_2O_3), dosahují vyšší chemické odolnosti, pevnosti a tepelné stálosti (kyselinovzdorné, žáruvzdorné, žárupevné).

Podle struktury mřížky můžeme rozdělit vysokolegované oceli na:

austenitické (Cr 16 – 35 %, Ni 7 – 26 %, Mo < 6 %, C < 0,12 %, N₂ < 0,5 %, Cu, Mn, S),

feritické (Cr 13 – 30 %, C < 0,1 %, Si < 1 %, Mo < 4,5 %),

martenzitické (Cr 12 -18 %, C 0,05 – 1,2 %, Ni < 7 %, Mo do 3 %, Ti),

duplexní (Cr 19 – 28 %, Mo < 5 %, Ni < 7 %).

Je zřejmé, že se změnou chemického složení oceli se mění složení okujové vrstvy i matrice přiléhající k okujové vrstvě.

Mimo oxidy železa obsahuje okuj i oxidy legujících prvků **Cr, Ni, Mn, V, Ti, Mo, Al, Si** a Cu. Vedle jednoduchých oxidů obsahuje mřížka i směsné oxidy – spinely $(\text{Me}^{\text{II}}\text{O}) \cdot (\text{M}^{\text{III}}\text{O}_2\text{O}_3)$ – kde Me a M jsou obecně kovy. Jednoduché oxidy jsou Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , FeO, CrO, Cr_2O_3 , NiO, MoO_3 , SiO_2 a směsné oxidy FeO-NiO, FeO- Fe_2CrO_3 , NiFe_2O_4 , FeCr_2O_4 , $\text{Fe}(\text{Cr}_2\text{O}_7)_3$, Fe_2SiO_4 . Neexistuje žádná jednoznačná závislost mezi tloušťkou a složením okujové vrstvy na jedné straně a teplotou a dobou tepelného zpracování a složením atmosféry na straně druhé. Existují určité souvislosti mezi složením základního materiálu a složením okuje, což následně ovlivňuje mořitelnost oceli a tím i složení mořicích lázní. Je samozřejmé, že moření korozivzdorných ocelí je obtížnější. Obecně se uvádí, že doba moření korozivzdorných ocelí je až 10x delší než u ocelí nelegovaných a používaná mořicí média musí být jiná, mnohem agresivnější.

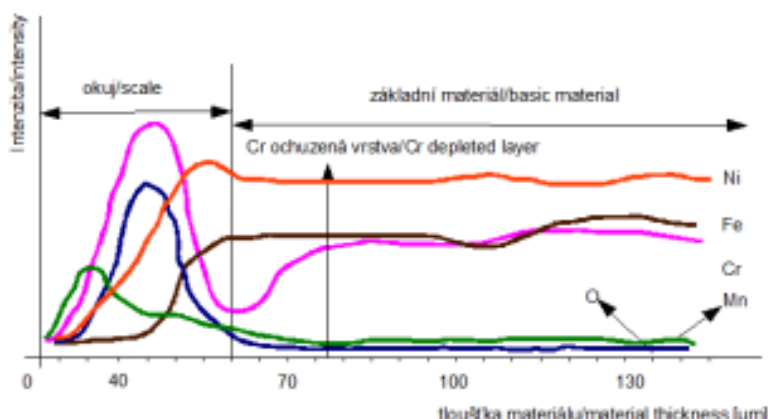
Podle složení ocelí lze navrhnout technologii moření (kyselina, směs kyselin, rozložení kyselin), případně navrhnout vhodnou předúpravu, která mořicí proces usnadní, případně urychlí (tryskání, elektrolytické moření, tavenina). Důležitou roli hraje i druh mořeného produktu – pás, drát, trubky, tyče apod., jiným hlediskem je skutečnost, zda se jedná o mezioperační či finální úpravu produktu.

Vliv prvků na strukturu okuje

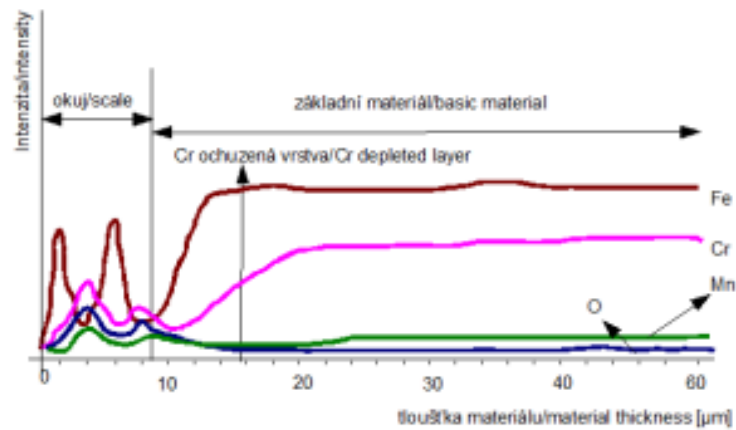
Chrom ovlivňuje nejvýznamněji **složení okuje a mořitelnost vysocelegovaných ocelí**. Z kovové matrice difunduje až do nejvyšších vrstev okuje, kyslík difunduje v opačném směru, a protože **afinita chromu vůči kyslíku** je vysoká, vytváří se na povrchu vrstva **oxidu chromitého**. Podobně jako Cr se chová Mn. Vnitřní vrstvy okuje obsahují spinely, objevují se místa obohacená Si, Al a těsně nad kovovou maticí u austenitických ocelí NiO. Pod oxidickou vrstvou je přiléhající vrstva kovové matrice **ochuzená o chrom**, která musí být s ohledem na nižší korozní odolnost rovněž odstraněna mořením.

Podmínky při tepelném zpracování, a hlavně způsob chlazení, ovlivňují tloušťku i složení okuje. U **pásu** (teplota, složení atmosféry, rychlost chlazení) lze při žíhání a chlazení **vytvořit podmínky** pro řízenou tvorbu takové okuje, která je následně **lépe mořitelná**. U drátů, obzvláště ve svitcích, je to složitější. **Tloušťka okuje u drátů je 20 – 100x větší** než u pásu. **Tloušťka okuje u austenitických drátů z oceli AISI 304** při teplotě 1040 – 1065 °C a době žíhání 30 – 60 min je mezi **13 – 23 μm** a u **AISI 430** při stejné atmosféře, době žíhání a teplotě 790 – 845 °C je **12 – 17 μm**. Obecný závěr – pro tloušťku okuje u drátů není jednoznačná závislost na teplotě, době žíhání a obsahu kyslíku v atmosféře.

Metodou GDOS byly sledovány **hloubkové profily rozložení prvků v okuji a maticí u drátů z austenitické a feritické oceli**, jejichž průběh je znázorněn na obr. 2 a 3.



Obr. 2: Schematické rozložení prvků na povrchu austenitické oceli (AISI 304).



Obr 3: Schematické rozložení prvků na povrchu feritické oceli (AISI 430).

U **austenitické oceli AISI 304** je zřetelný **nárůst obsahu Cr** v okujové vrstvě (obr. 2), přičemž jeho **křivka koresponduje** přesně s obsahem **kyslíku**, což potvrzuje vysokou afinitu ke kyslíku. Zajímavé je i chování **Mn**, jeho **difuze je srovnatelná s Cr**. Povrchová vrstva okuje je tedy tvořena velmi **špatně rozpustnými oxidy Cr a Mn**. **Fe** se dostává do povrchové vrstvy minimálně a **Ni** se obohacuje pouze část okujové vrstvy přiléhající k matrici.

Zcela **odlišné rozložení prvků** v okuji pozorujeme u **feritické oceli AISI 430** (obr. 3). Překvapivě v tomto případě obsahuje horní vrstva více **Fe** a teprve fáze pod ní obsahuje směs oxidů **Cr a Mn**. Směrem k matrici je vytvořena **další fáze** obohacená **Fe** a těsně u matrice je opět fáze oxidů **Cr a Mn**. Rozložení kyslíku v okuji vyvolává dojem, že oxidy železa se vyskytují v nižším množství a případně vyredukované železo je v kovové formě.

Pro představu uvádím **porovnání obsahu** (hm. %) některých prvků v okujové vrstvě a základní matrici u některých antikoročních ocelí a slitin (tabulka 1). Analýzy byly provedeny na vzorcích drátů v laboratoři VŠB-TU Ostrava.

Tabulka 1: Obsah prvků v matrici a v okujové vrstvě vybraných ocelí a slitin v hm. %

	O	Mn	Si	Cr	Fe	Ni	Ti	Al	Cu
AISI 304	-	1,5	0,6	18	70	10	-	-	-
okuj	34,0	1,5	-	14,4	49,6	0,5	-	-	-
AISI 430	-	1,1	0,8	17	80	-	-	-	-
okuj	37,0	2,7	0,4	34,0	22,6	0,9	-	-	-
Ni/Cr/Fe	-	-	-	23	14	61	-	-	-
okuj	42,7	-	-	50,2	1,1	2,9	2,2	0,9	-
Ni/Cu/Fe	-	1,0	-	-	1,5	66	-	-	31,0
okuj	27,8	0,9	-	-	1,3	46,2	-	-	23,8
Ti	-	-	-	-	-	-	99,2	-	-
okuj	48,5	-	-	-	-	-	51,5	-	-

Postupy používané k moření vysocelegovaných ocelí

Pro moření feritických a rychlořezných ocelí se využívá kyselina chlorovodíková (HCl) a kyselina sírová (H₂SO₄), pro austenitické oceli a slitiny především **směsí kyseliny dusičné (HNO₃) s kyselinou fluorovodíkovou (HF) nebo kyseliny sírové (H₂SO₄) s kyselinou fluorovodíkovou (HF) a peroxidem vodíku (H₂O₂)**.

K urychlení moření v kyselinách nebo směsích se předřazují postupy, které moření urychlují:

mechanické odokujení (tryskání, lámání, ohýbání) – svitky drátů, pás;

KMnO₄ + NaOH (feritické oceli) – drát, trubky;

elektrolýza v roztocích Na₂SO₄, NaOH, H₂SO₄ – pás;

elektrolýza v taveninách (NaOH, KOH) – drát, trubky;

oxidační tavenina (NaOH, NaNO₃, KNO₃);

redukční tavenina (NaOH, NaH).

Postupy způsobují fyzikální nebo chemické změny okuje a následné moření v kyselinách nebo směsích je snazší. Kratší expoziční časy v kyselinách, případně nižší koncentrace nebo teplota kyselin snižují zároveň hmotnostní úbytky při rozpouštění základního kovu.

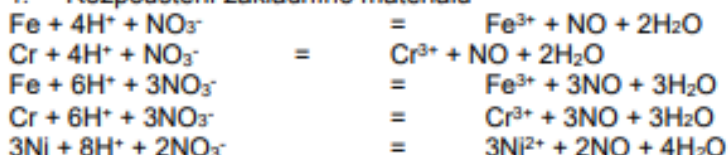
Nejčastěji je k moření ušlechtilých ocelí používána směs **HNO₃ + HF**. Kyselina fluorovodíková je **slabá kyselina** se silným sklonem k tvorbě **komplexních fluoridů kovů** a **kyselina dusičná** je silná kyselina s **oxidačními účinky**.

V první fázi moření dochází k rozpouštění oxidů kovů a základní matrice ochuzené o chrom kyselinou dusičnou a následuje přechod rozpuštěných kovů do fluoridových komplexů reakcí s HF. S rostoucí koncentrací komplexních fluoridů se rozpustnost těchto komplexů snižuje a začnou vypadávat ve formě kalů.

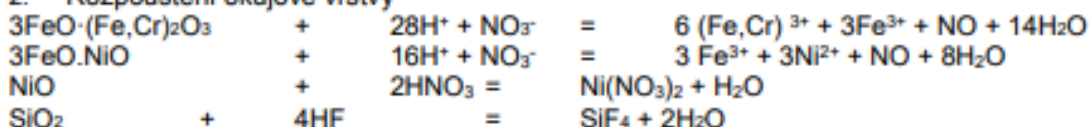
Kyselina dusičná se používá u **austenitických** ocelí v koncentracích do **14 – 16 hm. %** ve směsi s **3 – 5 % HF** při teplotách až do 65 °C. Směs nejlépe rozpouští železo a chrom, což umožňuje snadný vznik fluorokomplexů železa a chromu a to je příčinou snadného přemoření feritických nebo martenzitických ocelí ve směsích těchto kyselin. Vyšší obsahy HF podporují rozpouštění základní matrice, malé obsahy udržují malou rychlost moření. Pro moření **feritických a martenzitických** ocelí se používají nižší koncentrace a teploty kyselin, např. **8 % HNO₃ + 1 – 3 % HF** při 40 °C nebo **10 % HNO₃ + 0,7 – 1 % HF** buď za teploty okolí, nebo dokonce ochlazovaná (exotermická reakce).

Přehled reakcí probíhajících při moření ve směsné kyselině:

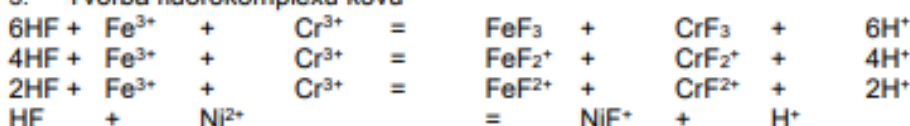
1. Rozpouštění základního materiálu



2. Rozpouštění okujové vrstvy



3. Tvorba fluorokomplexů kovů



4. Teplotní intervaly stability komplexů

20 – 45 °C	FeF ₃ , FeF ₂ ⁺ , CrF ₃ , CrF ₂ ⁺
46 – 65 °C	CrF ₂ ⁺ , FeF ₂ ⁺ , CrF ²⁺ , FeF ²⁺
65 – 75 °C	CrF ²⁺ , FeF ²⁺ , (Cr ³⁺ , Fe ³⁺)

Moření austenitických, feritických a martenzitických ocelí probíhá rovněž ve směsích **H₂SO₄ + HF**. Směs má schopnost rozpouštět kovy a rozpouštění je v průběhu moření podporováno přidávkem oxidační složky (peroxid vodíku, provzdušnění) podle měřeného redox-potenciálu. Tyto směsi jsou **ekologicky výhodnější** (nejsou exhalace NO_x, nepřítomnost rozpustných dusičnanů), mají však **výrazně vyšší hmotnostní úbytky**. Pro moření vysocelegovaných ocelí nejsou tyto směsi tak univerzální jako směsi HNO₃ + HF.

Pasivace korozivzdorných ocelí.

Korozní odolnost austenitických, chromniklových ocelí vedla k označení těchto ocelí jako ušlechtilých, čímž byla naznačena určitá podobnost chování ve srovnání s ušlechtilými kovy. Zatímco u ušlechtilých kovů (Au, Pt) vyplývá jejich ušlechtilost z elektronové konfigurace 6s¹ 5d⁹ resp. 6s¹ 5d¹⁰ valenčního orbitu, pasivní chování austenitických ocelí je dáno zcela jiným mechanismem.

Ukázalo se, že postupným **legováním Cr** do oceli dochází k pozoruhodnému jevu. Zatímco v množstvích Cr do 12 % nedochází k výrazným změnám při rozpouštění oceli v koncentrované kyselině dusičné, při **13 % Cr** dochází ke skokové změně a materiál se dále nerozpouští. Materiál se pokryl **vrstvou Cr₂O₃**, která jej zároveň chrání.

Jev lze vysvětlit následovně. Legování 13 % Cr statisticky znamená, že každý 7 atom na povrchu je Cr. Termodynamicky má Cr ve srovnání s Fe (Ni, Mo) největší afinitu ke kyslíku. **Austenitické** oceli mají tu vlastnost, že po odstranění cizorodých látek z kovové matrice, nejčastěji mořením nebo elektrochemickým leštěním, se vytvoří na povrchu **korozně resistantní ochranná vrstva**.

Analýzou těchto vrstev, vykazujících dobrou pasivační schopnost, se stanovilo složení cca 65 % Cr + oxidů Cr a cca 35 % Fe a oxidů Fe.

Optimální tloušťka pasivační vrstvy za normálních podmínek činí asi **1,5 – 2,5 nm** a vykazuje spojitý přechod k základní kovové matici. Přednostní tvorba Cr₂O₃ případně Cr(OH)₃ potvrzuje silnou afinitu chromu ke kyslíku.

Možná oxidační činidla vyžadují **rozdílné doby oxidace** – např.:

vzduch	48 – 96 hod
voda	6 – 15 hod
HNO ₃ (různé konc.)	30 – 120 min

Prakticky je k vytvoření pasivační vrstvy využívána **především HNO₃**. V rozsahu 2 - 30 %, rozmezí teplot 20 – 35 °C a expozici 10 – 120 min není žádný rozdíl v kvalitě vytvořené vrstvy.

Tam kde jsou ve filmu defekty – okuje, vměstky, intermetalické sloučeniny, karbidy chromu nebo mechanické defekty – je stabilita filmu snížena. Další ovlivnění stability mohou způsobovat vnější vlivy – např.

chloridy v elektrolytech.

Pro pasivaci povrchu je předpokladem vytvoření **čistého, kovového povrchu**. To předpokládá chemickou úpravu – odmašťování, moření, případně elektrochemické leštění. Po moření musí být zbytky mořicích kyselin a solí dokonale opláchnuty. Doporučuje se pH oplachových vod min. 8 (např. roztoky sody). Nejčastěji jsou pro pasivaci používány roztoky **20 - 25%**-ní kyseliny dusičné. Po pasivaci se používá vícestupňový oplach, pokud jsou vysoké požadavky na čistotu povrchu oceli v dalším použití (např. jaderná energetika), doporučuje se závěrečný oplach ve změkčené nebo demineralizované, horké vodě.

Literatura:

RAFAEL RITUPER: Beizen von Metallen, 1993

JOSEF ŠTURC a kol.: Moření oceli, 1985

VLADIMÍR ČÍHAL: Korozivzdorné oceli a slitiny, 1999

GEORG HENKEL, BENEDIKT HENKEL: Hinweise zum Passivschichtphänomen bei austenitischen

E
d
e
l
s
t
a
h
l
l
e
g
i
e
r
u
n
g
e
n
,
2
0

Nejnovější ekologické inovace firmy Atotech v povrchových úpravách

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

Legislativa REACH

Evropská legislativní úprava známá pod zkratkou REACH, která vstoupila v platnost 1. června 2007, klade na průmysl povrchových úprav značné nároky. Proklamovaným cílem REACH je ochrana lidského zdraví a životního prostředí před nežádoucími účinky chemických látek, z čehož vyplývají omezení výroby či používání mimořádně nebezpečných látek. K srpnu 2012 je na seznamu látek vyžadující autorizaci k použití (tzv. *Annex XIV*) celkem 14 látek *vzbuzujících mimořádné obavy* (anglicky SVHC - Substance of very high concern). Na tzv. *čekací listině* pro zařazení do *Annex XIV* je dalších 84 látek, mezi kterými je celá řada chemikálií běžně používaných pro povrchové úpravy. Seznam těchto látek navíc narůstá, tudíž je zde velký tlak na technologické inovace.

Dlouhodobou strategií výzkumu a vývoje v Atotechu, která jde ruku v ruce s legislativou REACH, je náhrada těchto látek neškodnými či alespoň méně škodlivými. Neopomenuto není ani hledání energetických a provozních úspor u technologií stávajících.

Kyselé zinkování bez kyseliny borité

Jednou z látek na „černé listině“ je i kyselina boritá, která je od 1.12.2010 klasifikována jako toxická. Limitní koncentrací pro označení *toxické* ve výrobcích je 5,5 % obj. kyseliny borité, což je cca 55 g/l H_3BO_3 . Toto není jediné omezení, které se vztahuje na kyselinu boritou. V některých, zejména přímořských zemích jako například ve Španělsku, je limitní koncentrace v odpadních vodách dokonce jen 2 ppm H_3BO_3 . V budoucnu bude jistě tendence tyto limity zavést i na celoevropské úrovni. Atotech proto vyvinul a úspěšně zavedl do provozu kyselou zinkovací lázeň **Zylite ST** a kyselou lázeň pro pokov slitinou zinek-nikl **Zinni ST AF 210**.

Náhradou kyseliny borité v lázních za netoxický stabilizátor se lze nejen úplně vyhnout použití kyseliny borité, ale získat i další výhody. Stabilizátor se dodává v kapalné formě, čímž se značně usnadní manipulace, odpadá zdoluhavé rozpouštění jako u kyseliny borité a dávkování lze i snadno zautomatizovat. Nemůže také dojít k polarizaci anod a případnému zničení titanových košů. Starší lázně lze velmi snadno převést na tuto novou technologii.

Pasivace bez kobaltu

Pasivace na bázi trojmocného chromu jsou běžně používány v průmyslu povrchových úprav pro galvanické povlaky Zn a ZnNi jako náhrada za chromátování přípravky s obsahem šestimocného chromu. V současné době nabízejí nejlepší trojmocné pasivace vysokou protikorozní ochranu a jsou odolnější vůči vyšším teplotám než dříve používané přípravky se šestimocným chromem. I když moderní pasivace neobsahují šestimocný chrom, stále se v nich vyskytují nebezpečné látky, mezi kterými jsou soli kobaltu. Legislativa REACH zařadila soli kobaltu na *čekací listinu* pro zařazení do seznamu látek, jejichž použití bude muset být autorizováno. Kvůli značnému finančnímu a administrativnímu nákladu na autorizaci, bude snazší se jejich použití úplně vyhnout.

Alternativní přípravky s nejméně stejnou účinností jsou dostupné již dnes. Jedním z nich je i **Ecotri NOCO**. Díky svému složení (bez kobaltu i bez komplexantů) umožňuje i výrazné snížení nároků a nákladů na likvidaci odpadních vod. První provozní zkušenosti získané ve Francii, Itálii i České republice prokázaly, že **Ecotri NOCO** umožňuje dosáhnout srovnatelné korozní odolnosti povlaku bezkyanidového alkalického zinku a kyselého zinku s povlaky získanými s Ecotri, Ecotri HC a Ecotri HC2. Korozní odolnost lze ještě dále zvýšit následnou aplikací vhodného utěsnění.

Dekoratívni chromování bez šestimocného chromu

Šestimocný chrom je jednou z ikon nebezpečnosti chemikálií. Zatímco použití v následných úpravách zinku, slitin zinku a hliníku je dnes již téměř minulostí, sloučeniny šestimocného chromu se stále využívají v dekorativním chromování. Přitom již několik desetiletí existují na trhu alternativy. V poslední době byly tyto technologie navíc vylepšeny a Atotech je nabízí pod obchodním názvem **TriChrome**. Portfolio **TriChrome** je velmi široké a zahrnuje celou barevnou škálu od chromově bílé až po velice atraktivní kouřově tmavé povlaky

(nejnověji **Trichrome Graphite** poskytující nejtmaší odstín). Díky značnému technologickému pokroku je provoz těchto lázní sice stále náročnější než provoz tradičních lázní se šestimocným chromem, nicméně jejich výhody, zejména vysoká úroveň bezpečnosti práce, výrazně nižší koncentrace Cr v lázni, nižší pracovní teplota a vyšší vylučovací rychlost je předurčují jako plnohodnotnou náhradu. Situace s autorizací použití šestimocného chromu v dekorativním pokovení je stejná jako u pasivací s kobaltem, existuje 100% náhrada za environmentálně horší produkt, tudíž nemá ekonomický smysl usilovat o získání autorizace.

Bezfosfátové předúpravy před lakováním

Voda kontaminovaná fosforem, ať z průmyslové výroby, z přebytečného hnojení, zemědělské výroby nebo z domácností, představuje značný problém pro vodní toky, neboť rozpuštěné sloučeniny fosforu narušují biologickou rovnováhu. Každoročně se nejen u nás objevují úhyny ryb v eutrofizovaných vodách, či zelenání téměř všech volných vodních nádrží v letních měsících. Eutrofizace vod znamená velký problém i například pro tak velké vodní útvary jako je Baltské moře či delta Dunaje. Problém s nadměrnou koncentrací fosforu ve vodách je tedy vskutku mezinárodní a jsou tendence omezit vypouštění sloučenin fosforu do životního prostředí.

Dle přílohy č.1 nařízení vlády č 61/2003 Sb je nejvyšší přípustná koncentrace celkového fosforu v odpadních vodách z provozů povrchových úprav 3 mg/l. Tato norma patří spíše mezi ty přísnější v EU (např. v jižní Evropě jsou normy běžně 10 – 50 mg/l), nicméně lze v budoucnu očekávat ještě její zpřísnění. Atotech přichází s řešením, které v současnosti jde i nad tento rámeček. Řešením je naprostá eliminace použití sloučenin fosforu při lakování. Při použití tradiční fosfátovací technologie vznikají, jak je všeobecně známo, nežádoucí usazeniny a kaly, které způsobují četné provozní problémy jako je ucpávání trysek, potrubí, čerpadel a usazování na stěnách fosfátovacích komor. Navíc tradiční předúpravy před práškovým lakováním se zpravidla provozují při vyšších teplotách a produkují velké množství odpadního kalu, jehož likvidace je z ekologického hlediska problematická. **UniPrep** a **Interlox** jsou nejnovějšími řadami technologií pro předúpravu povrchu před lakováním. Tyto technologie nahrazují tradiční železnaté i zinečnaté fosfátování, přičemž principiálně odstraňují mnohé problémy spojené s fosfátováním.

Prvním krokem jakékoliv předúpravy je samozřejmě dokonalé odmaštění zboží. Novinkou v portfoliu je odmašťovací lázeň neobsahující žádné sloučeniny fosforu **UniPrep PF – 1 (Phosphorous Free)**. Lázeň je určena pro odmaštění všech běžných materiálů povlakovaných v práškových i mokrych lakovnách, přičemž pracuje při teplotě 25 – 50 °C. Životnost lázně lze nadále prodloužit využitím biotechnologie. Bioaktivní složky v lázni rozkládají organické látky, jakými jsou mimo jiné i nečistoty nebo mastnota, na oxid uhličitý a vodu. Tím dochází k přirozenému odbourávání nečistot v lázni a výraznému prodloužení životnosti lázně. Stojí za pozornost, že některé odmašťovací lázně Atotechu jsou v provozu bez výměny několik let! **UniPrep PF-1** neobsahuje silné komplexanty ani alkyfenoxylové povrchově aktivní látky, takže ani z tohoto hlediska nepředstavují odpadní vody žádný problém.

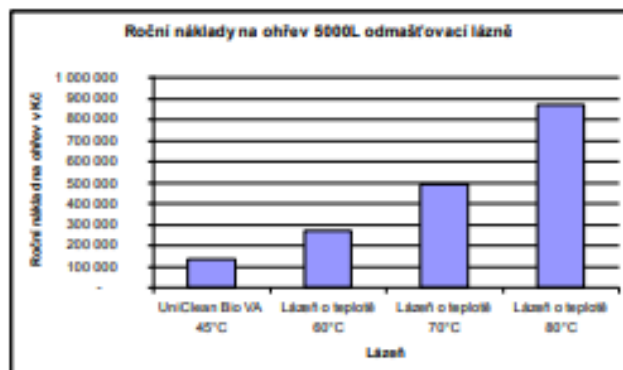
Pro pasivaci lze zvolit principiálně dvě odlišné technologie. První z nich je **UniPrep AP 100**, která na povrchu základního materiálu vytváří tenkou vrstvu organického polymeru. Tato vrstva, ač v řádu několika nanometrů, zajistí srovnatelnou, nebo i lepší korozní ochranu a přilnavost laku k základnímu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

Pokud jsou nároky na předúpravu vyšší nebo se zpracovává větší množství hliníku, je vhodnější použít pasivační technologii **Interlox 5705**. **Interlox 5705** je bezchromovou zirkonovou pasivací určenou na všechny kovové základní materiály včetně hliníku, pro který je certifikována dle Qualicoat. Od technologie **UniPrep AP 100** se liší tím, že na povrchu základního materiálu vytváří konverzní vrstvu oxidu zirkoničitého. Tato vrstva je vysoce korozně odolná a díky své krystalické struktuře výrazně zvyšuje adhezi laku na základní materiál. Protikorozními vlastnostmi se **Interlox 5705** blíží nebo dosahuje kvalit zinečnatého fosfátování, ovšem za daleko příznivějších a jednodušších provozních podmínek. Technologie **Interlox 5705** je provozována za teplot od 15°C, nevytváří žádné usazeniny na stěnách postřikových boxů a je mimořádně snadno použitelná ve všech linkách s alespoň čtyřmi procesními vanami nebo postřiky.

Odmašťování za nízké teploty

Nízkoteplotní odmašťovací přípravky jsou samozřejmě využitelné i v galvanice, navíc s výhodou použití biotechnologie pro zajištění dlouhé životnosti lázně. Odmašťovací lázně řady **UniClean Bio** jsou navrženy tak,

aby zajistily výborné odmaštění celé řady základních materiálů již při teplotě 45°C. Speciální tenzidy zajistí odmaštění při nízké teplotě a biologická složka díky schopnosti přirozeně odbourávat emulgované oleje zase významně prodlouží životnost odmašťovací lázně, v některých případech až na roky. Odmašťovací lázně se tak přirozeně regenerují a odmašťovací účinek lázně se časem nesnižuje. Co se naopak výrazně sníží jsou náklady na ohřev a udržování teploty lázně (řádově více než o 50%), množství odpadu a množství přísad pro znovuzakládání lázně. Provozní zkušenosti z ČR potvrzují významné úspory, navíc díky nízké provozní teplotě lze pro ohřev odmaštění využít tepelné čerpadlo a využít například odpadní teplo vznikající v galvanizačních lázních.



Graf 1.: Porovnání ročních nákladů na ohřev a udržování provozní teploty při 3 směnném provozu a objemu lázně 5000 litrů a ceně za energii 3,20 Kč/kWh.

Ekologicky šetrné chemické odlakování

Stoprocentní kvalita povrchové úpravy a nulová zmetkovitost je cílem každého výrobce. Tento cíl je ale prakticky nedosažitelný, tudíž nastává problém, jak opravit vadnou povrchovou úpravu. V lakovnách se navíc kromě opravy zmetků jedná i o odlakování dílů pro repasi, odlakování závěsů, háčků a případně i maskovacího materiálu. Zařízení pro odlakování bývá často kvůli svému „negativnímu vlivu“ na okolí umístěno v nepříliš viditelných místech výroby nebo se, ještě raději, provádí odlakování externě. Legislativa REACH se také velmi citelně dotkla i oblasti chemického odlakování. Již nyní platí praktický zákaz dříve běžně používaného dichlormethanu, přičemž další látky jsou na listině látek mimořádně nebezpečných (1-methyl-2-pyrrolidon, formaldehyd).

Odlakovače **Master Remover** byly uvedeny na trh již v roce 2007, mají všechny výhody chemických odlakovacích lázní, ale díky svému složení vyhovují všem dnešním požadavkům na ekologicky šetrný provoz. Lázně vynikají i bezkonkurenční rychlostí odlakování a prakticky neomezenou životností lázně, neboť je lze snadno filtrovat a doplňovat. Nejpoužívanější lázně z portfolia, **Master Remover 4500**, je tvořena emulzí nezávadného organického rozpouštědla s alkalickou směsí hydroxidů a tenzidů. Tato emulze tak za tepla dokáže odstraňovat nejrůznější laky rychlostí 3 - 10µm (při 40 - 70°C) za minutu. Odlakování dílců s vrstvou práškového laku cca 80 - 100µm je tak záležitostí maximálně desítek minut.

Program Ecosolutions společnosti Total

Program **Ecosolutions** ropného koncernu Total, jehož jednou ze součástí je i Atotech, vyzdvihuje inovativní řešení pro úspory energií a snížení dopadu průmyslové výroby na životní prostředí. Výrobek s označením Ecosolutions musí mít stejný výkon jako konvenční produkt, ale zároveň musí umožnit výrazné snížení spotřeby energie, vody nebo emisí. Program Ecosolutions byl představený v roce 2009 a dnes zahrnuje více než 30 různých výrobků z portfolia koncernu Total.

Tricotect – Regenerační Systém pro Pasivace

V roce 2011 byl regenerační systém **Tricotect** společnosti Atotech oceněn známkou Ecosolutions. Tricotect je regenerační jednotka na bázi iontoměníčů pro regeneraci pasivačních lázní. Tím, že odstraňuje z pasivační lázně rozpuštěný zinek a železo, umožňuje Tricotect prakticky neomezenou životnost lázně bez nutnosti její pravidelné

obměny. Díky stabilně nízké koncentraci kontaminantů tak lze udržovat stálou vysokou kvalitu povrchové úpravy a stabilní vzhled zboží.

Spojením moderních chemických přípravků a speciálního výrobního zařízení tak lze uspokojit i ty nejnáročnější požadavky na kvalitu a zároveň zachovat hospodárnost procesů.

Závěr

Legislativa REACH přináší do průmyslu povrchových úprav velké množství nových omezení a zákazů. Ač je jejich naplňování jistě nepříjemné a na první pohled zbytečné, berme to jako impulz, který povede ke zlepšení provozní praxe a snížení byť i jen části dopadu průmyslové výroby na životní prostředí. Plnohodnotné alternativní technologie jsou již dnes k dispozici, stačí je jen začít naplno využívat.

Zdroje:

European Chemical Agency: <http://echa.europa.eu/web/guest>

English abstract

Changes in the metal finishing industry are either driven by improved product performance, better economic properties of processes or environmental concerns. The new European regulation REACH, in force since 2007, brings new limitations for using substances of very high concern, e.g. salts of cobalt and hexavalent chromium or boric acid. Atotech, as leading worldwide supplier of surface treatment solutions, is coming with new technologies that comply not only with REACH, but bring further technological advantages to its users.

Oplachová technika a zpracování odpadních vod

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

V linkách povrchových úprav jsou produkované odpadní vody zpracovávány v souladu s požadavky Vodního zákona v systému děleného vodního hospodářství. Produkované kapalné odpady se dělí jednak podle koncentrace na koncentráty a oplachy a jednak podle přítomných škodlivin. Toto dělení pak umožňuje zpracování jednotlivých znečišťujících složek za optimálních reakčních podmínek. Rozhodující ve všech případech je pak množství emitovaných škodlivin.

Pro snížení produkce škodlivin do odpadních vod, či jejich objemu je možno použít mimo přímých investičních zásahů spojených se zásahem do linky, či instalací pomocných zařízení i organizační opatření, která obvykle odstraní stereotypní návyky ve vedení procesů povrchových úprav, nebo čištění odpadních vod. Tato opatření ač se zdají triviální mnohdy přinášejí podstatné efekty a nevyžadují žádné náklady.

Minimální produkce odpadů, tj. emise škodlivin do odpadních vod je jedním z neefektivnějších zásahů z hlediska ekologického i ekonomického. Nelze samozřejmě provádět bez dodržení základních provozních požadavků na úkor kvality povrchových úprav, kdy musí být odstraněny veškeré nečistoty a zbytky lázní na úroveň požadovanou při přechodu z jedné operace do druhé. Lze se však zaměřit na efektivnější využití lázní a jejich regeneraci, snížení jejich ztrát výnosem a případně využití postupů, které neprodukují odpadní vody. Pozitivních efektů lze dosáhnout v následujících oblastech:

- **Kontrolní a řídící činnost** - mnohdy přinášejí podstatné efekty pouze zdokonalení technologické kázně a dodržování provozních postupů. V této oblasti hraje podstatnou úlohu pozornost věnovaná spotřebě oplachových vod nejen na celé lince, kdy vědomí obsluhy, že se jedná o sledovaný parametr vede k úsporám až 20% původní spotřeby oplachové vody. Stejně tak je nutno zkontrolovat rutinní činnost obsluhy linek povrchových úprav i na čistícím odpadních vod. K častým závadám patří dávkování příliš koncentrovaných činidel, kdy dochází k předávkování, chybná manipulace s příslušenstvím linky povrchových úprav, zejména u filtrů, kdy dochází mnohdy ke zbytečnému úniku větších objemů lázní a to v mnohých případech i mimo příslušnou sekci odpadních vod, což může působit značné problémy při zpracování aj..
- **Zásahy v oplachovém systému** – opatření v této oblasti musí respektovat požadavky na kvalitu oplachu v následném procesu povrchové úpravy, avšak i zde je možno provést smysluplné zásahy. Za procesy pracujícími za zvýšené teploty je možno instalovat ekonomický oplach, z něhož jsou doplňovány ztráty funkční lázně vzniklé odparem a výnosem. Na základě provedených provozních měření se ustaví rovnováha koncentrací v tomto systému tak, že ekonomický oplach dosahuje 10% funkční lázně. Z této bilance tedy plyne, že se takto podaří zachytit až 90 % vynášené lázně, což poskytuje jak ekonomický efekt, tak efekt v oblasti ekologické, kdy se o uvedené procento záchytu sníží produkce rozpuštěných anorganických solí v odpadních vodách. V případě lázní pracujících za studena obecně instalace ekonomického oplachu neposkytne tento efekt, pokud není ekonomický oplach jinak využíván, či nejsou regenerovány jeho složky. Další možností je využití koncentračních technik, kdy je ekonomický oplach zahuštěn na úroveň koncentrace lázně, či vyšší a je vrácen do funkční vany.

Instalací vícestupňových protiproudých oplachů se podstatně sníží objem produkované odpadní vody. Toto je možno posoudit z následujícího srovnání:

Při použití metodiky výpočtu oplachů dle Kuschnerova vzorce $L = m \cdot (R)^{1/n}$ při běžném oplachovém kritériu $R = C_0/C_n = 900$, kdy C_0 = koncentrace složky v lázni, C_n = koncentrace složky v posledním stupni oplachu V jedноступňovém oplachu ($n=1$) při výnosu lázně 0,1 l/m² činí spotřeba vody $L = m \cdot (R)^{1/n} = 0,1 \cdot 900 = 90$ l/m². *Poznámka: při výpočtu je nutno dbát na zachování stejného rozměru všech objemových vstupů a vyjádření ploch*

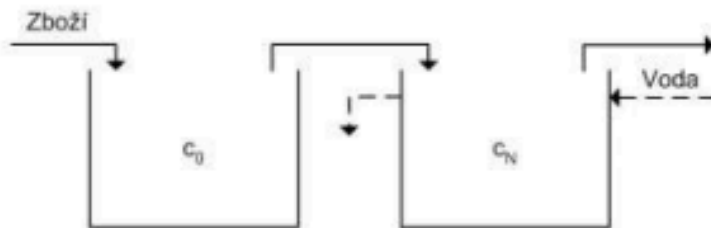
Ve dvoustupňovém protiproudém oplachu pak $L = 0,1 \cdot (900)^{1/2} = 3$ l/m². V obou případech je zboží stejně kvalitně opláchnuto, ale v jedноступňovém oplachu je obsaženo 0,1 litru lázně v 90 litrech oplachové vody a v druhém případě pak jen ve 3 litrech oplachové vody.

V systému dvoustupňového oplachu s zařazeným ekonomickým oplachem se při výpočtu vychází z koncentrace ekonomického oplachu, která je cca 10% oproti funkční lázni a oplachové kritérium pak má následující tvar:

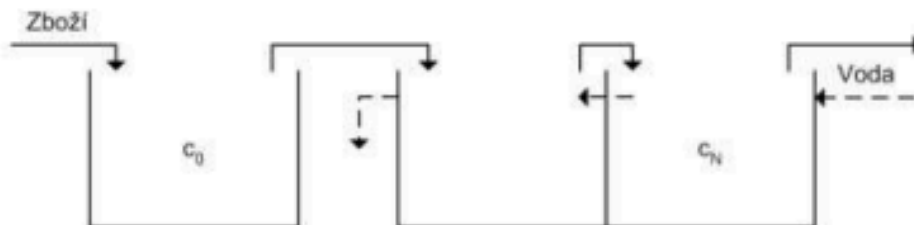
$R = C_0/C_n = 90$, $L = 0,1$. $(90)^{1/2} = 0,95 \text{ l/m}^2$. V tomto objemu odpadních vod je však pouze 10 ml funkční lázně v cca 1 litru oplachové vody, což dává lepší předpoklady pro čištění, případně pro násobné využití oplachové vody.
Schéma uvedeného uspořádání je uvedeno v následujícím obrázku č 1.

Obr č. 1 Schema variant oplachového systému

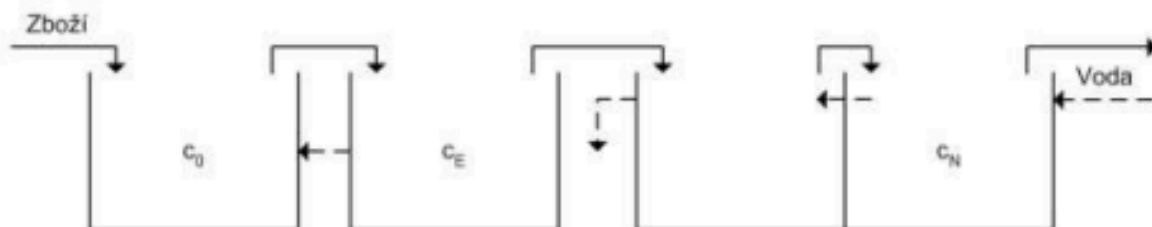
Jednostupňový protiproudý oplach



Dvoustupňový protiproudý oplach



Dvoustupňový protiproudý oplach s ekonomickým oplach



V následující tabulce je uvedena produkce odpadních vod při použití různých oplachových systémů.

Produkce oplachových vod v l/m^2 z linky produkujících 500m^2 upravené plochy za směnu				
Operace	R	Oplach $n = 1$	Oplach $n = 2$	Oplach $EO + n = 2$
Odmaštění	-	-	-	-
Oplach	900	90	3	0,94
Moření	-	-	-	-
Oplach	625	62,5	2,5	0,8
EL Odmaštění	-	-	-	-
Oplach	900	90	3	0,94
Dekap	-	-	-	-
Oplach	625	62,5	2,5	0,8

Zinkování kyselé	-	-	-	-
Oplach	900	90	3	0,94
Vyjasnění	-	-	-	-
Oplach	900	90	3	0,94
Chromátování	-	-	-	-
Oplach	2500	250	5	1,6
Sušení	-	-	-	-
Celkem l/m ²	-	735	22	6,96
Za směnu m ³	-	367,5	11	3,48

Uvedé schéma linky je hypotetické a slouží ke zdokumentování efektu oplachového systému na produkci odpadní vody. Z praktického a provozního hlediska nemá význam instalovat ekonomický oplach po procesu kyselého zinkování.

Jak je zřejmé, zařazení dvojstupňového oplachu má i rozhodující vliv na dimenzování čistírny a investiční náklady takto realizované v lince přináší větší efekt, než při jejich vynaložení na zvýšení objemové kapacity čistírny. Pokud je to vhodné a bude zařazen v tomto systému ekonomický oplach, sníží se obsah lázně v oplachových vodách minimálně o 80% až 90%. Pozitivní efekty přináší i kombinace ponorového a postřikového oplachu, kdy je zejména výhodné aplikovat nátok čerstvé vody do oplachu jemným postřikem na zboží při vyjíždění z oplachu. Takto lze získat efekty v účinnosti oplachu blížíící se až 60% jednoho oplachového stupně. Zde záleží na objemu přiváděné vody a uspořádání postřikových trysek, které musí mít dostatečný průtok pro účinný sestřik.

- Údržba lázní

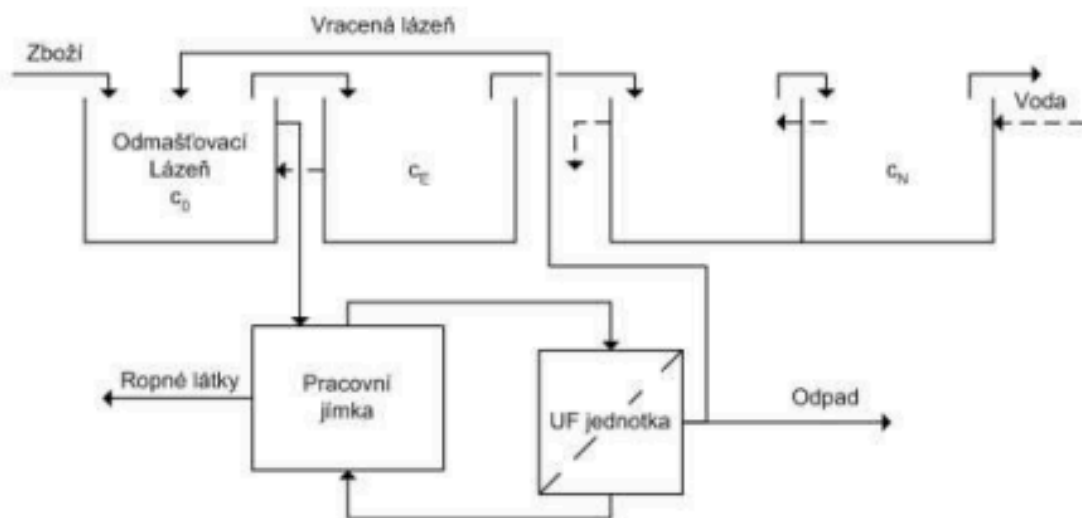
Je aktuální zejména u odmašťovacích lázní, neboť nové technologie poskytují ekonomicky dostupné procesy k výraznému prodloužení funkčního času těchto lázní. Postupy regenerace se vyvinuly od základních separačních postupů, které spočívají v separaci ropných látek pouze na základě jejich gravitačního oddělování, či využití koalescenčních filtrů s následnou sedimentací až po současně nejpoužívanější tlakové membránové procesy, především se jedná o mikrofiltraci a ultrafiltraci, která se zapojuje do okruhu s klasickým oplachovým systémem. Přehled aplikačních možností tlakových membránových procesů je uveden v následující tabulce. ahrnuty jsou i procesy nanofiltrace, protože efektivně nahrazují doposud hojně používané postupy změkčování s využitím katexů v sodíkové formě, které jsou velkým producentem RAS v případě jejich regenerace. Zde dochází ke změkčení na základě nepropustnosti membrány pro dvojmocné a trojmocné ionty, dochází tedy i k odželeznění, odmanganování a snížení obsahu síranů aj. A to bez produkce dalších škodlivin. Obdobně to platí i pro proces přípravy vody reverní osmozou.

Tab. č. 1 Charakteristika pracovních podmínek tlakových membránových procesů

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

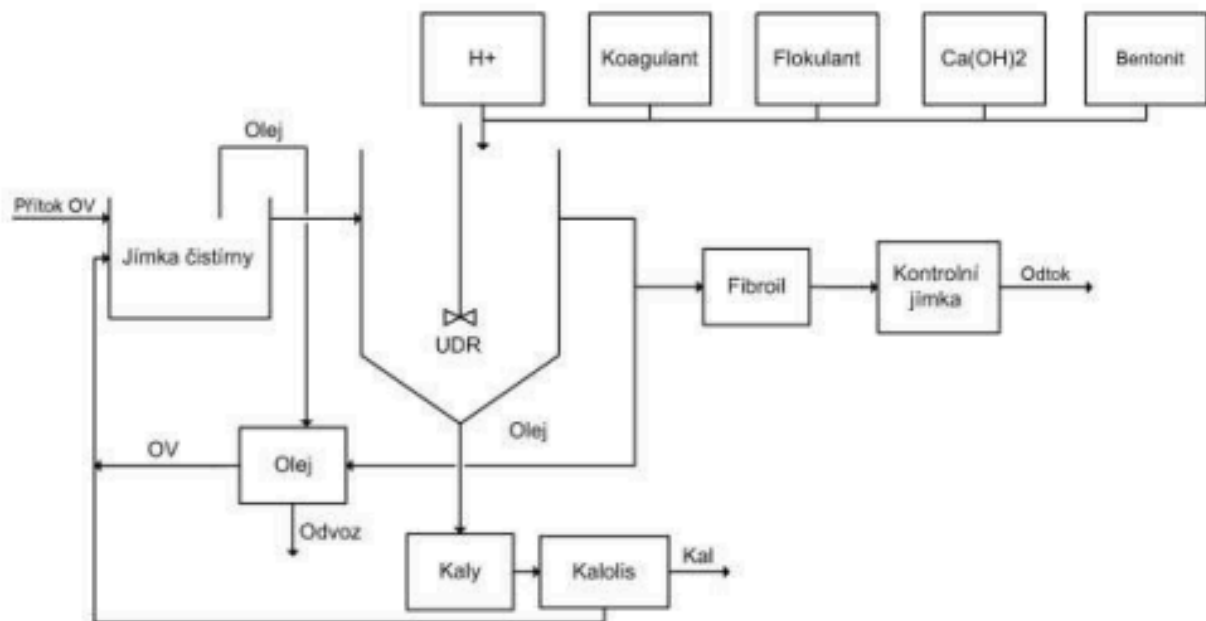
Technologické schéma zapojení regeneračního systému odmašťovací lázně je uvedeno na obr. č. 2. Z odmašťovací lázně se průběžně odebírá lázeň do pracovní jímky ultrafiltru (případně mikrofiltru), kde jsou zachyceny ropné látky a vyčištěná lázeň se vrací zpět do pracovní lázně. Zachycené ropné látky se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

Obr.č. 2 Technologické schéma regenerace odmašťovací lázně



Pro ilustraci provozních efektů je uvedeno technologické schéma klasické deemulgační čistírny (obr. č.3), ze kterého je zřejmý poměrně velký rozsah zařízení a složitý postup úpravy v porovnání např. s alkalicko kyselými vodami. Pokud uvážíme, že odmašťovací lázně obsahují 30 – 60 g/l alkalických solí, které je nutno před vypuštěním zneutralizovat a pro separaci ropných látek pak použít koagulant při nízkém pH, vychází produkce RAS z jednoho litru koncentrátu cca 80 – 150 g/l. V případě uvedeného prodloužení životnosti odmašťovací lázně je to rozhodující efekt. Dále pak je nezanedbatelná úspora v investičních a provozních nákladech u popsané běžně používané technologie.

Obr. č. 3 Technologické schéma čistírny vod s obsahem ropných látek



Mimo údržby nejčastěji provozovaných odmašťovacích lázní lze dosáhnout podstatných efektů v prodloužení životnosti i uřady dalších funkčních lázní poměrně hodně známými a běžně používanými postupy. Např. u chromových lázní odstraňováním dvoj- a trojmocných kovů na iontoměničích, či dalšími technikami a snížení obsahu síranů sražením pomocí uhlíkatanu barnatého, separace železa ze zinkovacích lázní srážením, separace balastních iontů z chemické niklovací lázně pomocí elektrodiálýzy aj.

Není nutno zdůrazňovat běžně používanou filtraci a sorpci, což jsou základní procesy sloužící pro provoz lázní.

- **Použití alternativních technologií** – tam kde je to možné použít např. místo moření tryskání, případně technologie snižující zamaštění výrobků již při jejich zpracování, vytváření alternativních povlaků se sníženou náročností v oblasti produkce odpadních vod
- **Technologičnost výrobku** – tento požadavek platí obecně ve všech povrchových úpravách na mokré cestě, kdy výrobky musí být konstruovány tak, aby byl minimalizován objem výnosů, nesmí mít polozavřené dutiny bez odtoku.
- **Závěsová technika a způsob zavěšování** – úzce souvisí s předchozím požadavkem, kdy musí být výrobky zavěšeny tak, aby byl umožněn co možná nejrychlejší odtok a odkap roztoků. Pozornost je nutno věnovat i stavu závěsové techniky, kdy může docházet k masivnímu výnosu lázní v prostorech pod porušenou povrchovou úpravou závěsu.
- **Použití nízkokonzentrovaných lázní** - snížení výnosu lze dosáhnout snížením viskozity, případně povrchového napětí lázně, současně pak při snížení koncentrace složek klesá i hmotnostní výnos do oplachových vod. Tento efekt je významný, neboť může podstatně přispět ke snížení obsahu anorganických rozpuštěných solí ve vyčištěné vodě.
- **Následné využití oplachové vody** - je možné u některých procesů, které produkují buď málo znečištěné oplachové vody, které neobsahují složky, které by negativně mohly ovlivnit mezioperační oplach ve kterém se využijí, jedná se např. o závěrečné oplachy demivodou, nebo o oplachy v analogických systémech, např. oplach po elektrolytickém odmaštění lze využít k oplachu po chemickém odmaštění, nebo oplach po dekapování v kyselině lze využít k oplachu po moření.
- **Násobné využití vody** – je možné opět u závěrečných oplachů v demivodě, kde se oplach udržuje na nízkém obsahu ras, s vodivostí nypř. 20 – 30 $\mu\text{s}/\text{cm}$, kdy je výhodnější tuto vodu použít jako vstupní do přípravy demivody, což je výhodnější, než použít vodu pitnou, která může mít i řádě vyšší zasolení. Obdobně se dá udržovat i řada oplachů, kde je výhodné získávání některé složky z oplachových vod, především drahých kovů.
- **Použití šedé kúry mozkové** – je sice nejjednodušší, ale silně opomíjené, většinou je vedena filozofie vedení technologického procesu mottem: „vždy se to tak dělalo, tak proč to dělat“

jinak.* Zde však je třeba zohlednit vývoj v oblasti chemického složení přípravků a možnosti využití nových technik jak ve vedení procesů, tak k údržbě lázní a čištění odpadních vod. Nejen však tyto sofistikovanější zásahy vedou ke zlepšení stávajícího stavu. Mnohdy stačí např. nedávat již odmaštěné výrobky do nevymytých nádob v kterých byly k odmaštění dodány a v případě hromadného odmaštění malých dílců nevylévat steklý olej z přepravky do odmašťovací lázně při plnění bubnu.

PosiTector® SmartLink

Nový podoba měřicího přístroje

Ing. Libor Keller, CSc.
TSI System s.r.o.

Abstrakt

Měření tloušťky povrchových úprav je důležitou součástí kontroly kvality jejich provedení. K měření tloušťky se využívají již vesměs elektronické přístroje s řadou pokročilých měřicích a vyhodnocovacích funkcí, které usnadňují vlastní měření a zjednodušují a urychlují jeho vyhodnocení. Novým trendem v průmyslové měřicí technice je využití široce rozšířených mobilních zařízení.

1. Úvod

Mobilní zařízení, jako jsou chytré telefony a tablety, již neslouží jen ke komunikaci a procházení internetu. Díky jejich výpočetní výkonnosti a vybavenosti bezdrátovými rozhraními je možné z nich vytvořit virtuální měřicí přístroje. Tuto myšlenku jako první přivedl do průmyslové podoby americký výrobce DeFelsko Corp., který více jak 40 let vyvíjí a vyrábí světově známé přístroje PosiTector®.

2. PosiTector® SmartLink

Malé zařízení PosiTector® SmartLink a příslušná bezplatná mobilní aplikace umožní bezdrátové spojení široké škály sond PosiTector® a zvoleného chytrého zařízení. Tím se umožní využití všech výhod těchto zařízení, jako je klávesnice, mikrofon, kamera, přístup k internetu a další pro zjednodušení měřicích postupů a jejich obohacení o nové možnosti. Přitom zůstává zachována návaznost na použití klasických přístrojů PosiTector®, takže uživatelé mohou využít všechny předchozí zkušenosti s touto technikou. PosiTector® SmartLink je aktuálně kompatibilní se všemi sondami povlakoměru PosiTector® 6000, se sondami měřidla klimatických podmínek PosiTector® DPM a sondami přístroje pro zjišťování profilu povrchu PosiTector® SPG a RTR-H.



Obr. 1: PosiTector® SmartLink a kompatibilní sondy

PosiTector® SmartLink komunikuje s chytrým mobilním zařízením bezdrátově pomocí rozhraní Bluetooth Smart (také nazývané BLE – Bluetooth Low Energy). Přitom není nutný proces párování. Stačí aktivovat rozhraní Bluetooth na chytrém mobilním zařízení a udělat několik následujících kroků.

Prvně je nutné stáhnout a instalovat aplikaci PosiTector®, například pomocí QR kódu, do chytrého mobilního zařízení. Poté se k zařízení PosiTector® SmartLink připojí požadovaná měřicí sonda, stejně jako ke klasickému přístroji PosiTector®. Po spuštění aplikace vyhledá zařízení PosiTector® SmartLink v dosahu do 10 m a na displeji mobilního zařízení zobrazí příslušné uživatelské rozhraní pro použitou sondu (6000, DPM, SPG, RTR-H).

Zařízení PosiTector® SmartLink má jedno podsvětlené tlačítko, kterým se zapíná. Jeho modré blikání značí nespojení s chytrým mobilním zařízením, které při navázání spojení přejde v trvalý svit. Zelené bliknutí potom signalizuje úspěšné měření.

Naměřené hodnoty jsou ukládány do paměti chytrého mobilního zařízení. Pokud je mobilní zařízení připojeno k internetu, mohou být výsledky měření manuálně nebo automaticky ukládány prostřednictvím internetové aplikace PosiSoft.net, ve které je možné vytvářet měřicí protokoly nebo naměřená data exportovat do vlastních aplikací.

Je vhodné připomenout, že pro vlastní měření není nutné, aby chytré mobilní zařízení bylo připojeno k internetu. Pokud je spojeno pomocí Bluetooth Smart se zařízením PosiTector® SmartLink, je možné měřit a ukládat naměřené hodnoty a vytvářet přímo na mobilním zařízení snadno a rychle měřicí protokoly, které mohou být doplněny snímky pořízenými kamerou mobilního zařízení a textovými nebo hlasovými poznámkami pomocí klávesnice nebo mikrofonu mobilního zařízení a do kterých lze jednoduše vložit statistické a grafické vyhodnocení provedeného měření.

Pokud chcete aplikaci PosiTector® na chytrém mobilním zařízení poznat, není nutné si hned pořizovat zařízení PosiTector® SmartLink. Aplikace umožňuje otevřít dávku připravených vzorových naměřených dat, kterou je možné využít pro seznámení se s touto výkonnou měřicí aplikací.



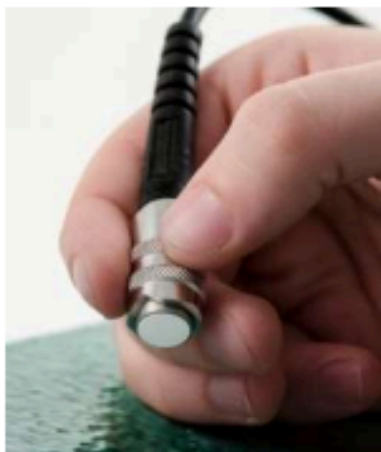
Obr. 2: PosiTector® SmartLink při měření

Zařízení PosiTector® SmartLink je aktuálně kompatibilní se všemi chytrými mobilními zařízeními, která mají operační systém iOS 7 a novější. Ve vývoji je aplikace podporující mobilní zařízení pracující na platformě Android.

3. Sondy pro PosiTector® SmartLink

PosiTector® SmartLink akceptuje všechny sondy pro měření tloušťky povlaků na feromagnetických i neferomagnetických kovech, které jsou běžně používány přístrojem PosiTector® 6000. Sondy zahrnují standardní typy a mikrosondy v přímém i úhlovém provedení a několik modelů sond pro měření vyšších tloušťek povlaků. Celkem je k dispozici 25 provedení sond. Dále jsou se zařízením PosiTector® SmartLink kompatibilní sondy pro měření klimatických podmínek a profilu povrchu.

Sonda FXS Xtreme™ má měřicí vlastnosti a provedení standardní sondy s kabelem, tedy umožňuje měření neferomagnetických povlaků na feromagnetických kovech v rozsahu do 1500 μm , které mají povrchovou teplotu až 250°C a drsný povrch. Její odolnost je zaručena použitím materiálu Alumina na čele sondy. Je tedy zejména vhodná pro skenovací měření.



Obr. 3: Sonda FXS Xtreme™

Sonda DPM má nyní nový ergonomický tvar. Měří povrchovou teplotu povlakovaného materiálu do 190°C, teplotu okolního vzduchu do 80°C a relativní vlhkost. Z těchto údajů je určena hodnota teploty rosného bodu a rozdílová teplota. K dispozici jsou dvě provedení sondy DPM: kompaktní s vestavěnou kontaktní teplotní sondou a odnímatelné s kabelem propojenou teplotní sondou, která umožňuje magnetické upnutí. Doplňkové teplotní sondy jsou určeny do hůře přístupných míst, k nalepení na měřený povrch a pro měření teploty kapalin.



Obr. 4: Sonda DPM v obou provedeních

Sonda SPG pro měření profilu povlakované plochy je nyní dostupná ve dvou verzích, v kompaktním provedení a v provedení s kabelem. Obě provedení jsou ještě odolnější vůči opotřebení díky nové pracovní ploše z materiálu Alumina, přičemž měřicí hrot je z karbidu wolframu. Kompaktní verze má rozsah 500 µm, verze s kabelem má dva rozsahy do 500 µm a do 1500 µm. Měření profilu povrchu je důležité zejména pro stanovení tloušťky povlaku abrazivně upravovaných povrchů.



Obr. 5. Sonda SPG v kabelovém provedení

Sonda RTR-H představuje pohodlný nástroj pro stanovení profilu povrchu pomocí replikační pásky. Profil povrchu je charakterizovaný hodnotou výšky vrcholů H (Peak Height), která je průměrem výšek vrcholů získaných měřením tloušťky replikační pásky. Dotykový mikrometr sondy změní tloušťku pásky s otiskem povrchu, přičemž nestlačitelná tloušťka polyesterového podkladu replikační pásky je automaticky odečtena. Sonda RTR-H umožňuje také určit linearizovanou hodnotu výšky vrcholů H_L , která kompenzuje nelinearitu replikační pásky. Toto vyhodnocení má výhodu, že není nutné používat dvě nebo více replik, protože rozšiřuje měřicí rozsah každého druhu replikační pásky.



Obr. 6: Sonda RTR-H s replikační páskou

4. Závěr

Přístrojový systém PosiTector® včetně zařízení PosiTector® SmartLink dnes představuje komplexní soubor měřicí techniky, která umožňuje změření a vyhodnocení všech významných veličin při posuzování kvality povrchových úprav. Kombinace měření tloušťky povlaků i podkladů, sledování klimatických podmínek a hodnocení profilu povrchu spolu s širokými a dokonalými možnostmi vytváření podrobné měřicí dokumentace a s bezpečnou archivací dat při možnosti využití funkcí mobilních zařízení poskytuje zcela nový a příkladný uživatelský komfort při práci s přístroji PosiTector®.



Obr. 7: PosiTector SmartLink komunikuje s telefonem a tabletem

Literatura

Firemní literatura DeFelsko Corp.

1. Legislativní rámec - Směrnice 2010/75/EU o průmyslových emisích (IED)

Směrnice Evropského parlamentu a Rady [2010/75/EU](#) o průmyslových emisích (IED) byla zveřejněna v Úředním věstníku Evropské unie dne 17. prosince 2010. Směrnice reviduje a sjednocuje původní směrnici Evropského parlamentu a Rady [2008/1/ES](#) (dříve směrnice Rady 96/61/ES) o integrované prevenci a omezování znečištění a šest samostatných směrnic, které dílčím způsobem regulují určité oblasti průmyslových a zemědělských činností.

Hlavní změny v oblasti integrované prevence a omezování znečištění jsou následující:

- úprava definic pojmů a **nová terminologie**, zavádí se pojem „nově vznikající techniky“ (emerging techniques), což jsou potenciální budoucí nejlepší dostupné techniky BAT;
- posílení role BAT (Best Available Techniques) a emisních limitů spojených s BAT, resp. použití tzv. Závěrů o BAT přímo v povolovacích řízeních;
- rozšíření přílohy I směrnice o další činnosti, které budou v působnosti směrnice;
- **přezkoumávání integrovaných povolení na základě revize nebo vydání nového referenčního dokumentu o BAT (BREF) v pravidelných 4 letých intervalech**;
- bližší vymezení obsahu systému výměny informací: vymezena role Komise, Fóra pro výměnu informací a členských států;
- posílení role členských technických pracovních skupin (Technical Working Groups - TWG);
- zvýšená ochrana půdy a podzemních vod: provozovatelé jsou povinni zpracovávat tzv. **základní zprávu**, provádět monitoring půdy a podzemních vod, po ukončení provozu vrátit místo do stavu popsaného v základní zprávě (se zohledněním množství znečištění a technických možností sanace);
- inspekční činnost pro zařízení v režimu integrované prevence: stanovena frekvence pravidelných kontrol na místě samém nejméně 1 krát ročně pro zařízení s nejvyšším rizikem a jednou za 3 roky pro zařízení s nejnižším rizikem;
- účast veřejnosti na povolovacím řízení.

Požadavek směrnice na provedení revize referenčního dokumentu o BAT je tedy důvodem pro aktuálně probíhající práce na jednotlivých revizích čili na aktualizaci daného BREF.

2. Úloha referenčních dokumentů o nejlepších dostupných technikách (BREF)

Technologie galvanického pokovování, včetně předúpravy spadá do působnosti IED o integrované prevenci a omezování znečištění tedy vztahuje se na ni zákon č. 76/2002 Sb., o integrované prevenci a omezování znečištění, o integrovaném registru znečišťování a o změně některých zákonů - zákon o integrované prevenci (IPPC) ve znění pozdějších předpisů (pokud je splněna podmínka přílohy č. 1 zákona). V současnosti má v České republice integrované povolení 124 + 31 provozů týkajících se povrchových úprav kovů a plastů. Platný BREF dokument pro nejlepší dostupné techniky pro povrchové úpravy kovů a plastů je z roku 2006. Lze tedy předpokládat, jeho brzkou revizi, zvláště jestliže u dokumentu BREF, který se zabývá technikami povrchových úprav používající organická rozpouštědla a je také z roku 2006, byla revize zahájena ve 4. čtvrtletí roku 2015.

BREF týkající se povrchových úprav kovů a plastů zahrnuje činnosti spojené s předúpravou i vlastním pokovováním, dále zahrnuje činnosti, které se týkají environmentálního managementu, nakládání s odpadními plyny a vodami, nakládání s odpady, eliminování látek nebezpečných pro životní prostředí, energetickou i materiálovou účinností. Zabývá se činnostmi a zařízeními, které mohou mít významný dopad na lidské zdraví a životní prostředí. Dává přehled o provozovaných technikách, které mohou být v době zpracování dokumentu považovány za „nejlepší dostupné“.

Hlavním cílem dokumentu je:

- identifikace klíčových problémů týkajících se životního prostředí a možných rizik/ bezpečnosti provozu;
- ověřování nevhodnějších postupů používaných pro řešení klíčových problémů;
- identifikace nejlepších úrovní ochrany prostředí, na základě dat dostupných v Evropské unii i celosvětově;
- zkoumání podmínek, za kterých byly tyto úrovně dosaženy; například náklady a hlavní řídicí procesy zahrnuté při implementaci těchto technik;

- výběr BAT, stanovení emisních limitů a úrovní spotřeby pro toto odvětví obecně.

3. Proces výměny informací – tvorba BREF dokumentů

Schválením směrnice 2010/75/EU, o průmyslových emisích byly nastaveny změny v procesu výměny informací na evropské úrovni, což se promítlo i do procesu výměny informací na národní úrovni. Proces výměny informací na národní úrovni je zakotven v Hlavě IV zákona č. 76/2002 Sb., o integrované prevenci. Proces výměny informací na evropské i národní úrovni se týká převážně prací na revizích BREF dokumentů (Referenční dokumenty o nejlepších dostupných technikách) případně na tvorbě dokumentů nových.

Informační základnou „Systému výměny informací o nejlepších dostupných technikách (BAT)“ je portál www.ippc.cz a <http://www.mzp.cz/ippc>, případně <http://eipcb.jrc.ec.europa.eu/>

BREF dokumenty, které můžeme nazvat jako „původní“, tedy nerevidované, byly a jsou dodnes využívány jako dokumenty s doporučujícími technikami resp. popisem doporučujících technologií, včetně koncových technologií v návaznosti na možnosti dosahované úrovně emisí, případně definování úrovně energetických účinností nebo doporučení spotřeb surovin na jednotku výroby. Vyvozené závěry v těchto dokumentech nejsou právně závazné, jejich role je podpůrná pro provozovatele i povolovatele v procesu integrované prevence.

Od roku 2006 byly postupně zahájeny jednotlivé revize prvních schválených BREF dokumentů. Revidované a schválené BREF dokumenty, kterých je datu 4. 1. 2016 pouze osm viz <http://www.ippc.cz/obsah/referencni-dokumenty/zavery-o-bat/> obsahují vždy „závaznou“ kapitolu Závěry o BAT. Podmínky Závěrů o BAT, které jsou schválené rozhodnutím komise EU, se musí do čtyř let promítnout do podmínek integrovaného povolení dané technologie. Pokud toto není možné naplnit lze požádat povolovací úřad o tzv. výjimku z úrovně emisí spojených s nejlepšími dostupnými technikami.

Tvorba nebo revize jednotlivých dokumentů o BAT je plánována komisí, potvrzena Evropskou kancelář pro IPPC v Seville (EIPPCB). Pro každou tvorbu nebo revizi dokumentu BAT je vedle zpracovatelů dokumentu z EIPPCB ustanovena technická pracovní skupina (TWG). Expertů v TWG může být 40 ale až 100 členů. Není výjimkou i více členů. Například, u právě probíhající revize BREF dokumentu Velká spalovací zařízení, je členů více než 140. Z ČR jsou v každé TWG jeden až dva zástupci z řad expertů, profesních svazů, státní správy případně zástupců nevládních organizací. Více na <http://www.ippc.cz/tps-skupiny/>.

Změny v procesu výměny informací, jak již bylo uvedeno, zvláště pak posílení významu BREF dokumentů resp. závaznosti podmínek ze Závěrů o BAT si vynutilo přesně nastavit jednotlivé kroky postupu při sběru dat pro tvorbu dokumentu.

Práce na dokumentu o BAT probíhají v následujících krocích:

1. Výzva k vyjádření počátečních stanovisek členů TWG (iniciace TWG)
2. Vyjádření stanovisek členů TWG
3. Zahajovací zasedání TWG v Seville (kick-off meeting)
4. Předání informací (lhůta je stanovena)
5. Vypracování první oficiální předlohy tvořeného nebo revidovaného dokumentu o BAT (D1)
6. Připomínky TWG k první předloze
7. (Nepovinné) Vypracování druhé oficiální předlohy (D2)
8. (Nepovinné) Připomínky TWG k druhé předloze
9. Závěrečné zasedání (final meeting)
10. Konečná předloha
11. Předložení na zasedání fóra IED, vydání stanoviska fóra
12. Závěry o BAT schválené výborem IED
13. Zveřejnění Závěrů o BAT v Úředním věstníku Evropské Unie
14. Zveřejnění dokumentu o BAT na internetových stránkách EIPPCB

Během celého procesu tvorby nebo revize dokumentu o BAT probíhají i setkání v menších pracovních skupinách, jsou organizovány návštěvy po celé EU na důležitých zařízeních v oboru. Celý proces by neměl trvat déle než 39 resp. u revize 29 měsíců. Po dokončení prací v rámci TWG je konečná verze dokumentu o BAT zaslána fóru (čl. 13 IED), které k dokumentu vydá vyjádření.

V současné době lze uvést, že nepovinné kroky (krok 7. a 8.) nebývají realizovány, je tedy tendence při revizích BREF dokumentu připomínkovat a upravovat raději i v několika krocích pouze první návrh dokumentu BREF tzv. D1, ale D2 již nevytvářet. Dalším nestandardním krokem, na druhé straně, bylo např. vytvoření a připomínkování D3 u revize BREF dokumentu Výroba neželezných kovů, včetně jejího trvání 8 let.

Jak již bylo výše zmíněno systém výměny informací o nejlepších dostupných technikách je v České republice nastaven dle HLAVY IV zákona č. 76/2002 Sb. Jednotlivá ministerstva MŽP, MPO a MZe zajišťují systém výměny informací k jednotlivým kategoriím činností, které jsou uvedeny v příloze č. 1 výše uvedeného zákona a k průřezovým oblastem (tab. 1). Pod tuto činnost spadá převážně, zřízení a činnost technických pracovních skupin (TPS) na národní úrovni, zvláště pak v období revize nebo tvorby BREF dokumentu té které kategorie. Členové TPS jsou zástupci jednotlivých ministerstev příp. další členové státní správy, dále zástupci průmyslových provozů příp. další zájmové skupiny.

TPS	Kategorie průmyslových činností dle přílohy 1 novelizovaného zákona o integrované prevenci	Referenční dokument o BAT (BREF)	Odpovědný resort
Cement a vápno	3.1.	Výroba cementu, vápna a oxidu hořečnatého	MPO
Desky na bázi dřeva	6.1. (c)	Výroba desek na bázi dřeva	MPO
Ekonomické aspekty a mezisložkové vlivy	průřezový/horizontální referenční dokument o BAT (BREF)	Ekonomie a mezisložkové vlivy	MŽP
Emise ze skladování	průřezový/horizontální referenční dokument o BAT (BREF)	Emise ze skladování	MŽP
Energetická účinnost	průřezový/horizontální referenční dokument o BAT (BREF)	Energetická účinnost	MPO
Chladicí systémy	průřezový/horizontální referenční dokument o BAT (BREF)	Průmyslové chladicí soustavy	MPO
Chloralkalická chemie	4.2.(a),(c)	Výroba chloru a louhu	MPO
Intenzivní chovy hospodářských zvířat	6.6. (a), (b) a (c)	Intenzivní chov drůbeže a prasat	MZe
Kafilerní a asanační činnost	6.5.	Jatka a průmysl zpracovávající jejich vedlejší produkty	MZe
Keramika	3.5.	Keramický průmysl	MPO
Metalurgie	1.3,2.1.,2.2.,	Výroba železa a oceli	MPO
	2.3.(a), 2.3.(c)	Zpracování železných kovů	
	2.3.(b), 2.4.,2.5.(b)	Kovárny a slévárny	
Monitoring	průřezový/horizontální referenční dokument o BAT (BREF)	Obecné principy monitorování	MŽP
Nakládání s odpadními vodami a odpadními plyny	průřezový/horizontální referenční dokument o BAT (BREF)	Běžné čištění odpadních vod a odpadních plynů	MŽP
Neželezné kovy	2.5.	Zpracování neželezných kovů	MPO

Odstraňování následků těžby	průřezový/horizontální referenční dokument o BAT (BREF)	Nakládání s hlúšinou z úpravy a těžby při hornické činnosti	MPO
Papírenství	6.1.(a),(b)	Průmysl papíru a celulózy	MPO
Polymery	4.1.(h)	Výroba polymerů	MPO
Povrchové úpravy	2.6.	Povrchové úpravy kovů a plastů	MPO
	6.7.	Povrchové úpravy používající organická rozpouštědla	
Rafinérie	1.2.	Rafinérie ropy a zemního plynu	MPO
Sklo	3.3., 3.4.	Sklářský průmysl	MPO
Spalování odpadů	5.2.	Spalování odpadů	MŽP
Speciální anorganické chemikálie	4.2.,4.3.,4.4.,4.5.,4.6.	Speciální anorganické chemikálie	MPO
Speciální organická chemie	4.1. 4.4.,4.5., 4.6.	Výroba speciálních organických chemikálií	MPO
Textil	6.2.	Textilní průmysl	MPO
	6.3.	Koželužský průmysl	
Velká spalovací zařízení	1.1.	Velká spalovací zařízení	MPO
Velkoobjemové organické chemikálie	4.1.	Velkoobjemové organické chemikálie	MPO
Velkoobjemové pevné anorganické chemikálie	4.2. (d),(e)	Velkoobjemové anorganické chemikálie - pevné látky	MPO
Velkoobjemové plynné a kapalné anorganické chemikálie	4.2.(a),(b); 4.3.	Velkoobjemové anorganické chemikálie - amoniak, kyseliny a průmyslová hnojiva	MPO
Zpracování odpadů	5.1, 5.2, 5.3	Zpracování odpadů	MŽP
Zpracovatelská odvětví - jatky, výroba potravin, krmiv, nápojů a zpracování mléka	6.4. (a), (b), (c)	Průmysl potravin, nápojů a mléka	MZe

Tabulka č. 1: Rozdělení TPS dle jednotlivých kompetencí ministerstev pro průmyslové kategorie dané zákonem o integrované prevenci

Dále jednotlivá ministerstva dle svých kompetencí zajišťují překlady relevantních dokumentů Evropské unie k BAT. O jednotlivých dílčích krocích přípravy revize dokumentů, postupu prací na revizích BREF dokumentu se vzájemně informují. Členové TPS připravují podklady k tvorbě/revizím dokumentů o nejlepších dostupných technikách, stanovisko pro fórum (čl. 13 IED) a dále připravují stanovisko České republiky k Závěrům o BAT pro výbor EU (čl. 75 IED). Stanoviska jsou elektronicky i listinně zasílány příslušnými ministerstvy na MŽP, které je prezentuje za ČR. Na úrovni ČR připravuje MŽP republikové stanovisko k Závěrům o BAT směrem k fóru resp. výboru. Pokud celkové stanovisko není kladné, musí MŽP připravit na výbor instrukci, ve které musí být důvody záporného stanoviska k finální verzi dokumentu řádně zdůvodněny.

Jak již bylo výše uvedeno, od roku 2006 do 2015 bylo revidováno celkem osm referenčních dokumentů, kde již jsou schváleny Závěry o BAT a tedy i běží 4 letá lhůta pro posouzení souladu provozování zařízení s podmínkami uvedenými v závěrech. Toto se týká odvětví průmyslové výroby železa a oceli, výroby chloru a alkálií, výroby skla, cementu, vápna, oxidu hořečnatého a dále činění kůží/ kožešin, výroby papíru a celulózy, rafinérie ropy a zemního plynu a jako poslední závěry byly v listopadu 2015 schváleny závěry pro odvětví výroby desek na bázi dřeva. Před schválením nebo konečným vydáním rozhodnutí EU jsou závěry pro odvětví: výroba neželezných kovů a závěry průřezového dokumentu Běžné čištění odpadních vod a plynů. V revizi jsou i další dokumenty Nakládání s těžební hlúšinou, kde ČR je jediným zástupcem EU pro nakládání s jaderným odpadem, Velkoobjemová organická chemie a velmi ostře sledovaná revize dokumentu Velké spalovací zařízení.

Až na průřezový dokument jsou výše zmíněné dokumenty v kompetenci MPO. Další revize se týkají nakládání s odpady resp. spalování odpadů. Jejich revize jsou v kompetenci MŽP. Aby byl výčet úplný je potřeba se zmínit i o začínající revizi dokumentu, který se týká potravinářského průmyslu, který je v kompetenci MZe a revize BREF dokumentu pro velkochovy, která je po schválení forem (čl. 13 IED). Z výčtu je zřejmé, že počet rozpracovaných dokumentů je poměrně rozsáhlý a plánované termíny se povětšinou ze strany zpracovatelů BREF dokumentu v Seville nedaří dodržet. Zástupci TWG za ČR se snaží, aby byl dodržován formální mechanismus tak, aby byly efektivně a zároveň transparentně prosazovány zájmy ČR. Postup vzájemné spolupráce TPS se váže na proces zpracování referenčního dokumentu o BAT, jak je popsán v prováděcím rozhodnutí Komise 2012/119/EU ze dne 10. února 2012, kterým se stanoví pravidla ohledně pokynů pro sběr údajů pro vypracování referenčních dokumentů o BAT a zabezpečení jejich kvality nastavené v IED. Postup revize BREF dokumentů k aktuálnímu datu lze nalézt na odkazu <http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/>.

4. Revize BREF dokumentů – povrchové úpravy

V současné době, jak již bylo výše zmíněno, probíhá revize dokumentu BREF, který se zabývá technikami povrchových úprav používající organická rozpouštědla. Již na úvodním setkání v Seville v listopadu 2015 bylo hojně diskutováno o hranicích mezi oběma BREF dokumenty povrchových úprav. Týkalo se to zvláště předpovrchových úprav, které by jednoznačně měly zůstat součástí dokumentu BREF, který se zabývá technikami povrchových úprav kovů a plastů. Nemělo by docházet k překrytí obou BREF dokumentů. Je škoda, že oba BREF dokumenty, které se týkají povrchových úprav, nejsou revidovány současně, anebo že nebyl revidován dříve BREF pro povrchové úpravy kovů a plastů, který by celkově obsáhl předpovrchové úpravy, zvláště pak celkovou problematiku nakládání s odpadními vodami.

Lze-li v současnosti provozovatelům – galvanikům doporučit do jaké míry by se měli informovat o probíhající revizi BREF dokumentu, který se zabývá nanášením nátěrových hmot s obsahem těkavých látek, tak by to mělo být právě sledování, zda nedojde u tohoto dokumentu k návrhu nejlepších dostupných technik pro předúpravu, který by se potenciálně mohl týkat i jejich technologie. Značný význam v současnosti také získává definování energetické účinnosti provozu resp. technologie a s tím spojených BAT.

Pro provozovatele s integrovaným povolením je dobré mít povědomí a přehled o procesu revizí BREF dokumentu, sledovat jak postupují revize a případně při revizi svého odvětvového BREF se aktivně zapojit do práce na revizi přes TPS, protože jen tak může provozovatel daného zařízení ovlivnit podobu závěrů o BAT resp. velikost BAT-AEL. Je důležité také upozornit, že větší váhu má dobře zdůvodněná argumentace členského státu EU než argumentace členů zájmových skupin v TWG. Pokud by provozovatel po revizi svého odvětvového BREF dokumentu nesplňoval do 4 let od schválení závěrů o BAT velikost emisí definovanou jako BAT-AEL, nemohl by provozovat, anebo by musel u povoloovacího orgánu požádat o tzv. výjimku z BAT, kterou, ale nemusí získat.

POJMY

Forum EU	Fórum je zřízeno podle článku 13 směrnice. Je to skupina odborníků svolávaná Komisí, předsedá jí zástupce Komise. Členové fóra jsou jmenováni podle rozhodnutí Komise 2011/C 146/03 ze dne 16 května 2011
Směrnice IED (2010/75/EU)	je základní environmentální směrnici v EU (zahnuje cca 50tis. zařízení průmyslových a zemědělských v EU
The European IPPC Bureau	organizace, která soustřeďuje informace o procesu IPPC o výměně informací o BAT, které jsou požadovány dle článku 13 směrnice IED
TWG	Technical working group je technická pracovní skupina na úrovni EU, která se podílí na vypracování nebo revizích dokumentů o BAT. TWG je ustanovena Komisí. Každá TWG seskládá z technických expertů daného státu, příp. z členů profesních svazů

TPS Technická pracovní skupina ustanovená příslušným ministerstvem dle svých kompetencí za účelem sledování BAT v příslušném oboru dále za účelem práce na tvorbě nebo revize dokumentů o BAT. Sdružuje odborníky, zástupce profesních organizací, zástupce státní správy.

SEZNAM ZKRATEK

BAT	Nejlepší dostupné techniky (Best Available Techniques)
BAT-AEL(s)	Velikost emisí spojená s BAT (BAT-Associated Emission Level(s) as defined in IED Article3(13))
BREF	Referenční dokument o nejlepších dostupných technikách (BAT Reference Document)
ČR	Česká republika
EIPPCB	Evropský úřad zabývající se problematikou integrované prevence
EU	Evropská unie
IPPC	Integrovaná prevence a omezování znečištění (Integrated Pollution Prevention and Control)
MPO	Ministerstvo průmyslu a obchodu
MZe	Ministerstvo zemědělství
MŽP	Ministerstvo životního prostředí
TPS	Technická pracovní skupina
TWG	Evropská technická pracovní skupina

INTERNETOVÉ ODKAZY

Odkazy na web str. ČR i EU

<http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/>

www.ippc.cz

<http://www.mzp.cz/ippc>

Stanovení vlivu vodíku na povrchově upravený materiál

Ing. Hana Hrdinová^a, doc. Ing. Viktor Kreibich, CSc.^b

^a FS ČVUT v Praze, Ústav strojírenské technologie, hana.hrdinova@fs.cvut.cz

^b FS ČVUT v Praze, Ústav strojírenské technologie

U řady operací technologií povrchových úprav, kdy upravovaný materiál přichází do kontaktu s elektrolyty, respektive vodnými roztoky kyselin nebo alkálií, je velkým potenciálním nebezpečím jeho navodíkování. Je proto nezbytné, při návrhu technologického postupu upravit pracovní podmínky a parametry tak, aby byl omezen vznik vodíku, případně prokazatelně zajistit odvodíkování materiálu a vhodným způsobem toto ověřit.

Vodík v ocelích

Vyšší obsah vodíku v ocelích způsobuje obecně jejich křehkost, respektive zhoršení mechanických vlastností (především tažnosti a vrubové houževnatosti).

Vodík se může v oceli nacházet ve stavu molekulárním (H_2), atomárním (H), jako iont (H^+ , H^-) i chemicky vázaný.

Vzhledem k jeho malým rozměrům může velmi intenzivně vnikat do povrchových vrstev ocele, a to i především při nízkých teplotách ($-50\text{ }^\circ\text{C}$ až $100\text{ }^\circ\text{C}$). Vliv vodíku se projevuje již při obsahu nad 2 až 3 ml ve 100 gramech ocele. Vodíková křehkost může být stav vratný nebo nevratný. Zkřehnutí či křehkost oceli je tím větší, čím má ocel větší pevnost (obvykle nad 1200 MPa). Účinek vodíku se projevuje při malých rychlostech deformace. Jestliže je rychlost deformace velká, ocel se stává znovu plastickou.

Vodík v atomární formě je v kovové mřížce intersticiálně rozpuštěný a stabilně se ukládá ve volných mezimřížkových dutinách. Rozpustnost vodíku v oceli závisí od jejího chemického složení, struktury, teploty a parciálního tlaku vodíku. V povrchu ocelí jsou vždy velká množství pórů, v ocelích pak množství poruch, které představují energeticky výhodná místa, na které se vodík absorbuje. Vznikající vodík při technologiích zpracování, respektive při povrchových úpravách ocelí se většinou rychle mění na molekulární a do ocele proniká jen menší množství atomárního vodíku. Později se i tento vodík mění na molekulární a ten je již vzhledem ke změně rozměru v kovové mřížce nepohyblivý. Postupně vznikají tak značné tlaky, které se často přiblíží k mezi pevnosti ocele, a nastává její zkřehnutí. Při vysokém obsahu vodíku, není-li tento včas odstraněn, nastane nevratná křehkost. Ta je nebezpečná, neboť ocel se tak poškodí i při nižším namáhání než je její mez pevnosti.

Odvodíkování ocele tepelným zpracováním (žiháním), při teplotě $180\text{ }^\circ\text{C}$ až $200\text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 1 až 4 hodin, je nezbytné začít provádět bezprostředně po operaci, při které došlo k navodíkování (nejpozději do 30 minut). Tepelná úprava odvodíkování se provádí postupem dle platné a předepsané normy (např. ISO / DIN 9588 nebo ASTM F1940 – 017a(2014)). Při tomto žihání na odstranění vodíku je důležité, aby teplota v peci stoupala rovnoměrně. Vhodné je z důvodu zajištění rovnoměrného prohřátí provádět žihání v kapalném prostředí a pozvolna.

U řady technologických galvanických povrchových úprav a zvláště i u některých operací předúprav povrchu (katodické odmašťování, moření bez obsahu inhibitorů, omílání v prostředí s obsahem kyselin) je možno způsobit značné navodíkování zpracovaného materiálu (např. obvyklý obsah vodíku při běžné tloušťce galvanických povlaků je 5 až 15 ml /100 g oceli).

Při galvanickém pokovování se na katodě vylučuje kov i vodík. Pokovením ocele se vodíku vytvoří již při tloušťce 5 až 8 μm difuzní zábrana a vodík dále proniká i uniká omezeně. Obsah vodíku je tak v různých povlacích, ale i vrstvách základního materiálu odlišný, a to v závislosti na předúpravách i systému vícevrstvého pokovení.

Omezení navodíkování ocelí, ale i jiných povlaků ovlivňují obecně technologické parametry procesů jednotlivých operací povrchových úprav. U součástí, kde by navodíkování mohlo způsobit poškození jejich funkce a snížení mechanických hodnot materiálu (pružiny, pevnostní šrouby) je potřeba zvláště pečlivě volit způsob povrchové úpravy a odzkoušet vlastnosti materiálu po provedení jednotlivých operací předúprav a pokovení různými technologiemi, aby došlo k vytvoření co nejmenšího množství vodíku a jeho působení na upravovaný materiál bylo co nejmenší. Je nezbytné odzkoušet a porovnat jednotlivé technologie, elektrolyty, lázně, inhibitory, ale i opatření při jednotlivých procesech a operacích (způsob míchání, změnu polarity nebo proudové hustoty, snížení koncentrace nebo teploty).

Testování navodíkování oceli

Vzhledem k závažnosti možného navodíkování je nezbytné, aby po procesu, při kterém může dojít k navodíkování i po procesu odvodíkování byla k dispozici rychlá a nenáročná zkouška pro kontrolu stavu materiálu.

Z tohoto důvodu byl vyvinut na Fakultě strojní ČVUT v Praze Pulsátor cyklického napětí (Obrázek 1), na kterém je možno provést únavovou zkoušku vzorků (např. pojistných kroužků DIN 472 – „Ségrovka“), které jsou po procesu navodíkování resp. odvodíkování podrobeny rychlému odzkoušení cyklickým namáháním. Při zkoušení a ověřování této metodiky se potvrdila řada závislostí a zjištění o křehkosti materiálu, na základě zjišťovaného počtu cyklů do destrukce vzorků při cyklickém definovaném namáhání.

V této prezentaci výsledků a hlavně možností této metodiky jsou dále uvedeny příklady, závislosti z ověřování vlivu omílání a moření na navodíkování oceli, resp. na pokles počtů cyklů zkoušených vzorků cyklickým namáháním.



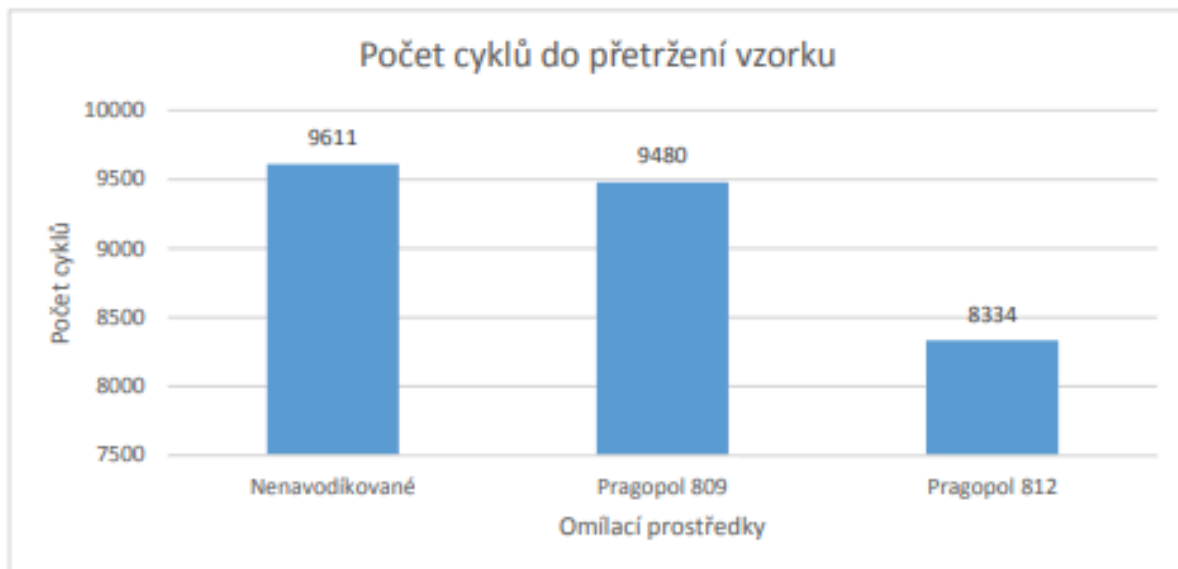
Obrázek 1 Pulsátor cyklického namáhání PCN 1



Obrázek 2 Zkušební vzorky před a po zkoušení na pulsátoru cyklického namáhání PCN1

Měření navodíkování vzorku po procesu omílání

Ověření navodíkování materiálu při povrchové úpravě omíláním bylo provedeno v kruhovém vibračním omílacím zařízení Rösler CER 125. Při omílání se používaly různé omílací prostředky od firmy Pragochema, s.r.o. Zkušební vzorky byly vystaveny omílání po dobu 60 minut.



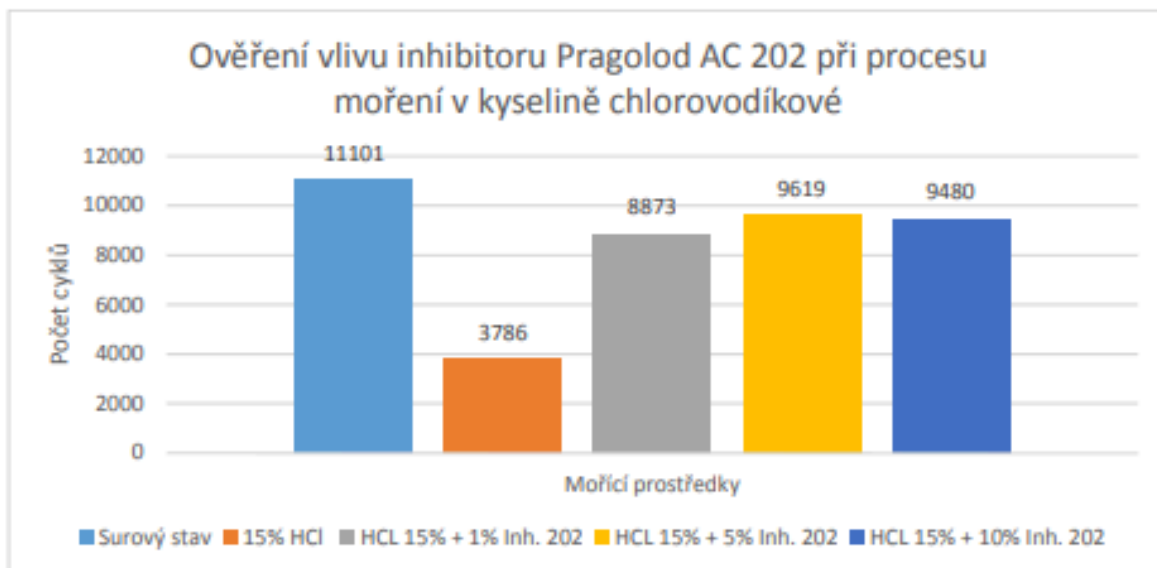
Graf 1 Porovnání počtu cyklů do poškození vzorků při různých omílacích prostředcích

Vyhodnocení zkoušky po omílání

Z výsledků zkoušky je patrné, že omílací prostředek Pragopol 812 způsobuje navodíkování omílaného materiálu. Vzorky s tímto omílacím prostředkem na pulsátoru cyklického napětí vykazovali o cca 1400 cyklů méně. Tento prostředek obsahuje větší množství kyseliny sírové, která způsobuje navodíkování materiálu. Naopak u prostředku Pragopol 809 na bázi kyseliny citronové nedochází k navodíkování.

Měření navodíkování při procesu moření v HCl

V tomto měření byl použit inhibitor Pragolod AC 202 jako ochrana proti navodíkování materiálu. Příprava vzorků na měření probíhala mořením v 15% kyselině chlorovodíkové po dobu 20 minut. Pro lepší porovnání účinnosti inhibitoru byl prostředek Pragolod AC 202 k 15% HCl přidáván v různém množství 1, 5 a 10 %.



Graf 2 Porovnání počtu cyklů do poškození (prasknutí) vzorků po procesu moření

Vyhodnocení po moření

Dle výsledků zkoušky je vliv Inhibitoru 202 na navodíkování materiálu velmi výrazný. Vzorky v základním stavu praskají průměrně při 11 000 cyklech. Po 20 minutách moření v 15% HCl materiál po cyklickém namáhání praskal v okolí hodnoty 3780 cyklů (35% základního stavu). Nasazením inhibitoru 202 v 1% k HCl vzorky praskají při 8800 cyklech, Inhibitor i v takto malém množství výrazně zvýšil počet cyklů. Při použití 5 % Inhibitoru se počet cyklů dále zvyšoval.

V současné době probíhají další zkoušky navodíkování, též u elektrolytického katodického odmašťování a výskytu vodíku v ocelích po galvanickém pokovení ve vybraných elektrolytech.

Závěr

S rozvojem informací a poznání se i v oboru povrchových úprav rozšiřují technologické možnosti a kapacity. Přísné požadavky výpočtářů, konstruktérů i legislativy však zároveň omezují technologické postupy i pracovní podmínky a parametry.

Při realizaci povrchových úprav nelze připustit jejich nedostatečnost či selhání ani negativní vliv na upravovaný materiál.

Proto z důvodu zajištění bezpečnosti a požadované životnosti strojních součástí i celků nelze vycházet pouze z požadavků ekonomických nebo požadavků pouze na finální úpravu povrchu. Je nutné a nezbytné vždy zohlednit volbu základního materiálu, konstrukční řešení, provozní podmínky a technologické provedení povrchových úprav.

Vliv výrobního procesu strojírenských součástí na kvalitu povrchových úprav.

Ing. Xenie Ševčíková, Ph.D., prof. Ing. Jiří Hrubý, CSc, VŠB – TUO, Ostrava,
Katedra mechanické technologie

Výrobní proces strojírenských součástí, kvalita vstupního materiálu a provedení jednotlivých výrobních operací ovlivňují kvalitu povrchu součástí, které budou následně povrchově upraveny. Příspěvek dokumentuje převážně vady katodicky vyloučených povlaků vyskytující se ve strojírenské výrobě na případech jednotlivých součástí. Předkládá stručnou metalografickou dokumentaci, povrchů spektra některých výrobních oblastí, jako obrábění, tváření, nýtování, lisování, a tažení drátů mající vliv na výsledný povrch součástí a jejich vzájemnou provázanost vedoucí ke snížení funkční a dekorativní kvality povrchových úprav. Dokládá, že vady povrchové úpravy mohou být pouze signifikátorem řady nedostatků předchozích úkonů, nikoli nekvalitním výstupem procesu povrchových úprav.

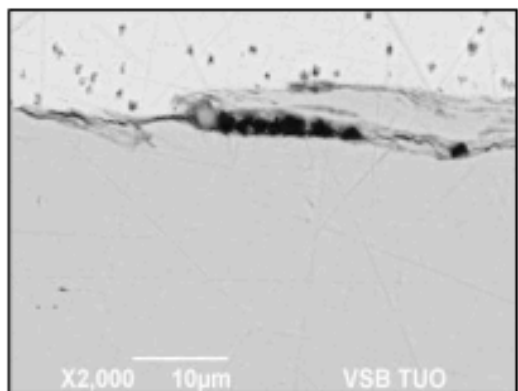
Nýtování: Předmětem identifikace příčin vzniku defektů galvanického Zn povlaku na orbitálně tvářené ploše čepu nájezdu bočních dveří označovaného jako nájezd. Na ploše čepu tvářené nýtováním během výroby nájezdu se v nepravidelných intervalech vyskytly degradační vady galvanicky vyloučeného Zn povlaku ve formě puchýřů, jež narušují dekorativní vzhled, celistvost a rovnoměrnost Zn povlaku nájezdu a jsou místem iniciace ztráty přilnavosti a koroze.



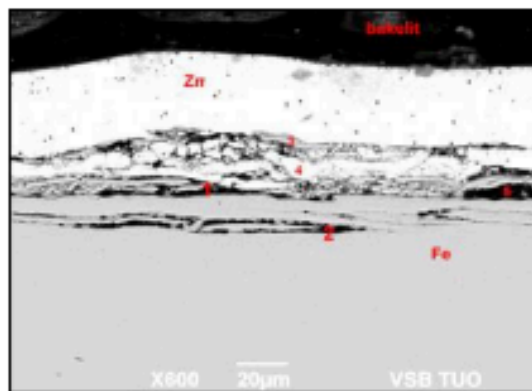
Obr. 1 Vzorek v dodaném stavu



Obr. 2 Puchýře a ztráta přilnavosti povlaku



Obr. 3 Rozhraní základní materiál - povlak v oblasti středícího důlku (SEM)



Obr. 4 Oblasti rozhraní základní materiál - povlak v místě středícího důlku (SEM)

Charakter nečistot na rozhraní povlak a základní materiál, identifikovala chemická analýza (EDS), jako zbytkový produkt kalčího oleje a okují.

Mechanicky zapracované nečistoty během orbitálního charakteru nýtování do základního materiálu znemožňují kvalitní provedení předúprav povrchu. Samotný proces nýtování pak způsobuje nerovnoměrné přetváření povrchu čepu v místě středícího důlku, dochází ke vzniku

přeložek a v konečném důsledku překročení kritické hodnoty plasticity, která vede k únavovému porušení celistvosti základu obr. 4.

Tendence prodloužení doby moření aktivuje difuzi vodíku do základního materiálu, během předúprav procesu povrchových úprav, vede k vodíkové křehkosti, výskytu vodíkových trhlin a ztrátě přilnavosti obr. 3. Možnou operací mající vliv na aktivaci vad Zn povlaku na tvářené ploše čepu je také operace odmašťování dodaných čepů. Zbytky nečistot, které mohou zůstat po odmašťování čepů na jejich povrchu, jsou při kalení na čepu zapečeny. Následujícím omíláním nemusí rovněž dojít k jejich odstranění ze středícího důlku. Při roznýtování důlku během montáže nájezdu jsou tyto nečistoty zapracovány do tvářené plochy čepu.

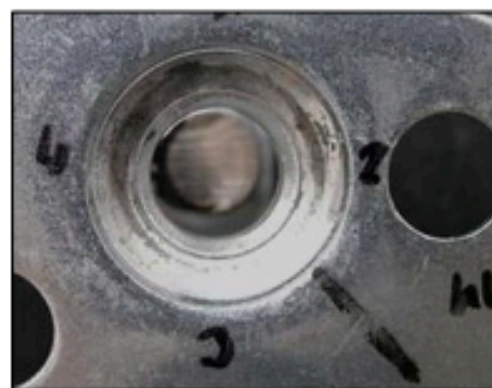


Obr. 5 Vlevo: Čelo čepu – středící důlek, vpravo: nýtovaný povrch, přeložky, Fe korozie

Zahlubování: Vizuelní vady povrchové úpravy, Zn povlaku, obdobně konstruovaného dílce, prohlubeň pro uložení hlavy čepu. V místě zahloubení, elektrolyticky zinkované, pasivované a utěsněné oblasti dochází ke snížení kvality Zn vrstvy, jak vizuelního charakteru, tak také provozní a korozně ochranné funkce. Vyznačené oblasti, obr. 6 – obr. 7 stanovují místo odběru vzorku, pro potřeby metalografického šetření metodou kolmého řezu.

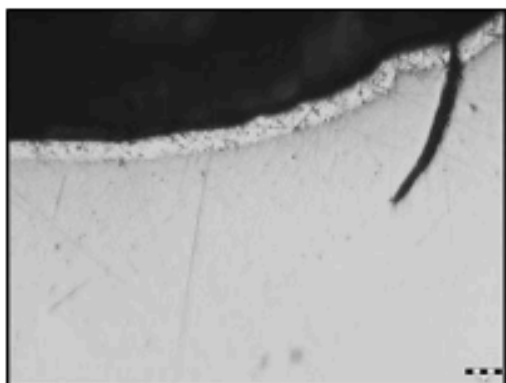


Obr. 6 Deska nájezdu – vada Zn povlaku

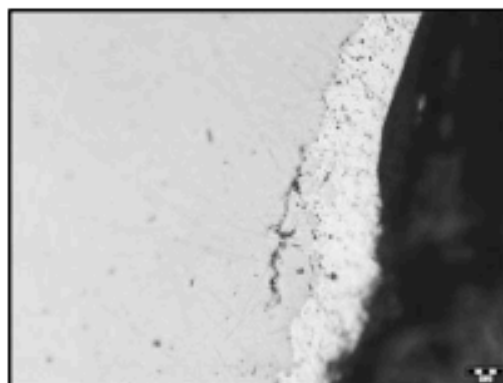


Obr. 7 Vada Zn povlaku v zahloubení

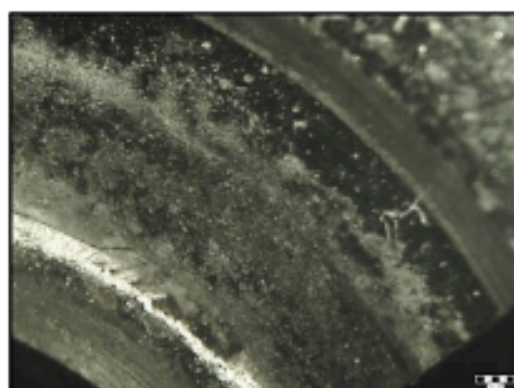
Součásti byly dokumentovány ve stavu dodaném a po povrchové úpravě. Makroskopická dokumentace byla provedena digitálním fotoaparátem OLYMPUS Camedia C 7070. Mechanické poškození povrchu, ztráta lesku a zobrazivosti, defekty v oblasti prohlubně pro uložení hlavy čepu, absence viditelných korozních produktů ve formě zinkové korozie potvrzují krátkodobou provozní exponovanost dílce. Oblasti zahloubení: Projevy degradace povlaku vedly ke snížení korozní odolnosti a funkčnosti dílce, která se projevila zvýšenou provozní hlučností. Makroskopické hodnocení prokázalo mechanické poškození, výskyt přeložek a přetvářených vrstev v oblasti zahlubování, které následně znesnadňují adekvátní odstranění procesních nečistot v rámci předúprav obr. 10 – obr.11. Tento nežádoucí jev může být důsledkem opotřebení, případně poškození nástroje, nepatrnou excentricitou nástroje, ale také mikrostrukturou heterogenitou (řádkovitostí) základního materiálu.



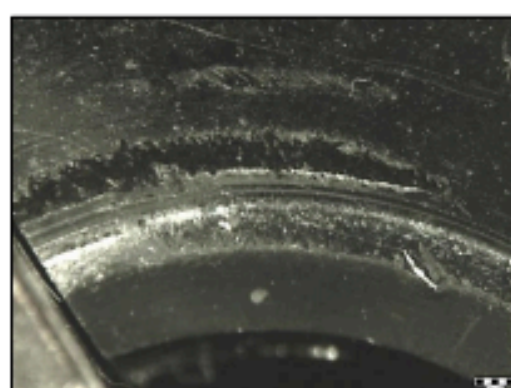
Obr. 8 Trhlina v oblasti anomálie povlaku 4



Obr. 9 Vodíkové trhliny v oblasti 4



Obr. 10 Oblast zahloubení bez povrchové úpravy



Obr. 11 mechanické poškození, přeložky

Předpoklad nedostatečného odmaštění byl následně potvrzen chemickou analýzou, SEM – JEOL – 6490LV, EDS INCA x - act, kde vysoké procento uhlíku a zbytkových nečistot pod povrchem Zn povlaku podporuje předpoklad nedostatečného odmaštění dílce před samotnou povrchovou úpravou. Světelná mikroskopie, OLYMPUS GX51, umožnila dokumentaci vad základního materiálu obr. 8 – obr. 9, (navodíkování, trhliny), ale také nerovnoměrné vyloučení (podkročení) tloušťky Zn povlaku. Součinnost všech výše uvedených faktorů se stává nositelem selhání funkce povrchové úpravy.

Výkovek: Nežádoucí změna vzhledu, poretita, vrásky, koroze. Výkovek dodaný bez povrchových úprav obr. 12, vykazoval rozsáhlé napadení červenou Fe korozí, jinak byl povrch tmavý, zokujený. Výkovek po moření a fosfátování obr. 13 měl povrch světlejší, sametově šedý, se stopami pasivace mýdlem. Povrchová úprava výkovku byla místně poškozená otěrem. Struktury základu obou šetřených vzorků odpovídají udanému chemickému složení oceli s vyšším obsahem uhlíku a 85 % obsahem perlitu.

Tab. 1 Směrné chemické složení materiálu výkovku [%]

C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr
0,50 až 0,56	0,15 až 0,35	0,60 až 0,90	0,030	0,035	0,30	0,20	0,20

Dokumentovaný vzhled povrchu výkovků vypovídá o prováděném termomechanickém zpracování obr. 16. Totálně zpracovaná povrchová vrstva zasahuje do hloubky (\varnothing 261,0 μ m - \varnothing 278,3 μ m). Vyskytující se struktury tvořily globule cementitu a bodové karbidy Fe.



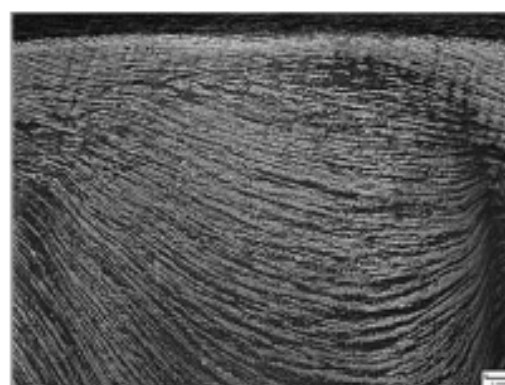
Obr. 12 Výkovek v dodaném stavu



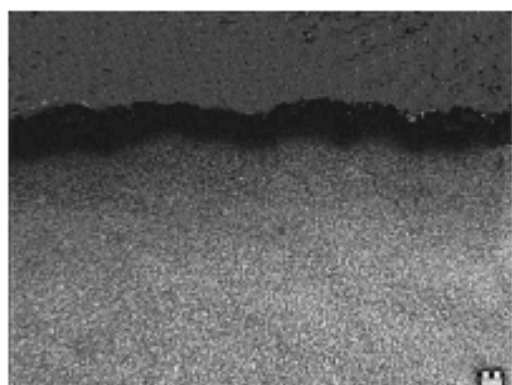
Obr. 13 Výkovek po moření a fosfátování



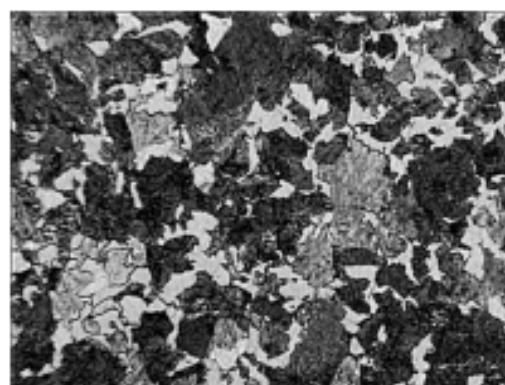
Obr. 14 Vnitřní část výkovku po moření



Obr. 15 Detail vnitřní části povrchu



Obr. 16 Zpevnění povrchu (M 20:1)



Obr. 17 Základ bez zpevnění (M 500:1)

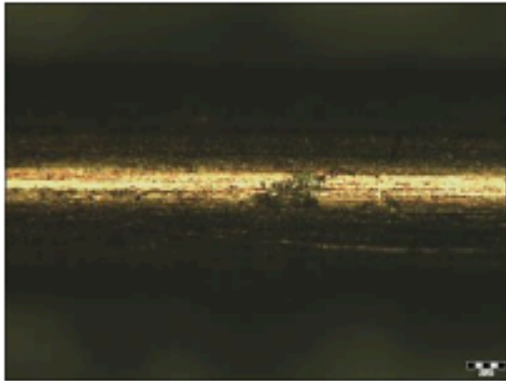
Rozdílné strukturální stavy oblasti zpevnění a základu obr. 16 – obr. 17 dokládají výsledky měření mikrotvrdości HV 0,1. Naměřené hodnoty tvrdosti u povrchu byly v rozsahu (274 – 293 HV0,1). Tvrdost základního materiálu v rozsahu (226 - 242 HV0,1).

Materiál použitý pro hluboké tváření dodaných vzorků se z hlediska strukturálních charakteristik jeví jako nevhodný. Vysoké množství perlitu ve struktuře obr. 17 způsobí snížení plasticity materiálu a zhoršenou tvařitelnost materiálu. Vysoký obsah perlitu má rovněž vliv na snížení schopnosti tečení šetřeného materiálu a přímo ovlivňuje průběh tvrdosti. Použitá ocel svým chemickým složením a tvrdostí odpovídá ocelím houževnatým. Viditelné zvrásnění součástí je důsledkem nedodržení předepsaných tvářecích teplot a tepelných režimů při termomechanickém zpracování. Tímto může dojít k maximálnímu vyčerpání plasticity a k viditelnému zvrásnění povrchu součástí. Jedná se o vadu způsobenou tvářením, uvedenou v ČSN 42 0015 – Vady tvářených ocelových výrobků – č. vady 2.04.

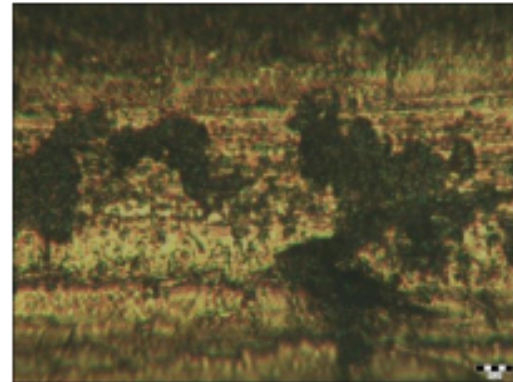
Norma uvádí jako způsob zjišťování vady zrakem, po odstranění okují. Vrasy ve vnitřní části vystoupí na povrch během mořičího procesu. Toto je, ale materiálová záležitost systému dostatečný ohřev – čistota tvářecích nástrojů – předepsané tvářecí teploty. Změny vzhledu na nejmenším průměru díku (porezita) jsou způsobeny nedotečením materiálu při tváření a nedostatečným

pěchováním, což je podloženo sníženou tvrdostí dílce. Nedostatečně přetvářený materiál inklinuje více ke vzniku koroze povrchu. Tato koroze se aktivuje odstraněním povrchové oxidické vrstvy (okuje) močícím procesem.

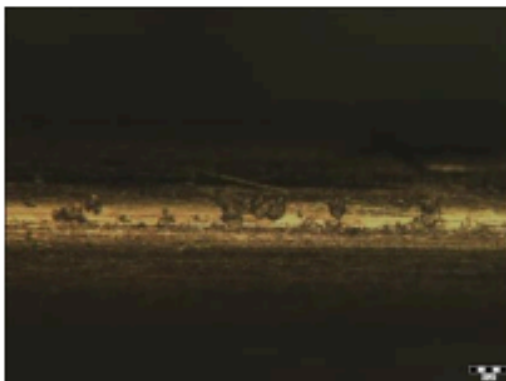
Tažení Cu drátu: Základní materiál drátu Cu, Cr (0,2 – 0,4)%, Nb (0,05 – 0,1)% je ovlivněn rozdíly deformací na povrchu a uvnitř materiálu ve smyslu utváření tahových a tlakových napětí rozdílného charakteru u povrchu a jádra polotovaru. Kontinuální charakter procesu tažení, vliv čistoty vstupního materiálu, jeho heterogenita, úroveň znečištění povrchu a vnesení nečistot do mazacího média mají vliv na kvalitu čistoty povrchu drátu.



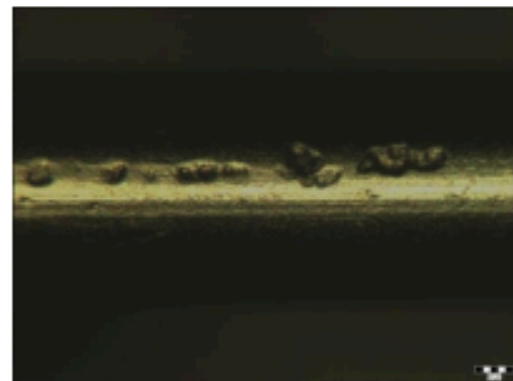
Obr. 18 Degradace povrchu Cu drátu



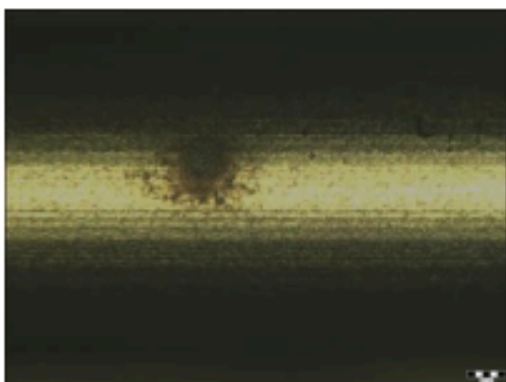
Obr. 19 Přetvářené nečistoty povrchu Cu



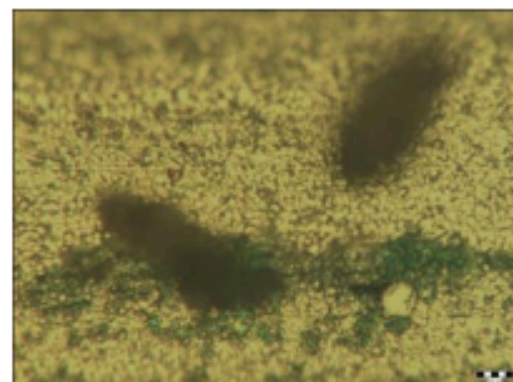
Obr. 20 Důlky na povrchu, tažení mikropórů



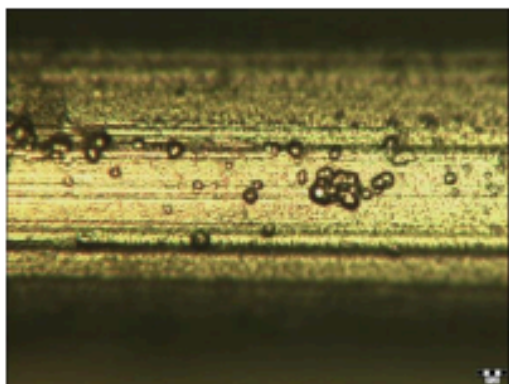
Obr. 21 Povlak Fe, Ni, kopíruje reliéf vad



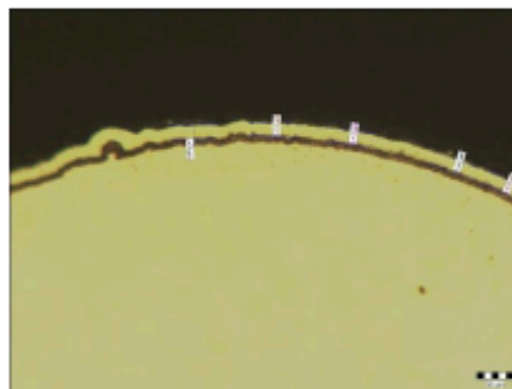
Obr. 22 Vady povlaku, trhliny, sorbce procesních chemikálií na povrch povlaku



Obr. 23 Elektrolyty na povrchu povlaku šířící se z mikropórů a trhlin povlaku



Obr. 24 Nárůstky Cu jako důsledek tváření



Obr. 25 Povlakované nárůstky Cu, kolmý řez

Nerovnoměrnost charakteru tření mezi průvlakem a polotovarem, chemické složení maziva, čistota mazacího filmu ulpívajícího na povrchu drátu, technická úroveň vybavení (průvlaku), jsou jevy přispívající k cyklicitě zatěžování povrchu a proměnlivému charakteru napětí. Požadavek na kvalitu povlaku, převážně na rovnoměrné vylučování, přilnavost Fe a Ni vrstvy po celém obvodu a délce drátu je podmíněn vyloučením mazacích médií na bázi silikonové a nonomolekulární. Tato média nelze v předúpravách řádně odstranit.

Vyloučený tenkovrstvý povlak kopíruje povrchové vady rýhy, plošné mechanické poškození drátu, vměstky, póry, mikropóry, trhliny a jiné povrchové vady. Tyto povrchové vady včetně trhlín, pórů a mikropórů mají tendenci k uzavírání provozních chemikálií a povrchových nečistot a tím snižují fyzikálně mechanické vlastnosti povlaků. Galvanické povlakování se také potýká s problémem nevodivých částic způsobujících nerovnoměrné vylučování povlaků, výskytem nepokovených míst, sníženou korozní odolností a přilnavostí povlaků. V neposlední řadě také s difuzí procesních chemikálií vlivem značných sorpčních sil působících v pórech, oblastech neuzavřených přeložek a hlubokých rýhách.

Závěr: Výskyt vad a anomálií povrchových úprav nemusí nutně znamenat chybu v technologii povrchové úpravy samotné.

Literatura

- [1] MAX A.M. Iron Plating, Metal Finishing Guidebook and Directory, Vol. 77, No. 13, 1979, 255 p.
- [2] DETTNER W., ELZE J. Handbuch der Galvnotechnik, Band II, Carl Hanser Verlag, Munchen 1972, 444 s.
- [3]SAFRANEK, W. *The properties of electrodeposited metals and alloys. 2nd ed.* Orlando : ., 1986. ISBN 0-936569-00-X.
- [4]LOWENHEIM, F. *Modern electro-plating. 3rd ed.* New York : ., 1974. str. 789. ISBN 0-471-54968-1.
- [5]Obr, L. Vstup do technologie povrchových úprav. In: *Protikorozi ochrana a její provázanost v průmyslu*, listopad 2012, Jihlava. ISBN 978-80-903709-7-5.
- [6]ČSN EN 1403. *Ochrana kovů proti korozi – Elektrolyticky vyloučené povlaky – Metoda specifikace všeobecných požadavků.* Praha: Český normalizační institut, 1999.

Význam elektrochemické reakce v galvanickém procesu pokovování

Martin Paidar

Ústav anorganické technologie, VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28 PRAHA 6

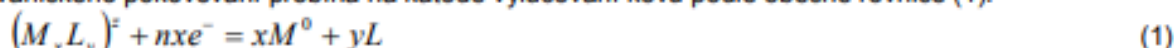
paidarm@vscht.cz

Galvanické pokovování je proces, při němž dochází k vylučování vrstvy kovu na podkladovém materiálu pomocí elektrochemické redukce iontů kovů přítomných v elektrolytu. Jako každý elektrochemický proces podléhá fyzikálně-chemickým zákonům, které určují, zda a za jakých podmínek bude požadovaný děj probíhat. Na proces galvanického pokovování je však třeba nahlížet jako na celý systém, kde jednotlivé součásti významně ovlivňují průběh požadovaného děje a tím i kvalitu galvanického povlaku.

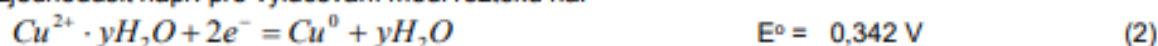
Každý elektrochemický systém se skládá ze dvou elektrod, kdy na anodě probíhá oxidační děj a na katodě probíhá děj redukční. Mezi elektrodami je iontově vodivé prostředí – elektrolyt. V celkovém uspořádání může být (a velmi často tomu tak je) použito více elektrod plnících funkci katody ev. anody. Jaké děje budou v elektrochemickém systému probíhat, závisí na složení elektrolytu (galvanické lázně), teplotě, materiálu elektrod i vloženém napětí.

Hlavním dějem je bezesporu elektrochemická reakce, při které dochází ke vzniku požadovaného kovu. Aby tato reakce mohla probíhat, je třeba vytvořit v elektrochemické soustavě vhodné podmínky. Dle obecné teorie chemických reakcí může reakce samovolně probíhat pouze v případě, že je tento děj doprovázen poklesem hodnoty Gibbsovy energie. Tuto podmínku u vylučování kovů splňují pouze procesy chemického pokovování jako je cementace a katalytické vylučování (např. chemický nikl). Elektrochemie nám však umožňuje provozovat reakce, kde je změna Gibbsovy energie kladná. Toho je možné dosáhnout pouze v případě, že dodaná elektrická energie zvrátí samovolný průběh reakce. V praxi to znamená, že pokud není na elektrolyzátor vloženo dostatečné napětí, požadovaný děj (např. vylučování kovu) nebude probíhat. Dalším podstatným specifickým elektrochemického děje je prostorové oddělení redukce a oxidace, což zabraňuje zpětnému zreagování produktů elektrolyzy. Tím, že oxidační děj, jako je rozpouštění kovu nebo vývoj kyslíku probíhá na anodě, tak nedochází k přímé interakci s vylučováním kovu probíhající na druhé elektrodě katodě. Z praktických důvodů je tak užitečné považovat elektrochemický systém za soustavu složenou ze dvou tzv. poločlánků (tj. dvou elektrod v odpovídajících elektrolytech).

V případě galvanického pokovování probíhá na katodě vylučování kovu podle obecné rovnice (1):



kde M představuje iont kovu a L je iont ev. molekula tvořící komplex s daným kovem, n je počet elektronů potřebných k vyloučení jednoho atomu kovu. V nejjednodušším případě tvoří L pouze solvatační molekuly vody a reakci (1) lze zjednodušit např. pro vylučování mědi roztoku na:



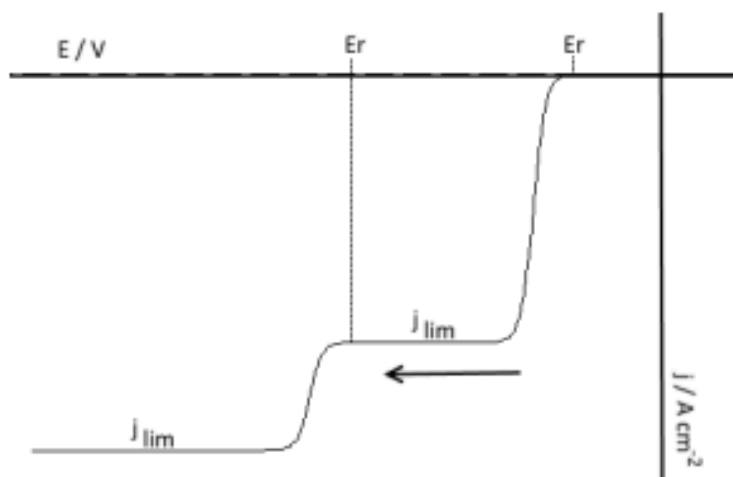
kde E^0 je standardní redukční potenciál uvedené reakce (2). Obdobně je možné nalézt standardní redukční potenciály všech běžných elektrodových reakcí. Tabelované standardní potenciály reakcí (jednotková aktivita všech zúčastněných látek, teplota 25°C), jsou uznaně vztaženy ke standardní vodíkové elektrodě, kterou lze v elektrochemii považovat za jakýsi pevný bod (standardní stav). V praxi však zpravidla není splněna podmínka jednotkových aktivit všech zúčastněných látek a rovnovážný potenciál se od standardního liší, jak popisuje Nernstova rovnice:

$$E_r = E^0 - \frac{RT}{nF} \cdot \ln \left(\frac{\prod a_{ox}^{v(ox)}}{\prod a_{red}^{v(red)}} \right) \quad (3)$$

kde E_r představuje potenciál elektrody v daném elektrolytu, R je universální plynová konstanta 8,314 JK⁻¹ mol⁻¹, T je teplota vyjádřená v kelvinech, F je Faradayova konstanta 96485.3 C mol⁻¹, n je počet elektronů v elektrodové reakci a a_{ox} , a_{red} je aktivita oxidované resp. redukované formy umocněná stechiometrickým koeficientem v (ve zjednodušené formě je aktivita nahrazena koncentrací). Z rozdílných koncentrací a různých hodnot standardních potenciálů je zřejmé, že různé elektrodové reakce (např. vylučování více kovů najednou) mají různý elektrodový potenciál. Rozdíl potenciálů katody a anody pak udává hodnotu napětí, při kterém teoreticky může reakce probíhat. Je nutné si uvědomit, že vypočtený elektrodový potenciál je pouze teoretickou termodynamickou hodnotou a v reálném systému je potřeba překonat rovněž kinetické bariéry bránící průběhu reakce. Čím větší intenzitu průběhu reakce (vylučování kovu) chceme dosáhnout, tím větší bude odpor systému. Rozdíl mezi teoretickým a skutečným potenciálem elektrody se nazývá přepětí. V bezproudém stavu tak má elektroda nulové přepětí a teprve vychýlením potenciálu elektrody dochází k průběhu elektrochemické reakce v redukčním, nebo oxidačním směru.

Základní informace o elektrochemických dějích probíhajících na elektrodě lze získat pomocí potenciodynamických metod. Nejznámější z těchto metod jsou polarografie a cyklická voltametrie. Při těchto technikách je potenciál

studované elektrody definovanou rychlostí posouván v určeném rozsahu potenciálů a souběžně je zaznamenáván elektrický proud protékající elektrodou. Záznam intenzity proudu na potenciálu elektrody při posunu v jednom směru se nazývá polarizační křivka nebo i-E křivka. Záznam v uzavřeném cyklu se nazývá cyklovoltamogram. Pro zajištění definovaného potenciálu (polarizace) elektrody je do systému zavedena třetí elektroda – referentní. Potenciál referentní elektrody se během měření nemění. Zaznamenaný potenciál studované elektrody tak není ovlivněn ději na protielektrodě. Jako referentní elektrody jsou nejčastěji používány argentchloridové a kalomelové elektrody. Při znalosti potenciálu referentní elektrody vůči vodíkové elektrodě umožňuje získat informaci o přepětí. Příklad modelové polarizační křivky v systému s vylučováním dvou kovů ukazuje obrázek 1. Tvar polarizační křivky je do značné míry idealizovaný a platí za předpokladu velmi pomalého posunu potenciálu ve směru šipky (a dostatečného míchání elektrolytu). Elektrodové potenciály E_r označují teoretické potenciály obou reakcí vypočtené podle rovnice (3). Z průběhu křivky je patrné, že po překročení teoretické hodnoty potenciálu dojde k nárůstu proudové hustoty na katodě (pro katodu se uzačňuje uvádí hustota v záporných číslech). Po dosažení limitní proudové hustoty označené j_{lim} již proudová hustota dále nevzrůstá a zůstává konstantní. Limitní proudová hustota nastane v okamžiku, kdy se transport iontů kovu z objemu elektrolytu na povrch elektrody stává řídicím dějem rychlosti elektrodové reakce. Jinými slovy ionty kovu se již nemohou rychleji pohybovat z elektrolytu k povrchu elektrody a na povrchu elektrody klesne koncentrace iontů kovu na nulovou hodnotu. Další nárůst proudové hustoty nastává až po dosažení potenciálu E_r druhé elektrodové reakce (vylučování druhého kovu). Výsledná proudová hustota je pak součtem intenzity obou elektrodových reakcí. Limitní proudovou hustotu je možné zvýšit několika způsoby. Zvýšením teploty lázně se zvýší rychlost difuze iontů tj. rychlost transportu. Dalšími možnostmi jsou intenzivnější míchání a zvýšení koncentrace iontů kovů v lázni. V případě galvanického vylučování kovových povlaků jsou pracovní proudové hustoty lázně výrazně pod úrovní limitních proudových hustot. Nedostatečná koncentrace iontů kovu na povrchu elektrody vede ke tvorbě dendritů a nikoliv k tvorbě kompaktní vrstvy.



Obrázek 1. Modelová polarizační křivka systému se dvěma katodickými reakcemi. Šipka ukazuje směr posunu potenciálu.

V praxi není systém vylučování kovů tak modelový, jako popsaná polarizační křivka. Je třeba si uvědomit, že ve vodném roztoku je limitujícím elektrodovým dějem elektrolýza vody. U katodové reakce se jedná o vývoj vodíku. Pokud na elektrodě nastane intenzivní vývoj vodíku, je povrch katody blokován tvorbou bublin a není prakticky možné vyloučit kompaktní vrstvu kovu. Důsledkem toho není možné z vodných roztoků galvanicky vylučovat neušlechtilé kovy s výrazně negativním standardním elektrodovým potenciálem, jako jsou například hliník a titan. Obecně lze ve vodném roztoku pracovat v rozmezí tzv. potenciálového okna. Tj. vývoji vodíku na katodě a vývoji kyslíku na anodě, pro které v kyselém prostředí platí rovnice:



Z hlediska galvanického pokovování je klíčová především reakce (4), kdy skutečná hranice potenciálového okna závisí na pH dané lázně a přepětí této reakce na elektrodě tvořené podkladovým materiálem resp. vyloučeným kovem. V případě rtuťové elektrody je přepětí vývoje vodíku extrémní, čehož využívá analytická metoda polarografie. Vzhledem k závislosti potenciálu vývoje vodíku na hodnotě pH, lze tuto skutečnost využít pro posunutí potenciálového okna do více negativních hodnot. V alkalickém roztoku pak probíhá vývoj vodíku podle reakce:



Použití galvanických lázní s vyšší hodnotou pH posouvá potenciál vylučování vodíku do negativních hodnot, což umožní vylučování i neušlechtilých kovů. Složení galvanické lázně výrazně ovlivňuje průběh elektrodových reakcí. Vylučování kovu z různých komplexů má různá přepětí, rovněž přítomnost dalších přísad v lázni pro stabilizaci pH, úpravu smáčivosti atp. má výrazný vliv na rychlost transportu iontů a přepětí elektrodových reakcí. Nastavení vhodných podmínek resp. potenciálů jednotlivých elektrodových reakcí vylučování kovů umožňuje rovněž vylučování slitin např. mosazí.

Elektrochemická reakce sestává z celé řady dílčích kroků. Stejně jako v klasické chemické reakci je srážka většího počtu molekul v jednom okamžiku méně pravděpodobná, tak i v elektrochemii reakce s více elektrony sestává z celé řady dílčích kroků. Navíc reakce na elektrodě je reakcí heterogenní, která probíhá na mezifázovém rozhraní kapalina/tuhá látka (elektrolyt/elektroda), tudíž se do mechanismu zapojuje i adsorpce ev. desorpce. To má zásadní dopad na proudovou účinnost procesu vylučování kovu. V reálném prostředí probíhá se 100% proudovou účinností pouze minimum elektrodových reakcí. Vedle již zmíněné souběžné reakce vývoje vodíku může proudovou účinnost snižovat i desorpce meziproductů (např. $Pt^{IV} \rightarrow Pt^{II} \rightarrow Pt^0$). Meziproduct pak následně může být na katodě oxidován zpět do vyššího oxidačního stupně. Do jaké míry se zmíněné děje uplatní, závisí na použité proudové hustotě. Při nízké proudové hustotě mají meziproducty dostatek času se desorbovat uniknout zpět do lázně. Příliš vysoká proudová hustota naopak vede k zvýšené tvorbě vodíku. Nežádoucí elektrochemické reakce s ostatními látkami obsaženými v galvanické lázni probíhají zpravidla na anodě, kde může docházet k oxidaci organických látek. To negativně ovlivňuje složení lázně, ale anodový děj nemá přímý vliv na proudovou účinnost na katodě. Samostatnou kapitolu představují nežádoucí nečistoty v lázni, které tvoří uzavřený cyklus mezi anodou a katodou. Typickým příkladem je redox pár Fe^{III}/Fe^{II} , kde jak oxidační, tak redukční reakce má velmi rychlou kinetiku a zvýšená koncentrace iontů železa v roztoku vede až ke znehodnocení lázně.

Cílem tohoto textu není podat vyčerpávající informaci o všech aspektech ovlivňujících elektrochemickou reakci v procesu galvanického pokovování, ale upozornit na hlavní fyzikálně-chemické a chemicko-inženýrské zákonitosti, které je třeba zohlednit při optimalizaci elektrochemického pokovování.

Literatura

Y. Gamburg, G. Zangari, Theory and Practice of Metal Electrodeposition, Springer New York, 2011,
Vanýsek, Petr (2011). "Electrochemical Series", in Handbook of Chemistry and Physics: 92nd Edition (CRC Press)
Allen J. Bard and Larry R. Faulkner, Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications, New York: Wiley, 2001, 2nd ed.

Změny technologií v galvanizovnách z hlediska jejich vlivu na zneškodňování odpadních vod

Ing. Jindřich Kuběna

Úvod

Smyslem tohoto příspěvku je připomenout, zejména méně zkušeným galvanizérům, na co je třeba pamatovat při zamýšlených změnách jednotlivých technologií v galvanizovnách z hlediska bezproblémového zneškodňování vznikajících odpadních vod. Je třeba pamatovat na to, že některé, na první pohled méně podstatné změny, mohou mít, za určitých okolností, velice zásadní nepříznivý vliv na zneškodňování odpadních vod. Pokud se tedy provozovatelé galvanizoven chtějí vyhnout problémům se zneškodňováním odpadních vod po provedení změn technologií v galvanizovně, je třeba těmto problémům předejít důsledným prověřením možného dopadu těchto změn ještě před jejich realizací, popř. provést potřebné změny ve zneškodňovací stanici.

Přehled změn technologií, které nemohou mít nepříznivý vliv na zneškodňování odpadních vod

Jedná se zejména o tyto změny : Podstatné snížení kapacity nebo i úplné zrušení některých technologických linek, popř. i s tím související zmenšení objemu jednotlivých funkčních van. Změny v oplachovém systému, pokud z něho vyplývá výrazné snížení množství nebo i popř. koncentrace odpadních vod. Změny ve stavebních úpravách a provedení údržbových prací v galvanizovně, popř. výměna jednotlivých komponent (plošiny, povrch podlah, povrch kanálů odpadních vod, výměny potrubí, armatur, při zachování jejich původních funkcí). Změny, popř. výměny jednotlivých prvků strojně-technologického zařízení – filtrační aparáty, čerpadla, armatury, typy a velikost různých zásobníků chemikálií, zásobníků na pokovené zboží, výměna závěsů, při zachování jejich základního tvaru, pokud tyto změny nemohou mít vliv na množství ani kvalitu vznikajících odpadních vod. Výměny van o původním objemu, pokud se dále použijí i původní lázně. Výměny a opravy elektrorozvodů, popř. výměny elektrických usměrňovačů. Změny, popř. výměny jednotlivých technologických prvků vzduchotechniky, pokud z nich po jejich provedení nic neodpadá do odpadních vod, nebo množství produkovaných odpadních vod ani jejich složení se nemění ve srovnání s původním stavem.

Přehled změn technologií, které mohou mít nepříznivý vliv na zneškodňování odpadních vod

Jedná se zejména o : Úplné změny technologie, např. původní zinkování bude nahrazeno niklováním, popř. některou ze slitinových technologií, které původně v galvanizovně nebyly apod. Výrazné zvýšení kapacity jednotlivých linek např. o desítky procent ve srovnání se stávajícím stavem. Přidání dalších technologií. Změna nebo výměna jednotlivých funkčních lázní – zvýšení jejich objemu, koncentrace lázní (hlavně její zvýšení). Změny ve složení různých pomocných lázní (odmašťovacích, dekapovacích, chromátovacích, impregnačních apod.). K významným změnám také patří výměny jednotlivých typů lázní, významné změny jejich složení, popř. změny leskutvorných přísad. Dále se jedná o změny pohybu zboží jednotlivými linkami (např. z ručního na automatické) nebo naopak. Změny potrubního napojení odpadních vod, zejména v případech, kdy se mění rozdělení jednotlivých druhů odpadních vod.

Způsoby posuzování změn technologií v galvanizovnách

Všechny tyto změny je vždy třeba důkladně posoudit z hlediska jejich dopadu na zneškodňovací stanici ještě před jejich realizací. Vždy je třeba zjistit, jaké jsou stávající možnosti zneškodňovací stanice, zejména z hlediska druhů množství a složení jednotlivých vstupujících odpadních vod, a tento stav porovnat s množstvím a složením jednotlivých odpadních vod, které budou do zneškodňovací stanice přitékat po ukončení zamýšlených změn. Možnosti stávající zneškodňovací stanice je třeba velice pečlivě zvážit zejména z hlediska skutečně dosahovaných výkonových parametrů jednotlivých technologických celků, nikoliv pouze z hlediska projektovaných kapacit, které ne vždy mohou zcela odpovídat skutečným možnostem této stanice. Toto se samozřejmě netýká případů, kdy se má provádět zásadní rekonstrukce galvanizovny, která zahrnuje i rekonstrukci, popř. výstavbu

zcela nové zneškodňovací stanice. V takovém případě se předpokládá, že nová, popř. rekonstruovaná zneškodňovací stanice bude zcela přesně vyhovovat druhům, množství i složení jednotlivých odpadních vod, které do ní budou přitékat z rekonstruované galvanizovny, popř. i s určitou rezervou pro další případné změny do budoucna. Při každém zjištění možného negativního dopadu změn technologií v galvanizovnách je třeba tento dopad konkrétně specifikovat. Po zjištění a co nejpřesnější specifikaci všech možných negativních dopadů na zneškodňování odpadních vod je třeba rozhodnout, jak bude třeba dále postupovat. Pokud např. dochází k výměnám typu lázní nebo k přidání nových lázní, je třeba se podrobně informovat o zkušenostech se zneškodňováním oplachových vod s obsahem těchto lázní z provozů, ve kterých se tyto lázně již používají a podle toho dále postupovat. Pokud dochází ke změně leskutvorných přísad, je třeba zjistit jejich složení (pokud je to možné) nebo se rovněž informovat v takových provozech, kde se tyto leskutvorné přísady již používají. V případech, kdy se jedná o zcela nové lázně, resp. leskutvorné přísady, které se dosud nikde nepoužily, nebo je získání zkušeností se zneškodňováním těchto přípravků nedostupné, bude třeba provést alespoň laboratorní modelové zkoušky, včetně zjištění komplexotvorných schopností jednotlivých lázní, popř. leskutvorných přísad. Tyto modelové zkoušky je možné provádět např. podle „Metodiky testace přípravků používaných v povrchové úpravě kovů“, uvedené v Příloze 1 a 2 ČSN 75 6505 v platném znění. Pro provedení těchto zkoušek doporučuji obrátit se na nezávislou odbornou firmu, která má v tomto směru dostatečné zkušenosti. Zejména bych v této souvislosti varoval před uspokojením se s ujištěním dodavatele nové nevyzkoušené lázně nebo nového přípravku s nejasným složením, že „zneškodňování odpadních vod z tohoto procesu se provádí v běžné zneškodňovací stanici“. Rovněž bych, v této souvislosti, nedoporučoval vycházet pouze z ujištění provozovatele galvanizovny, ve které se tyto nové lázně nebo přípravky již používají, že zneškodňování těchto odpadních vod probíhá bez problémů, mimo jiné proto, že každá zneškodňovací stanice má obvykle stanovené jiné limitní hodnoty vypouštěných škodlivin než druhá. V takových případech je vždy třeba mít k dispozici podrobné laboratorní výsledky zneškodňování odpadních vod od nezávislé renomované laboratoře a porovnat je se stanovenými limity ve vypouštěných odpadních vodách ze zneškodňovací stanice, kam budou přitékat odpadní vody po provedení zamýšlených změn technologií v dané galvanizovně. Rovněž pro toto posouzení bych doporučoval spolupracovat se zkušenou odbornou firmou. Obecně bych pro tyto případy vždy doporučoval mít k dispozici stanovisko odborně způsobilé a nezávislé organizace, protože provozovatel galvanizovny obvykle přikládá větší význam stanovisku externí organizace před názorem vlastních zaměstnanců.

Pokud se při tomto posuzování zjistí, že stávající zneškodňovací stanice nebude pro nové podmínky vyhovovat ať už z kapacitních důvodů nebo z důvodu nevhodné koncepce, je třeba se obrátit na odbornou firmu, která projektuje a dodává tato zařízení, aby navrhla možnost doplnění zařízení nebo jeho úpravy. V případech kdy se zjistí, že stávající zneškodňovací stanice pro nové podmínky nevyhoví (ať již z důvodu nevhodné koncepce nebo je již ve velmi špatném technickém stavu) bude třeba rozhodnout pro provedení zásadní rekonstrukce nebo pro výstavbu zcela nové. V každém případě je vhodné aby návrh významné rekonstrukce nebo výstavby zcela nové zneškodňovací stanice byl v těchto případech podložen nezávislým posudkem renomované organizace. Výhodné v těchto případech bývá obrátit se na organizaci, která stávající zneškodňovací stanici v minulosti dodávala, pokud samozřejmě tato existuje. V případě uvedeného závěru posouzení stávající zneškodňovací stanice bude rozumné uvážit, zda je za těchto okolností zamýšlená změna technologie v galvanizovně nutná a zda se vůbec ještě vyplatí.

Stanovisko veřejnoprávních orgánů

V případě, že se v důsledku zamýšlených změn technologií v galvanizovně může změnit skladba jednotlivých vypouštěných kovů, případně i množství a kvalita vypouštěných odpadních vod ze zneškodňovací stanice, je třeba tuto situaci ještě před zahájením prací na těchto změnách projednat s místně příslušným vodoprávním úřadem. V případě, že se vyčištěné odpadní vody vypouštějí do veřejné kanalizace, je místem k projednání takové situace správce této kanalizace. V první fázi bude pravděpodobně nejvhodnější celou situaci konzultovat s místně příslušným vodoprávním úřadem, kde příslušný orgán mj. stanoví rozsah podkladů, které bude ke schválení zamýšlených změn požadovat a podle konečných výsledků této konzultace dále postupovat. S největší pravděpodobností bude pak zřejmě třeba požádat o nové povolení pro vypouštění odpadních vod, včetně stanovení nových limitů pro vypouštění jednotlivých škodlivin ve vyčištěných odpadních vodách. Vodoprávní úřad bude také pravděpodobně požadovat předložení přepracovaného provozního řádu nebo zpracování nového.

Shrnutí

Z toho, co zde bylo uvedeno k danému tématu, je možno formulovat tyto závěry, resp. doporučení :

1. Ještě před zahájením realizace změn technologie v galvanizovně je třeba důkladně prověřit jejich možný dopad na zneškodňování odpadních vod.
2. Pokud se zjistí možný negativní dopad těchto zamýšlených změn na zneškodňování odpadních vod, bude třeba konkrétně zjistit, co bude třeba změnit v zařízení pro zneškodňování odpadních vod a do jaké míry je to reálné.
3. Jednou z možností omezení potřebných změn v zařízení pro zneškodňování odpadních vod, příp. jejich eliminace, je i přehodnocení zamýšlených změn technologií v galvanizovně.
4. Po definitivním rozhodnutí o všech změnách v galvanizovně a s ohledem na, z toho vyplývající úpravy v zařízení pro zneškodňování odpadních vod, je vhodné se obrátit s realizací těchto úprav na odbornou firmu, která má s řešením těchto problémů odpovídající zkušenosti.
5. V případě, že v důsledku všech realizovaných změn se může změnit skladba jednotlivých vypouštěných kovů včetně celkové kvality a množství vypouštěných odpadních vod, bude třeba tyto skutečnosti projednat s místně příslušným vodoprávním úřadem.
6. Je velice pravděpodobné, že bude v této souvislosti třeba požádat vodoprávní úřad o nové povolení k vypouštění odpadních vod, včetně stanovení nových limitů jednotlivých škodlivin.
7. V tomto případě bude třeba i přepracovat, popř. doplnit, nebo zpracovat zcela nový provozní řád, který bude třeba nechat schválit příslušným vodoprávním úřadem.