



**ČESKÁ  
SPOLEČNOST  
PRO POVRCHOVÉ  
ÚPRAVY**

**50.**

**CELOSTÁTNÍ  
AKTIV  
GALVANIZÉRŮ**

**SBORNÍK  
PŘEDNÁŠEK**

**JIHLAVA | 7. – 8. 2. 2017**

vydala: Česká společnost pro povrchové úpravy, Lesní 2946/5, Jihlava  
v rámci 50. celostátního aktivu galvanizérů v Jihlavě.

Vyšlo v nákladu 200 ks. Tisk: ETIS s.r.o., Žižkova 10, Jihlava

- únor 2017 -

ISBN 978-80-905648-3-1

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

dnes otvíráte sborník přednášek z jubilejního **50. Aktivu galvanizérů** a opět na tradičním místě, zde v Jihlavě, v sále hotelu Gustav Mahler. Je to opravdu půl století, co se scházíme v tomto městě, nejdříve v Domě kultury ROH a v posledním desetiletí pak ve zdejších prostorách příjemného hotelu, který i letos se stává místem, kde po dva dny společného jednání nám přinese řadu nových odborných poznatků. Ty pak můžeme zúročit ve své další práci. Věřím, že jak v minulých letech, tak i letos přinese i nová přátelství, kterých není nikdy dosti.

Aktivy galvanizérů byly vždy účastníky hodnoceny jak po stránce odborné, tak po stránce společenské, velmi vysoko a někteří zařadili tato setkání v oboru povrchových mezi prioritní akce pořádané nejen v České republice. V letošním jubilejním ročníku bychom se chtěli trochu ohlédnout za půl stoletím naší činnosti s řadou těch, kteří byli při zakládání našich setkání a aktivně se zúčastnili řady prvních ročníků. Přípravný výbor pro letošní slavnostní ročník zvolil nosné téma jednání

#### **POHLED DO MINULOSTI, SOUČASNOSTI A BUDOUCNOSTI OBORU POVRCHOVÝCH ÚPRAV**

K letošnímu jubilejnímu 50. ročníku Aktivu galvanizérů byla vydána výborem ČSPÚ pamětní medaile, kterou obdrží všichni účastníci jednání v materiálech k aktivu. Krabičku na tuto medaili nám věnoval její výrobce, **Česká mincovna** v Jablonci nad Nisou, formou sponzorského daru.

K nosnému tématu našeho jednání bylo přihlášeno 26 odborných přednášek a příspěvků. Tak jako v minulých letech, byla vyhlášena sekce posterů, aby noví autoři z řad studentů a doktorandů měli dostatek prostoru pro svoji prezentaci. Cílem přípravného výboru bylo a stále zůstává, všechny prezentované příspěvky a přednášky otisknout ve sborníku, který má evidenci ISBN a je tak součástí materiálů řady knihoven a institucí i mimo ČR.

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

**Ing. Naďa Černá, Ing. Kateřina Kreislová, Ph.D, a Ing. Miroslav Palán.**

Za výbor ČSPÚ  
Ing. Ladislav Obr, CSc.  
Prezident společnosti

V Jihlavě dne 7. února 2017



## PŘEHLED PŘEDNÁŠEK:

Rychlý alkalický ZnNi bez nutnosti vymražování	Ing. David Popelka	<b>7</b>
Ekologicko-forenzní průzkum galvanizoven	Ing. Jaroslav Růžička	<b>11</b>
Smalty včera, dnes a zítra?	Josef Pavliš	<b>19</b>
Pokovování drahými kovy	Miloslav Palán	<b>25</b>
Vybarvování anodických vrstev	Ing. David Jemelík	<b>29</b>
Posuzování kvality anodických vrstev na hliníku	Martin Hublar	<b>35</b>
Soudobé požadavky na kvalitní předúpravu před galvanizací	Ing. Roman Konvalinka	<b>43</b>
Eloxování a pasivace hliníku v přípravcích LUMIA	Josef Pekař	<b>47</b>
Možné náhrady za kadmium v letectví a problém stanovení navodíkování	Faltýnková A., Hruška M., Kudláček J., Valeš M., Szlag P.	<b>49</b>
Vliv plastické deformace povrchu na přilnavost Zn povlaku	Ing. Xenie Ševčíková, Ph.D., prof. Ing. Jiří Hrubý, CSc.	<b>55</b>
Kvalitativní požadavky na elektrolyticky vyloučené zinkové povlaky	K. Kreislová, P. Dušek, Z. Barták, L. Turek, M. Paráková	<b>59</b>
Nové typy synchronních usměrňovačů a jejich užití	Ing. Vlastimil Vrátný, Ing. Lukáš Krahulík	<b>69</b>
Přítomnost Cr(VI) v konverzních povlacích na bázi Cr(III)	Björn Stroh	<b>73</b>
Nová generace kyselý ZnNi lázně pro závěsový i hromadný pokov	Michal Kaczmarek	<b>81</b>
Hodnotenie alternatív utesnenia anodicky oxidovaného hliníka	J. Druga, M. Bobok, P. Szlag, M. Zemanová	<b>87</b>
Představení výrobního programu společnosti PLASTIME.CHEMI s.r.o.	Ing. Pavel Novák	<b>93</b>
Ekologické oxidovadlo – železany	Ján Híveš, Kamil Kerekeš	<b>101</b>
Netradiční technologie oxidace neželezných kovů	M. Chvojka, V. Kreibich, J. Kudláček	<b>107</b>
Slitinová lázeň zinek-nikl nové generace	Ing. Petr Goliáš, ing. Vladislav Vomáčka	<b>111</b>
Ovlivňování povrchu laserem	Ing. Jiří Krutina	<b>115</b>
Tamponová galvanizace	Ing. Jan Vytřas	<b>117</b>
Cyklické korozní komory Q-FOG CCT a CRH firmy Q-LAB Corporation	Ing. Milan Pražák	<b>119</b>
Ohlédnutí za uplynulými padesáti ročníky.....	Zdeněk Vostatek	<b>125</b>
Inzertní příloha		<b>127</b>



# Rychlý alkalický ZnNi bez nutnosti vymražování

**Ing. David Popelka**

MacDermidEnthone  
Enthone s.r.o.

## 1. Úvod

Dnešní požadavky automobilového průmyslu, i ostatních odvětví sebou přináší neustále rostoucí se tlak na zvyšování a stálost kvality výroby, současně se snižováním cen. Důsledkem je nutnost vyvíjení a instalace nových, výkonnějších, efektivnějších procesů. Tento trend je patrný ve všech krocích výroby, galvanické pokovení nevyjímaje. Často se však stává, že se procesy zaručující vysokou a stálou kvalitu výroby, současně vyznačují i vyššími nároky na zařízení, údržbu a odborné znalosti obsluhy. Toto ovšem neplatí pro nový unikátní slitinový proces ZnNi firmy MacDermidEnthone. Cílem při vývoji tohoto procesu ZnNi byla vysoká kvalita pokovených dílů, nadprůměrná efektivita procesu, a současně nízké nároky na zařízení a obsluhu. Výsledkem dlouhého testování a výzkumu je proces **ZINCROLYTE® Sprint™**.

## 2. Co je ZINCROLYTE® Sprint™

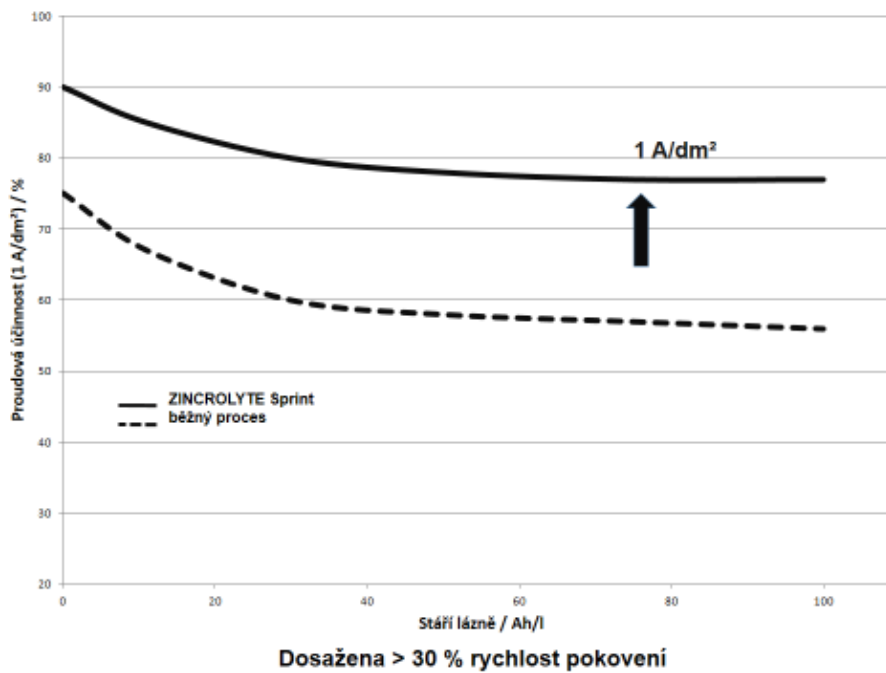
ZINCROLYTE® Sprint™ je pokročilý alkalický slitinový proces zinek-nikl, speciálně vyvinutý pro poskytování konzistentně vysokého výkonu zvláště při hromadném pokovování složitých dílů, běžně používaných v automobilovém průmyslu. Umožňuje vysoké proudové zatížení, a tím dosahuje výrazně rychlejší pokovovací rychlosti ve srovnání s běžnými procesy. Současně se však vyznačuje sníženými nároky na údržbu.

Slitinové povlaky procesu ZINCROLYTE® Sprint™ obsahují 12 – 15% niklu ( $\gamma$ -fáze ZnNi) a plní nejnáročnější požadavky automobilového průmyslu na korozní odolnost. Proces se vyznačuje výjimečně dobrou zabíhavostí, jednotným jemnozrnným vzhledem povlaku s homogenním složením slitiny v celém rozsahu proudových hustot. Při použití jako část Perma SHIELD™ zinek-nikl systému, který zahrnuje předúpravy ENPREP®, pasivace PERMA PASS® a utěsnění ENSEAL®, nabízí ZINCROLYTE Sprint velmi vysokou korozní odolnost.

## 3. Vlastnosti a výhody procesu ZINCROLYTE® Sprint™

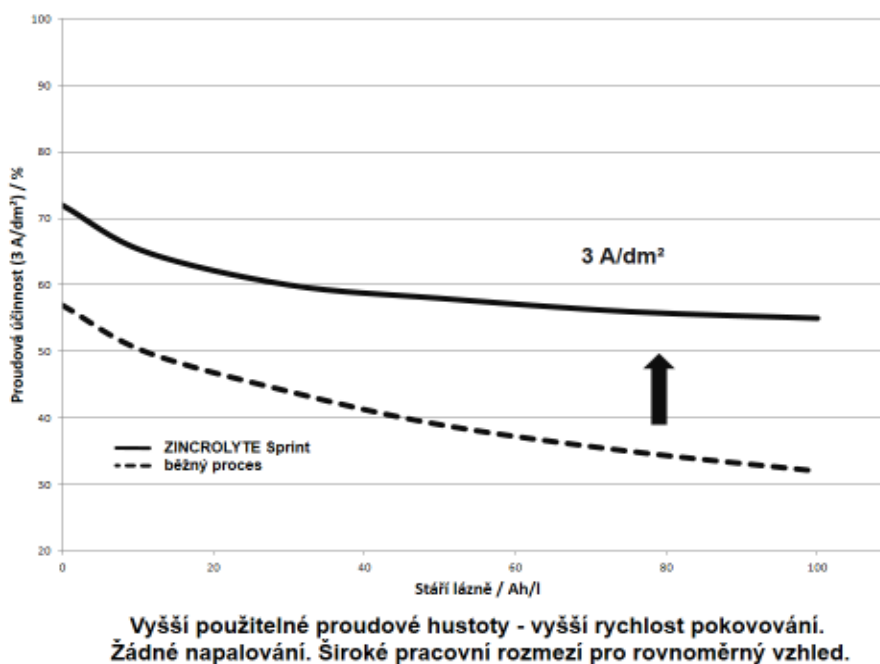
### ***Vysoká proudová účinnost***

ZINCROLYTE® Sprint™ vykazuje o >30% vyšší pokovovací rychlost ve srovnání se současnými běžnými slitinovými procesy zinku-niklu. Vysoká proudová účinnost je stabilní během celé životnosti lázně bez nutnosti používání membránových anodových systémů.



### Široké rozmezí pracovních parametrů

ZINCROLYTE® Sprint™ se vyznačuje dobrou odolností proti napalování, jemnozrnnými povlaky s jednotným vzhledem ve vysokých i nízkých proudových hustotách, což v součtu umožňuje použít vyšší pokovovací rychlost a to i u komplikovaných dílů.

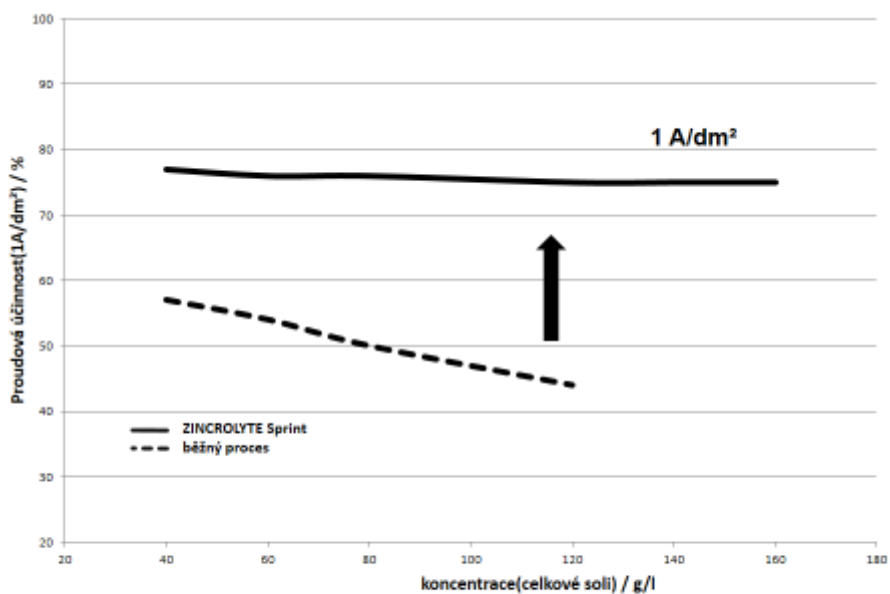


### Snížení nároků na údržbu a provoz

Na rozdíl od běžných alkalických slitinových lázní nedochází u ZINCROLYTE® Sprint™ se zvyšováním obsahu uhlíkatanu v lázni ke snižování proudové účinnosti. Z tohoto důvodu není nutná instalace vymražovacího zařízení. Současně také nedochází ke tvorbě usazenin na anodách, potrubí apod., odpadá tedy jejich pravidelné čištění.

Vlivem vyšší vodivosti se snižují i nároky na chlazení lázně během provozu.





**ZINCROLYTE Sprint nevyžaduje vymražování uhličitanů.  
Vysoká účinnost udržována bez vymražování.**

#### 4. Závěr

Z výše uvedených skutečností vyplývá, že proces ZINCROLYTE® Sprint™ umožňuje zvýšit kapacitu stávajících galvanických linek bez nutnosti dalších investic až o 30%. U nových linek snižuje náklady na použité zařízení, nevyžaduje instalaci vymrazovacího zařízení a membránových systémů pro udržení konstantní proudové účinnosti. Proces je speciálně vyvinut pro hromadné pokovení, ale pro jeho vyšší použitelné proudové hustoty je také vhodný i pro provozování závěsové technologie, zvláště jsou-li tyto technologie používány v jednom pracovním roztoku. ZINCROLYTE® Sprint™ dokazuje, že požadavek na vysokou efektivitu a kvalitu procesu nemusí nutně znamenat vysoké náklady na provoz a zařízení.



# Ekologicko-forenzní průzkum galvanizoven

Ing. Jaroslav Růžička

Praha

V obecném slova smyslu ekologicko-forenzní průzkum (dále jen průzkum) galvanizoven je metoda, kterou se prověřuje ovlivnění okolních složek životního prostředí, včetně přesnějšího zjištění příčin, které ovlivňují velikost emisí škodlivin. Pochopitelně lze jej použít na ostatní průmyslové objekty a procesně doplňuje výsledky standardního monitoringu. Ten bývá prováděn dle taxativně stanoveného rozsahu požadovaném příslušným orgánem státní správy.

Šíře průzkumu může být značně různorodá a zde je důležité přesně stanovit jeho zadání. Metodicky jde o jednorázově (popř. několika rázově) provedené šetření, jehož cíl vyjadřuje vysoce náročnou přípravnou práci.

Cíle průzkumu lze obecně definovat takto:

- Zjištění struktury a míry obsahu kontaminantů v emisních proudech včetně ověření efektu jejich zachytu v příslušných zařízeních.
- Zjištění, zda vlivem emisí nedochází ke vzniku ekologické zátěže (půda, podzemní vody, říční sedimenty apod.)
- Objektivní prošetření kontaminace složek životního prostředí v důsledku mimořádných situací.

Konkrétní důvody k provedení průzkumu mohou být následující:

- Ověření stavu objektu provozovatelem např. v rámci auditu (změna majitele apod.)
- Podklad pro kontrolní akci ze strany orgánů státní správy

Zpracování samotného programu průzkumu je náročný úkol závislý na odborné erudici zpracovatele a na kompletnosti výchozích údajů. V podmínkách provozu galvanizoven jde zejména o následující:

- a) Technologie povrchové úpravy, složení používaných přípravků, složení lázní, bilance výnosů apod.
- b) Vypouštění znečištění (složení, bilance)
  - Emise do ovzduší
  - Pevné odpady (stav segregace, složení)
  - Odpadní vody (vstupní bilance, technologie neutralizace, výstupní bilance, údaje o nepropustnosti jímk, kanalizace apod.)
- c) Provozní dokumentace, výsledky monitoringu apod.
- d) Údaje o recipientu odpadních vod, charakter podloží, hydrogeologické údaje apod. včetně výsledku jejich monitoringu.

Z podrobného vyhodnocení výchozích podkladů lze odhadnout potenciální rizika skrytých příčin možných nedostatků, případně neúplnost v podkladech apod.

Důležitou stránkou průzkumu je správná volba laboratorních prací – odběr vzorků, použité analytické metody (citlivost stanovení). V některých případech je účelné rozložit vlastní šetření do dvou etap s možnou korekcí těchto prací dle prvních výsledků.

Závěry z průzkumu se mohou značně lišit – nejjednodušší situace je nálezný, že výsledek se podstatně neliší oproti výsledkům standardního monitoringu. Nicméně nelze vyloučit, že průzkumem zjistí existence dalších nepodchycených kontaminantů, konkrétních rizik pro účinnost neutralizace odpadních vod, vyšší stupeň závadnosti produkovaných odpadů, podezření na existenci ekologické zátěže apod. Konkrétní vyhodnocení vstupních podkladů může odhalit věcné či formální mezery v provozní dokumentaci.

Jako příklad je dále uveden výsledek konkrétního průzkumu, provedeného v základním závodě Škoda Mladá Boleslav.

Průmyslové a dešťové odpadní vody vznikající v areálu ŠKODA AUTO a.s. zneškodňuje ŠKO-ENERGO s.r.o. na základě smluvních vztahů, obsahujících mimo jiné i podmínky k vypouštění odpadních vod do vnitroareálové kanalizace. Recipienty těchto předčištěných průmyslových odpadních vod jsou Zalužanský potok a městská kanalizace (s odtokem na BČOV Mladá Boleslav).

Splaškové vody se nečistí, ale jsou odváděny do veřejné kanalizace s odtokem na BČOV Mladá Boleslav.

Společnost ŠKO-ENERGO s.r.o. je tudíž zodpovědná za vypouštění veškerých odpadních vod z areálu závodu.

Při vypracovávání programu ekologicko-forenzního průzkumu se vycházelo z následujících podkladů:

- Provozní předpis čistírny odpadních vod Z17 (2011)
- Provozní řád pro čerpací stanici Z25 a stanici dočištění dešťových vod Z29 (2008)
- Výtah z rozhodnutí KÚ Stč. kraje č.j. 79644/2006/KUSK OŽP/Hr ze dne 3. 9. 2007 (limity vypouštěného znečištění do Zalužanské vodoteče)
- Havarijní plány pro čistírny Z17A a Z29 (11/2014)
- Rozbory odpadních vod, jejich bilance za rok 2014 (údaje provozovatele)
- Sanace Zalužanské vodoteče, REO Praha 2000

Za účelem zjištění úrovně čištění odpadních vod vypouštěných do povrchových vod a ověření míst, kde je třeba provést vzorkování vod za účelem monitoringu a kontrola čistících zařízení a vypouštěcích míst, bylo provedeno podrobné místní šetření. Na základě tohoto šetření byly vytipována místa odběru vzorku a upřesněny typy ukazatelů, které je nutno prověřit. Odběry vzorků a jejich analytické zpracování provedla společnost BIOANALYTIKA Chrudim s.r.o.

## **Základní údaje o vodohospodářských objektech**

### **ČOV anorganických odpadních vod**

Z lakoven M11 a M12 jsou vypouštěny dva druhy odpadních vod. Odpadní vody z předúpravy před lakováním jsou vypouštěny do vnitroareálové kanalizace anorganických vod s obsahem těžkých kovů a z vlastního lakování jsou vypouštěny do vnitroareálové kanalizace organicky znečištěných vod. Obě kanalizace jsou zakončeny na čistícím zařízení Z17A. Zde se tyto odpadní vody zneškodňují segregovaně. Vyčištěné odpadní vody s obsahem těžkých kovů jsou dále po zneškodnění vypouštěny do dešťové kanalizace, odpadní vody z vlastního lakování jsou po zneškodnění odkanalizovány do městské kanalizace.

### **Ostatní objekty**

Do dešťové kanalizace jsou dále vypouštěny odpadní vody z demistanice po neutralizaci a odluky z chladících okruhů. Tyto vody, včetně předčištěných odpadních vod s obsahem těžkých kovů jsou dále společně s čerpací stanicí Z5 čerpány přes vírový separátor a sedimentační nádrže do dvou dočišťovacích lagun, z kterých jsou vyčištěné odpadní vody vypouštěny do Zalužanské vodoteče.

## Označení a popis jednotlivých objektů

**Z17<sub>A<sub>anorg</sub></sub>** neutralizačně koagulační předčištění odpadních vod s obsahem těžkých kovů s vyústěním do dešťové kanalizace

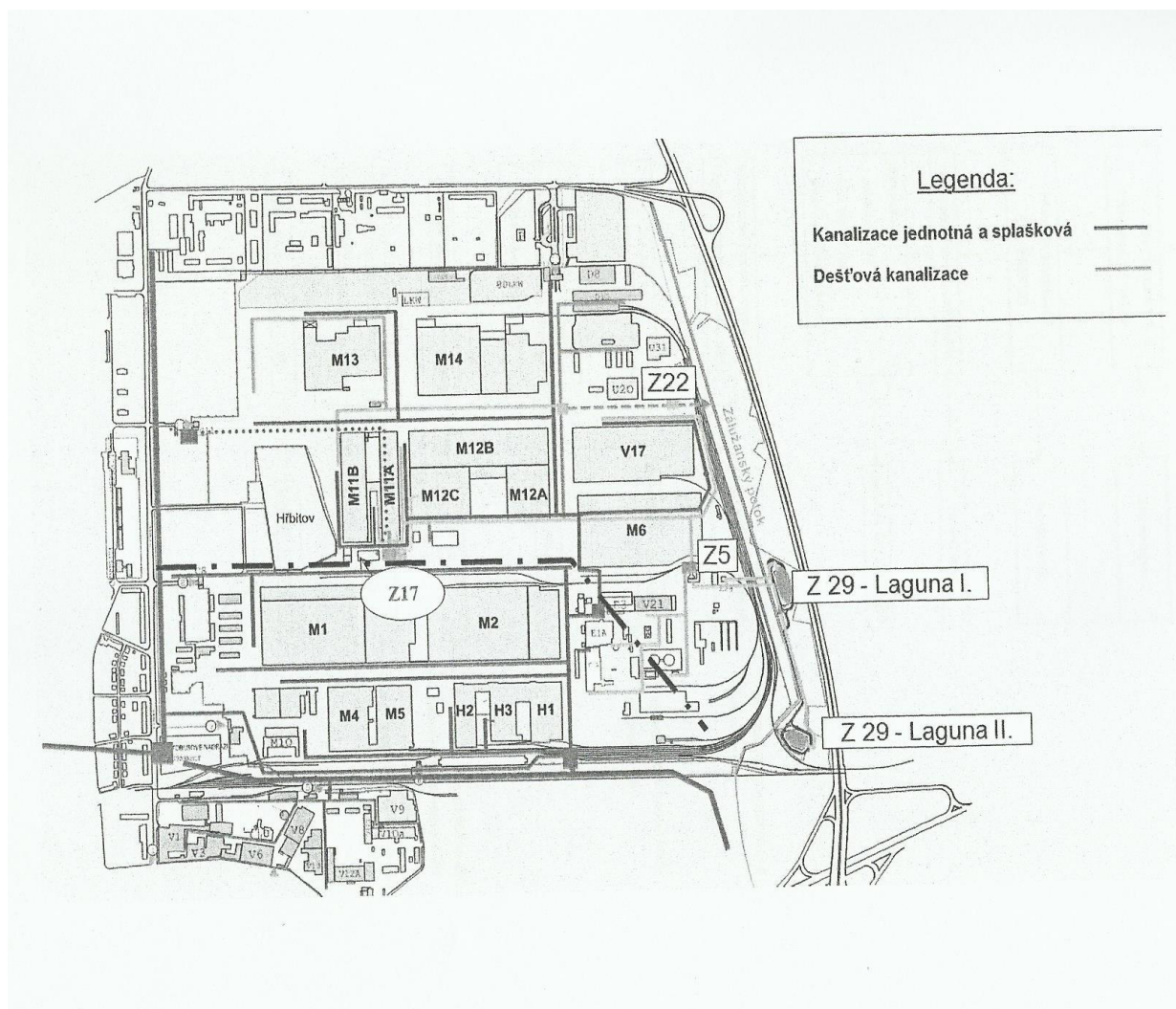
**Z17<sub>A<sub>org</sub></sub>** neutralizačně koagulační předčištění odpadních vod z lakoven s vyústěním do městské kanalizace

**Z10** demistanice včetně neutralizační stanice odpadních vod z ionexové linky

**Z5** čerpací stanice směsných odpadních vod

**Z29** soustava objektů zahrnující vírový separátor usazovací nádrže, dočišťovací laguny s výtoky MO1 a MO2 do Zalužanské vodoteče. Pro tyto objekty jsou stanoveny výstupní limity znečištění v rámci IP.

Přehledná situace je uvedena na následujícím půdorysném schématu:



Na základě uzavřené smlouvy mezi ŠKODA AUTO a.s. a ŠKO ENERGO s.r.o. jsou pro vstupní anorganické odpadní vody s těžkými kovy stanoveny interní limity. Jejich hodnoty a výsledek kontroly jakosti těchto surových odpadních vod za 1-10/2014 jsou uvedeny v následující tabulce:

	Limit	Skutečnost
<b>pH</b>	3,5 - 8	3,3 - 4,2
	Prům. max	Prům. max
<b>NEL mg/l</b>	- 10	5,8 - 8,7
<b>CHSK<sub>Cr</sub> mg/l</b>	200 300	198,8 - 305
<b>BSK<sub>5</sub> mg/l</b>	100	8 - 22
<b>RL<sub>550° C</sub> mg/l</b>	1000 - 1200	972,8 - 1320
<b>Ni mg/l</b>	70	31,4 - 56
<b>Pb mg/l</b>	0,1	<0,005 - <0,005
<b>Zn mg/l</b>	125,0	63,5 - 100
<b>Cu mg/l</b>	0,1	0,026 - 0,058
<b>SO<sub>4</sub> mg/l</b>	1500 - 2000	- -
<b>Cl mg/l</b>	--	- -
<b>AOX mg/l</b>	0,1	--
<b>N-NH<sub>4</sub> mg/l</b>	- -	76 - 117
<b>N<sub>anorg</sub> mg/l</b>	- -	116 - 189

### Technologie čištění anorganických odpadních vod

Přiváděné anorganické odpadní vody jsou akumulovány v akumulární nádrži, odkud jsou čerpány na čistící linku, která se skládá z neutralizačně–koagulačního stupně (dávkování síran železitý, Ca (OH)<sub>2</sub> + NaOH a flokulantu) s následnou sedimentací kalu (kal je odvodňován na kalolise) a dočišťování na tlakových mechanických filtrech.

### Dešťová kanalizace

Vyčištěné odpadní vody jsou dále zaústěny do dešťové kanalizace, do které jsou vedle srážkových vod vypouštěny i odluky chladících okruhů a zneutralizované odpadní vody z demistanice (Z10). Tyto odpadní vody jsou dále svedeny na objekt Z 5 (hrubé předčištění skládajícího se z česlí a z čerpací stanice).

### Objekt Z29

Zahrnuje tyto dílčí části:

Vírový separátor – (odlehčení od 120 l/s)

Dvě sedimentační nádrže

Dvě dočišťovací laguny (o obsahu 10.000 m<sup>3</sup> každá)

Laguny jsou ve vstupní části (cca 1/2) osazeny provzdušňovacím zařízením. Následuje sedimentační část, s přepadem na štěrkový filtr s odtokem drenáží přes měrný objekt (MO1,2) do Zalužanské vodoteče.

Výsledky monitoringu provozovatele (vybrané ukazatele za I-IO/2014) jsou uvedeny v následující tabulce:

	Z17A <sub>anorg</sub>	Z10	Z29
<b>Q m<sup>3</sup>/10 měs.</b>	75.610	31.532	879.669

	Odtok z Z17A <sub>anorg</sub>		Odtok z Z10		Odtok z Z5	
<b>pH</b>	7,2 - 8,3		6,5 - 7,5		7,5 - 8	
	prům.	max.	prům.	max.	prům.	max.
<b>RL<sub>550° C</sub> mg/l</b>	1.474	1.984	3.857	7.969	803	1.460
<b>CHSK<sub>Cr</sub> mg/l</b>	65,4	113	49	176	23,5	36
<b>P<sub>c</sub> mg/l</b>	1,7	3,4	-	-	0,56	0,87
<b>N-NO<sub>3</sub> mg/l</b>	31,4	115,9	-	-	6,2	11
<b>N-NH<sub>4</sub> mg/l</b>	72,7	106	-	-	5,2	11,5
<b>N<sub>anorg</sub> mg/l</b>	106,7	186,3	-	-	11,9	19,3
<b>N<sub>celk</sub> mg/l</b>	125,3	192	-	-	14,8	21,2
<b>NEL mg/l</b>	0,09	0,132	-	-	0,084	0,122
<b>Ni mg/l</b>	0,291	0,43	-	-	0,0218	0,073
<b>Zn mg/l</b>	0,178	0,32	-	-	0,068	0,18

Stanovené emisní limity pro vypouštění odpadních vod do Zalužanské vodoteče:

Q	Max 120 l/s	1,400.000 m <sup>3</sup> /r	
	p	m	t/rok
<b>NL mg/l</b>	25	50	20
<b>RL<sub>550° C</sub> mg/l</b>	1.000	1.500	980
<b>BSK<sub>5</sub> mg/l</b>	15	30	10
<b>CHSK<sub>Cr</sub> mg/l</b>	50	100	40
<b>C<sub>10-40</sub> mg/l</b>	0,3	0,7	0,2
<b>Zn mg/l</b>	0,3	0,5	0,2
<b>pH</b>	6-9		

### Zalužanská vodoteč

Zalužanská vodoteč má plochu povodí cca 19 km<sup>2</sup>, jedná se o vodoteč s Q<sub>355</sub> do 1 l/s. Odpadní vody z areálu firmy ŠKODA AUTO a.s. tvoří převážnou část průtoku. V rámci sanace starých ekologických zátěží bylo v roce 1999 provedeno odtěžení znečištěných sedimentů v části toku (ř. km 0,198-1,309). Do kontrolního monitoringu byl zařazen též odběr a rozbor sedimentů v profilech nad zaústěním odpadních vod z odlehčovacího objektu, pod odlehčením a pod koncovou dočišťovací lagunou.

### Výsledek průzkumu:

U provedeného šetření je třeba zdůraznit jeho indikativní charakter umožňující klasifikovat především strukturu ukazatelů znečištění v odpadních vodách i v pevných říčních materiálech. Srovnáním s výsledky velmi podrobného monitoringu provozovatele lze navíc hodnotit i vývoj v delší časové řadě. Výsledek kontroly znečištění odpadních vod je uveden v následující tabulce:

	Z17A <sub>anorg</sub>	Z10	Z29
<b>Q m<sup>3</sup>/10 měs.</b>	75.610	31.532	879.669

	Odtok z Z17A <sub>anorg</sub>		Odtok z Z10		Odtok z Z5	
<b>pH</b>	7,2 - 8,3		6,5 - 7,5		7,5 - 8	
	prům.	max.	prům.	max.	prům.	max.
<b>RL<sub>550° C</sub> mg/l</b>	1.474	1.984	3.857	7.969	803	1.460
<b>CHSK<sub>Cr</sub> mg/l</b>	65,4	113	49	176	23,5	36
<b>P<sub>c</sub> mg/l</b>	1,7	3,4	-	-	0,56	0,87
<b>N-NO<sub>3</sub> mg/l</b>	31,4	115,9	-	-	6,2	11
<b>N-NH<sub>4</sub> mg/l</b>	72,7	106	-	-	5,2	11,5
<b>N<sub>anorg</sub> mg/l</b>	106,7	186,3	-	-	11,9	19,3
<b>N<sub>celk</sub> mg/l</b>	125,3	192	-	-	14,8	21,2
<b>NEL mg/l</b>	0,09	0,132	-	-	0,084	0,122
<b>Ni mg/l</b>	0,291	0,43	-	-	0,0218	0,073
<b>Zn mg/l</b>	0,178	0,32	-	-	0,068	0,18

Stanovené emisní limity pro vypouštění odpadních vod do Zalužanské vodoteče:

Q	Max 120 l/s		1,400.000 m <sup>3</sup> /r	
	p	m	t/rok	
<b>NL mg/l</b>	25	50	20	
<b>RL<sub>550° C</sub> mg/l</b>	1.000	1.500	980	
<b>BSK<sub>5</sub> mg/l</b>	15	30	10	
<b>CHSK<sub>Cr</sub> mg/l</b>	50	100	40	
<b>C<sub>10-40</sub> mg/l</b>	0,3	0,7	0,2	
<b>Zn mg/l</b>	0,3	0,5	0,2	
<b>pH</b>	6-9			

U klíčového zdroje znečištění odpadních vod s obsahem těžkých kovů produkovaných z předúpravy před lakováním lze konstatovat:

- Byl zjištěn dominantní podíl síranů na celkovém obsahu anorganických solí.
- Hlavní kontaminanty z těžkých kovů jsou Ni a Zn, které byly zjištěny ve zvýšených hodnotách při zanedbatelných obsazích ostatních těžkých kovů.
- Z dalších kontaminantů významných z hlediska účinnosti technologie čištění odpadních vod lze uvést:
  - Poměrně vysoký obsah P<sub>celk</sub> (297 mg/l)
  - Dominující podíl N-NH<sub>4</sub> na N<sub>celk.</sub> (více než 50%). Přítomnost N-NH<sub>4</sub> není vysvětlitelná z předaných údajů o technologii povrchové úpravy. Navíc jde o rizikový ukazatel z hlediska účinnosti čištění těžkých kovů ve vypouštěných odpadních vodách do Zalužanské vodoteče i z hlediska jeho dalšího ovlivnění vypouštěných odpadních vod v ukazateli N<sub>celk.</sub>. U směsných vod bylo zjištěno oproti monitoringu provozovatele mírně zvýšené obsahy některých aromátů (toluen, etylbenzen).
  - Dominantní složka v solnosti jsou sírany na rozdíl od neutralizace odpadních vod z demistanice, kde převládají chloridy.

Výsledné ovlivnění povrchových vod vykazuje určitý širší rozsah znečištění, než je limitováno v platném rozhodnutí pouze hodnotami emisních limitů. Souhrnné hodnocení (i z hlediska říčních sedimentů pro vybrané ukazatele) je uvedeno v následujících tabulkách (včetně porovnání s platnými emisními limity):



## Odpadní vody

Ukazatel	Zjištěný obsah vyústě do Zálužanského potoka	Limit dle rozhodnutí (hodnoty m)	Imisní limit pro povrchové vody NEK RP
pH mg/l	7,1	6-9	6-9
Cl mg/l	269	--	150
SO <sub>4</sub> mg/l	185	--	200
RL <sub>550°C</sub> mg/l	730	1500	470
NL <sub>105°C</sub> mg/l	<2	50	20
CHSK <sub>Cr</sub> mg/l	17	100	26
N-NH <sub>4</sub> mg/l	0,08	--	0,23
N <sub>celk</sub> mg/l	16	--	6,0
P <sub>celk</sub> mg/l	0,32	--	0,15
C <sub>10-40</sub> mg/l	0,07	0,7	0,1
AOX mg/l	0,0476	--	0,025
Ni mg/l	0,02	--	0,020
Zn mg/l	0,083	0,5	0,092
Toluen µg/l	2,4	--	5,0
Etylbenzen µg/l	<0,5	--	1,0

## Sedimenty Zálužanské vodoteče a kaly z laguny

	Nad odlehčením	Pod odlehčením	Laguna (Kal)	Pod lagunou	Limit MPK -RP
Sušina %	46,55	76,54	3,54	46,72	--
As mg/kg sušiny	1,93	1,76	8,92	0,83	--
Cd mg/kg sušiny	1	0,43	1,14	0,72	2,3
Cu mg/kg sušiny	174	78,1	195	107	--
Ni mg/kg sušiny	46,6	27,6	61,2	40,2	3,0
Pb mg/kg sušiny	117	59,3	45,7	67,4	53
Zn mg/kg sušiny	1220	319	2060	990	--
Hg mg/kg sušiny	0,32	0,0667	1,48	0,3	0,47

Z výsledku vyplývá poněkud jiné pořadí významnosti jednotlivých ukazatelů v případě akceptování principu emisně-imisních limitů oproti platné konstrukci limitu, která navíc není úplná.

Závažným zjištěním je kontaminace říčních sedimentů zejména v ukazatelích Ni a Pb, které postihuje i profil nad vyústěním odpadních vod. To je zásadní poznatek, a to se zřetelem k předchozí rozsáhlé asanaci koryta Zálužanské vodoteče, kdy v rámci sanace staré ekologické zátěže bylo odtěženo 4.745, 8 t kontaminovaného materiálu. Dále rozbor kalu z laguny potvrdil zřetelný kontaminační potenciál pro pevné říční materiály.

Je třeba vzít v úvahu, že zjištěný stav byl zjištěn jednorázovým odběrem sedimentů a z toho důvodu má jen omezenou vypovídající schopnost. Příčiny kontaminace těchto materiálů v zjištěném rozsahu a sortimentu ukazatelů, ani její časový vývoj nelze z dosavadních podkladů jednoznačně určit. Bylo by třeba provést podrobné stanovení rozsahu a velikosti kontaminace sedimentů Zálužanské vodoteče a stanovit její rizikovosti pro kontaminaci podzemních a povrchových vod. Tento průzkum by se měl zejména zaměřit na původ (příčiny) dané kontaminace, kterou lze označit za novou zátěž.

## VYHODNOCENÍ ÚČINNOSTI PŘEDČIŠTĚNÍ ODPADNÍCH VOD

Čistírna Z17A<sub>anorg</sub>

Technologie neutralizačně koagulačního zachytu škodlivin z odpadních vod a jejich dalšího dočištění je navržena celkově optimálně a rozsah kontrolního monitoringu je poměrně široký. Nicméně jsou zde některé základní otázky ovlivňující celkovou účinnost procesu i způsob jejího podchycení. Znečištění není podchyceno komplexně přes velký rozsah sledovaných ukazatelů. Neúplné, popř. sporné skutečnosti jsou následující:

- Vstupní monitoring nepodchycoval všechny relevantní ukazatele (F, C<sub>10-40</sub>, BTEX, popř. další) a chyběl i jejich vstupní limity.
- Stanovené vstupní limity RL<sub>550°C</sub> a SO<sub>4</sub> nebyly vzájemně v korelaci (limit pro SO<sub>4</sub> je vyšší než pro RL<sub>550°C</sub>).
- Kontrola vstupního obsahu BSK<sub>5</sub> (včetně stanovení limitu) postrádala možnost věrohodného stanovení s ohledem na inhibiční vliv některých přítomných ukazatelů znečištění (těžké kovy).
- Závažná byla relativně vysoká koncentrace NH<sub>4</sub> z důvodu možného negativního dopadu na efekt zachytu zejména Ni a Zn v důsledku tvorby stabilnějších amokomplexů. Přítomnost NH<sub>4</sub> nadto nebyla vysvětlitelná z předaných údajů o technologii předúpravy před lakováním. Přijatelnost tohoto nárůstu pro technologii neutralizace vyžaduje podrobnější zhodnocení.

## STAV PROVOZNÍ DOKUMENTACE

Je posuzován dle příslušných právních předpisů a technických norem a v následujícím výčtu jsou uvedeny jen základní náměty pro jejich doplnění.

### Z 17A<sub>anorg</sub>

- a) Celkově chyběly základní technické údaje – půdorysné a technologické schéma (čl. 126 a – ČSN 756505), situace a podélný profil (čl. 5.8 TNV 756911) včetně kapacitních a rozměrových údajů jednotlivých částí.
- b) Chyběly úplné vstupní parametry znečištění dle návrhu technologie (čl. 28a ČSN 75 6505) včetně průkaznosti vhodnosti používaných přípravků v technologii povrchové úpravy kovů. (čl. 21, 24, ČSN 756505) z hlediska zneškodnitelnosti odpadních vod. Jedná se o kompletní složení používaných předúpravovacích a pokovovacích lázní včetně složení upravovaných předmětů.
- c) Chyběly konkrétní technologické parametry z hlediska optimálního zachytu Ni a Zn (i s přihlédnutím k výskytu NH<sub>4</sub> v nátoku)
- d) Pokyny pro analytickou kontrolu vyžadovaly upřesnění (odběr vzorku, jeho předúprava, použité analytické postupy) tak, aby to bylo v souladu s nař. vl. 61/03 Sb.
- e) Pokyny pro mimořádné situace vyžadují upřesnění a doplnění dle ČSN 75 6505
  - a. Konkretizace příčin mimořádných změn v nátoku
  - b. Provádění zvláštního monitoringu znečištění vod v případě havárie

### Z 5 a Z 29

- a) Základní údaje bylo třeba doplnit (čl. 5.5 – 5.7, TNV 75 6911). *Norma byla novelizována v 4/10*
- b) Postup v případě havárie byl iniciován z výsledků periodické laboratorní kontroly, popřípadě z přímého vizuálního zjištění senzorických vlastností přítékajících odpadních vod. Zjištění havarijní situace lze provést i z dalších zdrojů (např. ohlášení havarijního úniku závadných látek z objektů, kde se s nimi nakládá). Chyběla dále specifikace způsobu manipulace se zachyceným kalem, zejména při výměně šterkového tělesa (filtru) lagun, zejména z hlediska případného úniku kalu do recipientu, respektive případné kontaminace okolního terénu.

## SHRNUTÍ

Popsaný případ ilustruje náročnost provádění ekologicko-forenzního průzkumu závodů, kde dominantním zdrojem znečištění je provoz galvanizovny. Kontrolovaný areál závodu navíc se vyznačoval komplexním a mnohastupňovým zneškodněním produkovaných i směsných odpadních vod a to nad rámec obvyklého rozsahu vodohospodářských zařízení. Pozoruhodné bylo zjištění znečištění říčních sedimentů, které není vysvětlitelné výsledky monitoringu provozovatele. Významné je též doplnění výsledků průzkumu rozbořem stavu provozní dokumentace. Na základě výsledku ekologicko-forenzního auditu bylo navrženo doplnění respektive upřesnění podmínek rozhodnutí vydaného v rámci integrovaného povolení.

# Smalty včera, dnes a zítra?

**Josef Pavliš**

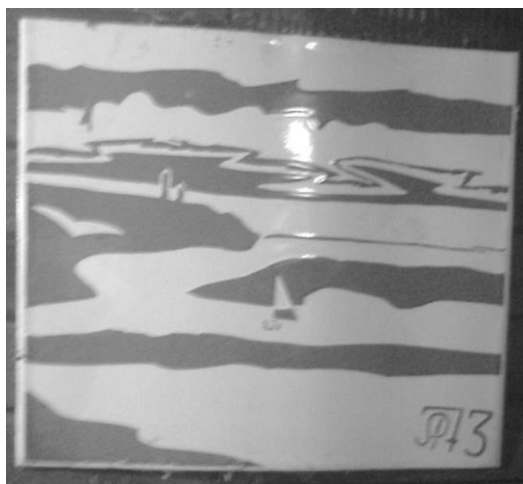
korozní inženýr

Otazník za nadpisem jsem použil záměrně, protože jsem přesvědčen, že je nejvyšší čas zamyslet se nad tím, jak je využita či využívána role smaltů v současnosti. Ve svém povídání nebudu vycházet z teorie smaltu, která není jednoduchá, ani popisovat historii vzniku, která sahá do dávnověku blízkého i dálného východu. Většina lidí, normálních smrtelníků, pokud slyší slovo smalt, si představí pouze smaltované nádobí v domácnosti, které je dnes vytlačeno nerezem či jiným zázračným nádobím. Chtěl bych, aby můj článek byl alespoň malým příspěvkem k posílení postavení smaltu v současné společnosti. Někteří ze zaměstnanců smaltoven spatřují ve smaltéřské břečce pouze něco o co se mohou ušpinit, ale člověk, který to myslí se svou prací vážně, si musí najít kesmaltéřské břečce bližší vztah. Můj vztah k břečce a smaltu obecně se začal formovat v roce 1967.

Začalo to tím, že jsem se pro absenci protekce nedostal na slaboproudou průmyslovku. O prázdninách jsem si šel přivydělat na brigádu do smaltovny a tam jsem se poprvé seznámil s výrobou smaltu. Mezi tím se na školním oddělení nějak dozvěděli, že nejsem na žádné škole či učilišti a tak slovo dalo slovo a já nastoupil do učebního oboru povrchové úpravy – smaltér. Pro praxi jsme měli svoji vlastní technologickou dílnu a zde jsem poprvé zaznamenal, že smalt nejsou jenom hrnce a rendlíky.

Starý mistr, který v té době odcházel do důchodu, si fušoval podle grafických listů ak.malíře O. Matouška krajinky na téma Šumava a biskvit (sušina) smaltu byl pro tento druh kresby opravdu ideální materiál. Jako všetečný učeň jsem si sehnal odstřížky plechu a začal jsem si tuto techniku osvojovat. Samozřejmě mne párkrát načapal můj mistr a s výhrůzkami, že mne vyhodí z učení mi nadával jak špaček.





Ale....Tou dobou se zrovna připravovala ČS expozice EXPO Montreal a architektonickou výzdobou našeho pavilonu byl pověřen ak.malíř Jiří Tichý. Do této doby jsem jej měl v povědomí pouze jako průkopníka směru textilních obrazů vyhotovených technikou Art Protis , to je tvorba gobelínů z netkaných textilií.

Tento akademik přišel k nám na učňovskou dílnu s tím, že bude „dělat“ smalty pro EXPO. Z technologie smaltování byl náš akademik jako v Jiříkově vidění a tak, protože sám by s tím nic nesvedl, jsem mu byl mistrem přiřazen jako jeho pomocník a odborný poradce. Byla to pro mne veliká čest, zasvěcovat do tajů smaltěřiny avantgardního akademika. V této době jsem si mohl prakticky vyzkoušet nejrůznější způsoby nanášení a zdobení smaltů, ověřit si nejrůznější vady smaltů při vytváření různých dekorativních efektů na smaltovaných panelech. Při této příležitosti jsem si osahal i práci s listry a glazurami z drahých kovů (Au,Pt...). Toto bylo jedno z prvních využití uměleckých smaltů a smaltů vůbec v České a Slovenské architektuře. Později se zkoušely různé smaltované doplňky fasád na bytovky a rodinné domky, ale k většímu využití to nevedlo.



Smalt věnovaný ak.malířem J.Tichým

To, jak jsem se dostal ke smaltům by mohlo být úvodem kapitoly smalty včera. Od té doby jsem při zaměstnání absolvoval chemicko technologickou průmyslovku a ve smaltovně prošel všemi možnými i nemožnými profesemi a funkcemi, zaváděl nejrůznější moderní technologie jako teflonové vrstvy na smaltu, elektrostatické

nanášení smaltů, smaltovací automaty a podobně, až jsem v roce 1989 nastoupil u učňů jako mistr odborného výcviku a vyučující smaltéřské technologie a smaltéřské analytiky u učebních oborů povrchová úprava – smaltér a provozní chemik smaltovny. Zde jsem zažil na vlastní kůži degradaci učňovského školství. Začalo to hromadným zřizováním „rodinek“, obchodních akademií a učebních oborů asistent podnikatele.... Rodiče dávaly svoje děti hromadně na tyto „lukrativní obory“ ale na řemesla se nikdo nechtěl jít učit. Ke konci smaltéřských učebních oborů přispělo i rozdělení s.p.SFINX a také to, že ze základního závodu ve městě se stala akciovka a z exportního provozu zůstal státní podnik z důvodu nevyřešených restitucí. Protože učňovské středisko bylo včleněno do areálu exportního provozu tak nesmělo být součástí státního podniku a akciovka učňovské středisko nechtěla z důvodu jeho umístění a majetku, bylo proto jako „Středisko praktického vyučování“ právně osamostatněno. Začaly se přeučtovávat náklady na učně, výkony, energie a to bylo začátkem konce učebních oborů navazujících na smaltovny SFINX. Podniky přestaly dělat vlastní nábor a ty učně, co jsme si sami nabírali, nám přetáhlo SOU pro své lukrativní učební obory. Předcházející skutečnosti by měly sloužit jako přechod do kapitoly smaltu dnes.

V začátku 90. let došlo k rozkladu trhu RVHP a vnitrostátně k rozpadu zajetých VHJ. To vedlo ke snížení skladových zásob, rozpracovanosti, snižování sériovosti a rentability výroby nádobí. Na rentabilitu mělo rozhodně negativní vliv i násilné privatizační rozdělení obou kooperujících provozů Českobudějovických smaltoven, ze kterých se stali přes noc konkurenti a nesmiřitelní rivalové. To i přes skutečnost, že pro některé artikly výrobků byla lisovací technologie vždy u konkurenta. Docházelo k paradoxním situacím, kdy si výrobní dispečeři obou závodů vyměňovali potřebný sortiment polotovarů přes zákaz vedení tak, aby o tom jejich vedení nevědělo. Pokud přece jen docházelo k oficiálním obchodům, tak cenově bylo výhodnější kupovat vylisované surové poklice až na Ukrajině než svitky plechu od akciovky.

Do této situace vtrhla na trh neomezená reklama na zaručeně nejzdravější, nejšetrnější, nejlepší a další zaručené „nej“, na kterou nebyl náš spotřebitel připraven. Na náš trh vletělo přímo nadzvukovou rychlostí nerezové nádobí nejrůznějšího provedení, kvality, původu a cenových relací. Prodej smaltovaného nádobí začal stagnovat a došlo k omezování výroby, které vedlo až ke dnešní situaci, kde objekty akciovky jsou pronajímány pro nejrůznější podnikatelské i společenské aktivity. Ze smaltovny o 1 500 pracovnících zbylo jenom CEBS s.r.o o cca 25 zaměstnancích, které během několika let zaniklo. S bývalým exportním provozem to je podobné. Po dořešení restituce se ze státního podniku stalo s.r.o a použilo pro svůj název obchodní označení jedné série kvalitních moderních výrobků – BELIS. I zde došlo ke značnému snížení výroby smaltovaného zboží a nosným programem je kooperace pro automobilový průmysl, a to s využitím zkušeností s lisováním složitěji tvarovaných polotovarů z ocelových plechů o tloušťce 2 – 5 mm. Rovněž pronájmy nevyužitých prostor mají zde své místo.

Při svém působení v chemicko-technologickém útvaru jsem pracoval i na zavádění technologie smaltovaného nádobí s vrstvou PTFE a zde se nám stalo, že když státní zkušebna nezjistila na nádobí žádný nedostatek, poručila si, abychom jí předložili ke zkouškám i vzorek podkladového smaltu bez nepřilnavé vrstvy. Zde se jim podařilo při testech kyselinovzdornosti zjistit stopy chromu a my jsme museli překopat celou recepturu, abychom odstranili použitou „závadnou“, fritu. A tak předpokládám, že když byly na závadu stopy chromu v podkladovém smaltu, který ani nepřijde do kontaktu s potravinami, asi by měl vrátit doklad o vzdělání ten chemik-analytik, který by při dlouhodobém opakovaném vaření kyseliny v nerez nenašel ve výsledné polívičičce stopy chromu, kterého jak všichni víme by v nerez mělo být nejméně 12 %, aby nerez byl nerezem. Zatím není dlouhodobé působení stopového množství chromu u nerez prokázáno.

Když jsem mistroval učňům, tak jsem je v rámci dějin smaltéřství a smaltovaného nádobí, učil, že po všech stránkách nejlepší je nádobí z kvalitního skla, ale je choulostivé na mechanické zacházení, chránit se musí i před zbytečnými tepelnými šoky a z estetického hlediska u varného skla má při dlouhodobém používání vliv i tvrdost používané pitné vody. Kvalitní skleněné nádobí je však v cenově vyšší relaci (alespoň dříve). Z výše uvedených důvodů bych proto sklu přenechal jeho tradiční roli nápojového a obalového skla. Z praktického hlediska je proto nejvýhodnější nádobí smaltované.

Není moc dávno ta doba, kdy bylo propagováno použití „úsporného“ hliníkového nádobí např. „Aluspor“ a podobně. Tady je nám dnes důvěrně známa spolupráce hliníku s tím pánem cizího jména, jenž nám všechno schovává a tak se od jeho použití pro vaření pomalu, ale jistě upouští. Vrací se hlavně v kombinaci s nepřilnavými povrchy.

Nerez je velice efektní nádobí, ale čím je kvalitnější, tím i cena roste do závratných výšek. Zatím se mluví o jeho zdravotní nezávadnosti, ale jak jsem uvedl výše, stopy chromu tam mohou být a jestli se naakumuluje a co to udělá v organizmu člověka za 20, 30 či 50 let – kdo ví?

Nádobí s vrstvou PTFE je kapitola sama pro sebe, protože se zde můžeme setkat jak s hliníkovým plechem, slitinami hliníku, ocelovým plechem i litinou. Kvalita záleží na použitém podkladu a jeho přípravě pro aplikaci PTFE. Dodržování použité technologie a výběr monomeru má také na výsledné vlastnosti nezanedbatelný dopad. V podstatě, pokud vynecháme laciné výrobky z tenkých plechů, které se nám deformují pomalu mezi prsty a olupují se i při použití doporučených plastových či dřevěných pomůcek, tak nádobí s vrstvou PTFE je kvalitní, ale i cenově náročnější.

Z výše uvedených důvodů vychází jako kvalitní nádobí pro každodenní použití a s dobrou životností při přijatelné ceně (i když ta se v poslední době hodně zvedla) nádobí ze smaltovaného ocelového plechu. To by mělo být podle mne dlouhodobý standard, ke kterému by se měla postupně vrátit i Česká republika. Dříve většina lidí znala smalt hlavně jako nádobí, kterého bylo dostatek v kterémkoli železářství, prodejně domácích potřeb a obchodních domech. Dnes je však smaltovaného nádobí poskrovnu, a to, co tu je v prodeji, je většinou dovezeno z Polska, Slovenska, Maďarska, Ukrajiny a v neposlední řadě z Číny. Velkovýroba užitkového smaltu (to snad neplatí pro technické smalty) se rozpadla a smalt se dnes vrací na scénu ve formě značení ulic, očíslování domů a jako různé smaltované cedule, prostřednictvím menších smaltoven. Pomalu se přišlo na to (objevilo se dávno známé), že smalt výborně odolává vlivům městské atmosféry a slunečnímu záření všech vlnových délek. Tímto odstavečkem jsem nakoukl v nadpisu inzerovaný zítřek.

Z tohoto důvodu bych chtěl upozornit na možnost použití smaltů v architektuře a to nejenom na smaltování plechů na fasády proti povětrnostním vlivům. Jak jsem v úvodu poukázal na výzdobu pavilonu EXPO Montreal, chtělo by to širší spolupráci smalterů, architektů a umělců při navrhování urbanistických celků a spojením funkčních a estetických vlastností smaltů navázat na dřívější kvalitní základy. Možná by se takováto forma smaltu mohla stát kvalitním exportním artiklem snad už zítra. Zelenou pro zítřek také dává pronikání indukčních vaříčků na běžný trh, kde smaltované nádobí, hlavně to těžší, je použitelné bez žádných úprav. Smutná však je ta skutečnost, že zničené technologie se budou jen těžko a velmi nákladně obnovovat. Tato skutečnost platí i o výchově mladých odborníků pro smaltářské technologie a s tímto problémem se setkáváme i v oboru galvanického pokovování.

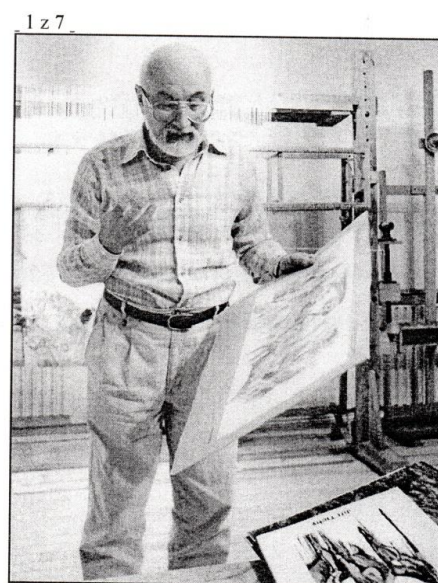
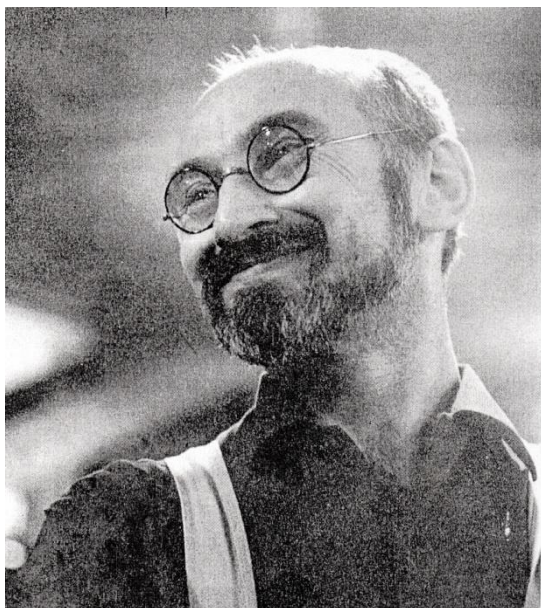
Ukázky smaltovaných obrázků:



Moje pokročilejší tvorba:



Akademický malíř Jiří Tichý:





Smaltované panely na bytovce přežily 40 let atmosférických vlivů, ale nepřežily souboj s dotacemi na zateplování v posledním desetiletí. Jediné, které přežily jsou na přístřešcích pro popelnice a je vidět že jim čas až tak moc neublížil.



# Pokovování drahými kovy

Miloslav Palán

Solid Galvanotechnik s.r.o. Ledec n.S. ([www.solidgalva.cz](http://www.solidgalva.cz)), palan@solidgalva.cz

Společnost **Solid Galvanotechnik s.r.o.** je na českém trhu již od roku 1994 výhradním zástupcem firem Umicore Galvanotechnik GmbH, Chemopour H.Brand GmbH a Omya AG.

Na vývoj a dodávky technologií pro pokovování drahými kovy (Au, Ag, Rh, Ru, Pt) se z těchto firem specializuje společnost **Umicore Galvanotechnik GmbH** a to jak pro dekorativní, tak i pro technické využití. Tato společnost dále nabízí technologie pro povrchové úpravy i konvenčními kovy (Ni, Cu) nebo slitinovými kovy (Cu-Sn-Zn- lázně Miralloy) a příslušenství (anody, přípravky pro zpětné získávání drahých kovů).

Rád bych vám tímto představil tuto firmu v souvislosti s problematikou pokovování jednotlivými kovy a s lázněmi, které takovéto povrchové úpravy umožňují.

Hlavním důvodem pro úpravu drahými kovy je jejich

Korozní odolnost  
Dlouhá trvanlivost  
Dekoratívni vzhled  
Konstantní kvalita  
Elektrotechnické a chemické vlastnosti

## Zlacení (Au)

V úvodu je nutné vzpomenout tzv. ryzosti zlata (slitin) – puncování:

24 karat = ryzí zlato	minim. 999,99 g Au na 1 kg slitiny
18 karat = Au 750	75 % Au, min. 750 g Au na 1 kg slitiny
14 karat = Au 585	58,5 % Au, min. 585 g Au na 1 kg slitiny
8 karat = Au 333	33,3 % Au, min. 333 g Au na 1 kg slitiny

## Zlatých lázní je velké množství a odůvodněním jsou jednotlivé:

- požadavky na technické a dekorativní vlastnosti, kterých lze dosáhnout různými legujícími přísadami
- požadavky na různé barevné odstíny
- Au je drahé! – lázně mohou pracovat s různou koncentrací zlata v závislosti na dosažitelné tloušťce povlaku a na rychlosti nanášení (viz ryzosti zlata)
- způsoby nanášení - závěsově, v bubnech, průběžně, vibračně, tamponově
- požadavky ekologické (volný kyanid, alergické přísady)

## **Dodávané zlatíci lázně s označením AURUNA lze rozdělit do následujících hlavních skupin:**

(K dispozici je přes 50 přesně definovaných odstínů, včetně odstínů dle normy ISO 8654.)

<b>Zlatíci lázně podle hodnoty pH</b>	silně kyselé (např. Auruna 311, 312) slabě kyselé (např. Auruna 551) neutrální (ryzí) alkalické kyanidové (včetně tzv. barvících)
<b>Speciální lázně</b>	rychle nanášející lázně (např. Auruna 8100) sulfitové bezkyanidové bezproudové (chemické) lázně pro galvanoplastiku lázně pro tamponové pokovování

### **Volba zlatíci lázně je ovlivněna řadou požadavků a provozních údajů**

- \* jaké zboží a jak upravujeme (materiál, dekorativně, technické, závěsové, hromadně)
- \* používání pozlaceného zboží (alergie)
- \* jaké vlastnosti povlaku požadujeme (ryzost, odstín, tloušťku povlaku, tvrdost, lesk)
- \* lázně podle pH, obsahu Au/l, legujících přísad, rychlosti vylučování, teploty
- \* proudová hustota, anodový materiál, pohyb zboží-lázně, filtrace

### **Důležité odlišnosti Au-lázní od jiných konvenčních elektrolytů:**

- Au je do lázní dodáváno ve formě solí nebo v roztoku (anody jsou z Ti/Pt, MMO, příp. z nerezové oceli)
- hodnoty pH jsou možné event. nutné v rozsahu od 0,6 do 13
- nutná je přesná údržba lázní (doplňování (v ml), teplota, pH, hustota)
- každá lázeň má svá specifika, **nutné je číst a dodržovat návody k používání**

### **Co všechno pro zlacení potřebujeme**

**Zařízení** vanu (plastové, polypropylen/PVC)  
usměrňovač (zdroj s rozsahem A/V, počítadlo Ahod.)  
anody (Pt/Ti, MMO, nerez – velikost 2 : 1)  
topné zařízení s regulací  
filtrační zařízení (2-3 objemy lázně/hod)  
pohyb zboží  
odsávání (důležité pro zdraví obsluhy)  
závěsy, bubny, dávkovací čerpadla

### **Chemikálie pro nasazení lázně**

koncentráty pro nasazení lázně (solí, roztoky) + doplňující přísady  
kyanozlatnan draselný (sůl), kyanozlatitan draselný (roztok)  
demivodu

### **Chemikálie pro doplňování a korekce**

doplňovací roztoky a soli + Au , doplňujeme podle Ahod.  
korekční přísady (upravující např. obsah legur), smáčedla (dle analýzy)  
přísady pro nastavení pH a hustoty lázně

### **Důležité parametry, které musíme pro dosažení kvalitní úpravy kontrolovat a zajistit**

**teplotu lázně** (dodržení v předepsaném rozsahu – ovlivňuje barvu, tvrdost a tloušťku povlaku)  
**hodnotu pH** (pravidelná kontrola je velmi důležitá – dle návodu)  
**proudovou hustotu** (ovlivňuje rychlost nanášení, příliš vysoká způsobuje napálení povlaku, příliš nízká tenčí a často matné povlaky)  
**čas** (je důležitý pro kontrolu tloušťky povlaku)  
**pohyb zboží** (bez pohybu je v blízkosti zboží nižší koncentrace kovů - pohyb by měl být min. 5 cm/s)  
**kontinuální filtrace** (odstraňování nečistot, pohyb lázně)

Nutné je vždy zabránit nečistotám v lázni, zakrývat lázeň a zbytečně ji neohřívát!  
Provádění pravidelné analýzy lázně.

### **Chyby při pokovování**

**80 % všech problémů při pokovování je dáno chybami v předúpravách!**

(k jednotlivým lázním jsou dodávány návody a tabulky možných závad, jejich odstraňování)

**Stříbření (Ag)** lze provádět na mědi a jejich slitinách a na Ni. Součásti železné, zinkové, cínové, olovené a jejich slitiny se musí vždy silně podmědit.

Postup je tradiční – předúpravy s elektrolytickým odmaštěním, oplachy, dekapem, oplachem, s příp. předstříbřením a následným stříbřením v alkalických lázních (**Arguna 621** - dekorativní, **Arguna ET-** technická), provoz je jednoduchý s přípustnou teplotou lázně do 45°C. Díky dobré zabíhavosti nachází uplatnění hlavně u složitých dílů.

Vytvořené povlaky jsou lesklé a brilantně bílé a jsou odolné i při vysokých teplotách.

Anody jsou z ryzího stříbra (polypropylénové sáčky), stříbro musí být obsaženo i v lázni rozpuštěním  $KAgCN_2$ . Vzhledem k oxidaci Ag (nabíhání) lze provádět následně tzv. náběhovou ochranu ponorem nebo i elektrolyticky v lázních **Anlaufschutz 614** a **Anlaufschutz 616 Plus**.

**Rhodiování (Rh-bílé zlato)** – pro nanášení brilantně bílých vysoce lesklých povlaků především pro dekorativní účely (na stříbrné nebo postříbřené zboží, na zlato, měď a slitiny Cu, na nikl). Povlak je velmi tvrdý a odolný proti otěru. Lázeň je silně kyselá ( $pH < 1$ ), provozně velmi jednoduchá. Citlivá je pouze na znečištění především zinkem, který se nedá selektivně odstranit. Typy lázní – **Rhoduna J1**, **Rhoduna TD** a nově **Rhoduna Diamond Bright**. (umožňující tloušťky do 5  $\mu m$ ).

K dispozici je lázeň i pro tamponové rhodiování, nově je nabízena lázeň pro černé rhodiování **Rhoduna 470 Black**, kterou testujeme pro dekorativní využití.

**Rutheniování (Ru - černé ruthenium)** – pro nanášení až antracitově černých dekorativních povlaků především na předzlacené součásti a na součásti paládiované, příp. silně postříbřené). Lázeň **Ruthuna 479** je silně kyselá ( $pH < 1,2$ ), rychlost nanášení je ovlivněna stupněm odstínu (množstvím černicí přísady). Lázeň **Ruthuna 490** je lázeň neutrální ( $pH 7$ ), lze použít i pro hromadné úpravy. Požadovaný odstín povlaku lze nastavit pomocí černicí přísady. Povlaky mají vysokou tvrdost a odolnost proti otěru. K dispozici je také lázeň pro tamponové rutheniování.

**Paládiování (Pd)** – umožňuje nanášení vysoce lesklých, světlých bílých dekorativních povlaků. Používá se především jako difusní mezivrstva, příp. jako konečný povlak. Lázeň, např. **Palluna 459** je amoniaková, alkalická ( $pH 8,5-9$ ).

**Platinování (Pt)** – pro nanášení vysoce lesklých, bílých povlaků. K dispozici je např. lázeň **Platuna K**, silně kyselá, umožňující nanášet bez trhlinek povlaky až do tloušťky 1  $\mu m$ , tvrdost povlaku je 500-700 HV

**U lázní pro Rh, Ru, Pd i Pt jsou kovy rozpuštěny v lázni, doplňovány v roztoku. Anody jsou z platinovaného titanu (Pt/Ti), příp. MMO, nabízíme: Platinované titanové nebo niobové anody** vyráběné postupem HTE, tzv. vysokoteplotní elektrolýou **Povlakované titanové anody směsí oxidů kovů - MMO** (Mischmetaloxid) jsou anody povlakované kovovými oxidy ušlechtilých kovů (Ir, Ru).

Poslední informací je nabídka slitinového povlaku Sn-Cu-Zn ve žlutém nebo bílém provedení, který je již na západě z legislativních důvodů používán jako náhrada niklu – alergénu. Lázně jsou dodávány pod názvem **Miralloy**.



# Vybarvování anodických vrstev

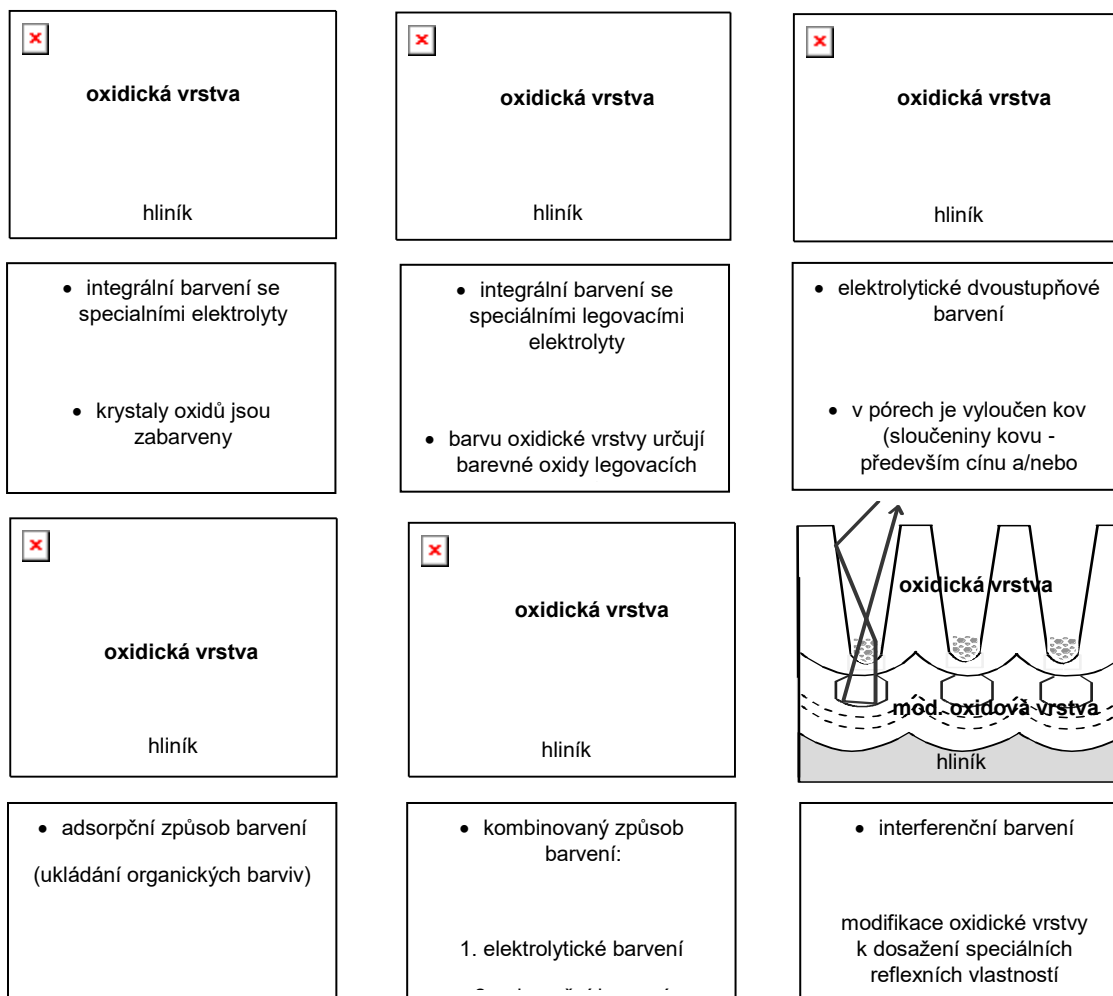
**Ing. David Jemelík**

IDEAL-Trade Service ,spol. s r.o.

Naše společnost IDEAL-Trade Service, spol. s r.o. oslavila již 25 let působnosti na českém a slovenském trhu. Úzce spolupracujeme již od roku 1993 v oblasti povrchových úprav s německou firmou Alufinish GmbH. Společně s našimi zákazníky řešíme celou řadu zajímavých technologických procesů a požadavků. Podílíme se i na vývoji a implementaci nových technologií. Jednou z velmi zajímavých oblastí je anodická oxidace hliníku. V příspěvku bych se rád věnoval možnostem vybarvování eloxových vrstev.

Podstatnou výhodou anodických oxidických vrstev vytvářených na hliníku je možnost zabarvovat je na řadu světlostálých, atmosférickým vlivům odolných odstínů. Po anodické oxidaci se získá pórovitá vrstva s vysokou absorpční schopností. Tento absorpční charakter umožňuje zachycovat barvotvorné látky. Předpokladem vysoce jakostního zbarvení je dostatečná tloušťka a odpovídající objem pórů oxidických vrstev, jejichž vlastní zbarvení nesmí rušit barevných charakter povrchové vrstvy. Pro barvení oxidických vrstev byla vyvinuta řada variabilních postupů, které našly široké využití. Rozlišují se převážně tyto hlavní metody barvení:

- adsorpční anorganické chemické barvení
- adsorpční organické barvení
- integrální barvení
- elektrolytické barvení
- kombinované barvení (elektrolytické předběžné barvení s následným přebarvením roztoky organických barviv)
- interferenční barvení



Obrázek č.1 Schématické znázornění metod barvení

Všechny metody používané dnes v technickém měřítku se vyznačují těmito atributy:

- systém vytváření barevného odstínu je přímo spojen s kovem příp. je uložen v pórech oxidické vrstvy
- zbarvená vrstva je neoddělitelně spojena s kovem
- po procesu barvení musí být oxidická vrstva utěsněna
- zbarvené oxidické vrstvy se vyznačují vysokou světlostalostí a odolností vůči povětrnostním vlivům.
- kovový charakter hliníkového povrchu zůstává zachován

Dekoratívni vzhled zbarvené oxidické vrstvy závisí především na vlastní barvě vrstvy. Oxidické vrstvy vytvořené stejnosměrným proudem v elektrolytu obsahujícím kyselinu sírovou (na dekorativně eloxovatelných slitinách) jsou sklovitě lesklé a bezbarvé. Barva není ovlivněna a je možno vytvořit světlé a svítivě barevné odstíny. Oxidické vrstvy z elektrolytů obsahujících kyselinu šťavelovou mají vlastní zbarvení, které jemně ovlivňuje odstín barvy. Barvy nejsou tak svítivé, nýbrž mají poněkud tmavší tóny.



Obrázek č.2- Technologické kroky při adsorpčním barvení

### Adsorpční barvení organickými barvivy

Při adsorpčním barvení organickými barvivy se oxidické vrstvy barví ve vodném roztoku máčením nebo rozprašováním organických komplexních barviv za dosažení širokého spektra barev. Molekuly barviva (nebo pigmenty) se ukládají do pórů oxidické vrstvy. Pro barvení oxidických vrstev se dnes používá řada organických barviv (azobarviva, alizarinová, anthrachinonová, indigová, trifenyl-methanová a jiná barviva). Výsledný barevný tón závisí na specifických vlastnostech oxidické vrstvy a disperzním stupni barviva. Barviva musí vniknout co nejhluběji do pórovité struktury vrstvy a ukotvit se v pórech adhezními a/nebo chemickými vazebními silami. Známé firmy dnes nabízí řadu organických barviv pro velmi širokou paletu barevných odstínů. Pro tato barviva jsou v příslušných informacích o výrobku definovány parametry pro konkrétní způsoby použití. V následujícím příkladu jsou uvedeny parametry a pracovní podmínky pro barvení na černý odstín použitím organického barviva. Tyto pracovní parametry jsou typické pro řadu organických barviv.

### Charakteristické složení typické lázně:

<b>koncentrace při nasazení</b>	10 g/l Alficolor Schwarz 611
<b>světlostálost</b>	> 8 (u černého odstínu)
<b>leptavost</b>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; podmíněno HNO <sub>3</sub> ; dobrá
<b>tepelná odolnost</b>	cca 175°C při 48 hodinách
<b>barvení zastudena</b>	vhodné pouze pro šedé odstíny
<b>teplota</b>	60° C
<b>doba barvení</b>	5 – 30 minut
<b>hodnota pH</b>	4,0 – 4,5

## Elektrolytické barvení dvoustupňovou metodou

Pro elektrolytické barvení hliníkových povrchů se dnes takřka bez výjimky používá dvoustupňová metoda. Při ní se vrstvy, anodicky oxidované metodou GS nebo GSK, barví ve dvou krocích v elektrolytu obsahujícím soli kovů pomocí střídavého proudu. Při reakci se vylučuje z roztoku soli kov do pórů oxidické vrstvy. Odstín barvy je dán použitou sloučeninou kovu a elektrickými parametry pro jeho vylučování.

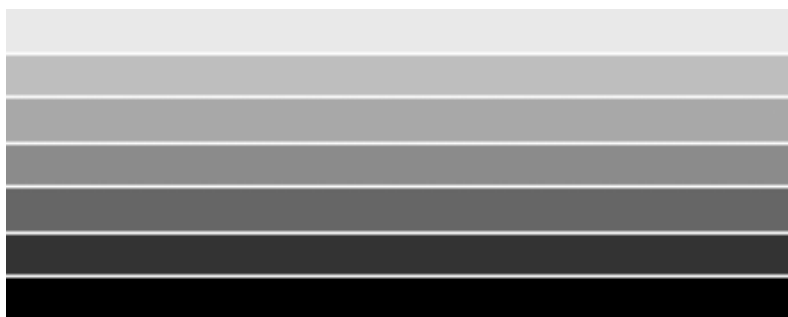
- soli cínu → světlebronzové až černé zbarvení
- soli niklu → světlebronzové až černé (se zeleným nádechem)
- soli mědi → červené tóny (červený bronz)
- soli kobaltu → černé
- soli selenu → červené barevné odstíny

V Evropě se dnes prakticky používají téměř výlučně elektrolyty na bázi solí cínu a/nebo kombinace se solemi niklu. Zbarvení dosahovaná těmito elektrolyty mají při srovnání se všemi ostatními metodami barvení podstatné výhody:

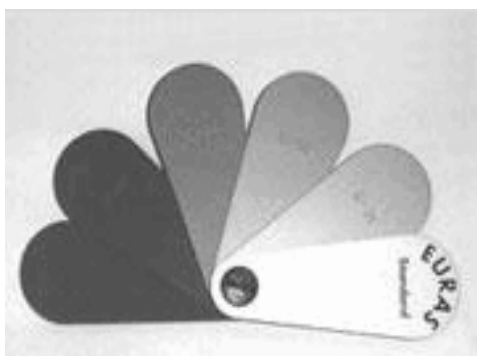
- zbarvení jsou velmi světlostálá a odolná povětrnostním vlivům
- zbarvení mají dobrou tepelnou odolnost
- není nutno používat speciální slitinu - barvení je možno provést se všemi dekoračně anodicky oxidovatelnými slitinami

Barevné odstíny dosažitelné s elektrolyty obsahujícími soli cínu (světlebronzové až černé) jsou definovány organizací Qualanod –] ve vzorníku barev EURAS.

C - 0	bezbarvý
C - 31	lehce bronzový
C - 32	světlebronzový
C - 33	středněbronzový
C - 34	tmavobronzový
C - 35	černý



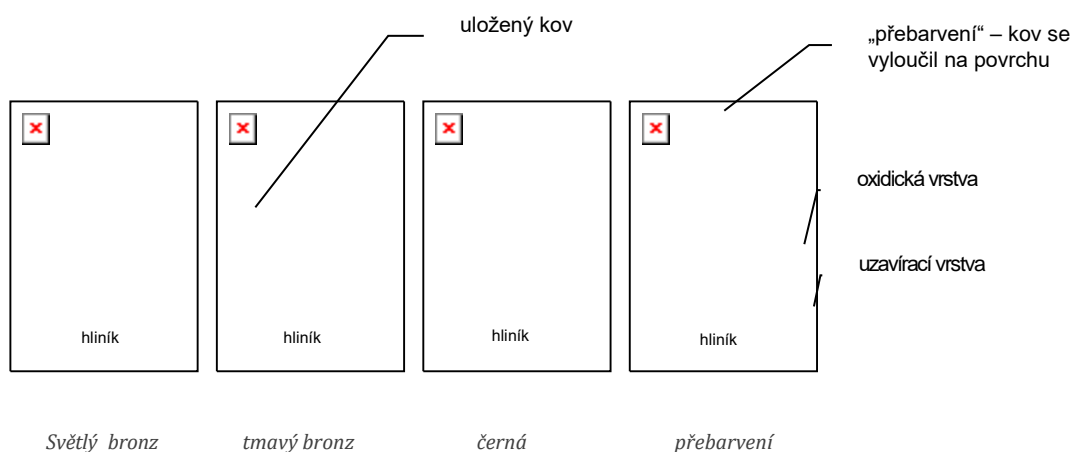
Tabulka -Klasifikace standardních barev Euras



Obrázek - Vzorkovnice EURAS



Jednou z nejdůležitějších výhod elektrolytického barvení na bázi solí cínu a/nebo niklu je reprodukovatelnost definovaných barevných odstínů volbou příslušných elektrických parametrů. Výrobci proudových napájecích zařízení dnes nabízejí řídicí přístroje, jejichž software obsahuje programy pro přípravu jednotlivých barevných odstínů. Uživatel tak může relativně jednoduchým způsobem vyrábět konstantní barevné odstíny. K elektrolytům na bázi solí cínu se přidávají organické stabilizátory ke snížení oxidace dvojmocného cínu na čtyřmocný a současně s tím k pozitivnímu ovlivnění elektrických vlastností elektrolytu. Přídavek speciálních stabilizátorů zlepšuje zejména vodivost a tím rozptyl světla. U mechanismu elektrolytického dvoustupňového barvení se dnes vychází z toho, že se po přiložení střídavého napětí zesiluje během kladné půlvlny uzavírací vrstva a tím stabilizuje proti průrazům. Během záporné půlvlny se pohybují kladně nabitě ionty kovů z elektrolytu do pórů oxidické vrstvy. Intenzita zabarvení je v podstatě dána množstvím uloženého kovu a je tak přímo závislá i na čase a elektrických parametrech. Obrázek ukazuje, jak množství uloženého kovu ovlivňuje barevný odstín. Při příliš dlouhé době barvení dochází k ukládání kovu na povrchu a vzniku bezbarvé (šedé) vrstvy.



Obrázek č.3- Schématické znázornění závislosti intenzity barvy na vyplnění pórů

Dnes již nabízíme takzvané hotové roztoky (hotové koncentráty), které již obsahují všechny složky potřebné k získání optimálního odstínu. Níže jsou uvedeny pracovní parametry typického hotového roztoku obsahujícího soli cínu (Alficolor 677; Alufinish GmbH & Co KG) pro barvení podle standardu EURAS.

<b>koncentrace násady</b>	100 g/l Alficolor 677 15 g/l kyselina sírová (D = 1,84)
<b>doba barvení</b>	asi 0,5 - 15 minut, podle intenzity barvy
<b>teplota</b>	18 - 24°C, s výhodou 20 - 22°C
<b>proud</b>	střídavý proud, 50 Hz, 14-20 V, 0,2-1,0 A/dm <sup>2</sup> příp. i stejnosměrný-střídavý proud
<b>žádané hodnoty</b>	Alficolor 677: 100 g/l (75 - 150 g/l) kyselina sírová: 18 g/l (15 - 25 g/l)



# Posuzování kvality anodických vrstev na hliníku

**Martin Hublar**

, IDEAL-Trade Service spol. s r.o. (Surface Quality Institute)

## Představení

Vážení čtenáři, naše společnost IDEAL-Trade Service spol. s r.o. působí v oblasti povrchových úprav již více než 25 let. Snažíme se být profesionálním partnerem pro naše zákazníky nejen v České a Slovenské republice. Už třetí desetiletí se zabýváme dodávkou investičních celků v oblasti povrchových úprav. Postupem času se naše služby rozšířily o dodávky chemických technologií, maskovací a závěsovou techniku. V provozech často řešíme spoustu provozních i kvalitativních problémů, které se snažíme ve spolupráci s klienty úspěšně řešit. Právě díky těmto zkušenostem jsme se rozhodli založit další oddělení naší firmy: „Surface Quality Institute“ (SQI; [www.sqi.cz](http://www.sqi.cz)). Tento nově rozvíjející se institut je zaměřen hlavně na vzdělávání a testování stávajících i nových technologií v oblastech povrchových úprav.

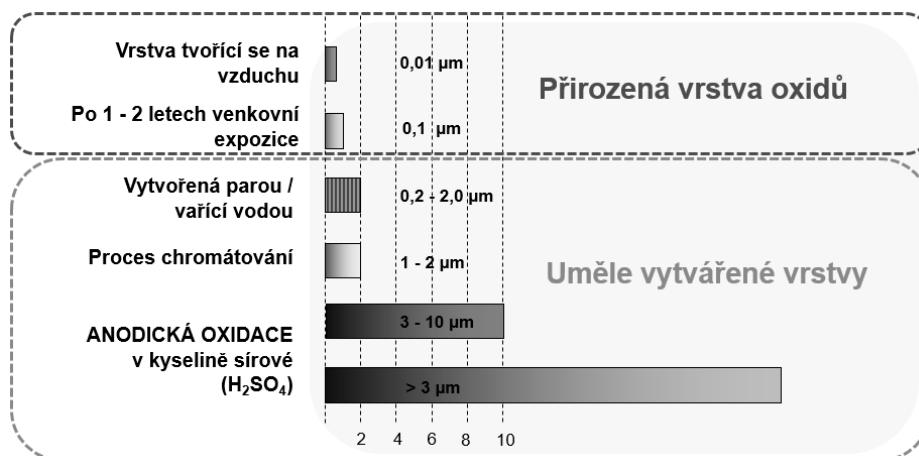


Obr. Logo SQI

## Úvod

V tomto příspěvku bych Vás rád seznámil s jednou z oblastí působení SQI a to testování kvality v oblasti Anodické oxidace a s normami, ze kterých se při těchto testech vychází. Následně pár nejběžnějších testů také více upřesnil. Ale na úvod je potřeba si oxidační vrstvu trochu lépe popsat, tak abychom pochopili co a jak vlastně testovat.

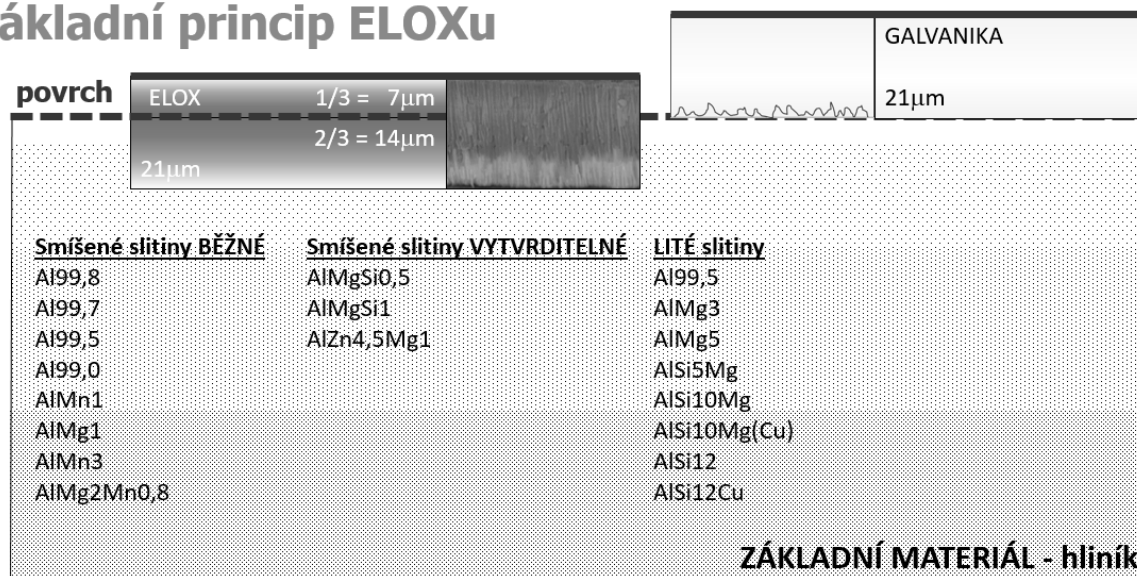
Anodická oxidace hliníku neboli eloxování hliníku, často také označované zkráceně jako „elox“, vytváří na povrchu hliníku ochrannou vrstvu oxidu. Vznik této oxidické vrstvy na povrchu hliníku není žádná novinka. Čistý hliník je velice reaktivní a na vzduchu vzniká oxidační vrstva ( $Al_2O_3$ ) samovolně (Síla vrstev na hliníku – porovnání na obrázku 001). Bohužel tloušťka této vrstvy se pohybuje od 0,01 do 0,1 $\mu$ m a nemá námi požadované vlastnosti (vzhled, barvu, odolnost). Vzhledem k tomu že nám tato pasivační vrstva  $Al_2O_3$  nevyhovuje, je potřeba ji před samotnou řízenou oxidací odstranit a připravit vrstvu novou - dle našich požadavků (síla, tvrdost...). Pro dosažení a možnost reprodukovatelnosti výsledků je nutné celý tento proces tvorby vrstvy dokázat řídit a udržet jej stále ve stanovených mezích. Proces tvorby oxidické vrstvy je závislý na technologii, ale i na kvalitě / složení námi eloxovaného materiálu.



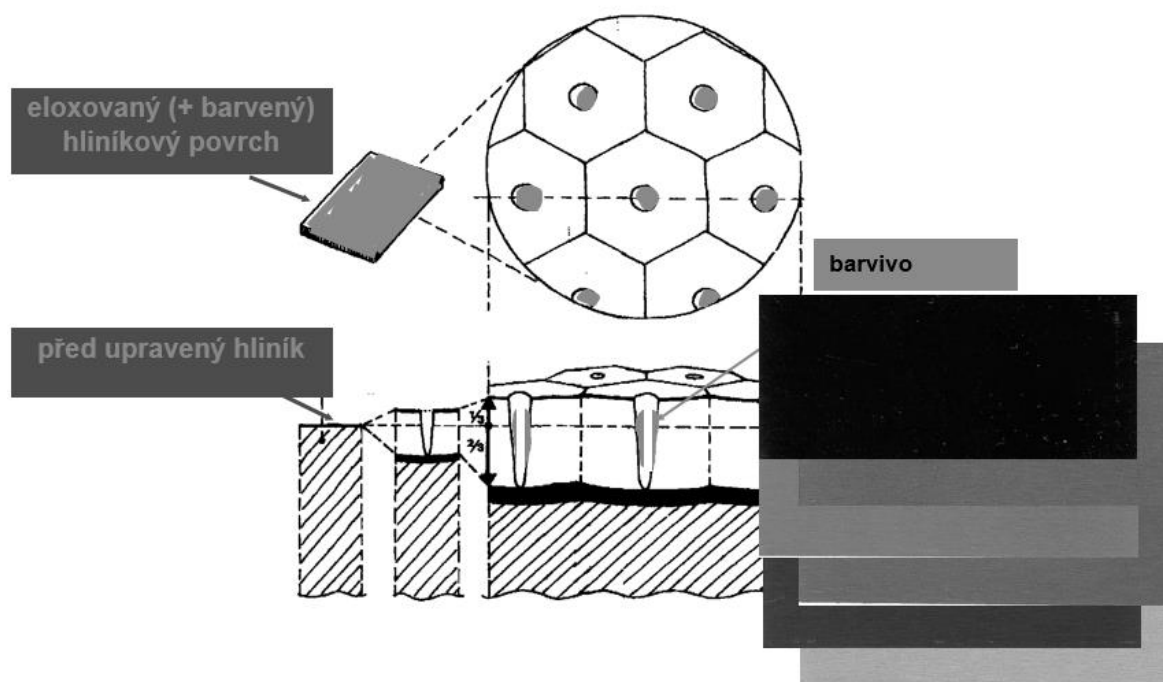
Obr. 01

Vznik této vrstvy je elektrochemický proces řízené oxidace anody za působení stejnosměrného proudu na elektrolyt (nejčastěji  $H_2SO_4$ ), kde záporným pólem jsou katody a kladným pólem – anodou jsou eloxované díly. Zde vzniká uměle vytvořená oxidická vrstva, jež je složena z hydratovaného oxidu a následně po utěsnění vzniká monohydrát ( $Al_2O_3 \cdot H_2O$ ). Během tohoto procesu dochází k rozpouštění základního materiálu a tvorbě oxidické vrstvy. Pokud proces probíhá řízeně - 2/3 této oxidické vrstvy budou pod původní hranicí materiálu a 1/3 nad touto hranicí (obrázek 02 a 03). Toto zapuštění vrstvy do základního materiálu je jedním z hlavních rozdílů oproti klasickému galvanickému nanášení ochranných vrstev.

## Základní princip ELOXu



Obr. 02



Obr. 03

Testování dle požadavků:

Oxidickou vrstvu jsme si jen velice hrubě popsali, ale nyní si můžeme alespoň trochu představit, jak vzniká. Musíme si však položit otázku, co od ní vlastně očekáváme - dekorativní / funkční / odolný povrch. Je potřeba zjistit čemu všemu bude náš eloxovaný díl v budoucnu vystaven. Zda bude vystaven vlhkosti, chemikáliím, UV záření či jiným dalším faktorům. Většinou platí, že nemohu zlepšovat všechny vlastnosti najednou = vzhled x funkční vlastnosti a podobně. Po upřesnění těchto podmínek je možné zvolit vhodnou technologii přípravy oxidické vrstvy a následně testy pro její kontrolu. Tyto testy je potřeba volit s ohledem na všechny budoucí možné vlivy a faktory kterým bude díl v průběhu své životnosti vystaven, tak aby testy obsáhly všechny požadované faktory.

Vzhledové vlastnosti; barva, lesk, odrazové vlastnosti

Funkční vlastnosti; síla vrstvy, kvalita utěsnění této vrstvy, mechanické odolnosti (elasticita, tvrdost, oteřuvzdornost), chemická odolnost, teplotní odolnost, odolnost povětrnostním vlivům (korozní odolnost, světlostálost)

Závěrem volby těchto metod testování jedno důležité upozornění: pokud chci, aby tento test šel zopakovat a nejen ve vaší laboratoři, je nutné postupovat podle norem (případně si normu vytvořit). A tady se dostáváme k hlavnímu tématu - kterým bych se měl dnes zabírat.

Normy:

Normy dělíme na mezinárodní normy světové (ISO) nebo evropské (EN), které platí přes hranice jednotlivých států. Dále máme národní normy, jako např. ČSN, DIN, ASA, GOST s celostátní platností, kde tyto normy shrnují široký okruh problematik. Normy se postupně aktualizují a uvádějí do souladu (harmonizují) s normami mezinárodními (příklad označení normy harmonizované s ISO a EN : ČSN EN ISO XXXX;2017). Posledním typem jsou takzvané normy podnikové (PN), které vydávají jednotliví výrobci nebo skupiny pro vlastní potřebu.

V anodické oxidaci se můžeme setkat s normou Qualanod. Tato norma sdružuje eloxovny, výrobce chemických technologií a v neposlední řadě koncové spotřebitele. Posláním Qualanodu je zajistit požadovanou kvalitu anodicky oxidovaných povlaků pro koncové uživatele. Značka Qualanod působí na mezinárodní úrovni již více než 40 let. Na českém trhu k dnešnímu dni nemáme zatím ani jednu certifikovanou Eloxovnu dle Qualanodu,

za to na slovenském trhu najdeme hned dvě (Sapa profily a.s. s licenci od roku 1996, Cortizo Slovakia a.s. s licenci od roku 2009).

Další velmi častou variantou norem, které můžeme v běžném provozu potkat, jsou normy podnikové. Tyto normy vydávají firmy, které potřebují zajistit kvalitu v celém dodavatelském řetězci (pocházejí od předních výrobců drobné elektroniky až po velké automobilové koncerny). V přehledu zmíním jen velmi malé množství z těchto norem. Důležité je uvědomit si vzájemné provázání těchto norem – většina se odkazuje na normy mezinárodní, ale i národní. Pokud chceme spolupracovat s některými klienty, jenž jsou vázáni těmito normami, nezbude nám než se přizpůsobit.

Kontrola vzhledových vlastností anodické oxidace:

### 1. Vzhled

Vzhled a povolené množství defektů je vždy na dohodě mezi zákazníkem a zhotovitelem! Například v Qualanodu se rozlišují vzdálenosti pro posuzování podle určeného použití dílu: 5 m u exteriérových architektonických aplikací, 3 m u interiérových architektonických aplikací a 0,5 m u dekorativních aplikací.

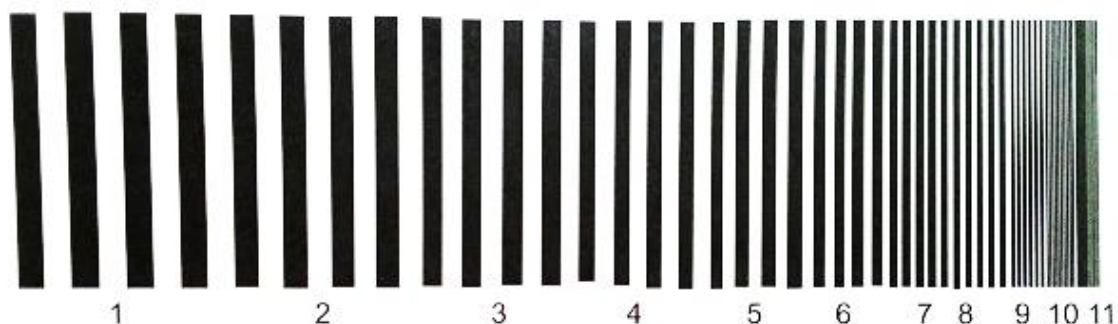
Případné řešení pro kontrolu vzhledu umožňuje norma ČSN EN ISO 7599:2011. Tato norma určuje za jakých podmínek se má/nemá daný díl posuzovat, ale požadovaný výsledek je vždy na dohodě zákazník – zhotovitel.

### 2. Lesk

U vzhledových vlastností se setkáváme hodně s pojmem lesk. Na posouzení lesku se používají takzvané leskoměry. Tyto přístroje se dodávají ve třech základních variantách a to s úhly měření 20-60-85° (použití je podle typu hodnoceného povrchu). Stupeň lesku lze definovat jako poměr mezi intenzitou dopadajícího a odraženého světelného záření určitého spektra od sledovaného povrchu.

### 3. Odraz

Dalším posuzovaným kritériem hlavně u leštěných dílů (ať chemicky, nebo mechanicky) jsou odrazové vlastnosti povrchu. Používané metody hodnocení: ČSN EN ISO 6719:2011 - Měření odrazových vlastností hliníkových povrchů s použitím přístrojů s integrační koulí. ČSN EN ISO 7759:2011 - Měření odrazových vlastností hliníkových povrchů s použitím goniofotometru nebo jednoduchého goniofotometru. A nejčastěji používaná metoda dle ČSN EN ISO 10215:2011 - Vizuální stanovení ostrosti zobrazení anodickými oxidovými povlaky - Grafická mřížková metoda. U této metody hodnotíme: Ostrost zobrazení, zkreslení obrazu, případný závoj. K hodnocení se používá standard podobný nám známému čárovému kódu (obrázek 04).



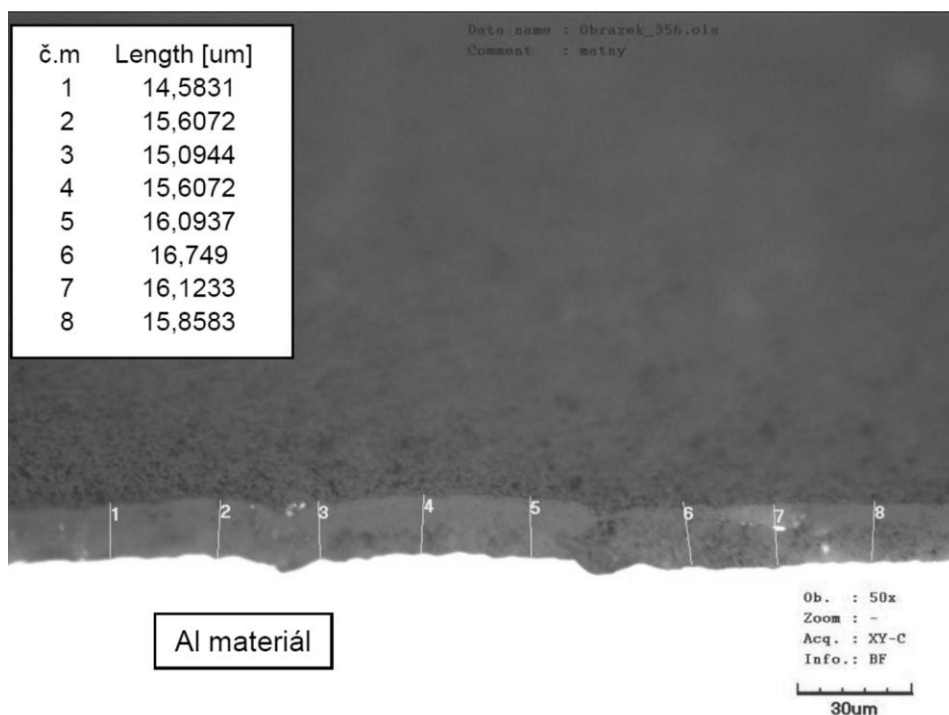
Obr. 04

Kontrola funkčních vlastností anodické oxidace:

### 1. Vrstva vytvořené oxidické vrstvy.

Máme základní rozdělení na dvě skupiny hodnocení: A) Destruktivní metody (s poškozením dílů). Dle ČSN EN ISO 2106:2011 - Stanovení plošné hmotnosti anodických oxidových povlaků. Gravimetrická metoda. Při této metodě se námi vytvořený oxidický povlak na zváženém zkušebním tělese o známe ploše povrchu rozpustí (bez významného

narušení základního materiálu) a výpočtem se dopočítá vrstva. V případě sporů se používá rozhodčí metoda ČSN EN ISO 1463;2004 - Kovové a oxidické povlaky - Měření tloušťky povlaku – Mikroskopická metoda (obrázek 05).



Obr. 05

B) Druhou variantou měření vrstvy jsou metody nedestruktivní: Ne příliš často využívaná je metoda dle ČSN EN ISO 2128;2011 - Stanovení tloušťky anodických oxidových povlaků - Nedestruktivní měření mikroskopem s děleným svazkem paprsků. Měření je prováděno speciálním mikroskopem s děleným svazkem paprsků, který je směřován šikmo - obvykle pod úhlem dopadu 45°, na anodicky oxidovaný povrch. U této metody se měří vzdálenost mezi zobrazenými ryskami v okuláru s následným přepočtem. Častěji používaná metoda měření dle ČSN EN ISO 2360;2004 – Nevodivé povlaky na nemagnetických vodivých podkladech - Měření tloušťky povlaku - Metoda vířivých proudů využívající změny amplitudy. U této metody je potřeba klást velký důraz na přístroj a jeho správné použití (hlavně kalibraci). Časté nežádoucí vlivy, které je potřeba zohlednit při měření metodou vířivých proudů. Většinou vyšší hodnoty budou mít u dílů: se zakřivením konvexní (trubka z venku), zakřivení konkávní (prohlubeň), měření u/na hraně, měření na malé ploše a u více drsných základních materiálů. Naopak nižší hodnoty naměří při: měření v koutě dílu, měření ve vývrtu a také při měření na příliš tenkém podkladovém materiálu. Všem těmto nežádoucím jevům se lze vyhnout správnou kalibrací přístroje.

## 2. Kvalita utěsnění námi vytvořeného povlaku

Stejně jako u metod pro měření síly vrstvy máme také na výběr z řady norem jak pro destruktivní kontrolu: ČSN EN ISO 3210:2011 - Posouzení kvality utěsněných anodických oxidových povlaků měřením úbytku hmotnosti. ČSN EN ISO 2143:2011 - Odhad ztráty absorpční schopnosti anodických oxidových povlaků po utěsnění - Kapková zkouška vybarvování po předchozí úpravě kyselinou. ČSN EN ISO 2085:2011 - Kontrola souvislosti tenkých anodicky oxidovaných povlaků - zkouška síranem měďnatým. ČSN EN ISO 2376:2011 - Stanovení elektrického průrazného napětí.

Tak i metodu nedestruktivní podle ISO 2931:2010 - Posouzení kvality utěsněných anodických oxidových povlaků měřením admitance. Tato zkouška se provádí 1-4 hodiny po utěsnění a je velmi vhodná pro běžné výrobní kontroly. Pozor! Na možnost ovlivnění výsledku přítomností utěšňovacích přísad a nečistot, jako jsou křemičitany a fosforečnany. Kvalita utěsnění se proto ověřuje ještě dle výše zmíněné ČSN EN ISO 3210.

### 3. Mechanické vlastnosti

Mezi to co nás u povlaků zajímá; se řadí elasticita (zda povlak nepopraská při mechanickém namáhání dílů), odolnost proti poškrábání, tvrdost povlaku a také jednotlivých vrstev. Dle ČSN EN ISO 3211:2011 – Stanovení odolnosti anodických oxidových povlaků proti praskání při deformaci. ČSN EN ISO 4516:2003 – Kovové a jiné anorganické povlaky – Zkoušky mikrotvrdosti podle Vickerse a podle Knoopu. ČSN EN ISO 8251:2011 – Anodická oxidace hliníku a jeho slitin - Měření odolnosti anodických oxidových povlaků proti oděru. Qualanod - BS 6161-18: 1991, Část 18: Stanovení odolnosti povrchu proti oděru.

### 4. Odolnost vrstvy vůči chemikáliím (alkalické, kyselé a také střídání těchto prostředí)

Pokud má být díl vystaven agresivnímu prostředí s obsahem chemických látek, je třeba aby tato odolnost byla zařazena i do pravidelné kontroly kvality. U automobilového průmyslu se testují běžně odolnosti vůči alkalickému prostředí – jedná se o simulaci alkalických prostředí v auto-myčkách. Například normy pro testování této odolnosti: v našich zemích asi nejběžněji používané normy od VW: TL 182 – Odolnost kyselinám (pH 1,0) a následně alkáliím (pH 13,5), či TL 212 – Odolnost alkáliím (pH 12,5).

### 5. Teplotní odolnost

Pokud má být díl vystaven i tepelnému namáhání je potřeba to zohlednit v plánu testů jednotlivých komponent – může být součástí i předchozích testů od VW, jako byly normy pro test odolnosti vůči chemikáliím (které mohou být ohřáty na vyšší teploty a nebo následovány sušením za zvýšených teplot). Dalším takovým faktorem, při kterém se můžeme setkat se zvýšenou teplotou, je vystavení dílu povětrnostním vlivům a hlavně slunečnímu záření. Příkladem norem z automobilů jsou dvě normy od VW: TL 182 – Teplotní odolnost (160 °C po dobu 24 hodin) a TL 212 – Teplotní odolnost (100 °C po dobu 1 hodiny)

## Kontrola odolnosti vrstev povětrnostním vlivům

### 1. Korozní testy

Pro testování korozní odolnosti bych zmínil asi nejznámější a také nejběžněji používaný test dle ČSN EN ISO 9227:2012 - Korozní zkoušky v umělých atmosférách - Zkoušky solnou mlhou. Tato norma se dále dělí na tři základní podskupiny NSS (neutrální solná mlha), AASS (okyselená solná mlha), CAS (okyselená solná mlha s přísadkou chloridu měďnatého). Dále hodně používané kondenzační testy dle ČSN EN ISO 6270-1, 6270-2. Případné kombinace těchto testů (běžné u automobilů). Vyhodnocování těchto testů se provádí podle norem pro anodickou oxidaci: ČSN EN ISO 8993:2011 - Anodická oxidace hliníku a jeho slitin - Systém hodnocení bodové koroze – Grafická metoda. ČSN EN ISO 8994:2011 - Anodická oxidace hliníku a jeho slitin - Systém hodnocení bodové koroze – Mřížková metoda.

### 2. Odolnost UV záření

Nejčastěji se můžeme setkat s ČSN EN ISO 6581:2011 - Anodická oxidace hliníku a jeho slitin - Stanovení stálosti barevných anodických oxidových povlaků při působení UV záření a tepla. Dále se hodně používá mezinárodní standard ISO 2135: 2010 - Urychlený test světlostálosti barevných vrstev AO, za použití umělého světla.

## Závěrem

Na závěr Vám představím tabulku pro jednodušší orientaci v normách pro základní kontrolu kvality dle Qualanod – zahrnuje změny v normách a uvádí poslední varianty výše zmíněných norem:



<b>Původní norma</b>	<b>Nová norma</b>	<b>Zaměření</b>
EN 12373-1: 2001	ČSN EN ISO 7599:2011	Anodická oxidace hliníku a jeho slitin - Všeobecné specifikace pro anodické oxidové povlaky na hliníku
EN 12373-2: 1998	ČSN EN ISO 2106:2011	Anodická oxidace hliníku a jeho slitin - Stanovení plošné hmotnosti (povrchové hustoty) anodických oxidových povlaků - Gravimetrická metoda
EN 12373-3: 1998	ČSN EN ISO 2128:2011	Anodická oxidace hliníku a jeho slitin - Stanovení tloušťky anodických oxidových povlaků - Nedestruktivní měření mikroskopem s děleným svazkem paprsků
EN 12373-4: 1998	ČSN EN ISO 2143:2011	Anodická oxidace hliníku a jeho slitin - Odhad ztráty absorpční schopnosti anodických oxidových povlaků po utěsnění - Kapková zkouška vybarvení po předchozí úpravě kyselinou
EN 12373-5: 1998	ČSN EN ISO 2931:2011	Anodická oxidace hliníku a jeho slitin - Posouzení kvality utěsněných anodických oxidových povlaků měřením admitance
EN 12373-6: 1998	ČSN EN ISO 3210:2011	Anodická oxidace hliníku a jeho slitin - Stanovení odolnosti anodických oxidových povlaků proti praskání při deformaci
EN 12373-7: 2002	ČSN EN ISO 3210:2011	Anodická oxidace hliníku a jeho slitin - Posouzení kvality utěsněných anodických oxidových povlaků měřením úbytku hmotnosti po ponoření do roztoku kyselina fosforečná/kyselina chromová
EN 12373-8: 1998	ČSN EN ISO 6581:2011	Anodická oxidace hliníku a jeho slitin - Stanovení stálosti barevných anodických oxidových povlaků při působení ultrafialového záření a tepla
EN 12373-9: 1998	ČSN EN ISO 8251:2011	Anodická oxidace hliníku a jeho slitin - Měření odolnosti anodických oxidových povlaků proti oděru
EN 12373-10: 2002	ČSN EN ISO 8251:2011	Anodická oxidace hliníku a jeho slitin - Měření odolnosti anodických oxidových povlaků proti oděru
EN 12373-11: 2000	ČSN EN ISO 7668:2011	Anodická oxidace hliníku a jeho slitin - Měření zrcadlové odrazivosti a zrcadlového lesku anodických oxidových povlaků při úhlech 20°, 45°, 60° nebo 85
EN 12373-12: 2000	ČSN EN ISO 6719:2011	Anodická oxidace hliníku a jeho slitin - Měření odrazových vlastností hliníkových povrchů s použitím přístrojů s integrační koulí
EN 12373-13: 2000	ČSN EN ISO 7759:2011	Anodická oxidace hliníku a jeho slitin - Měření odrazových vlastností hliníkových povrchů s použitím goniofotometru nebo jednoduchého goniofotometru
EN 12373-14: 2000	ČSN EN ISO 10215:2011	Anodická oxidace hliníku a jeho slitin - Vizuální stanovení ostrosti zobrazení anodickými oxidovými povlaky - Grafická mřížková metoda
EN 12373-15: 2000	ČSN EN ISO 3211:2011	Anodická oxidace hliníku a jeho slitin - Stanovení odolnosti anodických oxidových povlaků proti praskání při deformaci
EN 12373-16: 2001	ČSN EN ISO 2085:2011	Anodická oxidace hliníku a jeho slitin - Kontrola souvislosti tenkých anodických oxidových povlaků - Zkouška síranem měďnatým

Tabulka 1

<b>Původní norma</b>	<b>Nová norma</b>	<b>Zaměření</b>
EN 12373-17: 2001	ČSN EN ISO 2376:2011	Anodická oxidace hliníku a jeho slitin - Stanovení elektrického průrazného napětí
EN 12373-18: 2001	ČSN EN ISO 8993:2011	Anodická oxidace hliníku a jeho slitin - Systém hodnocení bodové koroze - Grafická metoda
EN 12373-19: 2001	ČSN EN ISO 8994:2011	Anodická oxidace hliníku a jeho slitin - Systém hodnocení bodové koroze - Mřížková metoda
ČSN EN ISO 9227:2007	ČSN EN ISO 9227:2012	Korozní zkoušky v umělých atmosférách - Zkoušky solnou mlhou
ČSN EN ISO 1463:1993	ČSN EN ISO 1463:2004	Kovové a oxidové povlaky - Měření tloušťky povlaku - Mikroskopická metoda
ČSN EN ISO 2360:1996	ČSN EN ISO 2360:2004	Nevodivé povlaky na nemagnetických elektricky vodivých podkladech - Měření tloušťky povlaku - Metoda vířivých proudů využívající změny amplitudy
ISO 2135: 1985	ISO 2135: 2010	Anodizing of aluminium and its alloys -- Accelerated test of light fastness of coloured anodic oxidation coatings using artificial light
ISO 7583: 1986	ČSN ISO 7583: 1994	Anodická oxidace hliníku a jeho slitin. Slovník
DC 91/50611	BS 6161-18: 1991	Methods of test for anodic oxidation coatings on aluminium and its alloys. Determination of surface abrasion resistance
NF A91-451:1988	NF A91-451:1999	Traitements de surface - Aluminium et alliages d'aluminium anodisés - Qualification des produits de nettoyage.
TL 212; 2013-02	TL 212; 2015	VW
TL 182; 2007-02	TL 182;	VW
Qualanod; 2004-09	Qualanod; 2010-07	QUALANOD specifikace

Tabulka 2

# Soudobé požadavky na kvalitní předúpravu před galvanizací

Ing. Roman Konvalinka

SurTec ČR, s.r.o.

*Předúprava – základ galvaniky.* Prosté, ale velmi pravdivé heslo, o jehož platnosti se přesvědčujeme každý den. Nalézt to správné řešení je ale mnohdy velmi obtížné a obnáší nejednu bezesnou noc technologů a pracovníků galvanizovny. Vývojem prochází i technologie a přípravky pro obrábění, mazání a konzervaci. V nových mazivech se často používají látky rostlinného původu. Současně stoupají nároky na produktivitu výrobních zařízení a celkovou hospodárnost výroby, takže je pochopitelné, že na to musí reagovat i dodavatelé přípravků pro povrchové úpravy

## **Znečištění a zamaštění dílců**

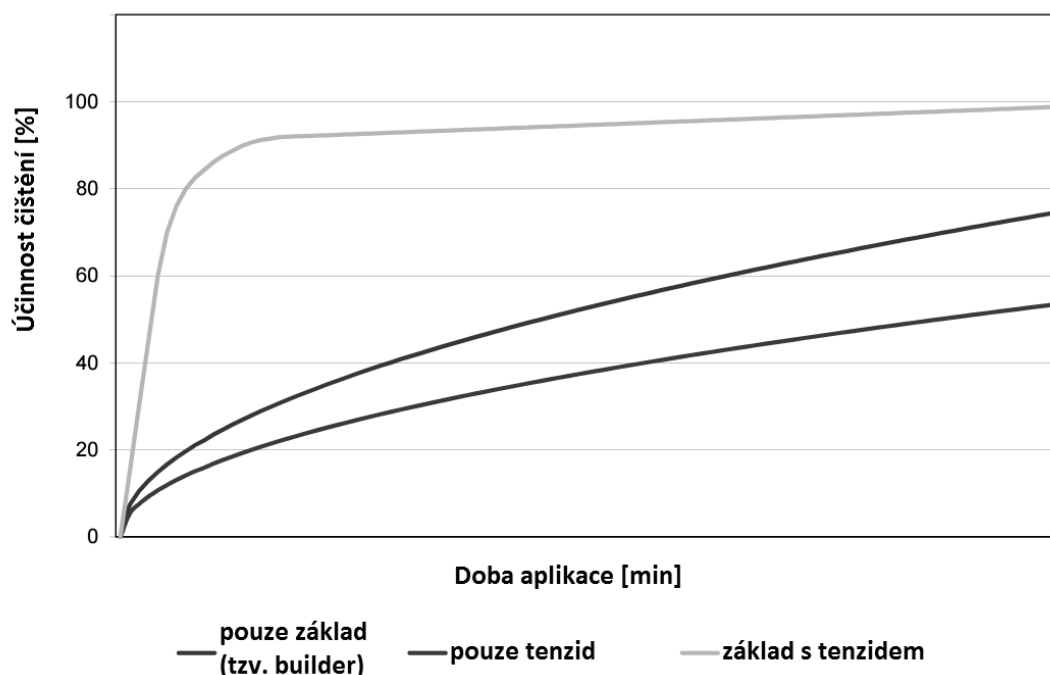
Požadavek na čištění je jasný: *dostatečně* čistý povlak. Řešení je komplexním problémem a spočívá v nalezení té správné kombinace mezi materiálem dílce, typem znečištění, možností výrobního zařízení a vhodným čistícím přípravkem a parametry čištění. Pojďme se tedy podívat, co vše je potřeba zvážit.

Během výroby prochází výrobek až několika desítkami operací, které mají vliv na stav povrchu dílce. Pro zjednodušení představy se budu zabývat jen běžnými kovy, se kterými se dennodenně setkáváme v galvanizovně. Surový kov je nejprve odlit nebo válcován. Během těchto operací se přetvoří krystalická struktura materiálu a vznikne povrchová vrstva oxidů kovů. Další výrobní operace mohou zahrnovat lisování, řezání, protahování, pálení plasmou nebo laserem, frézování, vrtání, broušení, svařování, pískování, honování, kalení, leštění a další. Při mnoha operacích je dílec vystaven nejen působení mechanické síly, ale i značnému tepelnému namáhání a pochopitelně i kontaktu s rozličnými chemikáliemi. Mezi ty patří nejrůznější řezné a chladící emulze, brusné pasty, maziva, separační kapaliny, konzervační oleje, kalící kapaliny, ale i přípravky pro mezioperační mytí a pasivaci, vosky a samozřejmě voda. Nesmíme zapomenout ani na vliv manipulace a dopravy k provozovateli povrchové úpravy. Na zboží se tak může dostat prach, zbytky třísek, otisky prstů nebo zboží může jednoduše zkorodovat.

## **Účinné a zároveň hospodárné odmaštění**

Prvním krokem v předúpravě před galvanizací bývá chemické odmaštění. Lázeň musí dostatečně dobře odstranit mastnotu, oleje a hrubé nečistoty. Odmašťovací lázeň se zjednodušeně skládá z vody, základu z anorganických či organických solí (tzv. builder) a povrchově aktivních látek (tenzidů). Základ lázně je tvořen zpravidla z hydroxidu, křemičitanu, fosforečnanu, boritanu a uhličitanu alkalických kovů. V součinnosti s tenzidy umožňuje efektivní odmaštění (viz obrázek č. 1). Kromě jiného upravuje pH a tvrdost vody, zmýdelňuje tuky, disperguje mechanické nečistoty a pomáhá v emulgačním procesu. Tenzidy zjednodušeně slouží k převedení ve vodě nerozpustných látek (olejů, vosků apod.) na rozpustnou formu a jejich odstranění z povrchu dílce. Odstraněná mastnota buď zůstává emulgována v lázni, nebo se vyloučí na hladině lázně (tzv. deemulgující systémy). Chemická povaha tenzidů a chemismus jejich účinku je značně různorodý a rozsahem překračuje rozsah tohoto článku.

### Součinnost tenzidu a základního přípravku v odmašťovací lázni



Obr. 1: Správná kombinace základního přípravku a tenzidu znásobí účinnost odmašťovací lázně a umožní dosažení optimálního odmaštění v podstatně kratším čase.

Odmašťovací účinek závisí na vzájemné souhře čistících přísad, vhodně zvolenou teplotou, mechanickým pohybem a časem aplikace, viz obrázek 2. Pokud není některý z parametrů v optimálním stavu, je nutné posílit další parametry. To zná jistě každý ze své praxe. Pokud je například pro čištění málo času, je nutné zintenzivnit pohyb, zvýšit teplotu, či posílit chemické složení lázně.



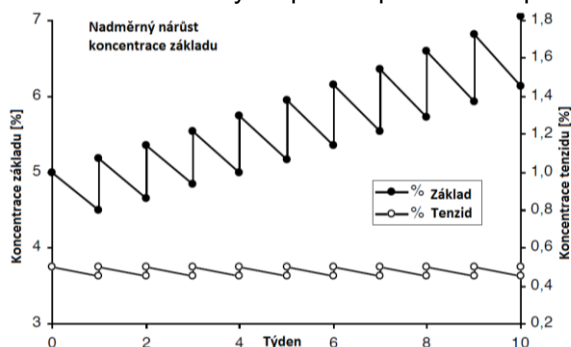
Obr. 2: Výsledek čištění je dán vzájemnou souhrou čtyř faktorů (tzv. Sinnerův kruh).

### Dvoukomponentní (modulární) odmašťovací systémy pro alkalické odmaštění

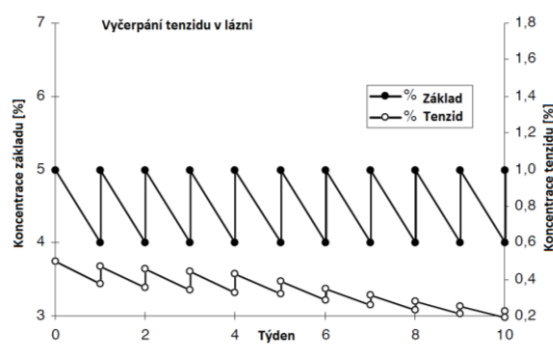
Jak již bylo zmíněno, existuje nepřehledné množství nečistot. Bohužel galvanizovna bývá tím posledním, kdo může ovlivnit stav zboží na příjmu. Na druhou stranu se od ní očekává vysoce korozně odolná povrchová úprava dokonalého vzhledu, a samozřejmě za co nejnížší cenu. Úvaha o hospodárnosti předúpravy tak narazí na otázku životnosti a účinnosti lázně.

Odmašťovací lázeň je relativně bohatá směs různých látek, jejichž jednotlivá spotřeba při čistícím procesu se liší v závislosti na chemické reakci s konkrétní nečistotou. Obvykle používané přípravky pro alkalické odmaštění v galvanické praxi používají jedinou přísadu, která obsahuje všechny potřebné složky. To je jistě jednodušší pro obsluhu a údržbu, ale je to i ekonomické? Dochází buď ke zbytečnému navyšování obsahu anorganických solí, nebo

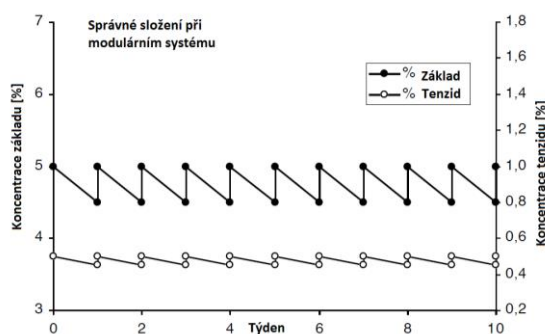
častěji ke „spotřebování“ tenzidu, takže se lázeň při obvyklém analytickém rozboru alkality tváří v pořádku, ale kvalita odmaštění již optimální není, viz obrázky 3 a 4. Proto firma SurTec doporučuje používání modulárního systému odmaštění, odděleného dávkování tenzidu a základu. Obě dvě složky jsou v provozu jednoduše analyzovatelné a díky řízenému dávkování lze dosáhnout významných úspor. A to nejen prodloužením životnosti lázně. Díky optimální koncentraci obou složek v lázni (obrázek č. 5) je zajištěno stálé kvalitní odmaštění, čímž se snižuje zmetkovitost a tím pádem celkové náklady na proces povrchové úpravy.



Obr. 3: Jednosložkový systém: Nežádoucí nárůst koncentrace základu při dávkování na základě koncentrace tenzidu



Obr. 4: Jednosložkový systém: Nežádoucí pokles koncentrace tenzidu při dávkování na základě sledování alkality



Obr. 5.: Modulární systém: Lázeň je v optimálním složení díky analyzovatelnosti a odděleného dávkování jednotlivých složek

## Deemulgující tenzidy

Další možnou cestou k významné úspoře nákladů je používání deemulgujících tenzidů. V jiných průmyslových aplikacích, například v lakovacích linkách či v mezioperačním mytí, je to běžné. Emulgující lázeň je schopná pojmout řádově kolem 5% objemových oleje. Při dosažení této hodnoty je nutné lázeň vyměnit. Použitím vhodného systému deemulgujících tenzidů a odlučovače oleje nebo mikrofiltrace lze dlouhodobě účinně odstraňovat olej z lázně. Při odlučování oleje se ztrácí i kolem 20 – 50% obsahu tenzidu a 10 – 20% základu, ale díky modularitě systému lze rozdílné ztráty snadno kompenzovat a udržovat lázeň v optimální kondici. Vhodnou a cenově dostupnou kombinací přípravků je základ SurTec 191 s tenzidem SurTec 089. Emulgující systémy mají samozřejmě také své opodstatněné použití, zejména v linkách bez možnosti přepadu lázně a instalaci odlučovače. Tam by naopak na hladině vysrážený olej při vytahování závěsu z lázně ulpíval opět na zboží a lázeň by tak neplnila svůj účel.

## Efektivní moření

Účelem moření je odstranění korozních produktů, okují a případně staré či zmetkové povrchové úpravy z dílce. Při ideální funkci se má mořící účinek zastavit na základním materiálu a ten již dále nenapadat. Omezí se tím možnost navodíkování dílce i množství unikajícího aerosolu z lázně. Významně se prodlužuje životnost mořící lázně, která je dána zejména množstvím rozpuštěného železa. Šetří se tak nejen náklady na chemii, ale i likvidaci odpadních vod. Proto se do mořící kyseliny přidává vhodný inhibitor a tenzidy, například SurTec 420 nebo SurTec 425. Již při nízkých koncentracích umožňuje rychlé odstranění rzi a okují a zlepšuje smáčivost a oplachovatelnost dílce.

## Elektrolytické odmaštění

Elektrolytické odmaštění neslouží, ač by se z názvu zdálo, k odstranění mastnoty z dílců. To je úkolem chemického odmaštění. Hlavním úkolem je díky mechanickému účinku uvolňujícího se plynu strhnout z povrchu dílce šmír a zbytky po moření. To klade nároky především na dodržování předepsaných provozních parametrů. Sebelepší přípravek ani dlouhá doba aplikace nenahradí dostatečnou proudovou hustotu. Co se ekonomiky provozu týče, pro elektrolytické odmaštění oceli nabízí SurTec také ekonomicky zajímavý modulární systém. Lázeň se založí z hydroxidu sodného, který tvoří většinu anorganického základu lázně, a jediným přípravkem SurTec 188 se doplní ostatní funkční součásti (křemičitany, fosfáty, tenzidy, komplexanty). Tím lze ušetřit i přes 50% nákladů v porovnání se založením z jediného přípravku.

## Dekapování – poslední krok předúpravy

Posledním krokem předúpravy je dekapování. V dekapu se odmyývají alkalické zbytky z předchozího elektrolytického odmaštění a povrch se zbavuje tenké vrstvičky oxidů, které vznikly v elektrolytickém odmaštění a v následných opláších. Pro dekapování oceli a mosazi se zpravidla používá pouze zředěná kyselina chlorovodíková nebo sírová, nicméně to nemusí být v mnoha případech dostatečné. Zejména při nedostatečném opláchnutí křemičitanů z elektrolytického odmaštění se může vytvořit dělicí vrstva, která způsobí problémy při vylučování galvanického povlaku. Výhodné bývá použít speciálních přípravků s obsahem fluoridů. Například SurTec 481 zabezpečí dobrou aktivaci povlaku a zabrání vytvoření dělicí vrstvy. Použití na oceli je doporučeno, v případě materiálů jakými je měď nebo slitiny mědi téměř nezbytné.

## Oplachy – často zanedbávané nebo chybně navržené kroky předúpravy

Vhodně navržené oplachování dílců mezi jednotlivými procesními kroky je nezbytnou součástí kvalitní výroby. Pohled ekonomy či majitele firmy na protáčekující se vodoměr často vede k přiškrcení kohoutku s vodou. Nicméně si je potřeba uvědomit, že zboží po oplachu bude maximálně tak čisté, jak čistá je oplachová voda. Navíc vnosem znečištěné vody do následujících technologických kroků lze snadno i znehodnotit mnohem dražší lázeň. Typickým příkladem je vnášení chloridů z moření do elektrolytického odmaštění, kde kontaminace chloridy způsobuje napadání dílců při čištění pod proudem.

Na druhou stranu zbytečná násobnost oplachové kaskády tam, kde to není nutné, spolu s dlouhými přenosovými časy vede k prodlužování výrobního postupu a nabíhání koroze na zboží. To je kritické zejména v případě oplachu po dekapování. Povrch po dekapu je vysoce aktivní, proto je nutné dílce co nejrychleji vložit do pokovovací lázně. Nezbytné oplachy a dopravu mezi nimi je potřeba zkrátit na minimum, nikoliv používat oplachy jako zásobník zboží před založením do vlastní galvanizační lázně. V takovém případě lze jen těžko očekávat perfektně vyloučený povlak. S rostoucí cenou pitné vody z řádu provozů využívají i vlastní zdroje vody. To je jistě cesta ke snížení nákladů, ale toto řešení může způsobovat i řadu potíží. Voda z podzemních zdrojů může mít značnou tvrdost, v českých provozech není výjimkou ani tvrdost kolem 20°dH a více. Je potřeba vždy mít na paměti, který procesní krok je na přílišnou tvrdost vody citlivý a podle toho provést patřičná opatření.

## Závěrečné shrnutí

Předúprava před galvanizací je poměrně složitou problematikou, zejména k přihlídnutí k širokému spektru možných kontaminujících látek a variací ve výrobě. Protože galvanizovna má málokdy přesnou znalost o tom, co se vyskytuje na dílci, je nutné mít předúpravu co nejrobustnější. S přihlídnutím k optimalizaci výrobních nákladů lze vřele doporučit používání přípravků, které umožňují prodloužení funkční životnosti lázní při zachování stálé kvality výroby.

### Výhody modulárních odmašťovacích lázní SurTec

- Samostatné dávkování základu a tenzidu, nastavitelný odmašťovací účinek
- Jednoduchá analyzovatelnost obou složek
- Možnost recyklace odmašťovacích lázní
- Stálá vysoká kvalita odmaštění
- Dlouhá životnost lázní a tím nižší náklady na odmaštění a předúpravu dílců

*Firma SurTec ČR, s.r.o. je tradičním, vysoce fundovaným dodavatelem chemických přípravků pro průmyslové čištění, předúpravy před lakováním, galvaniku a žárové zinkování. V roce 2016 oslavila firma již 20 let působnosti pobočky v České republice.*

*Zdroje a další informace: materiály firem SurTec a Klüber Lubrication*

# Eloxování a pasivace hliníku v přípravcích LUMIA

Josef Pekař

Vzhledem ke stoupající spotřebě hliníku v průmyslu a stoupajícím požadavkům na kvalitu jeho povrchové úpravy včetně slitin, vyvinula firma Coventya přípravky přímo určené pro hliník a jeho slitiny. Při vývoji využila své široké znalosti z této problematiky tak, aby mohla nabídnou ucelenou řadu přípravků pro jednotlivé procesy. Přípravky řady LUMIA pro povrchovou úpravu hliníku a jeho slitin posouvají dále hranice využitelnosti v průmyslu. Jako idea byla vzata jednoduchost řešení a jeho snadná aplikovatelnost pro konkrétní potřeby zákazníka.

## Předúpravy hliníku

Jeden z hlavních předpokladů pro výslednou kvalitu eloxovaného výrobku je kvalitní předúprava materiálu před samotným procesem eloxování nebo pasivací. Zde nabízíme mnoho variant odmaštění, moření a dezoxidace.

**LUMIA CLEAN 101 (102)** je řada mírně alkalických odmašťovacích přípravků pro hliník a jeho slitiny bez obsahu křemičitanů a borátů. Obsahuje emulgační látky, které zabraňují zpětnému znečištění výrobku olejovými nečistotami. Velkou výhodou je široké rozmezí pracovních teplot, a to až do 80°C bez následku rozpadu pomocných tenzidů. Varianta LUMIA CLEAN 102 má neutrální pH a je přímo určena pro odmaštění leštících past z leštěných hliníkových dílů. Obě varianty jsou vhodné i pro ultrazvukové odmaštění.

**LUMIA CLEAN 130-134** je řada kyselých odmašťovacích přípravků. Jejich hlavní výhodou je odmaštění a dezoxidace v jednom kroku. Pracují již od teploty 20°C. Nabízejí širokou škálu pracovních postupů a to jak klasické ponorné odmaštění, ultrazvukové odmaštění, až po odmaštění v postřikovacích komorách.

**LUMIA ETCH 201 – 210** jsou silně alkalické přípravky pro E0 a E6 moření hliníku. Zabraňují tvorbě hlinitanů na stěnách vany a na topných systémech. Obsahují tenzidy pro stejnoměrnější E0 moření. Mezi hlavní výhody patří lepší manipulace než s klasickým louhovým mořením a menší zápach.

**LUMIA DEOX 401 -412** je řada dezoxidačních přípravků a to jak na bázi kyseliny dusičné, tak i na bázi kyseliny sírové (LUMIA DEOX 412). Pro dezoxidaci hliníkových odlitků (například brzdy pro automobilový průmysl) je velmi účinný přípravek LUMIA DEOX 402, který dokáže ideálně před upravit povrch vysoce legovaných odlitků pro následující operace (anodická oxidace, konverzní povlak – pasivace). Možnosti aplikace jsou ponorem či postřikem (vhodné pro práškové lakovny).

## Anodická oxidace a pasivace

**LUMIA ANODIZING 500** - je aditivum do eloxovacích lázní, které přispívá k tvorbě tvrdší vrstvy eloxu. Jeho velkou výhodou je že dokáže proces anodické oxidace stabilizovat i při teplotách vyšších než 20°C a to dlouhodobě okolo 25°C a krátkodobě i při 30°C, čímž příznivě ovlivňuje ekonomickou stránku provozu eloxování (úspora energie na chlazení)

**LANTHANE VS 621** – jedná se o pasivaci hliníku a jeho slitin bez obsahu chromu v šestimocném stavu.

**LANTHANE 613.3** – moderní ekologická pasivační lázeň pro úpravu hliníku a jeho slitin. Široká škála použití a to jak samotná pasivace, jako konverzní povlak před následnou povrchovou úpravou (lakování, prášková barva) a nebo jako studené utěsnění eloxovaného hliníku. Vynikající korozní odolnost pasivovaných dílů a to od 96 – 800 hodin v neutrální solné mlze – závisí na slitině hliníku.

**ECOAL 20** – je přípravek tvořící konverzní vrstvu na povrchu hliníku a jeho slitin. Neobsahuje chrom. Poskytuje excelentní přilnavost práškových a nebo kapalných nátěrových hmot a optimální korozní odolnost upravovaných dílů. Aplikace je možná ponorem nebo postřikem. Produkt je schválen normou QUALICOAT pod číslem A-013.

## Utěsnění anodické vrstvy

Kvalitní utěsnění eloxované vrstvy hliníku je nezbytné pro výslednou korozní odolnost eloxovaného dílu. Nabízíme širokou paletu přípravků a to jak pro studené nebo horké utěsnění. Doporučíme nejvhodnější kombinaci utěsnění

pro daný materiál a pro dané korozní požadavky požadované zákazníkem. V nejbližší době uvedeme na trh i speciální utěsnění určené pro automobilový průmysl které splňuje nejpřísnější požadavky na povrchovou ochranu eloxovaných dílů (alkalická zkouška na pH 13,5).

**LUMIA SEAL 900** – jedná se o studené utěsnění s obsahem nikelnatých solí. Jeho výhodou je nízká teplota lázně a rychlost utěsnění (1 mikrony za minutu).

**LUMIA SEAL 920** – je polohorké utěsnění eloxovaného hliníku vhodné pro barvené díly. Většinou se používá jako předutěsnění před horkým utěsněním.

**LUMIA SEAL 930 (931)** – je přísada pro horké utěsnění hliníku. Zabraňuje vzniku utěšňovacího povlaku.

V kombinaci s LUMIA SEAL 920 vykazuje výborné výsledky pro utěsnění organicky barvených anodických vrstev. Neobsahuje nikl a kobalt.

#### **Ostatní**

V naší široké nabídce přípravků pro hliník můžete nalézt i přípravky pro vybarvování eloxovaných vrstev a to jak na organické bázi (černá barva LUMIA BLACK DYE 800), tak pro elektrolytické barvení hliníku (LUMIA COLOR 821). Naše řešení povrchové úpravy hliníku je vhodné jak pro velké průmyslové aplikace, tak i pro malé provozy. Poskytujeme veškerý zákaznický servis. Pro zákazníka navrhujeme to nejvýhodnější řešení pro jeho aplikace.



# Možné náhrady za kadmium v letectví a problém stanovení navodíkování

Faltýnková A.<sup>1</sup>, Hruška M.<sup>1</sup>, Kudláček J.<sup>2</sup>, Valeš M.<sup>3</sup>, Szlag P.<sup>4</sup>,

<sup>1</sup> Czech Airlines Technics, a.s.

<sup>2</sup> ČVUT v Praze, Fakulta Strojní, Ústav strojírenské technologie

<sup>3</sup> Výzkumný a zkušební letecký ústav, a.s.

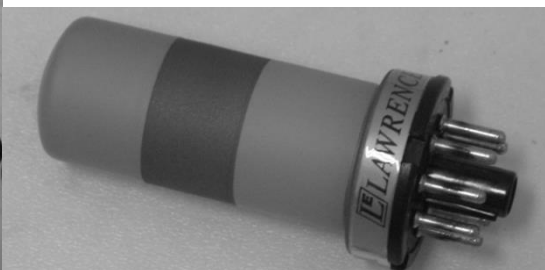
<sup>4</sup> Pragochema spol. s r.o.

## ÚVOD

V leteckém a vojenském průmyslu se stále používá jako důležitá protikorozní ochrana elektrolytické pokovení kadmíem. Vzhledem k jeho vysoké toxicitě je však snaha o jeho vhodné nahrazení při dodržení srovnatelné a vhodné protikorozní ochrany. V současné době je již schválena v leteckém průmyslu za povlaky kadmia náhrada povlaky na bázi ZnNi. Tato protikorozní ochrana je v letectví předepsána především na podvozky letadel, které jsou značně korozně namáhány. S problematikou elektrolytického pokovení je spojen nežádoucí proces navodíkování základního materiálu a tím možnost vzniku vodíkové křehkosti.[7] Konstrukční materiály používané pro výrobu podvozků letadel jsou vysokopevnostní oceli s mezí pevnosti vyšší než 1520 MPa. Tyto materiály jsou však velmi náchylné na vznik vodíkové křehkosti [8]. Z toho důvodu je nutné hlídat a mít pod kontrolou všechny procesy, při kterých by mohlo dojít k navodíkování tohoto základního materiálu. Navíc podle normy ISO 9588 by měly být všechny elektrolyticky pokovené výrobky z oceli s mezí pevnosti vyšší než 1501 MPa tepelně zpracovány (odvodíkovány). Předepsané parametry odvodíkování jsou 190-220°C po dobu min. 18 hodin. Toto odvodíkování by mělo být provedeno do 1 až 3 hodin po elektrolytickém pokovení [9]. V leteckém průmyslu jsou na kontrolu navodíkování a vodíkové křehkosti předepsány dvě normy [1]. Jde o normu ASTM F 519: Standardní zkušební metoda pro mechanické zkoušení vodíkové křehkosti z pokovovacích procesů a chemikálií pro údržbu v letectví [5] a ASTM F 326: Standardní zkušební metoda pro elektronické měření vodíkové křehkosti z kadmiového pokovení [6].



Obr. 1 Zařízení na testování dle ASTM F326 /



Obr. 2 Sonda pro test dle ASTM F519



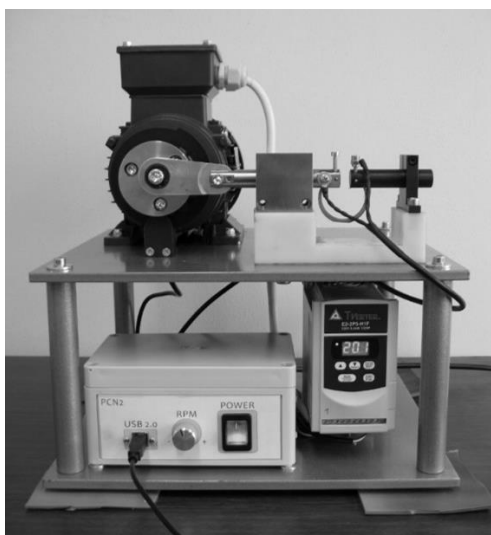
Obr. 3 Zařízení na testování dle ASTM F519 /



Obr. 4 Testovací vzorek pro ASTM F519

Cílem tohoto příspěvku je porovnání používaných technologií elektrolytického pokovení v leteckém průmyslu (kadmia, ZnNi) s dalšími dostupnými technologiemi elektrolytického zinkování. Pro výzkumnou práci byly zvoleny lázně slabě kyselé, protože při pokovování ocelí v těchto lázních, jak je popisováno v odborné literatuře, dochází k nižší míře navodíkování základního materiálu.[2] Cílem bylo stanovení vhodného typu galvanické lázně se sníženým vlivem na navodíkování pevnostních ocelí a snížení únavových vlastností při cyklickém namáhání.

Pro porovnání byly zvoleny způsoby zkoušení dle používaných norem a nově použitá patentovaná metoda měření na zařízení PCN1 – Pulzátor cyklického namáhání. Tato metoda a zařízení bylo vyvinuto a patentováno na Fakultě strojní ČVUT v Praze. Princip spočívá ve střídavém působení tahem a tlakem na testované vzorky (pojistné kroužky), čímž dochází k jejich cyklickému zatěžování.[3] Tento způsob zatěžování nejvíce simuluje cyklické namáhání, kterému je vystaven podvozek letadla při přistávání. Tato metoda se vyznačuje sníženou časovou náročností a tím i sníženou ekonomickou zátěží vzhledem k jiným používaným metodám.



Obr. 5 PCN1 – Pulzátor cyklického namáhání



Obr. 6 Testovací vzorek pro testování na PCN

## EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

V rámci výzkumu bylo provedeno experimentální testování dle normy ASTM F326, ASTM F519 a testování na PCN1 – pulzátor cyklického namáhání. Test navodíkování lázní dle ASTM F 326 se provádí elektronicky na Lawrencevě přístroji. Tato metoda měří proměnné týkající se vodíku absorbovaného do oceli při pokovování a propustnost vodíku

po pokovení při odvodíkování přímo z provozní lázně. Využívá se při tom sondy, která je vytvořena z kovové vakuové skořepiny jako iontového lapače k vyhodnocení vlastnosti elektrolytický vyloučeného kadmia ve vztahu k propustnosti vodíku. Po kalibraci se část sondy pláště pokoví při nejnižší proudové hustotě, se kterou se setkáme při kadmiování. Při následném odvodíkování sondy za přísně kontrolované teploty, je hodnota iontového proudu, která je úměrná tlaku vodíku zaznamenána jako funkce času. Z těchto dat a kalibračních údajů sondy, se získá číslo vztahující se k pórovitosti povlaku vzhledem k vodíku. Lawrenceův přístroj a testovací sonda je na obrázcích 1 a 2.

Tabulka č. 1 - Označení galvanických lázní a jejich složení

Označení lázně	Název lázně	Složení a hodnoty lázně při nasazení [kg · 1000 l <sup>-1</sup> ]	
Lázeň A	<b>Pragogal Zn 3700</b>	chlorid zinečnatý	70,0
		chlorid draselný	180,0
		kyselina boritá	30,0
		Pragogal Zn 3701	40,0
		Pragogal Zn 3702	3,0
Lázeň B	<b>Kyanidové kadmiování</b>	kadmium	53,0
		hydroxid sodný	32,0
		uhličitan sodný	4,3
		kyanid sodný celk.	180,0
Lázeň C	<b>Zinek-niklová lázeň</b> (komerční produkt)	zinek	10,43
		nikl	0,97
		hydroxid sodný	134,3
Lázeň D	<b>Slabě kyselá zinkovací lázeň</b> (komerční produkt)	Zinek	35
		Chlorid draselný	150
		Kyselina boritá	30

Při testování navodíkování podle ASTM F519 byla pokovena dvě zkušební tělíška při proudové hustotě dle doporučení výrobce dané lázně. Vzorky musí být po elektrolytickém pokovení a odvodíkování vystaveny zatížení 75% vrubové pevnosti v tahu po dobu minimálně 150 hodin. Žádný ze vzorků nesmí v průběhu těchto 150 hodin prasknout. Vzorek a jeho uchycení v tomto testovacím zařízení je na obrázku 3 a 4. Testovaly se rozdíly mezi vzorky odvodíkoványými a neodvodíkoványými. Odvodíkování probíhalo v peci po dobu 24 hodin při teplotě 200 °C.

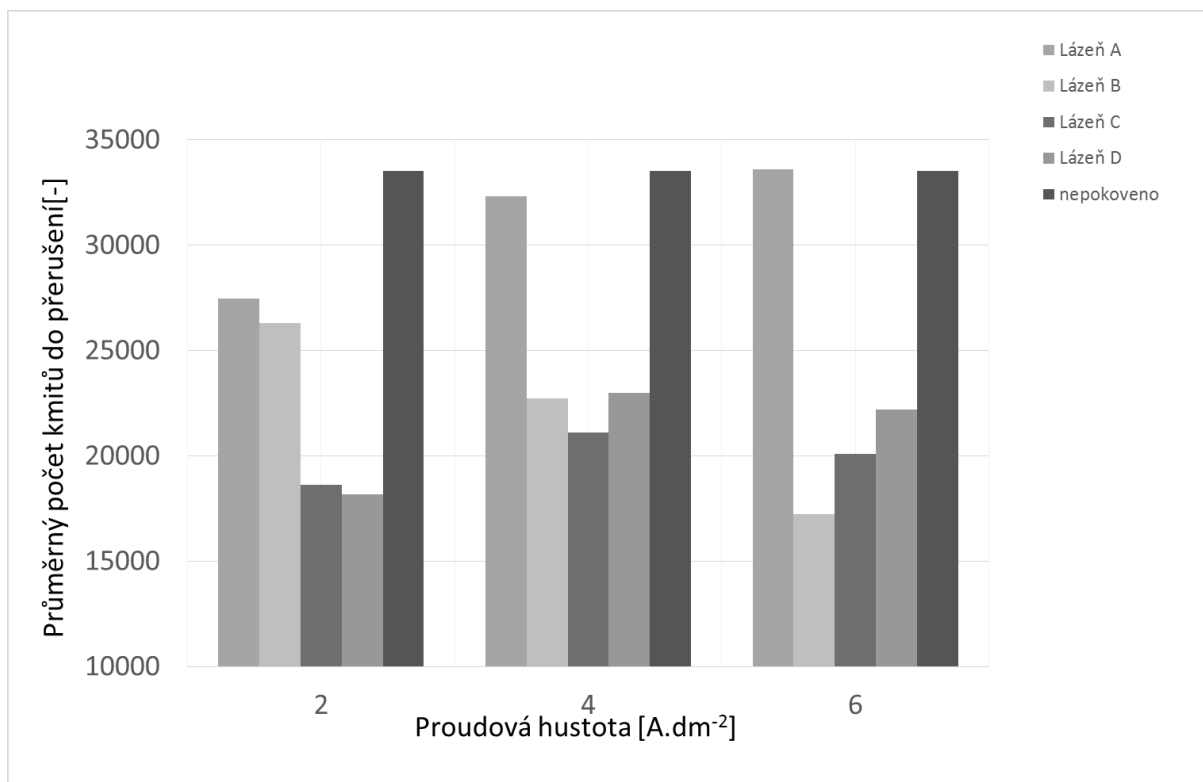
Testovací zařízení PCN1 umožňuje zkoušení cyklickým namáháním sinusového průběhu na vzorek (pojistný kroužek) pomocí klikového mechanismu poháněného elektromotorem. Elektromotor je řízen frekvenčním měničem, má plynulý rozjezd a brzdění a přístroj automaticky zaznamenává počet cyklů. Po prasknutí pojistného kroužku je automaticky zastaven chod motoru. Vzorek a jeho uchycení v testovacím zařízení je na obrázku 5 a 6.

Při zkouškách na PCN1 byly testovány vzorky pokovené při různých proudových hustotách, vzorky odvodíkované a neodvodíkované. U vzorků, které se výrazně vychýlily z naměřených hodnot, bylo provedeno vyhodnocení lomových ploch pomocí metody SEM.

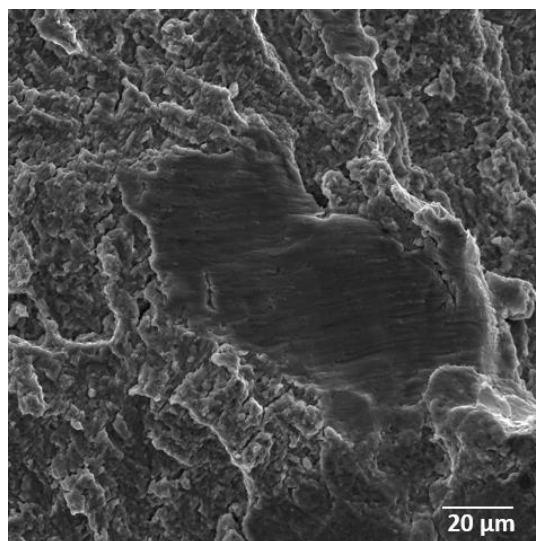
## NAMĚŘNÉ HODNOTY

Tabulka č. 2 - Výsledky zkušebních vzorků dle ASTM F519 bez odvodíkování

Lázeň	Výsledek
Lázeň A	Nevyhověl (praskl ca 5-7 dní po zatížení)
	Nevyhověl (praskl ca 5-7 dní po zatížení)
Lázeň B	Vydržel 200 hodin
	Vydržel 200 hodin
Lázeň C	Vydržel 200 hodin
	Nevyhověl (praskl 20 minut po zatížení)
Lázeň D	Vydržel 200 hodin
	Vydržel 200 hodin



Graf č. 1 – Porovnání naměřených hodnot navodíkových vzorků pokovených v lázni A, B, C a D s nepokoveným vzorkem



Obr. 7 Detail - striace vzorku pokoveném kadmíem [VZLU; SEM HV 30.0 kV; SEM MAG: 1.80 kx, WD: 12.54 mm ]

## DISKUZE

Testování navodíkování na přístroji dle ASTM F326 bylo provedeno při různých proudových hodnotách 20, 45, 60 A.Ft<sup>2</sup> (Amperes per square foot), hodnoty jsou na přístroji již nastavené výrobcem a odpovídají hodnotám 2,2; 4,8; a 6,5 A.dm<sup>-2</sup>, pro slabě kyselou zinkovací lázeň A. Na sondě se vyloučil povlak podle navržené metodiky tak, jak se předpokládalo. Navodíkování sondy bylo, ale tak značné, že sondu nebylo možné doporučeným procesem dostatečně odvodíkovat a nebyla tak vhodná pro další měření. Pokovené sondy byly kvůli extrémnímu navodíkování dále nepoužitelné a nemohou se opětovně použít tak, jak se to děje při kadmiování, z důvodů vysokých pořizovacích nákladů na sondy byl test ukončen.

Všechna zkušební tělíska testovaná podle ASTM F519 po odvodíkování nepraskla, ale zkušební tělíska, která nebyla odvodíkována a byla upnutá do zkušebního zařízení do dvou hodin od pokovení (hodnota byla převzata z doporučení výrobců letadel), ukazují, jak dané lázně navodíkovávají, ale také nám to ukazuje, proč je důležité stanovit vodík bezprostředně po navodíkování, většina vzorků by také podle požadované normy vyhověla. Proto bezprostřední testování navodíkování na PCN1 ihned po pokovení vzorku odpovídá lépe reálnému navodíkování. Na grafu 1 je vidět, jak při proudové hustotě 4 A.dm<sup>-2</sup> je hodnota získaná na PCN1 pro lázně B, C a D je téměř shodná. Dále je na grafu č. 1 vidět, že průběh navodíkování mezi komerčně dostupnými lázněmi A a D je stejný, nejlepší výsledky vykazala lázeň A, která při proudových hustotách nad 4 A.dm<sup>-2</sup> téměř nenavodíkovává, což je pro letectví jeden velmi důležitý parametr.

## ZÁVĚR

Z výsledků je vidět, že lázeň C, která je navržena jako záměna za kadmium pro letecký průmysl, nemá tak dobré výsledky z hlediska navodíkování jako slabě kyselá zinkovací lázeň. Jako další důležitý bod je zde vidět, že všechny testované lázně, kromě kadmiovací lázně, s vyšší proudovou hustotou méně navodíkovávají základní materiál. Doba stanovení vodíkového křehnutí dle normy ASTM F519 je 200 hodin, zatím co dle normy ASTM F326 jsou to cca 4 hodiny. Tento čas je pro opravárenské závody velmi důležitý. Měření na PCN1 je jednoznačně nejvýhodnější. Jedná se o velmi rychlé a reprodukovatelné měření, což je výhodné především pro podniky, které musí řešit problematiku navodíkování operativně.

## PODĚKOVÁNÍ

Tento příspěvek vznikl za podpory projektu TA03010844 - Vývoj technologií povrchových úprav s nízkou mírou navodíkování financovaného Technologickou Agenturou ČR.

### Literatura:

- 1) Faltýnková, A.; Hruška, M. Metody stanovení navodíkování v letectví. *Tribotechnika* **2014**, 6, 58–59.
- 2) Szela P.; Huspeka P.; Taitlová J.; Navodíkování ocelí ze slabě kyselých zinkovacích elektrolytů, Projektování a provoz povrchových úprav, Praha **2015**, ISBN 978-80-260-7347-5, p. 49 – 53
- 3) Vojkovský K.; Kudláček J.; Faltýnková A. Cyclic loading pulsator, for researche on hydrogen embrittlement in surface treatment technology, Proceedings of International Conference on Innovative Technologies IN-TECH **2013**, Budapest: Faculty of Engineering University of Rijeka, ISBN 978-953-6326-88-4, p. 373-376
- 4) Kudláček J.; Kreibich V.; Svoboda M.; Vojkovský K.; Szela P.; Faltýnková A. Influence of Hydrogen in Galvanization Process: In: Proceedings of International Conference on Innovative Technologies IN-TECH 2015. Dubrovnik: Faculty of Engineering University of Rijeka, **2015**, p. 474-448. ISSN 1849-0662.
- 5) ASTM F519 – 13. *Standard Test Method for Mechanical Hydrogen Embrittlement Evaluation of Plating/Coating Processes and Service Environments*. West Conshohocken: ASTM International, 2013. 19 p.
- 6) ASTM F326 - 96(2012). *Standard Test Method for Electronic Measurement for Hydrogen Embrittlement From Cadmium-Electroplating Processes*. West Conshohocken: ASTM International, 2012. 8 p.
- 7) Gaydos S., Update on Cadmium Plating  
<http://www.boeingssuppliers.com//environmental/TechNotes/TechNotes2005-08.pdf> (accessed **August 2005**)
- 8) Read H. J., Hydrogen Embrittlement in Metal Finishing. New York: Reinhold Publishing Corporation, 1961. 213 p.
- 9) ISO 9588:2007. *Metallic and other inorganic coatings -- Post-coating treatments of iron or steel to reduce the risk of hydrogen embrittlement*. Geneva: International Organization for Standardization ISO, 2007.5 p.

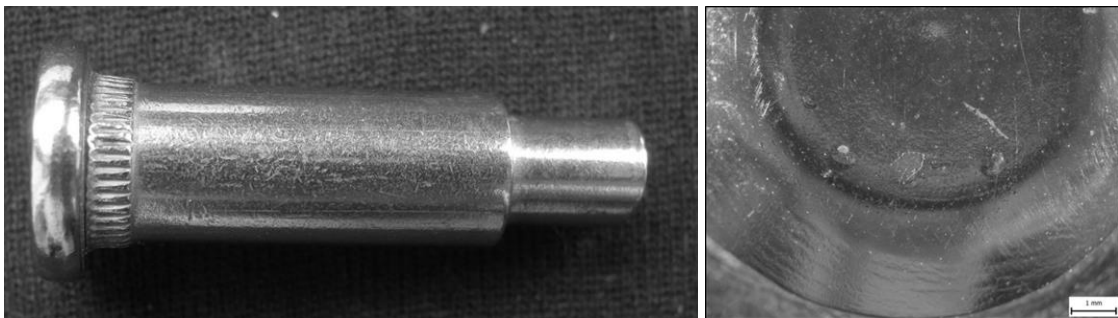


# Vliv plastické deformace povrchu na přilnavost Zn povlaku

Ing. Xenie Ševčíková, Ph.D., prof. Ing. Jiří Hrubý, CSc.

VŠB – TUO, Ostrava, Fakulta strojní, Katedra mechanické technologie

Příčiny defektů povrchových úprav jsou převážně přisuzovány zanedbání některé z operací předúprav, nestabilitě technologického procesu povlakování, případně expedici. Identifikace těchto vad již byla v rámci kontroly kvality povrchových úprav mnohokrát popsána, dokumentována a příčina na úrovni technologického procesu povrchových úprav vhodně identifikována. Vágnost tohoto přístupu je doložena případy cyklicky se vyskytujícími anomáliemi povrchové úpravy, které bez zjevné příčiny nebo zásahu do samotné technologie, řádné identifikace spouštěče na úrovni provozovatele povrchových úprav samovolně odezní. Vzájemná interference výrobních technologií a operací již v prvopočátku volby základního materiálu vede na metastabilní úrovni k indukci mnoha nežádoucích dějů. Součinnost chemického složení základního materiálu, mikrostruktury, mikrostrukturní přeměny v návaznosti na požadované fyzikálně mechanické vlastnosti a strojírenskými operacemi, generuje nežádoucí interakci vedoucí k degradaci, jak samotného základu, tak povrchové úpravy. Jedním z příkladů kumulace těchto faktorů je degradace elektrolyticky vyloučeného Zn povlaku na orbitálně tvářené ploše čepu viz obr. 1. Na ploše čepu tvářené nýtováním během výroby nájezdu se v nepravidelných intervalech vyskytly vady galvanicky vyloučeného Zn povlaku ve formě puchýřů, které jsou následně místem iniciace ztráty přilnavosti a vzniku koroze.

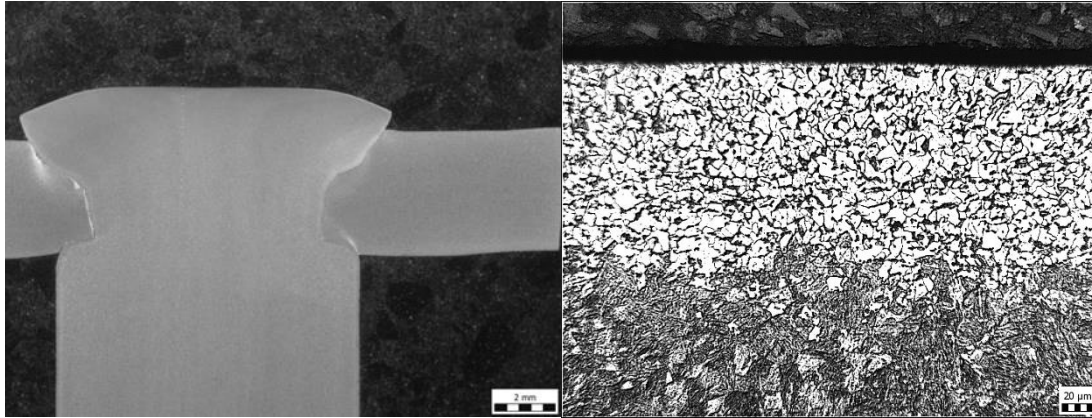


Obr. 1 Vlevo: tvářený čep základní materiál 20MnB4 ČSN EN 10027 – 1, vpravo: vada Zn povlaku ČSN EN 12329 Fe//Zn15//A orbitálně nýtované plochy.

Výchozí polotovár čepu je tažený drát fosfátovaný zinečnatým fosfátem za studena objemově tvářený. Při tváření jsou použity operace redukce osazení, pýchování hlavy čepu a redukce ozubení. Středící důlek na čele slouží k vystředění pro následné operace tváření.

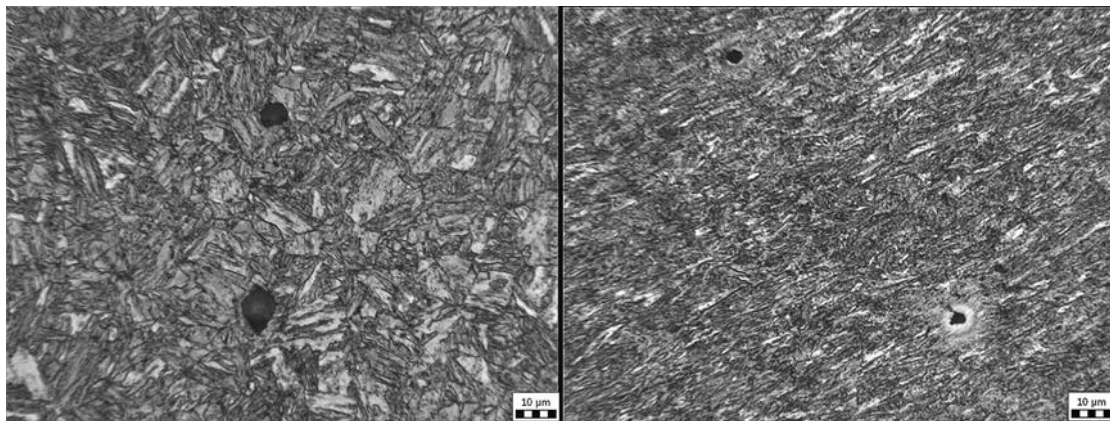
Požadované fyzikálně mechanických vlastnosti (32 - 34) HRC v celém objemu základního materiálu, martenzitická mikrostruktura bez oduhličení nebo nauhličení. Pro zamezení oduhličení, nebo nauhličení povrchu během procesu kalení probíhá ohřev a výdrž na požadované teplotě v ochranné atmosféře.

Mikrostruktura čepu v oduhličené oblasti bez plastické deformace je čistě feritická s drobnými karbidy viz obr. 2. Hloubka oduhličení na těle čepu je rovnoměrná bez deformačního ovlivnění v rozsahu (180 – 200)  $\mu\text{m}$  v místě spojení čep – deska tělesa se pohybuje v rozmezí (140 – 160)  $\mu\text{m}$ .



Obr. 2 Vlevo: řez pevné spojení vzájemné interakce čep – deska tělesa, vpravo: oduhličený feritický povrch těla čepu, ferit bez deformačního přetvoření, jádro čepu martenzit

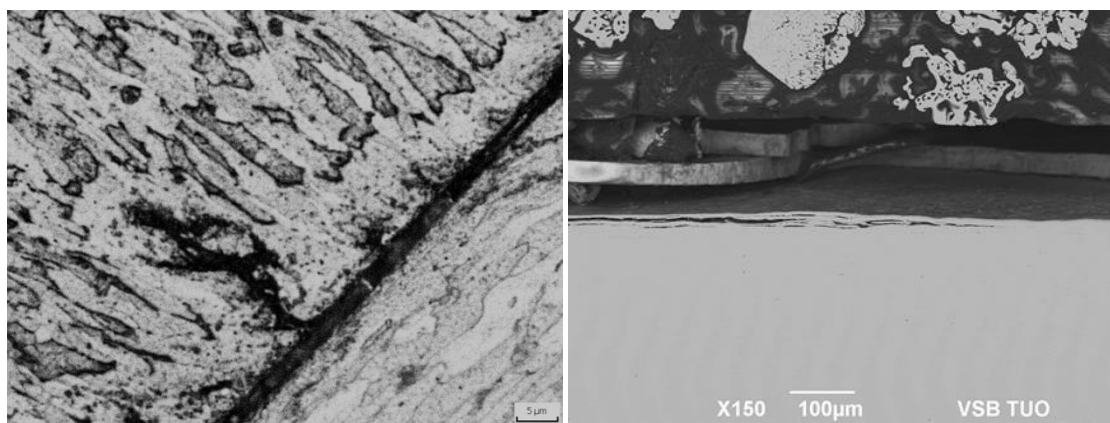
Hloubka oduhličení tvářením zpevněné hlavy čepu v oblasti středícího důlku dosahovala hodnot (5 - 10)  $\mu\text{m}$ . Orbitální tvářením hlavy s prvotní hloubkou oduhličení cca 200  $\mu\text{m}$  prokazatelně vede ke zpevnění povrchu v oblasti středícího důlku. Mikrostruktura v celkovém objemu základního materiálu čepu je směsí základních struktur převážně martenzitického charakteru, popuštěný martenzit. Vměstky viz obr. 3, silikátové na bázi MnS, netvárné sulfidické. Netvárné oxidicko – sulfidické vměstky, tmavé fáze na bázi O, Al, Ca a světlé fáze S, Mn, Ca.



Obr. 3 Vlevo: oxidické vměstky na bázi  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , vpravo: oxidisulfidické vměstky na bázi MnS, oxidy  $\text{Al}_2\text{O}_3$  slouží jako krystalizační zárodky

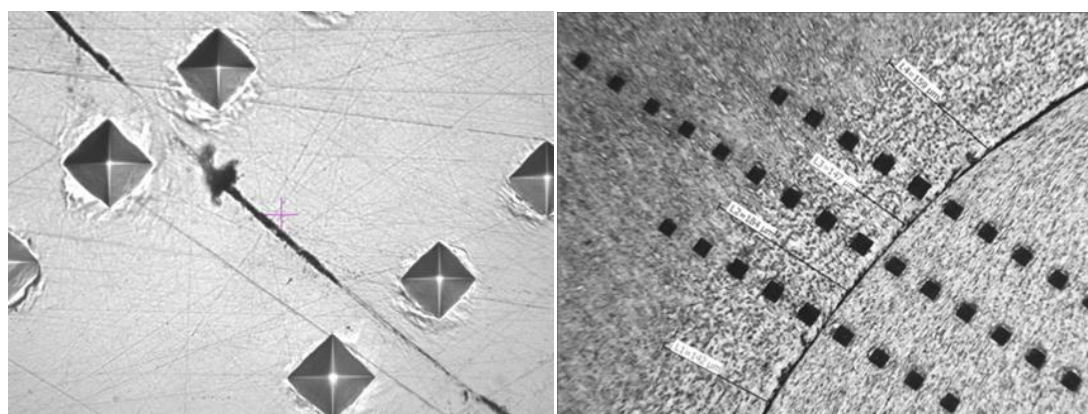
Oduhličené trhliny deformované tvářením jako doklad vymizení zapracované okuje. Nečistoty v místě trhlín, rozhraní povlak základní materiál čepu a desky tělesa, jsou zbytkovým produktem kalícího oleje a okují. Vlevo oduhličená trhlina deformovaná tvářením a rozsáhlejší oduhličením obklopující trhlínu svědčí o zapracování vymizelé okuje. Hrubé feritické zmo, oduhličení v okolí trhlíny se jeví jako důsledek popouštění. Pokud během procesu kalení dojde k narušení řízené pecní atmosféry a vniknutí vzduchu, na povrchu čepů se rychle vytvoří vrstva okují. Snížení obsahu uhlíku souvisí s tvorbou okují na povrchu během procesu kalení, tyto během procesu popouštění brání oduhličení. Na povrchu čepu proběhlo prioritně před tvorbou kysličníkové vrstvy. Oduhličení může nastat při nižší teplotě ohřevu, jak působením atmosféry pece, tak také druhotnou reakcí povrchu s vrstvou okují z předchozího kalení.





Obr. 4 Vlevo: hrubé zrno feritu jemné karbidy, trhlina na těle čepu v oblasti čep – deska tělesa, vpravo: lamelární, únavové praskání po vrstvách povrchu hlavy čepu

Mikrotvrdost byla hodnocena, jak v oblasti těla čepu a desky tělesa, tak také v oblasti bez přímé deformace a zpevnění povrchu vlivem tváření. Dále bylo měření provedeno v plasticky deformované oblasti středícího důlku a ve směru kolmém ke středu čepu.

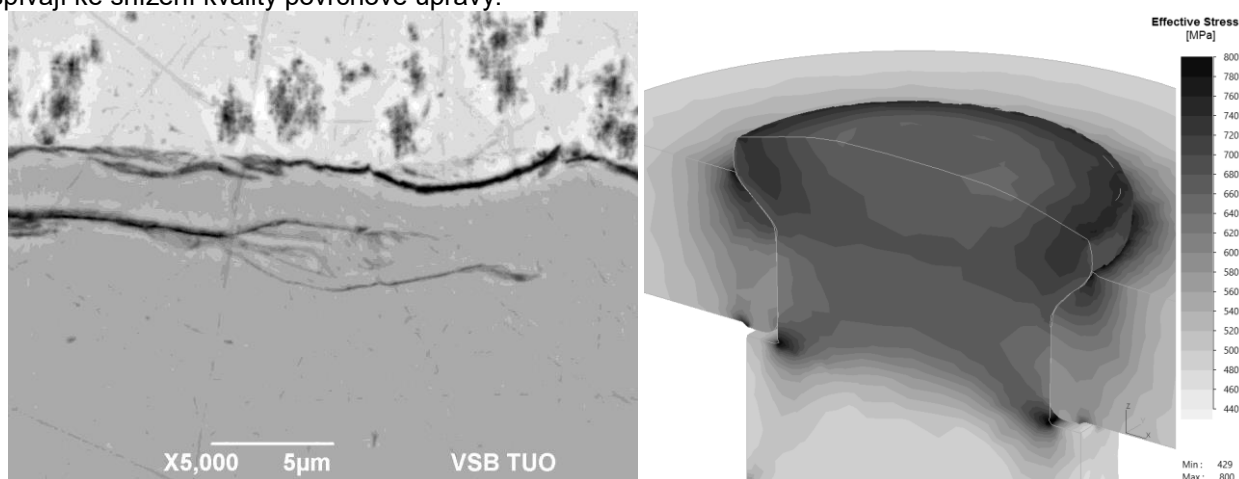


Obr. 5 Vlevo: Plastická deformace tvořící pevné spojení související s nýtováním a vzájemnou interakcí čep – deska tělesa, vpravo: měření mikrotvrdosti a hloubky oduhličení v oblasti druhotné plastické deformace čep – deska tělesa

Tab. 1 Měření mikrotvrdosti čepu dle hloubky oduhličené vrstvy, deformaci a TZ základu

Měření mikrotvrdosti HV 0,1 vzorek čep s vadou Zn povlaku					
Čep povrch – střed vzorek povlakovaný Zn		Zpevněná oblast - povrch hlavy čepu	Oduhličená vrstva – tělo čepu	Čep povrch – střed vzorek bez Zn	
467	369	447	156	467	369
416	369	451	187	416	369
347	356	433	161	387	356
396	352	349	172	396	352
416	360	375	182	416	360
382	360	313 oblast oduhličení, zpevnění feritické mikrostruktury tvářením povrchu	Hodnoty mikrotvrdosti v oblasti bez vzájemné interakce čep - deska	382	360
438	340			438	349
364	336			364	361
449	336			449	360
421	336			421	360

**Závěr:** Charakter trhlin ukazuje, že se zřejmě jedná o trhliny iniciované z okují se zbytky kalícího oleje. Dojde – li v průběhu procesu kalení k narušení řízené pecní atmosféry a vniknutí vzduchu, na povrchu čepu se rychle vytvoří vrstva okují. Mikrostrukturní nečistoty v oblasti trhlin obr. 4, oxisulfidické vměstky obr. 3 se tak stávají zárodečnými aktivátory šíření vodíkové trhliny obr. 5. Následná součinnost plastické deformace, rozložení napětí způsobených přetvárným odporem vlivem změny a přeskupení zrn feritu na rozhraní ferit – martenzit, dále podporuje uvolnění dislokované inkluze, aktivuje lamelární, únavové praskání základu viz obr. 4 vpravo. Vyvolané napěťové stavy, přetvoření oduhličené vrstvy cca 5  $\mu\text{m}$ , narůstající mikrotvrdomost uvolnění vnitřního napětí v oblasti trhlin a vměstků indukovaného na prvotní metastabilní úrovni základního materiálu, vede k uvolnění dislokačních zdrojů šíření trhlin a ztrátě přilnavosti Zn povlaku viz obr. 6. Rozložení efektivního napětí a vzájemná deformační interakce těles sestavy: nástroj – hlava čepu, tělo čepu – deska třmenu dokládá obr. 6 vpravo. Nežádoucí oduhličení povrchu čepu v kombinaci s dalšími faktory výrobního procesu, jak tepelné zpracování, vměstky, mikrostrukturní přeměna, deformace, přeložky, trhliny, tak také průběh a provedení výrobních operací a další, do značné míry rovněž přispívají ke snížení kvality povrchové úpravy.



Obr. 6 Vpravo: vodíková trhlina, ztráta přilnavosti Zn, vlevo: schéma rozložení deformačního napětí

Metalografická dokumentace, tloušťka povlaku a oduhličené vrstvy byla provedena metodou světelné mikroskopie na metalografickém mikroskopu Olympus GX51 s počítačovou podporou softwaru QuickPHOTO Industrial 3.1. Měření mikrotvrdomosti pomocí mikrotvrdoměru LECO LM247AT. Předpoklad nedostatečného odmaštění, vodíkové trhliny a únavové porušení povrchu dokládá chemická analýza elektronové mikroskopie vybavení, SEM – JEOL – 6490LV, EDS INCA x – act.

## 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.
- [7] FALK, B., ENGEL, U., GEIGER, M. Estimation of tool life in bulk metal forming based on different failure concepts. J. Mater. Process. Technol., 1998 Vol. 80–81, pp 602-607, ISSN 0924-0136.
- [8] GROENBAEK, J., BIRKER, T. Innovations in cold forging die design. J. Mater. Process. Technol., 2000, Vol. 98, Issue 2, pp 155-161, ISSN 0924-0136.

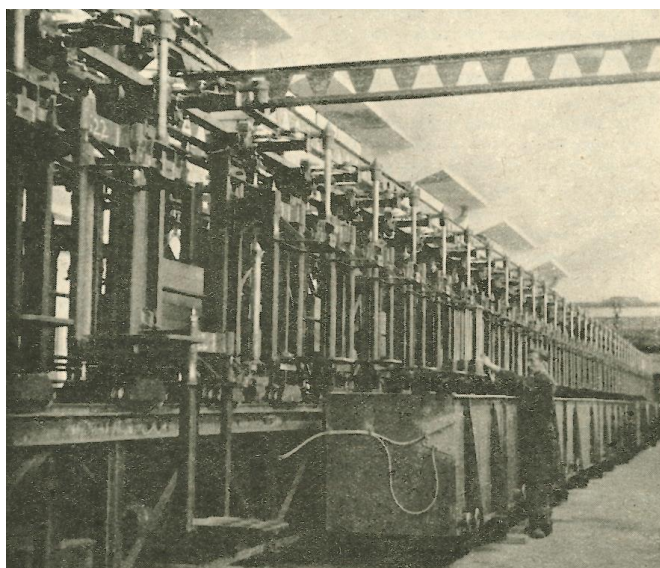
# Kvalitativní požadavky na elektrolyticky vyloučené zinkové povlaky

Kateřina Kreislová, Pavel Dušek, Zdeněk Barták, Libor Turek, Markéta Paráková

SVÚOM s.r.o., www.svuom.cz

## 1. Úvod

V současné době se největší objem světové spotřeby zinku – více než 50% - uplatňuje při vytváření ochranných povlaků. První galvanicky vyloučené zinkové povlaky byly vytvořeny již kolem r. 1830 [1]. V průběhu doby se měnily technické a technologické možnosti galvanických procesů, byly vyvinuty různé typy zinkovacích lázní...V současné době se povlaky zinku na ocelové výrobky elektrolyticky nanášejí z kyselých chloridových, alkalických nekyanidových a alkalických kyanidových zinkovacích lázní. Zinkové elektrolyticky vyloučené povlaky jsou v současné době stále nejrozšířenější technickou galvanickou povrchovou úpravou s velmi širokým uplatněním pro celou řadu výrobků.



Obrázek 1: Automatický pokovovací přístroj, výrobce Kovofiniš n.p., Ledec n. Sázavou, 1957

V posledních desetiletích mají největší vliv na vývoj technologie elektrolytického zinkování a dalších souvisejících technologií především ekologické předpisy a omezení používání některých chemických sloučenin. Zvýšení protikorozní ochrany zinkového povlaku bylo v minulosti řešeno aplikací dodatečných chromátových povlaků, především na bázi  $\text{Cr}^{6+}$ . Směrnice 2000/53/EC *End of Life Vehicle Directive* a 2002/95/ES *Restriction of the use of certain Hazardous Substances in electrical and electronic equipment* výrazně omezily použití těchto povlaků a bylo třeba řešit požadavky související s korozní odolností. Jedním směrem byl rozvoj elektrolyticky vylučovaných slitinových povlaků zinku a různými dodatečnými úpravami. Dále byly intenzivně zkoumány náhradní technologie bez sloučenin chromu. Další z možností bylo používání pasivačních povlaků  $\text{Cr}^{3+}$  se zvýšenou účinností, např. sloučeninami kobaltu, které ale již byly také zařazeny na seznam REACH. V současné době je na „čekací“ listině i kyselina boritá ... Každý rok jsou na AG v Jihlavě představeny nové prostředky reagující na tyto předpisy. Z hlediska uživatele jsou ale zásadní vlastnosti povlaků bez ohledu na tato omezení. Většina těchto vlastností je specifikována v technických normách, která procházejí změnami a úpravami. Nejčastějšími defekty galvanicky vyloučených povlaků, které bývají reklamovány, jsou nepokovená místa, výskyt pórů, vznik skvrn a/nebo puchýřů,

změny zbarvení, výtoky, nepřilnavý povlak, vznik korozního napadení povlaku nebo podkladového kovu, atd.. Schopnost povlaku zinku chránit proti korozi závisí na jeho tloušťce a na typu provozních podmínek, kterým je vystaven. Výskyt různých defektů může snížit dekorativní vlastnosti, ale i ochranné vlastnosti povlaků. V tomto příspěvku je uveden stručný souhrn změn kvalitativních požadavků na elektrolyticky vyloučené zinkové povlaky spolu s několika případovými studii nedodržení těchto požadavků.

## 2. Technické požadavky na elektrolyticky vyloučené povlaky zinku

Technické požadavky na elektrolyticky vyloučené povlaky zinku byly specifikovány v technických normách, které se postupně měnily a revidovaly:

- ČSN 03 8510 *Kovové povlaky vyloučené elektrolyticky* – vydání z r. 1957, r. 1963, r. 1973
- ČSN 03 8511 *Elektrolyticky vyloučené zinkové a kadmiové povlaky. Technické požadavky* – r. 1973
- ČSN 03 8511 *Ochrana proti korozi – Elektrolyticky vyloučené povlaky zinku* – r. 1987
- ČSN ISO 2081 (03 8511) *Kovové povlaky. Elektrolyticky vyloučené povlaky zinku na železe nebo oceli* – r. 1994
- ČSN EN 12329 (03 8511) *Protikorozní ochrana kovů - Elektrolyticky vyloučené povlaky zinku s dodatečnou úpravou na železe nebo oceli* – r. 2000
- ČSN EN ISO 2081 (03 8511) *Kovové a jiné anorganické povlaky - Elektrolyticky vyloučené povlaky zinku s dodatečnou úpravou na železe nebo oceli* – r. 2009

V 11/2016 byla konečně vydána technická norma reagující na rozvoj již několik let v průmyslu zavedených „bezchromátových“ pasivací elektrolyticky vyloučených povlaků zinku a slitin zinku:

- EN ISO 19598 *Metallic coatings – Electroplated coatings of zinc and zinc alloys on iron or steel with supplementary Cr(VI)-free treatment (Kovové povlaky - Elektrolyticky vyloučené povlaky zinku a slitin zinku na železe nebo oceli s dodatečnou úpravou bez použití šestimocného chromu)* – norma je navržena na překlad.

Již v prvních těchto normách jsou specifikovány základní požadavky a zkoušky jakosti elektrolyticky vyloučených zinkových povlaků: vzhled (lesk, celistvost, stejnoměrnost, drsnost), tloušťka, přilnavost, pórovitost, korozní odolnost, dodatečná protikorozní ochrana pasivačními povlaky.

Požadavky na tloušťku zinkových povlaků byly již v prvních technických normách definovány podle agresivity prostředí, i když se měnily klasifikační systémy – Tabulka 1. V původních normách ČSN byla pro elektrolytické povlaky používána klasifikace prostředí stupni korozní agresivity, i když na základě opět původních norem ČSN, která se trochu liší od stávajícího systému klasifikace podle ČSN EN ISO 9223:2012. Od zavedení mezinárodní normy ČSN ISO 2081 jsou pro doporučené **minimální** tloušťky používány stupně provozních podmínek.

Požadavky na zkoušky přilnavosti se také měnily v jednotlivých verzích technických norem:

- ČSN 03 8510:1963 – vrypem, ohybem, ohřevem;
- ČSN 03 8510:1973 – pilník, tepelný ráz (1 h při 150°C);
- ČSN EN ISO 2081:2009 - povlak zinku musí lpět na podkladovém kovu i poté, co je podroben zkoušce **leštěním** podle ČSN ISO 2819 [2]; zkouška tepelným rázem není pro zinkové povlaky doporučována – difuze povlaku do podkladové oceli.

V ČSN 03 8510:1963 je uvedena zkouška přítomnosti pasivace kapkami roztoku octanu olovnatého – stejně jako v platné normě ČSN ISO 4520 *Ochrana proti korozi. Chromátové konverzní povlaky na zinku a kadmiu. Technické požadavky*.

V prvních normách ČSN 03 8510 z r. 1957 a 1963 nebylo předepsáno zkoušení korozní odolnosti. Tyto zkoušky se prováděly pouze v předem dohodnutých případech, primárním parametrem korozní odolnosti byla tloušťka povlaku. Norma ČSN 03 8510 také předepisovala korozní zkoušky pro zinkové povlaky v kondenzační komoře podle ČSN 03 8131 bez oxidu siřičitého a s oxidem siřičitým s dobou expozice 8, 24, 48 nebo 240 h podle korozní agresivity prostředí, resp. jakosti povlaku. Pouze u předmětů určených pro trvalé působení atmosféry typu T v **bezprostředním**

přímoří se zkoušela jakost pokovení z korozního hlediska podle normy ČSN 03 8132 (neutrální solná mlha) s minimální dobou zkoušky 240 h.

Tabulka 1 - Doporučované **minimální** tloušťky zinkového povlaku – přehled

ČSN 03 8510:1963		ČSN 03 8511:1987		ČSN EN 12329 + ČSN EN ISO 2081/ ČSN EN 1403	
stupně korozní agresivity	tloušťka (µm)	stupně korozní agresivity	tloušťka (µm)	stupeň provozních podmínek	tloušťka (µm)
VL	7	1	5	0	5
L	7	2	8	1	5
S	15	3	12 nebo 18	2	8
T	30	4	25	3	12
-	-	5	nedoporučuje se	4	25

Vydání ČSN 03 8510:1973 již obsahovalo požadavek na zkoušení korozní odolnosti zinkových povlaků v urychlených korozních zkouškách s NaCl jako korozním stimulem – Tabulka 2. Jako orientační zkouška byla doporučena i zkouška v kondenzační komoře.

Platná ČSN EN ISO 2081 předepisuje dobu do vzniku korozního napadení podkladového kovu pro zinkové povlaky s chromátovými povlaky v urychlené korozní zkoušce neutrální solnou mlhou podle ČSN EN ISO 9227 s dobou od 48 do 360 h podle stupně provozních podmínek. Doba do vzniku korozního napadení povlaku zinku je ovlivněna typem dodatečné úpravy, korozní odolnost by měla být od 8 h (chromátové povlaky A a B, hromadné pokovení) až po 96 h (chromátové povlaky C a D, závěsové pokovení).

Tabulka 2 – Požadavky na korozní odolnost zinkových povlaků podle ČSN 03 8510:1973

stupeň jakosti	doba expozice (h)		
	Corrodkote	CASS	AST (nyní NSS)
I	-	-	8
II	-	-	24
III	16	16	96
IV	2x 16	24	144

### 3. Případové studie

Přestože jsou kvalitativní požadavky na zinkové povlaky dostatečně jasně uvedeny v technické normě včetně správného označování požadovaných povlaků, nejsou v mnoha případech dostatečně známé odběratelům/uživatelům a z nedostatečné komunikace mezi galvanovnami a jejich odběrateli vzniká řada nepřesností a následně i reklamací kvality zinkových povlaků. Odběratel/uživatel v mnoha případech ani neví jak správně volit typ povlaku (alkalická, kyselá lázeň; typ pasivace) s ohledem na pokovovaný výrobek (zboží).

SVÚOM v r. 2016 řešil několik takových případů, na kterých lze zjednodušeně ukázat na některé tyto problémy.

#### 3.1. Případová studie 1 - Vliv stavu povrchu podkladové oceli na kvalitu zinkového povlaku

Odběratel: dlouhé modré „fleky“ – Obrázek 3  
specifikace PÚ - elektrolyticky vyloučený povlak zinku



Obrázek 3: Reklamovaný stav pokoveného zboží

Konečné užití dílů s ohledem na stupeň provozních podmínek nebylo uvedeno.

Hodnocení:

- identifikace PÚ - elektrolytický povlak zinku byl zhotoven v alkalické lázni s následným ošetřením silnovrstvou pasivací třímocným modrým chromátem (podle galvanovny);
- vizuální hodnocení - na reklamovaných dílech A je patrné, že povrch zinkového povlaku vykazuje vysokou drsnost, a to nerovnoměrně jak z hlediska stran vzorků, tak i distribuce na jednotlivých stranách; na referenčních dílech R (z hlediska odběratele bez defektů) je drsnost povlaku výrazně nižší;
- identifikace chromátového povlaku podle ČSN ISO 4520 – reakce s octanem olovnatým;
- tloušťka povlaku zinku – nedestruktivně podle ČSN ISO 2178 – Tabulka 3;

Tabulka 3 – Průměrná tloušťka povlaku

vzorek	ČSN ISO 2178	ČSN EN ISO 10111	
	tloušťka (μm)	plošný nános (g.m <sup>-2</sup> )	tloušťka (μm)
A (drsňý)	17,5	77,44	10,8
R (hladký)	13,8	85,91	12,0

- plošný nános povlaku zinku - gravimetricky podle ČSN EN ISO 10111 – Tabulka 3; měření drsnosti zinkového povlaku i ocelového podkladu po sejmutí zinkového povlaku profilometricky podle ČSN EN ISO 4287 – Tabulka 4 - povrch podkladové oceli má vzhled, resp. drsnost, kterou kopíruje zinkový povlak – Obrázek 4; Před zinkováním prochází díly několika stupni přípravy povrchu a do vlastní lázně by neměl

vstupovat díl s takto nedostatečně připraveným povrchem. Pouze ČSN 03 8510:1963 uvádí pro povlak zinku s tloušťkou do 15  $\mu\text{m}$  doporučenou maximální drsnost podkladové oceli **Ra 1,6  $\mu\text{m}$** . V normě ČSN 03 8510:1973 se již tento požadavek nevyskytuje. Vysoká drsnost povrchu podkladové oceli se projevila i při měření tloušťky nedestruktivní magneticko-indukční metodou (Tabulka 3) – tloušťkoměr kalibrovaný na hladký povrch vykazoval „vyšší“ tloušťku zinkového povlaku, do které se promítla i drsnost podkladu (+ cca 4  $\mu\text{m}$ ). Skutečná tloušťka zinkového povlaku je nižší a v povlaku je celá řada vad, nespojitostí, které by se projevily v nižší korozní odolnosti.

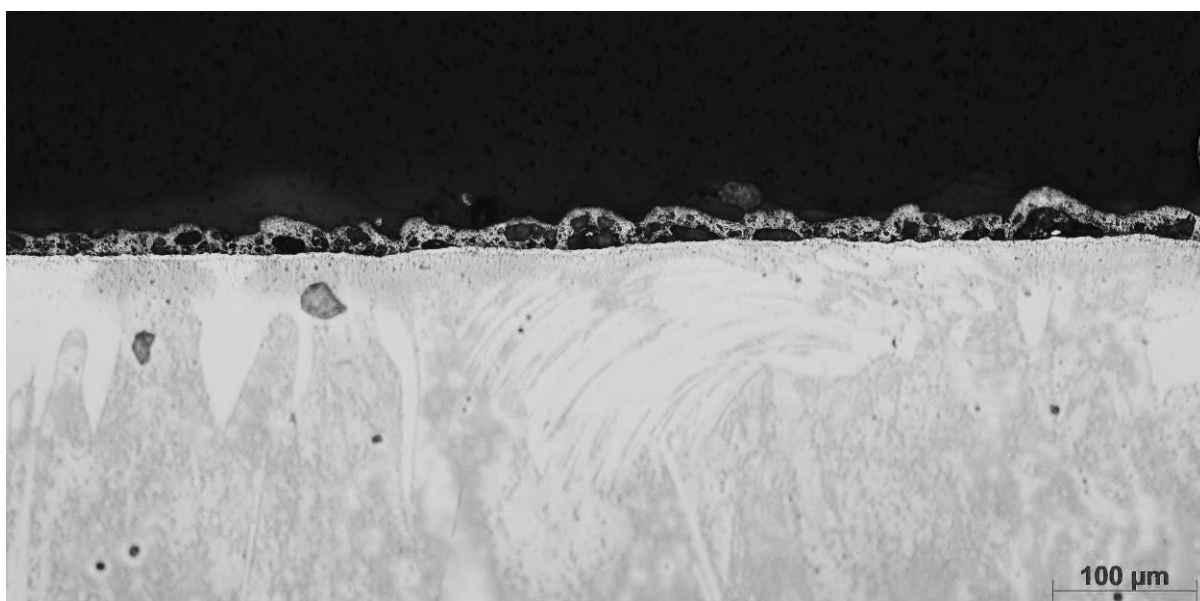
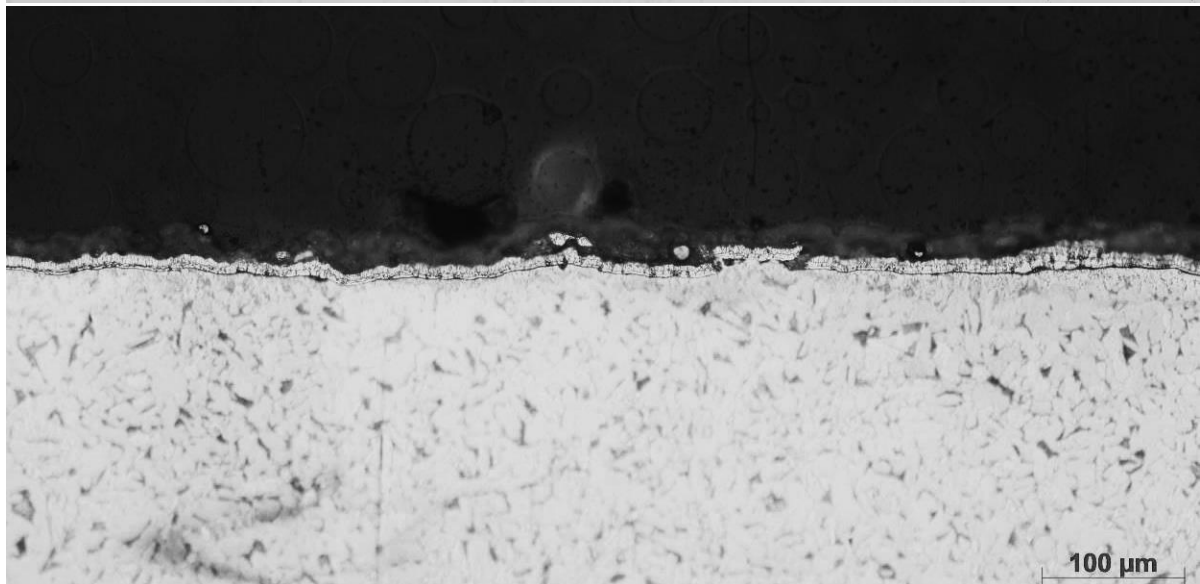
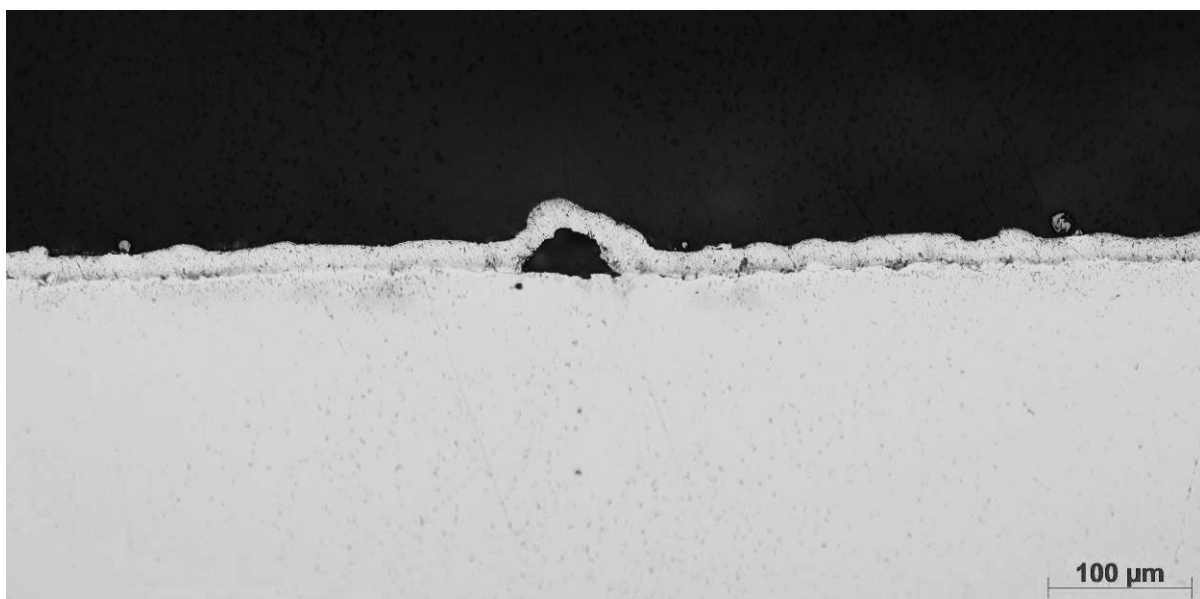
Tabulka 4 – Drsnost povrchu Ra ( $\mu\text{m}$ )

vzorek	zinkový povlak	podkladová ocel
A (drsňý)	2,2 – 4,0	2,5 – 3,7
R (hladký)	1,0 – 1,3	1,3 – 1,5



Obrázek 4: Díl se zinkovým povlakem a po jeho sejmutí

- metalografické hodnocení zinkového povlaku – Obrázek 5 - zinkový povlak kopíruje nerovnosti podkladové oceli, pokud se vyskytují, ale zároveň vykazuje celou řadu poruch struktury, které nejsou odvislé od stavu podkladové oceli. Pravděpodobně ve vyloučeném povlaku existuje i vnitřní pnutí, což u alkalických zinkovacích lázní není neobvyklé. Na vadě se projevila i technologie pokovení – alkalické zinkovací lázně mají nižší vyrovnávací schopnost a naopak zvýrazní všechny nerovnosti povrchu podkladového materiálu.

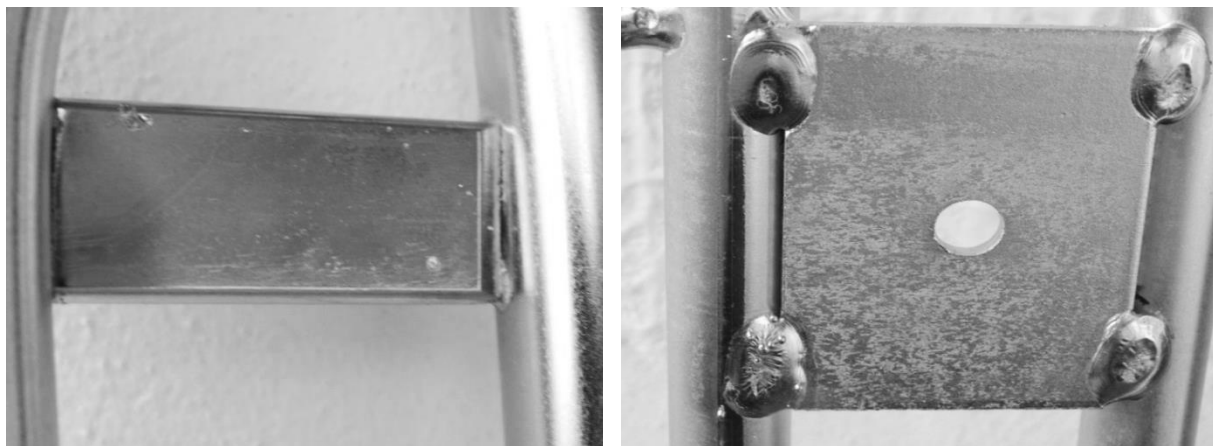


Obrázek 5: Příklady metalografických výbrusů zinkového povlaku (250x zvětšení)



### 3.2. Případová studie 2 - Identifikace příčin vad v zinkovém povlaku

Odběratel: „drsný“ povlak, bílé skvrny – Obrázek 6  
specifikace PÚ - (zinek) modrý chromát + lak



Obrázek 6: Reklamovaný stav pokoveného zboží

Výrobky jsou určeny do prostředí se stupněm provozních podmínek 2 podle ČSN EN ISO 2081 a zinkové povlaky s dodatečnou úpravou by měly odpovídat specifikaci Fe/Zn8/C; Fe/Zn8/D; Fe/Zn12/A a/nebo Fe/Zn12/F.

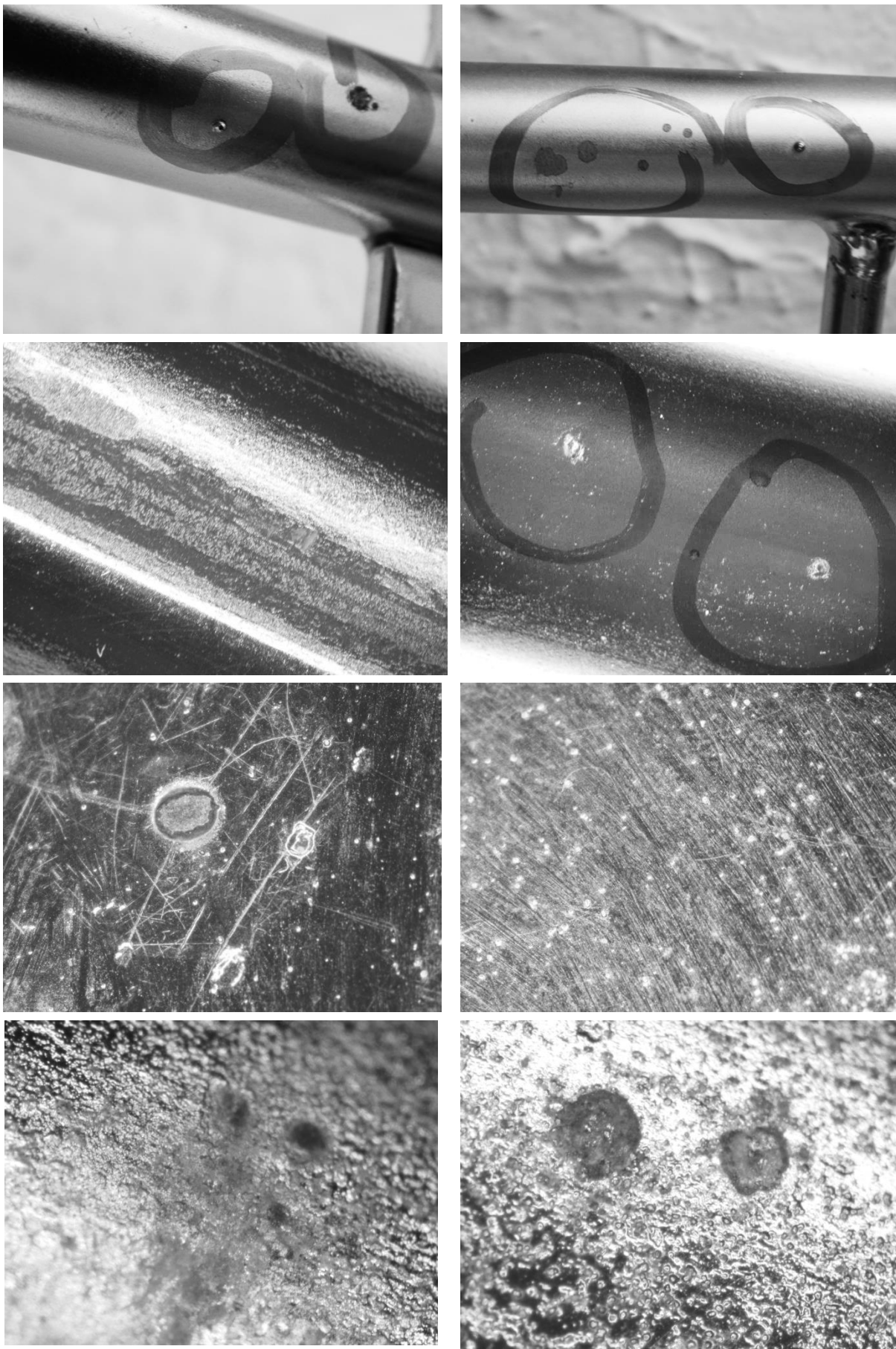
Hodnocení:

- identifikace PÚ – nebylo zjištěno
- vizuální hodnocení - na reklamovaných dílech byl zinkový povlak místy lesklý, místy byl povrch povlaku matný s vyšší drsností, vyskytuje se na něm řada vad (puchýře, nepokovaná místa, skvrny, nečistoty - Obrázek 7);
- na některých částech výrobku bylo patrné žluto-duhové zabarvení vrstvy pasivace – konverzního povlaku odpovídající specifikaci povrchové úpravy (označení C); na dalších dílech nebyla tato vrstva vizuálně patrná, a proto byla provedena zkouška podle ČSN EN ISO 3613 – přítomnost pasivace nebo utěsnění prokázána;
- zkouška přilnavosti zinkového povlaku byla provedena podle ČSN ISO 2819 řezáním a vrypem na cca 8 místech dílů s drsným povrchem povlaku - na žádném místě nedošlo se snížení přilnavosti;
- tloušťka povlaku zinku – nedestruktivně podle ČSN ISO 2178 na plochých površích, na dalších plochách na metalografických výbrusech podle ČSN ISO 1463 – Tabulka 5;

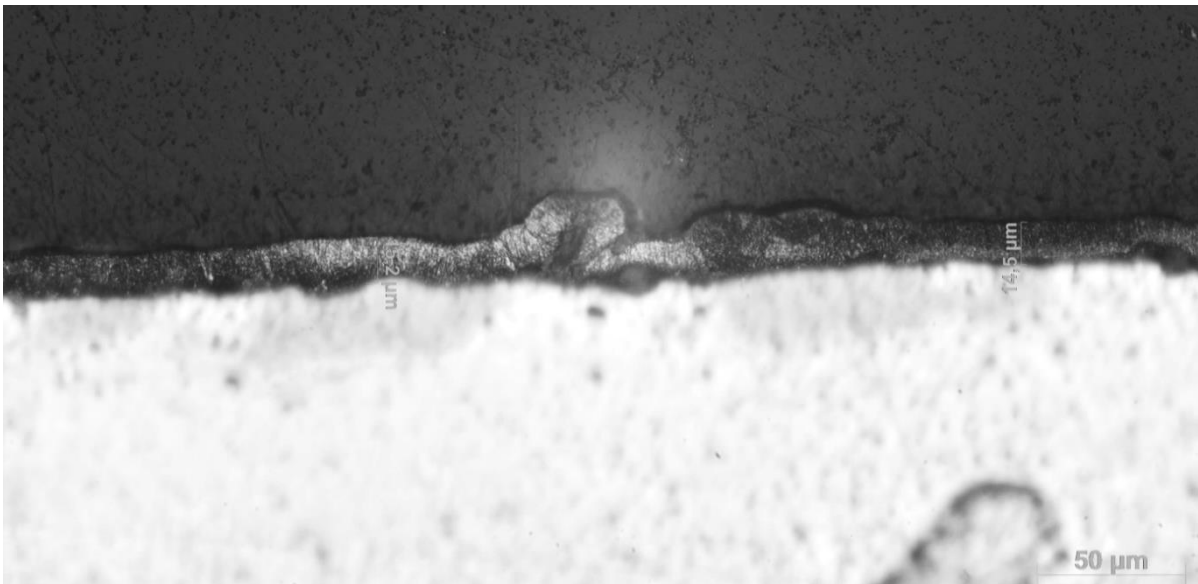
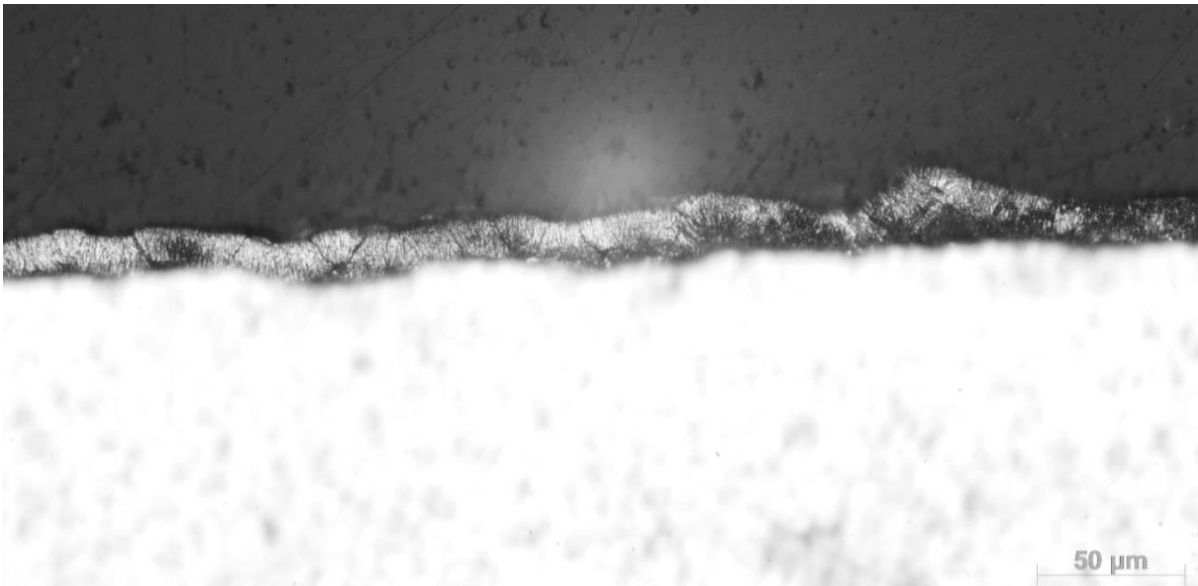
Tabulka 5 – Minimální tloušťka povlaku ( $\mu\text{m}$ )

vzorek	ČSN ISO 2178	ČSN ISO 1463
rovné plochy	5,0	-
trubkové části	-	14,3

- hodnocení stavu ocelového podkladu po sejmutí zinkového povlaku:
- na odkovených površích nebyly rozeznány žádné vady podkladového materiálu jako příčinu tvorby pórů, puchýřů a povlaku s drsným povrchem,
- v místech důlků je patrný důlek i v podkladové oceli;
- metalografické hodnocení stavu zinkového povlaku i podkladu (Obrázek 8):
- na výbrusech nebyla viditelná žádná poškození nebo vady základního materiálu,
- na výbrusech byl viditelný výskyt nečistot pod zinkovým povlakem;
- EDX analýza zinkového povlaku a povrchu oceli byla provedena na povrchu dílů a na příčném výbrusu - kontaminace organickými sloučeninami, nečistoty jsou zabudované i do zinkového povlaku.
- urychlená korozní zkouška neutrální solnou mlhou podle ČSN EN ISO 9227:
- 24 h expozice - v místech vad drobné skvrny bílých korozních produktů zinku;

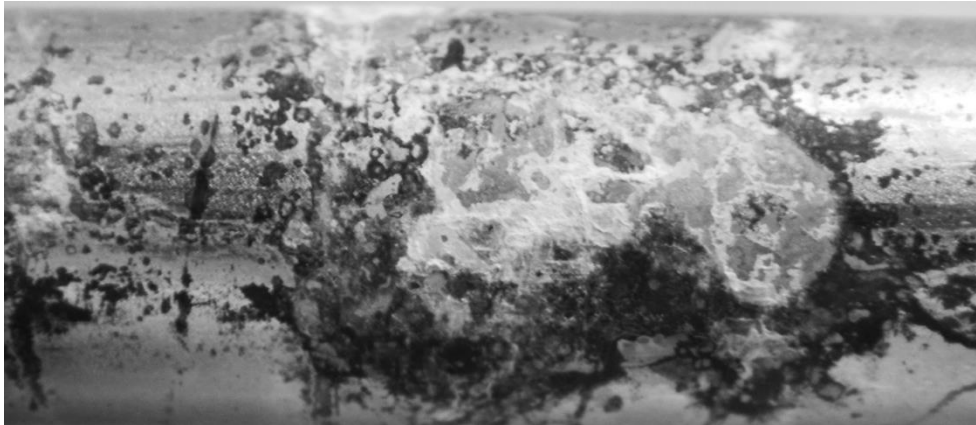


Obrázek 7: Defekty zinkového povlaku



Obrázek 8: Příklady metalografických výbrusů zinkového povlaku (500x zvětšení)

- 48 h expozice - v místech vad objemné vrstvy bílých korozních produktů, černé body a skvrny;
- 120 h expozice - v místech vad velmi intenzivní korozní napadení zinkového povlaku – objemné vrstvy bílých korozních produktů, černé body a skvrny, vznik několika bodů korozního napadení podkladové oceli (Obrázek 9);
- na ostatních plochách zinkového povlaku bez vad žádné korozní napadení;
- povlak nesplnil požadavky na korozní odolnost:
  - chromátový konverzní povlak, závěsová technologie – 96 h bez koroze zinkového povlaku v korozní zkoušce NSS podle ČSN EN ISO 9227 – nebylo splněno, ke koroznímu napadení zinkového povlaku došlo po 48 h expozice ve zkoušce;
  - povrchová úprava Fe/Zn12/A – 120 h bez koroze podkladové oceli v korozní zkoušce NSS podle ČSN EN ISO 9227 – nebylo splněno, došlo ke koroznímu napadení podkladové oceli.



Obrázek 9: Příklad korozního napadení po 120 h expozice ve zkoušce NSS

### Závěr

Kvalitativní požadavky na elektrolyticky vyloučené povlaky zinku jsou specifikovány v normě ČSN EN ISO 2081, z nichž nejvýznamnější z hlediska odběratele/uživatele jsou:

- na funkčním povrchu elektrolyticky pokoveného výrobku nesmějí být jasně viditelné vady pokovení, jako např. puchýře, důlky, drsná místa, trhliny nebo nepokovené plochy s výjimkou vad, které vznikly v důsledku vad v podkladovém materiálu; jestliže odběratel nestanoví jinak, povlak zinku musí být lesklý;
- tloušťka povlaku, která je specifikována v označení povrchové úpravy, např. ISO 2081 - Fe/Zn12/A/T2, musí být minimální místní tloušťka.

Nedodržení těchto kvalitativních požadavků pak obvykle vede ke snížení korozní odolnosti provedené povrchové úpravy. Příčinami vad v zinkových povlacích mohou být nedostatečné předúpravy, nesprávné nastavení či kvalita funkčních a oplachových lázní, nevyhovující parametry zařízení a v neposlední řadě i nevyhovující stav základního materiálu a jeho povrchové a podpovrchové vrstvy [3, 4].

V současné době řada odběratelů není dostatečně informována o možnostech elektrolyticky vyloučených povlaků, mají nerealistické požadavky a představy, ale ani provozovatelé galvanoven v mnoha případech nedostatečně provádějí kontroly stavu dílů, které jsou předávány k pokovení, o kvalitě jednotlivých lázní a technologických krocích také nejsou dostatečně vedené záznamy. Zpětná identifikace příčin vad je náročná, protože je nutné provést řadu hodnocení, které postupně vyvrátí nebo potvrdí tvrzení galvanovny a/nebo odběratele.

### Literatura

1. L. Obr, Vstup do technologie povrchových úprav, sborník přednášek 47. Aktiv galvanizérů, ISBN 978-80-905648-0-0, Jihlava, 4.-5.2.2014, pp. 101
2. K. Kreislová, L. Turek, M. Jáglová, Defekty v přilnavosti elektrolytických povlaků, sborník přednášek 46. Aktiv galvanizérů, ISBN 978-80-903709-8-2, Jihlava, 5.-6.2.2013, pp. 7 - 15
3. P. Ivic, Příprava základního materiálu pred finálnou povrchovou úpravou, sborník 56. Medzinárodnej galvanickej konferencie, 24. – 25. jún 2014, Kočovce, Slovenská republika
4. L. Obr, Defekty pri technológiách povrchových úprav, sborník 56. Medzinárodnej galvanickej konferencie, 24. – 25. jún 2014, Kočovce, Slovenská republika

# Nové typy synchronních usměrňovačů a jejich užití

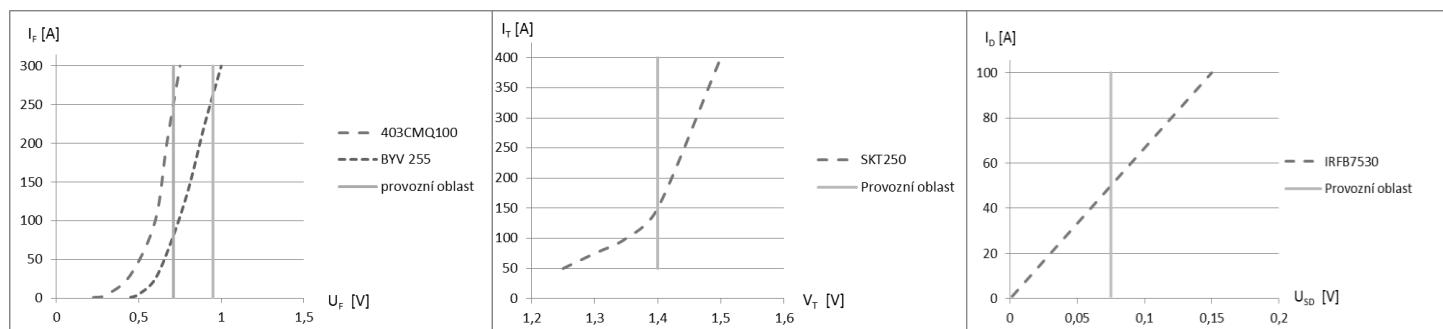
Ing. Vlastimil Vrátný, Ing. Lukáš Krahulík

DEHOR-elspec. Litvínov s.r.o., Ing. Ján Rehuš NES Nová Dubnica s.r.o.

Před třemi lety (2014) jsem na tomto místě uváděl možný nový směr k zefektivnění přeměny střídavého proudu na stejnosměrný pomocí tzv. synchronních usměrňovačů. Nyní se k tomuto tématu vracím, protože vývoj v této oblasti pokročil a na trhu jsou dnes (2017) již zdroje se synchronním usměrňovačem do 1kA. Princip synchronního usměrňování v galvanotechnice sahá až na její samé počátky. Tehdy se využíval mechanický rotační způsob synchronního usměrňování např. soustrojím motor-dynamo. Myšlenka tedy zůstala zachována, ale provedení doznalo moderních změn. Na místo mechanických komponentů je dnes synchronní usměrňovač tvořen polovodiči.

V čem tedy vlastně spočívá výhoda synchronního usměrňování, že se k ní po letech opět vracíme? Hlavním důvodem je účinnost konverze střídavého napětí na stejnosměrné a to především v oblasti usměrňování malých napětí a velkých proudů. To je přesně případ většiny technologií používaných v galvanotechnice.

U klasických polovodičových prvků, používaných v běžných usměrňovačích, jako jsou diody a tyristory kazí celkovou účinnost usměrňování kromě dalších faktorů především jejich úbytek napětí v propustném (sepnutém) stavu. Na následujících grafech 1,2,3 je vidět tento úbytek pro porovnání jednotlivých polovodičových usměrňovačů a synchronního usměrňovače s tranzistorem FET při modelovém zatížení zdroje 1000A.



Graf 1 - Schottkyho dioda a rychlá dioda

Graf 2 - Tyristor

Graf 3 - Synchronní usměrňovač

Pokud vyčíslíme zjednodušeně ztráty na polovodičových prvcích, pak:

$$P_{ZTR} = U_F \times I_F$$

Použijeme-li modelový příklad napájecího zdroje pro galvanotechniku s výstupními parametry 10V/1000A, potom dostaneme:

pro diodový usměrňovač:

$$P_{ZTR} = 0,71 \times 1000 = 710W$$

pro tyristorový usměrňovač:

$$P_{ZTR} = 1,4 \times 1000 = 1,4kW$$

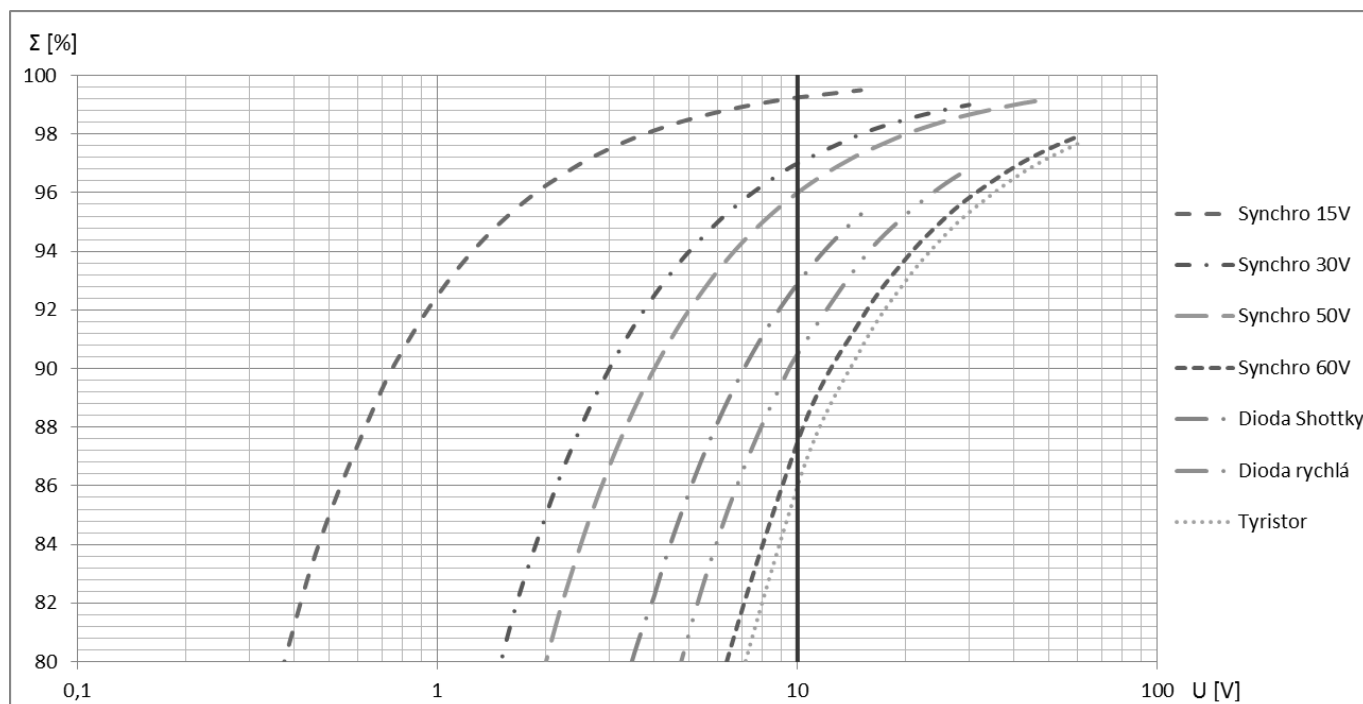
pro synchronní usměrňovač:

$$P_{ZTR} = 0,075 \times 1000 = 75W$$

Zde vidíme, že synchronní způsob usměrnění je řádově výhodnější!

Vzniká výrazně méně tepelných ztrát, což zvyšuje účinnost celého napájecího zdroje, snižuje nároky na chlazení a umožňuje miniaturizaci.

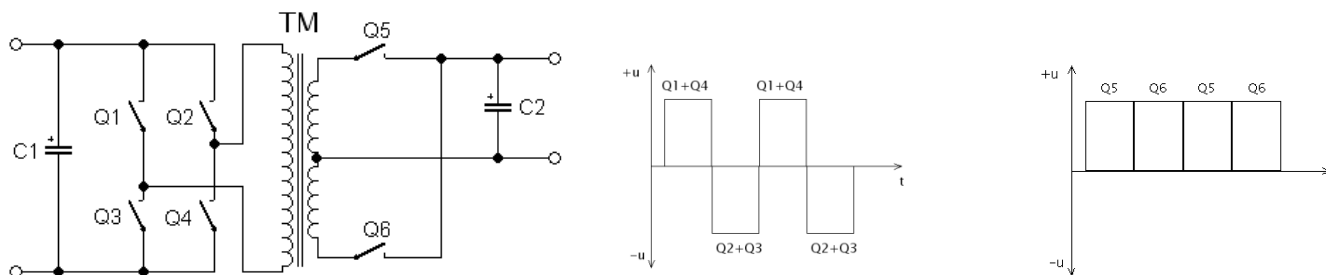
Napěťová oblast využitelnosti synchronního usměrňovače je omezená typem použitých tranzistorů. Jak již bylo řečeno, synchronní usměrňovač je výhodný především pro usměrňování malých napětí a to nejen pro to, že velmi malých úbytků lze dosáhnout jen u tranzistorů FET pro malá napětí, ale také pro složitost a náročnost jeho řízení. S rostoucím napětím, které má synchronní usměrňovač zpracovat roste přenesený výkon, ale i ztráty na něm (tj. klesá účinnost), viz graf 4. Při vyšších napětích (>50V) jsou již parametry synchronního usměrňovače omezeny parametry tranzistorů a jejich účinnost se blíží klasickým usměrňovačům (s diodami, tyristory). Samozřejmě, že synchronní usměrňovač bude mít vždy teoreticky lepší účinnost než klasické prvky jako diody a tyristory. Výše uvedené porovnání platí pro srovnatelný počet tranzistorů a srovnatelné rozměry synchronního a klasického usměrňovače. V následujícím grafu jsou znázorněny průběhy účinností pro jednotlivé typy usměrňovačů. Jsou zde uvažovány nejlepší parametry pro provoz usměrňovačů, tj. zdroj provozován na maximální napětí s plnou šífkou pulzu u typu 10V/1000A.



Graf 4 Porovnání a omezení jednotlivých typů usměrňovačů

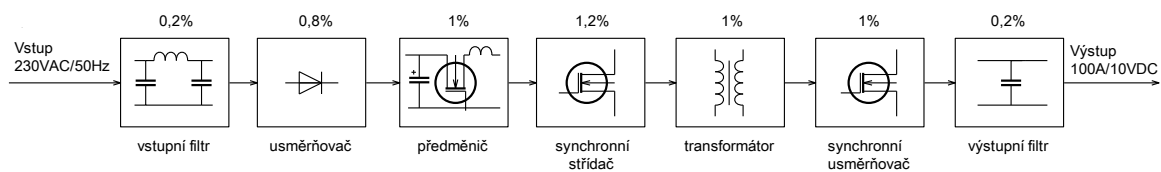
Princip synchronního usměrňovače:

Základem synchronního usměrňovače jsou rychlé kvalitní nízkoúbytkové tranzistory typu FET. Tyto tranzistory jsou přesně spínány ve vhodných okamžicích, tak aby docházelo k usměrnění a to synchronně k průběhu přiváděného napětí, resp. spínání tranzistorů primárního měniče. energii, kterou na primární straně transformátoru měničem rozstřídáme na sekundární straně stejným způsobem usměrníme (obr 1a,b,c).



Obr.1a Zapojení synchronního usměrňovače Obr.1b primární průběh napětí Obr.1c sekundární průběh napětí

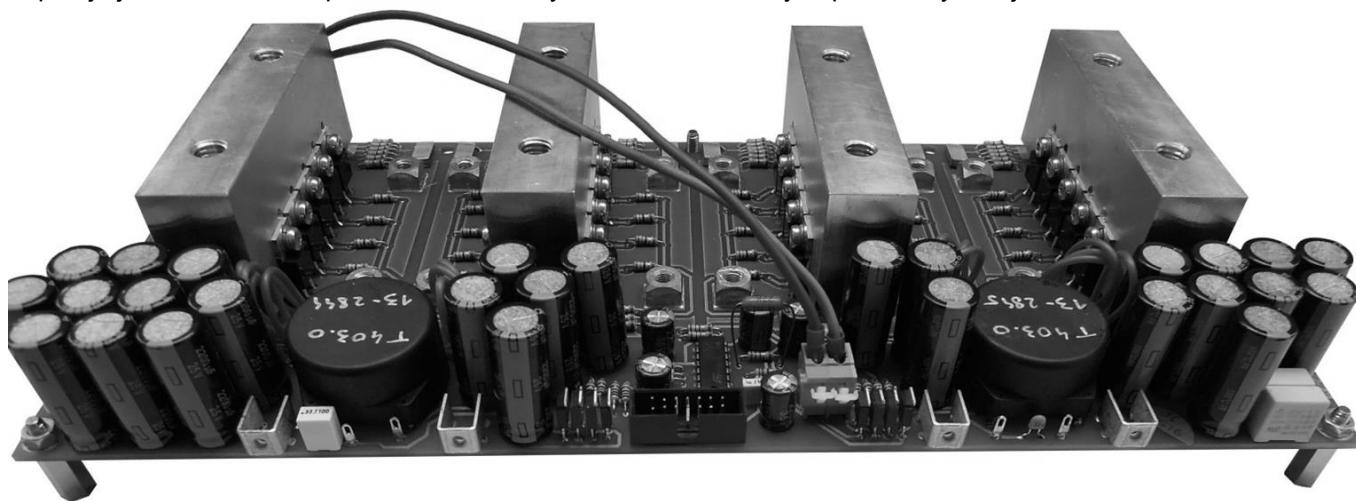
Celková topologie napájecího zdroje pro galvanotechniku se synchronním usměrňovačem je blokově naznačena na následujícím obrázku (obr. 2).



Obr. 2 Topologie spínaného zdroje se synchronním usměrňovačem

Popis zapojení:

Obvyklé vstupní střídavé napětí napájecí sítě 400/230V 50Hz je přivedeno přes jištění a odrušovací filtry na vstup zdroje, kde je běžným usměrňovačem usměrněno a vyfiltrováno kapacitním filtrem. Následuje předměnič a synchronní střídač, kterými se regulují výstupní parametry zdroje a umožní rozstřídat stejnosměrný proud na vyšší frekvenci, díky které můžeme výrazně optimalizovat velikost a účinnost transformátoru. Za transformátorem následuje již zmiňovaný synchronní usměrňovač spínající synchronně s primárním měničem. Stejnoseměrné výstupní napětí je ještě filtrováno kapacitním filtrem a vyvedeno na silové výstupní svorky zdroje.



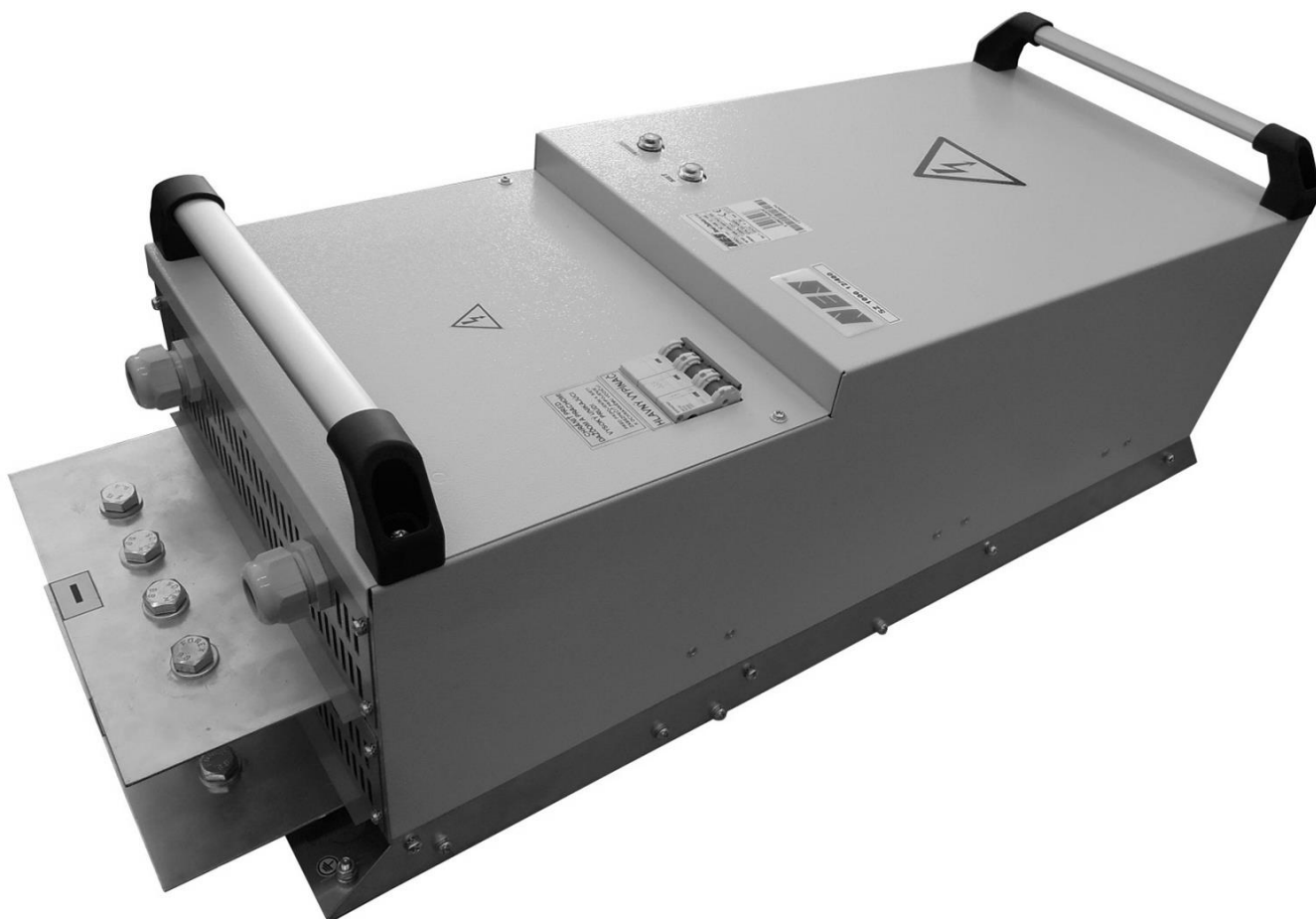
Obr.3 Příklad realizace synchronního usměrňovače 1000A

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

Na obr.4 je sériově vyráběný spínaný zdroj pro galvanotechniku se synchronním usměrňovačem a s parametry 1000A/13V v závěsném provedení. Zdroj používá chlazení vzduchem a postačují k tomu pouze dva ventilátory o průměru 80mm.

Technické parametry:

Účinnost min.	95 %
Zvlnění, stabilizace výstupního napětí	< ±1%
Rozsah regulace výstupního napětí	0 až 100% z jmenovité hodnoty
Rozsah regulace výstupního proudu	0 až 100% z jmenovité hodnoty
Izolační pevnost vstup-výstup	3,5 kV <sub>ef</sub> , galvanicky oddělené
Krytí	IP 20
Napájení	3NPE 400V AC ±10%, 50-60Hz, TN-S
Rozměry	340 x 932 x 286 mm
Hmotnost	47 kg
Chlazení	vlastní vzduchové, s nuceným prouděním vzduchu
Ovládání analogové vstupy/výstupy - proudová 0(4)-20mA smyčka anebo napěťový 0-10V signál pro nastavení parametrů (I, U) z nadřazeného systému. Možné řízení ze skříňky dálkového ovládání popř.řídícím systémem s PLC všech typů.	
Blokování výstupu zdroje bezpotenciálovým kontaktem	



Obr.4 Příklad konstrukce zdroje se synchronním usměrňovačem

Výhody napájecího zdroje se synchronním usměrňovačem

- úspora el. energie, vyšší účinnost
- menší nároky na chlazení
- zdroj celkově menší konstrukce
- nižší hmotnost
- snadná mobilita

Nevýhody

- zatím ještě obtíže s paralelním řazením zdrojů
- složitější řízení a konstrukce zdroje za pomoci procesorového řízení

Závěr:

Synchronní usměrňovače jsou svými parametry předurčeny pro zdroje s malými napětími a velkými proudy, které se při galvanotechnice používají. I přes složité mikroprocesorové řízení tyto zdroje se synchronními usměrňovači jistě časem nahradí klasické usměrňovače a to především pro energetické úspory a úspory spojené s chlazením napájecích zdrojů. Podle toho, jak postupuje vývoj v této oblasti se do několika let dají očekávat zdroje se synchronním usměrňovačem i pro největší proudové zatížení v řádu kA. Zatím jako problematické se ukazuje paralelní řazení více zdrojů. Zbývá také dořešit konstrukci oboupolaritních zdrojů (které se používají např. při elektrolytickém odmašťování). U těchto zdrojů by mohlo dojít ke spojení výhod moderních spínaných zdrojů a výhodné topologie polovodičů tyristorových zdrojů, což by mělo příznivý vliv na jejich cenu. Celkově lze říci, že napájecí zdroje se synchronním usměrňovačem bude možné použít v budoucnu pro většinu aplikací v galvanotechnice a bude tak dalším krokem k úspoře elektrické energie.



# Přítomnost Cr(VI) v konverzních povlacích na bázi Cr(III)

Björn Stroh

Atotech

Článek se zabývá vlivem druhu komplexačního činidla, přítomnosti kobaltu a pH pasivace na tvorbu šestimocného chromu v konverzních povlacích založených na trojmocném chromu. Výsledky naznačují, že pasivační vrstvy na bázi fluoridů brání oxidaci Cr(III) díky přítomnosti fluoridu chromitého v povlaku, který je vůči oxidaci odolnější než hydroxid či oxid chromitý. Navíc bylo zjištěno, že vysoká koncentrace kobaltu v pasivaci rovněž přispívá k tvorbě Cr(VI). Předpokládá se, že kobalt vystupuje jako katalyzátor. Krom toho roste obsah Cr(VI) i s rostoucím pH díky vyšší stálosti šestimocného Cr za vyššího pH. Nicméně použitím potlačujících činidel ve formě post-dipu lze omezit obsah šestimocného chromu v povlaku. Byl také navržen možný mechanismus vzniku šestimocného chromu v pasivační vrstvě.

## 1. Úvod

Poprvé byly chromáty pro ochranu zinkových povlaků patentovány v roce 1936. [1] Nicméně s ohledem na rostoucí nároky v rámci ekologie a pokračující výzkumy jedovatosti a rakovinnosti šestimocného chromu [2-4] došlo ke zpochybnění vhodnosti použití chromátování ke zušlechťování kovových povrchů. Nařízení Evropské unie "End-of-life" 2000/53/EC uvalilo zákaz mj. na využívání Cr(VI) (krom dalších těžkých kovů) v automobilech vyrobených po 1. červenci 2003. [5] Norma EN 15205 pak určila koncentrační limit šestimocného chromu ve vrstvě pasivace na 0,100 µg/cm<sup>2</sup>. [6] Tím se na trhu prosadily povlaky bez Cr(VI) a staly se tak méně nebezpečnou náhradou, přestože poprvé byly patentovány již v r. 1951, ale nepoužívaly se z důvodu slabší protikorozní ochrany ve srovnání s chromátováním. Dnes již pasivace s trojmocným chromem doplněné finálním utěsněním vykazují mnohdy lepší ochranu než jejich předchůdci na bázi Cr(VI) a navíc poskytují další výhody, jako např. použití za vyšších teplot. Nicméně v r. 2007 byla zveřejněna studie pánů Rochester a Kennedy [8], jež upoutala velkou pozornost průmyslu v oblasti zušlechťování povrchu kovů. Zkouškám byly podrobovány komerčně dostupné výrobky prodávané renomovanými výrobci, přičemž všechny vzorky vykazovaly přítomnost šestimocného chromu v konverzním povlaku. Všechny dotčené vzorky překračovaly limit stanovený zmiňovaným nařízením EU. V roce 2006 Frank Altmeyer z pracoviště Scientific Control Laboratories napsal: "Pokud někdy v budoucnu bude nalezen povlak obsahující nadlimitní obsah takových zakázaných látek, příslušný zušlechťovatel kovů může být shledán zodpovědným za výměnu takových dílů" ("If at any time in the future, the coating is found to contain excessive amounts of such banned substances, the metal finisher may be found liable for the cost of recall of the components.") [9] S vědomím těchto dopadů se další výzkum v otázce původu, uplatňujících se vlivů a způsobů inhibice oxidace chromu jeví nepostradatelným a zaměřuje se na něj i tato studie.

## 2. Experiment

### *Příprava vzorků a pasivační postup*

Pro účely studie byly použity šrouby M8 typu 8.8 pokovené v Unizinc NCZ 420, což je alkalická zinkovací lázeň firmy Atotech. K pasivování byla použita modelová lázeň podobná obchodnímu produktu. Přehled obvyklých parametrů povlaku je uveden v tabulce 1. Vzorky byly nejprve ponořeny do aktivace (0,3 % HNO<sub>3</sub>) na 10 s a následně pasivovány. Po pasivaci byly vzorky opláchnuty deionizovanou vodou a následně sušeny za dané teploty. Všechny vzorky šroubů byly během celé doby zkoušek uskladněny za stálých podmínek.

**Tabulka 1: Podmínky během pasivace.**

Parametr	
pH	1.8
T <sub>Pasivace</sub>	60 °C
t <sub>Ponoru</sub>	60 s
Drying	10 min at 55 °C

*Extrakce vroucí vodou podle normy EN 15205:*

- 1) Pro UV/Vis analýzu Cr(VI) byl připraven testovací roztok rozpuštěním 1,0 g 1,5-difenyلكarbazidu ve 100 ml acetonu a přidáním 1 kapky ledové kys. octové. Roztok byl skladován v tmavé skleněné láhvi a umístěn do lednice ( $7 \pm 2$  °C).
- 2) 100 ml deionizované vody bylo zbaveno kyslíku vařením v kádince po dobu 10 min
- 3) Dva vzorky šroubů o celkovém obsahu  $50 \pm 5$  cm<sup>2</sup> byly ponořeny do vroucí vody na dobu 10 min. Kádinka byla přikrytá hodinovým sklem.
- 4) Po 10 min varu byly šrouby vyjmuty, roztok byl ochlazen na laboratorní teplotu a přelit do odměrné baňky.
- 5) Následně byly přidány 2 ml testovacího roztoku, 2 ml kys. fosforečné a baňka byla po rysku doplněna deionizovanou vodou. Aby proběhla reakce s barevnou změnou, bylo třeba nechat roztok volně ležet 10 min.
- 6) Výsledný roztok byl analyzován při vlnové délce 540 nm za použití Hitachi U-1800 Spectrometer.

Stanovení bylo prováděno v intervalech 1, 5, 10 a 20 dnů skladování po pasivaci.

#### *SEM zobrazování a EDX měření*

Měření tloušťky vrstvy a zobrazování povrchu bylo prováděno pomocí Zeiss Supra 40 VP SEM, pracujícím při urychlovacím napětí 10 kV. Za tímto účelem byly připraveny kryofrakturny pasivovaných plechů velikosti 100 x 70 mm (HCP), ponořených na 15 min do kapalného dusíku. Následně byly plechy ohýbány pod úhlem cca 180° a naprášeny zlatem pro dosažení vodivosti potřebné k charakterizaci pomocí SEM. Tloušťka vrstvy byla u každého vzorku měřena třikrát na dvou místech.

EDX zařízení bylo propojeno se zmíněným Zeiss Supra 40 VP SEM. Použity byly stejné vzorky jako pro SEM analýzu. Urychlovací napětí bylo 10 kV. Spektra byla určována v rozsahu 0 až 7,0 keV, nad kterými nebyl nalezen žádný významný pík.

#### *Ramanova spektroskopie*

Ramanova spektroskopie byla použita k určování složení povlaku, a to především k potvrzení zabudování fluoridu do pasivační vrstvy. K analýze bylo využito zařízení Horiba Jobin Yvon; excitace při 533,1 nm a frekvenčním zdvojnásobení Nd:YAG laserem. Před samotným měřením na vzorku byl Nd:YAG laser kalibrován standardní křemíkovou destičkou při 520 cm<sup>-1</sup>. K tomuto měření byly použity destičky (30 x 30 mm) pokovené v alkalické zinkovací lázni. Každý vzorek byl měřen dvakrát. Ramanova spektra byla vyhodnocována v rozmezí 200 až 1200 cm<sup>-1</sup>.

### 3. Výsledky a diskuze

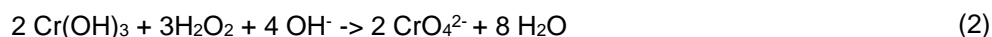
#### *3.1 Mechanismus vzniku šestimocného chromu v konverzních povlacích založených na trojmocném chromu*

Konverzní povlaky s chromem se skládají z  $\mu$ -oxo- a  $\mu$ -hydroxo- můstků polyjaderných hydroxidů či oxidů trojmocného chromu. [10] Mechanismus oxidace trojmocného chromu v pasivačních vrstvách nebyl doposud plně vysvětlen. Je nepravděpodobné, že dochází k oxidaci rozpuštěným kyslíkem, protože tato reakce je kineticky příliš pomalá. [11] Nicméně kyslík je jediným hojně přítomným oxidačním činidlem připadajícím v úvahu. Alternativní vysvětlení silného zdroje oxidace navrhli Wroblowa a kol. [12] Zkoumali nanosené vrstvy zinku a zjistili, že kyslík

rozpuštěný v zásaditém prostředí je redukován rozpouštějícím se zinkovým substrátem. Během této reakce dochází ke vzniku peroxidu vodíku, jak popisuje rovnice (1).



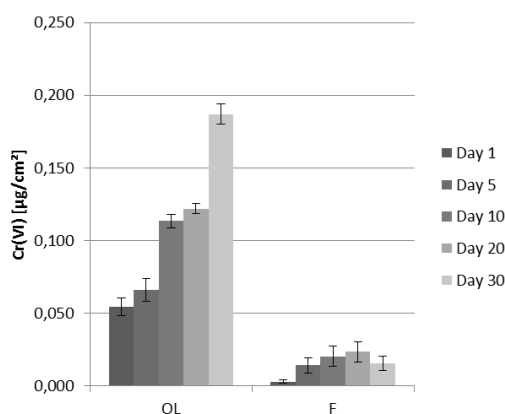
Peroxid vodíku je silnější oxidační činidlo než kyslík (1,76 V oproti 1,23 V) a tak se předpokládá, že přeměna  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  na chroman zahrnuje následující krok (rovnice (2)).



Dále bude diskutován vliv komplexačního činidla, obsahu kobaltu v pasivačním roztoku, jeho pH a rovněž bude uvedeno použití činidel inhibujících tvorbu  $\text{Cr}(\text{VI})$ .

### 3.2 Vliv komplexačního činidla

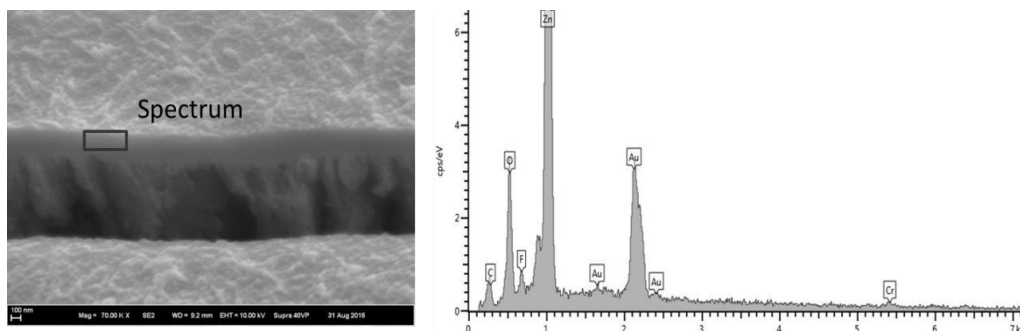
Komplexační činidla hrají klíčovou roli při vytváření pasivační vrstvy. Chelataci chromu a kobaltu tvoří komplexy, které jsou rozpustné v širokém rozsahu pH. Díky tomu zůstává chrom rozpouštěný v roztoku a sráží se jako oxid chromu v alkalickém prostředí v blízkosti povrchu zinku, čímž dochází ke vzniku pasivační vrstvy. Komplexační činidla navíc urychlují růst vrstvy a zlepšují korozní odolnost povlaku. [13] Krom toho ale také mohou ovlivňovat vznik  $\text{Cr}(\text{VI})$  v pasivační vrstvě. Proto byly navrženy dva modelové pasivační roztoky, jeden založený na organickém ligandu a ten druhý na fluoridu při stejném molárním zastoupení chromu i komplexačního činidla. Výsledky analýzy  $\text{Cr}(\text{VI})$  jsou předvedeny na Obrázek 1.



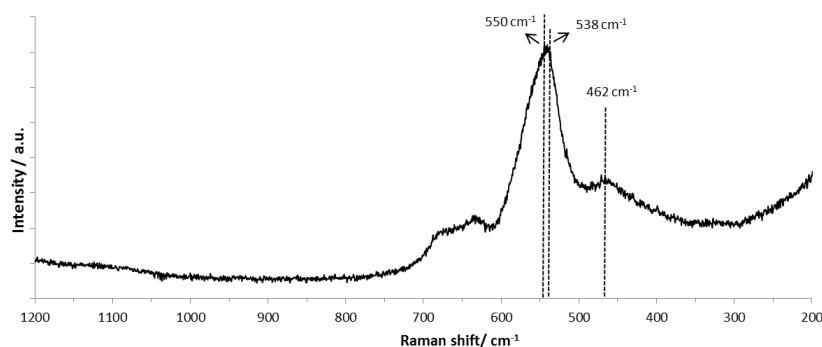
**Obrázek 1: Výsledky analýzy  $\text{Cr}(\text{VI})$  v pasivačních vrstvách nanesených z modelových roztoků založených na organickém (OL) a fluoridovém (F) ligandu.**

Obrázek ukazuje, že koncentrace  $\text{Cr}(\text{VI})$  ve vzorcích významně vzrůstá s dobou skladování. Koncentrace  $\text{Cr}(\text{VI})$  u pasivační vrstvy založené na organickém ligandu byla  $0,055 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  po jednom dni skladování a rychle narostla na  $0,141 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  po 30-ti dnech. Vliv typu komplexačního činidla na tvorbu  $\text{Cr}(\text{VI})$  je zde rovněž demonstrován. Ve srovnání s vrstvami založenými na organickém činidle vykazovaly ty fluoridové v rámci doby zkoušek nižší koncentraci šestimocného chromu.

S nejvyšší hodnotou  $0,024 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  tak pasivační vrstvy založené na fluoridech nepřekročily povolenou hranici  $0,100 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ . EDX (viz Obrázek 2) a Ramanova spektra (pás na  $462 \text{ cm}^{-1}$  v Obrázek 3) ukazují přítomnost fluoridu v povlaku založeném na fluoridové pasivaci. Předpokládá se, že vznikají komplexy s obecnou strukturou  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_{6-x}\text{F}_x]^{(3-x)+}$  (kde  $0 \leq x \leq 3$ ), což se projevuje zelenou barvou pasivačního roztoku. [14,15] Rovněž se lze domnívat, že během tvorby povlaku se do vrstvy zabudovává fluorid chromitý. Díky větší stálosti  $\text{CrF}_3$  ve srovnání s oxidem chromitým lze předpokládat, že je odolnější vůči koroznímu prostředí a tak inhibuje korozní děj.



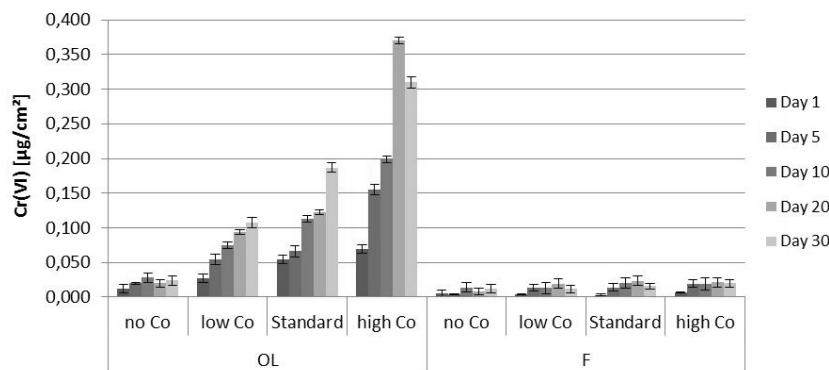
Obrázek 2: EDX spektrum získané u pasivační vrstvy nanesené z fluoridové pasivace. Spektrum vykazuje přítomnost chromu a fluoridu, což potvrzuje zabudování fluoridu do konverzního povlaku.



Obrázek 3: Ramanovo spektrum pasivační vrstvy založené na fluoridech. Vzorek byl zkoumán 24 h po pasivaci. Ramanův pás na  $550\text{ cm}^{-1}$  a  $538\text{ cm}^{-1}$  představuje Cr(III)-O a Cr(III)-OH vazby. [16] Pás při  $462\text{ cm}^{-1}$  představuje Cr(III)-F vazbu a dokládá tak přítomnost fluoridu v povlaku. [17]

### 3.3 Vliv kobaltu

Dvojmocný kobalt je v pasivacích široce využíván. Urychluje tvorbu vrstvy a také zvyšuje korozní odolnost. Pro účely studie bylo připraveno několik modelových pasivací s různou koncentrací kobaltu (no Co: 0 g/l; low Co: 1 g/l; Standard: 2,42 g/l; high Co: 5 g/l). Obrázek 4 ukazuje velký vliv koncentrace kobaltu v roztoku na tvorbu Cr(VI) v pasivační vrstvě. Nicméně lze vidět, že tento účinek je mnohem silnější v pasivacích založených na organických ligandech než u těch fluoridových. Když byl obsah kobaltu zdvojnásoben (od Standard k high Co), koncentrace Cr(VI) vzrostla z 0,187 na 0,310  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  po 30-ti dnech ve filmech nanesených z pasivací založených na organickém ligandu. Pro srovnání u vrstev z pasivací založených na fluoridech se koncentrace Cr(VI) zvýšila z 0,016 na 0,020  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  po 30-ti dnech při stejném obsahu kobaltu. Navíc, nepřítomnost kobaltu v roztoku téměř zcela omezila oxidaci.

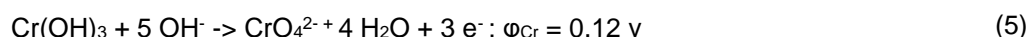


Obrázek 4: Výsledky analýzy Cr(VI) v pasivačních vrstvách z pasivací založených na organickém ligandu (OL) a na fluoridech (F) při různých koncentracích kobaltu.

V kyselém pasivačním roztoku je kobalt přítomen ve dvojmocném stavu. Nicméně během nárůstu pH během tvorby pasivační vrstvy může přecházet do trojmocného stavu, který je stabilnější v zásaditém prostředí (viz rovnice (3)). [18]



Porovnáním standardních redukčních potenciálů pravděpodobných poloreakcí s Co(III) (viz rovnici 4) a Cr(III) (viz rovnici 5) [19,20] lze vidět, že v zásaditém prostředí by trojmocný kobalt měl být schopen oxidovat trojmocný chrom. Lze tedy předpokládat, že kobalt zde hraje roli katalyzátoru a usnadňuje oxidaci Cr(III) v konverzním povlaku, jak ukazuje rovnice 6.



### 3.4 Vliv pH

Pracovní pH pasivačního roztoku má silný vliv na tvorbu pasivační vrstvy a na její vlastnosti. Během pasivačního děje pH narůstá a musí být neustále upravováno kyselinou. Tabulka 2 ukazuje výsledky SEM analýzy tloušťky vrstvy v závislosti na pH v rozmezí 1,2 až 2,4. Tloušťka pasivačních vrstev rostla se zvyšujícím se pH až do hodnoty pH 1,8 a pak se naopak snižovala. pH pasivace ovlivňuje rychlost rozpouštění zinku, jež poskytuje elektrony potřebné k tvorbě konverzního povlaku, ale má dopad také na rozpouštění vytvořené vrstvy. [21] Proto se předpokládá, že při pH pasivace nižším než 1,8 je rychlost rozpouštění vrstvy vysoká, zatímco při vyšších hodnotách je nízká. [22].

Dle EN 15205 byla ustavena hranice pro obsah šestimocného chromu 0,100  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ . Tato hranice je vypočítána na základě předpokladu, že průměrná tloušťka vyšetřované vrstvy je přibližně 300 nm. Nicméně výsledky zkoušky ukazují, že toto nemusí u skutečných silnovrstvých(iriscentních) vrstev vždy platit. Toto zjednodušení zde bylo nahrazeno hodnotami naměřené tloušťky vrstev. S ohledem na tyto tloušťky byl použit upravený koncentrační limit pro Cr(VI). Tento limit byl vypočítán podle rovnice (7).

$$C_{\text{(Cr; adjusted)}} [\mu\text{g}/\text{cm}^2] = (0.1 \mu\text{g}/\text{cm}^2 / 300 \text{ nm}) * d_{\text{thickness}} [\text{nm}] \quad (7)$$

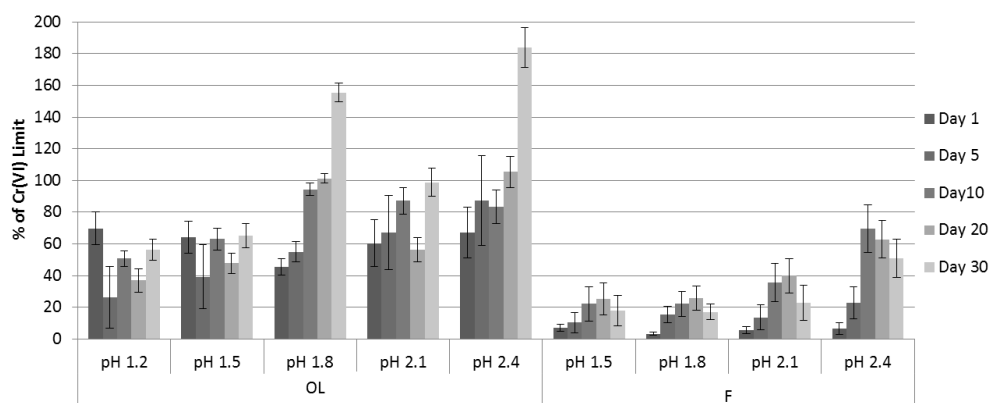
Tabulka 2 ukazuje upravené koncentrační limity Cr(VI) v pasivačních vrstvách s ohledem na jejich tloušťku změřenou pomocí SEM zobrazování po kryofrakture.

**Tabulka 2: Tloušťky vrstev a upravené koncentrační limity obsahu Cr(VI) v pasivačních vrstvách z roztoků založených na organickém ligandu (OL) a na fluoridu (F) při různých hodnotách pH pasivačního roztoku.**

	pH	Tloušťka vrstvy	Upravený limit
		[nm]	$[\mu\text{g}/\text{cm}^2]$
	1,2	283	0,094
	1,5	285	0,095
OL	1,8	361	0,120
	2,1	234	0,078
	2,4	198	0,066

<b>F</b>	1,5	256	0,085
	1,8	277	0,092
	2,1	227	0,076
	2,4	194	0,065

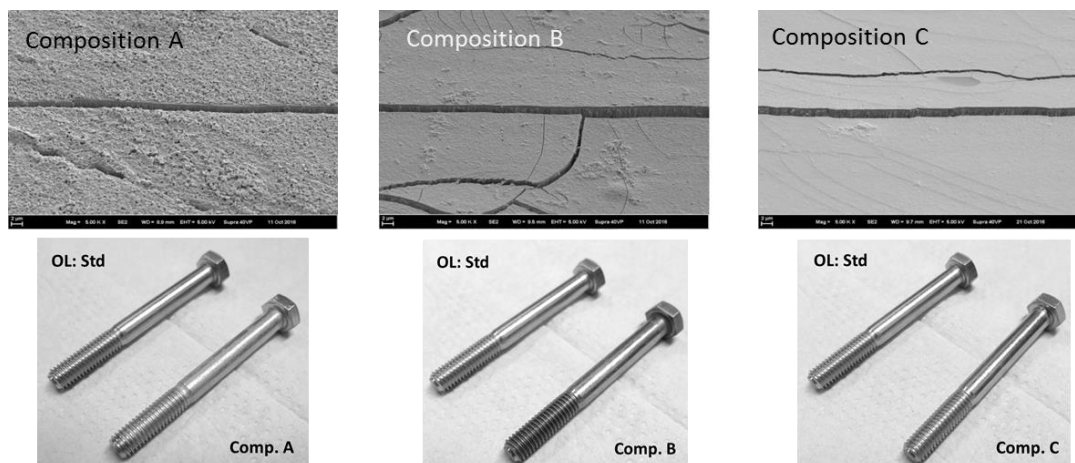
Díky velkým rozdílům v tloušťce vrstvy u jednotlivých vzorků se upravený koncentrační limit pohybuje mezi 0,065 (F: pH 2,4) až k 0,120  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  (OL: pH 1,8). S ohledem na tyto upravené koncentrační limity byl obsah Cr(VI) v pasivační vrstvě vyjádřen jako procento z dovoleného limitu. Obrázek 6 ukazuje, že obsah Cr(VI) v pasivační vrstvě roste s rostoucím pH. Nejvyšší hodnoty faktoru splnění dovoleného limitu koncentrace Cr(VI) byly u obou ligandů naměřeny pro pH 2,4, tj. 184 % ( $\pm 0,121 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  Cr (VI); OL) a 70 % ( $\pm 0,045 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  Cr (VI); F). Navíc všechny OL vzorky připravené za pH  $\geq 1,8$  překročily během zkoušek povolený limit, což napovídá, že vzorky připravené za vyšších hodnot pH jsou náchylnější k tvorbě šestimocného chromu. Stabilita valence chromu závisí na pH. V kyselém prostředí je stálejší trojmocný chrom, zatímco za zvýšeného pH roste stabilita šestimocného stavu, což vysvětluje zvýšenou přítomnost Cr(VI) v povlaku tvořenému při vyšším pH.



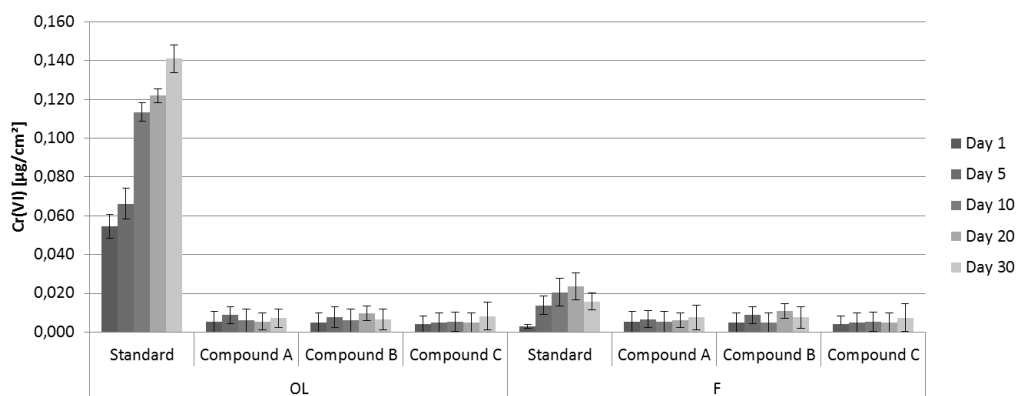
**Obrázek 6: Obsah Cr(VI) v pasivačních vrstvách nanesených při různém pH z pasivačních roztoků založených na organickém resp. fluoridovém ligandu.**

### 3.5 Vliv potlačujících činidel

Jelikož pronikání kyslíku k povrchu zinku a vývoji peroxidu vodíku nelze zabránit, vzniká otázka, jak zabránit oxidaci trojmocného chromu. Byly vyvinuty tři různé roztoky jako post-dip, jež jsou použity po pasivaci v posledním oplachu za účelem potlačení přítomnosti šestimocného chromu v povlaku. Obrázky povrchu a vzhled vzorků u těchto tří složení jsou předvedeny na obrázku 7. Složení A mělo zrnité zbytky na povrchu a vzorek šroubu měl matný vzhled, zatímco složení B vykazuje hladší povrch, ale přesto byly nalezeny hrudky. Navíc byla po aplikaci zjištěna změna barvy vzorků od hnědavé k zlatavé. Naproti tomu složení C vykazovalo nejhladší povrch bez změny vzhledu vzorků. Obrázek 8 ukazuje, že všechny tři zkoušené post-dipy omezují přítomnost Cr(VI) v konverzních povlacích na základu trojmocného chromu. Obsah Cr(VI) ve vrstvách nanesených z pasivací založených na organickém ligandu byl změřen v hodnotě 0,141  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  po 30-ti dnech skladování za okolních podmínek. Aplikace post-dipu umožnila omezit obsah Cr(VI) až pod 0,010  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  u všech tří složení, tj. 0,007  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  u složení A, 0,006  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  u složení B a 0,008  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  u složení C. Jak bylo vysvětleno výše, u fluoridových pasivací není oxidace chromu důležitým problémem. Nicméně i u vzorků tohoto druhu došlo k omezení tvorby Cr(VI). Například u vzorků skladovaných 30 dní po pasivaci byl obsah Cr(VI) u základního vzorku bez úpravy snížen z hodnoty 0,016  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  na hodnoty po "post-dipu", tj. 0,008  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  u složení A, 0,008  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  u složení B a na 0,007  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  u složení C.



**Obrázek 7: SEM snímky povrchu u složení A, B a C po nanesení “post-dipu” k potlačení tvorby Cr(VI) v pasivační vrstvě.**



**Obrázek 8: Obsah Cr(VI) ve vrstvě nanesených z modelových pasivací s a bez použití různých potlačujících činidel (inhibitorů).**

#### 4. Shrnutí

Cílem studie bylo zjištění vlivů rozdílných druhů komplexačních činidel, přítomnosti kobaltu v pasivačním roztoku stejně jako vliv pH pasivace na tvorbu šestimocného chromu v konverzních povlacích na základě trojmocného chromu. Tato oxidace může být způsobována peroxidem vodíku vytvářeným při redukcí rozpuštěného kyslíku na povrchu zinku. Výsledky potvrzují, že vysoká koncentrace kobaltu stejně jako vysoké pH lázně urychlují tvorbu Cr(VI) v povlaku. Dále, obsah šestimocného chromu v pasivačních vrstvě vytvářených z pasivací založených na organickém ligandu byl mnohem vyšší než v konverzních povlacích vytvářených z pasivací založených na fluoridech. Navíc, použití potlačujících činidel může inhibovat tuto oxidaci. S ohledem na vzhled vzorků a schopnost omezení oxidace bylo složení C vyhodnoceno jako nejslibnější.

## 5. Literatura

- [1] Wilhelm, E.J., U.S. Patent 2,305,380 (1936).
- [2] Pettine M., Millero F.J., *Limnol. Oceanogr.* 35 (1990) 730.
- [3] Katz, S. A., Salem, H., *J. Appl. Toxicol.* 13 (1992) 217-224.
- [4] Cohen M.D., Kargacin, B., Klein, C.B., *Crit. Rev. Toxicol.* 23(1993) 255-281.
- [5] Directive 2000/53/EC of the European Parliament and of the Council of 18<sup>th</sup> of Sept. 2000, on end-of-life-vehicles.
- [6] DIN EN 15205, 2007-02.
- [7] Johnson, D.M., US Patent 2,559,878.
- [8] Rochester, T., Kennedy, Z.W. *Plat. Surf. Finish.* 94 (2007) 14-18.
- [9] Altmeyer, F. *Products Finishing* (2006) 58-61.
- [10] Li, L.L., Kim, D.Y. Swain G.M., *J. Electrochem. Soc.*, 159 (2012) C326-C333.
- [11] Wroblowa, H.S., Qaderi, S.B., *J. Electroanal. Chem.* 295 (1990) 153-161.
- [12] Dingwerth, B., *Metal Finishing* 107.4 (2009) 31-40.
- [13] Li, J., Yao, C. *Journal of Hazardous Materials* 221-222 (2012) 56-61.
- [14] Klos, K.P., DE Patent DE4135524 A1.
- [15] Klos, K.P., DE Patent DE3812076 A1.
- [16] Li, L.L., Kim, D.Y. Swain G.M., *J. Electrochem. Soc.*, 159 (2012) C326-C333.
- [17] Qi, J., Walton, J., Thompson, G.E., *J. Electrochem. Soc.*, 163(7) (2016) C357-C363.
- [18] Inoue, M., EU Patent EP 2 189 551 A1.
- [19] Xiong, J., *Electroplat. Finish.* (2009) 23.
- [20] Lattimore, W.M. Prentice Hall, Inc. Englewood Cliffs, N.J. (1952).
- [21] Campestrini, P., Van Westing, E.P.M., *Electrochim. Acta* 47 (2002) 1097.
- [22] Cho, K., Shankar Rao, V., Hyuk Sang, K., *Electrochim. Acta* 52 (2207) 4449-4456.



# Nová generace kyselých ZnNi lázní pro závěsový i hromadný pokov

Michal Kaczmarek

Atotech

Poptávka automobilového průmyslu po slitinových povlacích zinek-nikl je neustále rostoucí. Převážně jde o slitiny s obsahem 12 – 16 % Ni, které mají výrazně vyšší korozní (zvláště v případě tepelného zatížení) a mechanickou odolnost oproti povlakům čistého Zn.

Navzdory mnoha výhodám kyselých Zn-Ni lázní stále přetrvávají oblasti použití (např. pokov tvarově komplikovaných dílů, hromadný pokov), o kterých se soudí, že jsou doménou alkalických lázní.

Tento příspěvek se zabývá Zn-Ni povlaky vylučovanými z kyselých lázní neobsahující kyselinu boritou ani amonné sole, se zlepšenou hloubkovou účinností, určenou pro závěs i hromadný pokov. Uvedeny jsou hodnoty korozní odolnosti povlaků v několika variantách následných úprav (pasivace, sealer). Rovněž jsou uvedena data týkající se struktury a textury (techniky XRD, FIB). Dále je prezentováno rozložení tloušťek a obsah Ni v porovnání s alkalickou ZnNi lázní.

## 1. Úvod

Veškeré ZnNi procesy mohou být rozděleny do dvou základních skupin: alkalické a kyselé. Navzdory mnohým výhodám kyselých systémů, jako je vysoká proudová účinnost, vysoká efektivita, možnost přímého pokovování litiny a nižší cena, existují stále aplikace, kterým dominují alkalické procesy. Hlavně je to kvůli jednodušší údržbě a lepšímu rozložení tloušťky výsledného povlaku, což je předurčuje k pokovování hromadného a tvarově složitějšího zboží.

Zvýšené požadavky na kvalitu a prodloužené záruční doby jsou hlavními důvody pro další vývoj korozní ochrany především pro automobilový průmysl. Současně i potřeba zvýšené produktivity a snižování nákladů nutí průmysl hledat nová řešení. Vylepšení hloubkové účinnosti kyselých ZnNi elektrolytů dovoluje zkrácení času pokovování a tím zvýšení produktivity, a více homogenní povlaky vedou ke zlepšení korozní odolnosti a kvality.

Tato studie představuje nový kyselý slitinový ZnNi elektrolyt **Zinni® 220** firmy Atotech, který díky své vysoké proudové účinnosti a excelentnímu rozložení tloušťky vrstvy může být náhradou alkalických systémů a otevírá tak nové oblasti aplikace ZnNi elektrolytů a nabízí zlepšení kvality a produktivity. Zmíněný Zinni® 220 byl porovnáván s běžným kyselým i alkalickým ZnNi procesem.

## 2. Experimentální část

Pro zjišťování tloušťky vrstev ZnNi byl použit test v Hullově cele o objemu 250 ml po dobu 15 min při proudu 1A. Pokov hromadného zboží (šrouby M8x70) byl testován při proudových hustotách 0,5-1,0 A/dm<sup>2</sup>. Aplikace na litině byla porovnána pokovením brzdových dílců.

Povlaky ZnNi byly získány z Zinni® 220 a dvou běžných Zn-Ni elektrolytů:

- Zinni® 220 (nová generace kyselého ZnNi elektrolytu bez amonných solí a kyseliny borité)
  - 20 g/l zinek, 160 g/l chloridy, 25 g/l nikl, 90ml/l Zinni 226, 5 ml/l Zinni 221, 1 ml/l Zinni 222, 10 ml/l Zinni 224, 90 ml/l Zinni 226 a 4 ml/l Zinni 227
- Běžný alkalický ZnNi elektrolyt pro hromadnou aplikaci

- 8 g/l zinek, 120 g/l NaOH, 12.5 ml/l niklová přísada, 100 ml/l komplexant, 1.5 ml/l leskotvorná přísada
- Běžný kyselý ZnNi elektrolyt bez amonných solí a kyseliny borité
  - 20 g/l zinek, 160 g/l chloridy, 25 g/l nikl, 10 ml/l komplexant, 7,5 ml/l leskotvorná přísada, 20 ml/l smáčedlo a 90 ml/l pufr

Podmínky pokovu byly nastaveny dle návodu k použití.

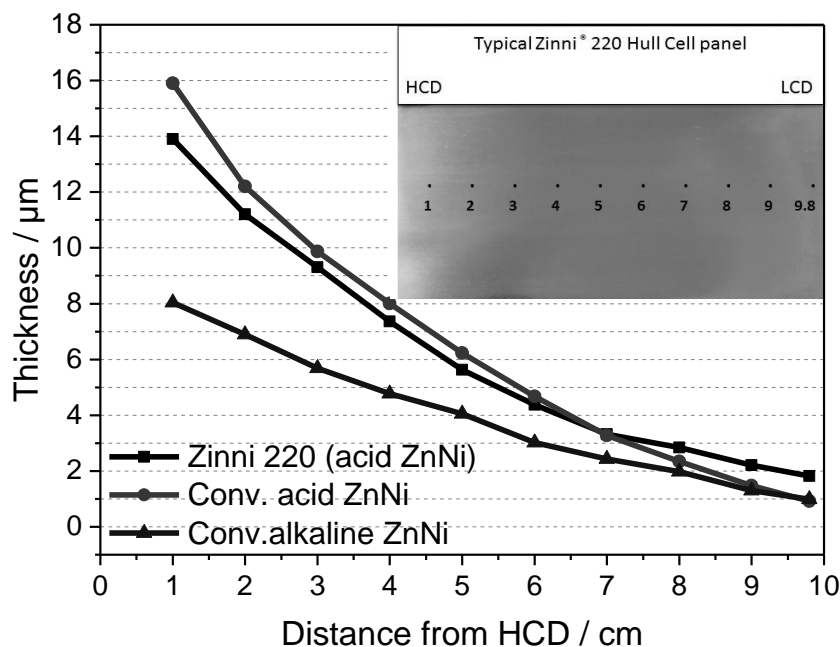
Tloušťky a obsah Ni v povlaku byly měřeny metodou XRF pomocí rentgenfluorescenčního spektrometru firmy Fischer. Korozní odolnost byla testována na šroubech M10 v neutrální solné mlze dle ASTM B-117 a cyklický test dle VDA 233-102. Textura vrstev byla zkoumána v řezu pomocí FIB zařízení FEI Helios Nanolab 660.

### 3. Výsledky a diskuze

#### 3.1 Rychlost pokovování a rozložení tloušťky na závěsových dílcích

Porovnání rychlosti pokovu, rozložení tloušťky vrstev a obsahu Ni v povlaku získaného z kyselého a alkalického elektrolytu byla provedena na základě standardního testu v Hullově cele. V případě alkalického elektrolytu byla použita anoda ocelová, u kyselého elektrolytu niklová. Všechny parametry (teplota, míchání, pH, poměr Zn/Ni, atd.) byly nastaveny dle příslušných návodů k použití. Po pokovu byl testovací panel vyjmut z elektrolytu, opláchnut vodou a vysušen stlačeným vzduchem. Poté byly změřeny tloušťky a obsah Ni v povlaku v 10 bodech v celé délce panelu, kde první bod je 1 cm od okraje vysokých proudových hustot (HCD) a další body v 1 cm rozestupech. Poslední bod je umístěn 2 mm od okraje nízkých proudových hustot (LCD). Obrázek 1 ukazuje typický testovací panel pokovený v Hullově cele v elektrolytu Zinni® 220 s vyznačenými měřnými body. Na základě získaných dat je možné porovnání mezi různými systémy, jak je uvedeno na obrázku 1.

Je zřejmé, že rozložení tloušťky vrstev alkalických elektrolytů je stále lepší než u kyselých elektrolytů. Je důležité zmínit, že tloušťka ve velmi nízkých proudových hustotách je u Zinni® 220 více jak o 100% lepší než u ostatních elektrolytů (náměry 9 a 9,8). Celkové rozložení tloušťky je v porovnání se současným kyselým ZnNi elektrolytem také lepší.



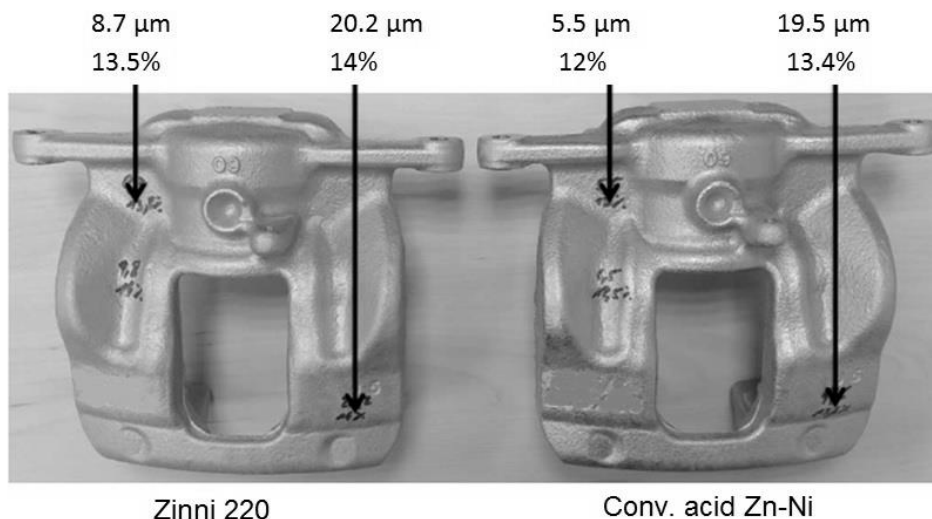
**Obrázek 1 Porovnání rozložení tloušťky ZnNi povlaku na panelu pokoveného v Zinni® 220, běžným kyselým ZnNi a běžným alkalickým ZnNi**

Naměřené hodnoty obsahu Ni v povlaku (nejsou zde uvedeny) jsou ve všech případech v rozmezí 12-16% a jsou zde pouze malé odchylky v závislosti na proudové hustotě. Důležité je zmínit, že u obou povlaků získaných z kyselých

elektrolytů platí, že s vyšší proudovou hustotou obsah Ni mírně klesá. Opačné chování je u povlaku získaných z alkalických elektrolytů. Toto pozorování je potvrzeno i v jiné práci [1].

Jelikož hlavní oblast použití kyselých ZnNi procesů je pokovování litiny, bylo porovnání ZnNi povlaků Zinni® 220 a běžného kyselého ZnNi elektrolytu provedeno na brzdových dílcích.

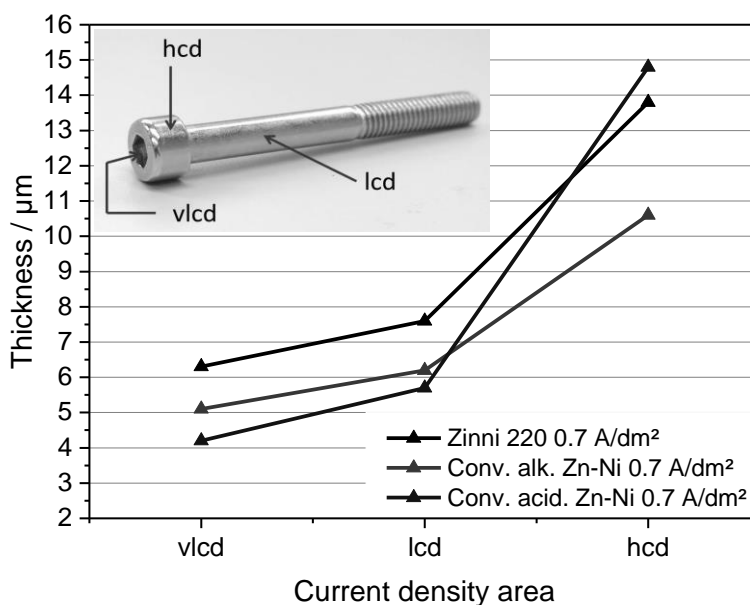
Jak je vidět na obrázku 2, pokud se použije Zinni® 220 za stejných podmínek jako běžný kyselý ZnNi proces, je u Zinni® 220 v oblastech nízkých proudových hustot tloušťka vrstvy vyšší o cca 30%, (8,7μm vs. 5,5μm).



**Obrázek 2 Porovnání ZnNi tloušťky vrstvy na brzdových dílcích použitím kyselého ZnNi elektrolytu Zinni® 220 a běžného kyselého ZnNi elektrolytu, podmínky pokovu: 2,5 A/dm<sup>2</sup>, 60 min, pH 5,4, teplota = 35°C**

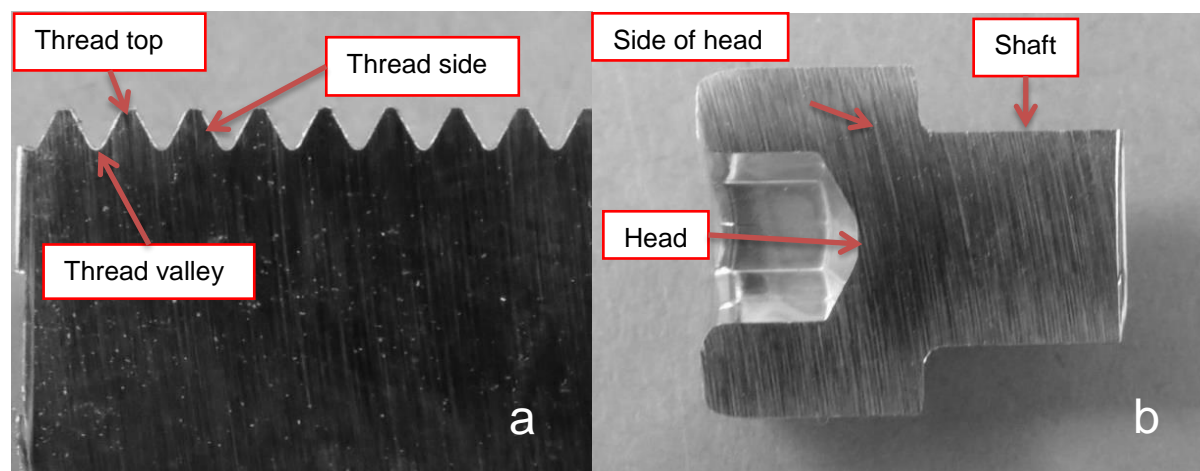
### 3.2 Rychlost pokovování a rozložení tloušťky na hromadném zboží

Pro demonstraci výhod nového kyselého ZnNi elektrolytu při hromadném pokovování byly pokoveny šrouby M8x70 s vnitřním šestihranem v alkalickém i kyselých procesech. Čas pokovování a proudové hustoty byly stejné při každém pokovu. Ukázka šroubu je na obrázku 3, kde jsou zároveň zobrazeny náměry (vcd – velmi nízké proudové hustoty, lcd – nízké proudové hustoty, hcd – vysoké proudové hustoty). Naměřené tloušťky jsou vyneseny do grafu na obrázku 3.



**Obrázek 3 Tloušťky vrstev naměřených pomocí XRF, pokovování při 0,7 A/dm<sup>2</sup>**

Pro detailnější zkoumání tloušťky povlaků získaných z různých ZnNi procesů při 0,5 A/dm<sup>2</sup> byly šrouby rozřezány a proměřeny pomocí SEM (není zde prezentováno). Měřená místa jsou uvedeny na obrázku 4. Naměřená data jsou uvedena v tabulce 1.



**Obrázek 4** Místa na šroubech kovených různými ZnNi procesy při 0,5 A/dm<sup>2</sup> měřeny použitím SEM snímkování, oblast závitů (a), oblast dřívku (b)

**Tabulka 1** Porovnání tloušťky ZnNi vrstev získaných z různých elektrolytů při 0,5A/dm<sup>2</sup> na různých místech šroubu uvedených na obrázku 4

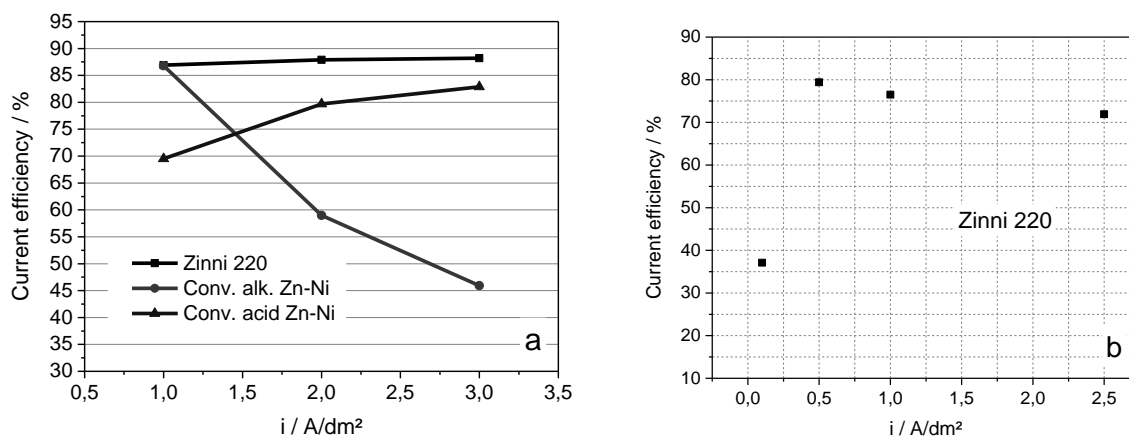
Měřený bod	Tloušťka/ $\mu\text{m}$		
	Běžný kyselý Zn-Ni	Zinni 220	Běžný alkal. Zn-Ni
Hlava	3.6	5.2	4.0
Strana hlavy	8.6	9.1	8.6
Dřík	4.8	5.9	5.7
Vrch závitů	10.5	9.3	10.9
Vnitřek závitů	10.4	8.6	5.6
Plocha závitů	10.2	8.9	8.0

Z porovnání hodnot je zřejmé, že rychlost pokovování u nového kyselého ZnNi elektrolytu je v oblastech nízkých proudových hustot vyšší než u alkalického elektrolytu. Tloušťka vrstvy ve vysokých proudových hustotách je u Zinni® 220 a alkalického elektrolytu velmi podobná. Rozložení tloušťky vrstvy u Zinni® 220 je viditelně lepší než u současného alkalického ZnNi procesu. Situace se opakuje a je více patrná pokud se použije k pokovu vyšší proudová hustota (1A/dm<sup>2</sup> a vyšší – není zde uvedeno). Tloušťka a rozložení tloušťky v nízkých proudových hustotách je nejhorší u běžného kyselého ZnNi procesu .

### 3.3 Proudová účinnost

Jedna z největších výhod kyselých ZnNi procesů je jejich vysoká proudová účinnost. Zde byly porovnány proudové účinnosti pro povlaky získané z čerstvě připravených kyselých a alkalických elektrolytů při různých proudových hustotách. Jak vyplývá z obrázku 5a, gravimetricky změřená proudová účinnost pro pokov z čerstvě připravených kyselých i alkalických elektrolytů je velmi vysoká při nízkých proudových hustotách. Chování obou typů elektrolytů je však zcela odlišné, pokud se použije vyšší proudová hustota. Při vyšších proudových hustotách účinnost alkalických procesů klesá velmi rychle a dosahuje 40-50% (není zcela viditelné na grafu), kdežto účinnost kyselých elektrolytů roste s vyšší proudovou hustotou až k 90%. Stejné chování pro alkalické a kyselé ZnNi elektrolyty bylo pozorováno Müllerem a spol. [2]. Je důležité zmínit, že chování starých elektrolytů (vyšší obsah kovů a chloridů) se ve většině případů liší od nově připravených. Zkušenosti říkají, že účinnost kyselých elektrolytů lze držet kolem 90% (pokud

obsah kovu a solí nedosáhne vodivostního limitu), zatímco u alkalických elektrolytů se účinnost dlouhodobě stabilizuje kolem 40-50% (jako následek vzniku uhlíčanů a rozkladných produktů organických přísad) a je silně závislý na proudové hustotě, obsahu Zn v lázni a obsahu organických přísad.

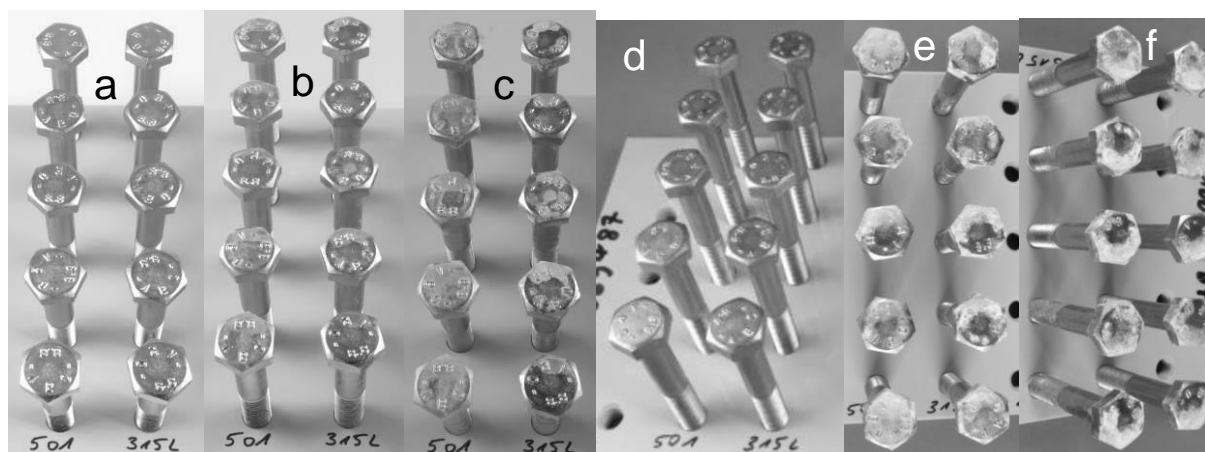


**Obrázek 5** Porovnání proudové účinnosti v závislosti na proudových hustotách pro různé ZnNi procesy, měřeno gravimetricky v nových elektrolytech (a), elektrochemické vyhodnocení proudové účinnosti v závislosti na proudové hustotě měřených v Zinni® 220 (b)

Proudová účinnost během pokovování v závislosti na proudové hustotě byla pro Zinni® 220 rovněž měřena elektrochemicky (obrázek 5b). Výsledky potvrzují data získaná gravimetricky. Při nízkých proudových hustotách je účinnost kyselých procesů velmi nízká (okolo 40% při 0,1 A/dm<sup>2</sup>). Avšak po dosažení 0,5 A/dm<sup>2</sup> je účinnost více než 90% a s rostoucí proudovou hustotou je stále na této úrovni. Je nutné znovu připomenout, že měření se týká čerstvých elektrolytů s relativně nízkým obsahem kovů a chloridů. Zvýšení koncentrace Zn a Ni iontů, i chloridů vede u kyselých ZnNi procesů ke zvýšení proudové účinnosti. Data (zde nejsou uvedena detailně) získaná pro Zinni® 220 a běžný kyselý ZnNi elektrolyt obsahující 26g/l Zn, 31g/l Ni a 170g/l chloridů ukazují hodnoty proudové účinnosti okolo 93% resp. 89% pro oba elektrolyty při proudové hustotě 2.5A/dm<sup>2</sup>, resp. 0.7A/dm<sup>2</sup>.

### 3.4 Zinni® 220 - korozní ochrana

Korozní chování dílů pokovených v Zinni® 220 s pasivací a utěsněním bylo testováno v korozní komoře neutrální solnou mlhou dle ASTM B-117. Jak je vidět na obrázku 6 (a, b, c) jsou po aplikaci utěsnění všechny požadavky na odolnost vůči bílé i červené korozi splněny. Bílá koroze v malé míře může být viditelná na hlavě šroubu po 1000h. Stejně dílce byly také podrobeny cyklickému koroznímu testu VDA 233-102. I v tomto případě byla pozorována výborná korozní ochrana. Obrázek 6 (d, e, f) ukazuje šrouby pokovené v Zinni® 220 elektrolytu s následnou pasivací v EcoTri HC2 a utěsněním Corrosil Plus 501 nebo Corrosil 315L bez červené koroze po 15 cyklech.



**Obrázek 6 Šrouby M10 pokovené Zinni® 220, pasivované v Tridur DB a utěsněné pomocí dvou různých utěsnění (Corrosil Plus 501 – vlevo a Corrosil Plus 315L – vpravo), vzorky před NSS testem (a), po 240h (b) a po 1055h (c) korozního testu v solné mlze dle ASTM B-117; šrouby M10 pokovené Zinni® 220, pasivované v EcoTri HC2 a utěsněné pomocí dvou různých těsnění (Corrosil Plus 501 – vlevo a Corrosil Plus 315L – vpravo) testované cyklickým testem dle VDA 233-102 před testem (d), po 10 cyklech (e), po 15 cyklech (f)**

#### 4. Závěr

Povlaky ZnNi získané z nového kyselého elektrolytu Zinni® 220 byly porovnány s běžným kyselým a alkalickým ZnNi elektrolytem. Ve všech případech byla vytvořena  $\gamma$ -fáze. Korozní vlastnosti ZnNi povlaků po pasivaci a utěsnění byly testovány dle ASTM B-117 a VDA 233-102. Výsledky ukázaly výbornou odolnost vůči bílé i červené korozi. Navíc bylo provedeno porovnání rozložení tloušťky vrstvy, tloušťky vrstvy v nízkých proudových hustotách a proudové účinnosti mezi novým kyselým ZnNi procesem, současným kyselým a alkalickým procesem. Bylo prokázáno, že aplikace nového kyselého ZnNi elektrolytu vede ke zlepšení rozložení tloušťky vrstvy a tloušťky v nízkých proudových hustotách beze změny proudové účinnosti. Dále bylo prokázáno, že aplikací elektrolytu Zinni® 220 na hromadné zboží je možné snížit dobu pokovu až o 30% a zvýšit tak produktivitu v porovnání se současným alkalickým ZnNi elektrolytem. Na základě prezentovaných dat je možné bezpečně říct, že nová generace kyselého ZnNi elektrolytu může nahradit alkalický elektrolyt pro pokov hromadného zboží.

#### 5. Poděkování

Rád bych poděkoval Dr. Sebastianu Hahnovi za pomoc s elektrochemickým měřením a naším kolegům z oddělení Materiálového Inženýrství, především Sebastianu Bohnovi a Ralfu Schulzovi, za provedení SEM a FIB analýz.

#### 1. Literature / Literatura

1. Müller, C., M. Sarret, and M. Benballa, *Complexing agents for a Zn–Ni alkaline bath*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2002. **519**(1–2): p. 85-92.
2. Benballa, M., et al., *Zinc–nickel codeposition in ammonium baths*. Surface and Coatings Technology, 2000. **123**(1): p. 55-61.

# Hodnotenie alternatív utesnenia anodicky oxidovaného hliníka

J. Druga, M. Bobok, P. Szelag, M. Zemanová

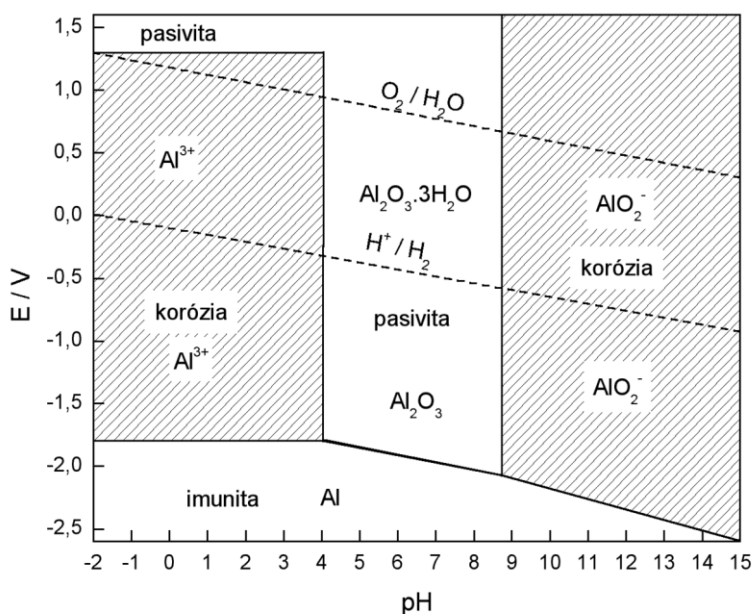
STU v Bratislave, FCHPT, ÚAČHTM, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovensko

## Úvod

Korózia hliníka a jeho zliatin závisí vo svojej podstate od stálosti vytvorenej ochrannej oxidovej vrstvy. Keďže táto vznikla reakciou kovového povrchu s prostredím, jedná sa o konverzný povlak (je tvorený produktmi reakcie medzi kovom a prostredím). Konverzné povlaky sa vyznačujú dobrou priľnavosťou k základnému kovom, nerozpustnosťou vo vode a organických rozpúšťadlách a najmä vysokým elektrickým odporom, ktorý zvyšuje koróznou odolnosť spomaľovaním priebehu anódovej polreakcie [1]. Vzhľadom na jej amfotérny charakter je táto vrstva rozpustná v kyslej aj zásaditej oblasti, avšak nerozpustná v oblasti neutrálnej. V kyslých roztokoch vznikajú rozpustné soli, pričom v zásaditých vznikajú hlinitaný a rôzne komplexné zlúčeniny. Korózne napadnutie preto rastie od neutrálnej oblasti ku kyslej alebo zásaditej; minimálne napadnutie je v rozmedzí pH od 5,5 do 8,5 vid' obrázok 1 (Pourbaixov diagram hliníka). Tieto závislosti sú narušované pôsobením rôznych vplyvov, akými sú anióny, kationy, množstvo kyslíka, teplota, prúdenie atď. [2]. Prostredie môže na hliník pôsobiť trojako:

- 1) Základný kov nie je výrazne napadnutý; evidentný je rovnomerný rast oxidovej vrstvy potlačujúcej ďalšiu koróziu.
- 2) Na porušených miestach oxidovej vrstvy alebo na hraniciach zŕn vzniká lokálne napadnutie, ktoré môže postupovať smerom do hĺbky materiálu.
- 3) Agresívne pôsobenie korózneho prostredia rozpúšťa oxidovú vrstvu; vplýva aj na základný kov (vo väčšine prípadov).

Rovnomerné napadnutie môže prebiehať napr. v NaOH, KOH a v halogénovaných kyselinách, preto sú využívané aj ako moriace prostriedky. Ak sa na povrchu tvorí ochranná vrstva, môže sa napadnutie časom spomaliť alebo úplne zastaviť. Atmosférická korózia hliníka prechádza zväčša v rovnomernú, keďže vznikajú korózne produkty, ktoré zaceľujú defekty na povrchu a brzdia napadnutie. To sa po niekoľkých rokoch potom zastaví a vzniká hrubá, sivá oxidová vrstva.



Obr. 1 Pourbaixov diagram pre hliník, prevzaté z [1]

Anodickou oxidáciou sa na povrchu hliníkového predmetu vytvára vrstva oxidu hlinitého. Používa sa jednosmerný alebo striedavý prúd, pričom upravovaný predmet je anódou a katódou je elektróda zhotovená z hliníka, titánu, olova alebo nehrdzavejúcej ocele. Na proces vplyva viacero faktorov: čas trvania procesu, typ prúdu, prúdová hustota, pracovné napätie, zloženie kúpeľa, pracovná teplota a zloženie upravovaného predmetu. Zmenou ktoréhokoľvek z nich dochádza k zmene vlastností vrstvy (tvrdosť, hrúbka, farba, pórovitosť, možnosti dodatočných úprav) [3]. Vytvorená vrstva má charakter anorganického nekovového povlaku, ktorý v zmysle definície konverzných povlakov [1] obsahuje zložku upravovaného kovu a jednu alebo viacero zložiek daného kúpeľa. Táto vrstva sa teda skladá z  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Celková povrchová vrstva predmetu sa sumárne skladá z troch po sebe idúcich vrstiev:

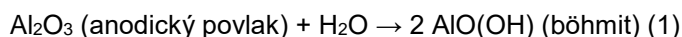
a) kovová vrstva – Al

b) pasívna (bezpórovitá) kompaktná oxidová vrstva -  $\text{Al}_2\text{O}_3$

c) pórovitá oxidová vrstva -  $\text{Al}_2\text{O}_3$

Konečná kvalita filmu do značnej miery závisí od typu použitého elektrolytu. Pórovité oxidové filmy majú tendenciu absorbovať rôzne zložky okolitého prostredia a sú vystavené účinkom prostredia, spôsobujúcim štruktúrne a fyzikálne poškodenie vrstvičky  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Agresívne látky obsiahnuté v prostredí teda môžu tenkou bariérovou vrstvou veľmi ľahko penetrovať a preto pórovité povlaky bez ďalšej úpravy nemôžu poskytovať požadovanú koróznú odolnosť. Z tohto dôvodu sú vyvíjané rôzne procesy a techniky utesňovania za účelom zosilnenia koróznej odolnosti spomínaných povlakov. Týmto sa tiež získava odolné dekoratívne dokončenie povrchu.

Utesňovanie anodických vrstiev na hliníku vedie k uzavretiu medzikryštálových oblastí a zvýšeniu obsahu viazanej vody a hydroxidov v povlakoch. Dochádza k tvorbe viacerých foriem hydratovaného oxidu hlinitého, spomedzi ktorých je najviac zastúpenou formou böhmit - chemicky sa jedná o hydroxid-oxid hlinitý  $\text{AlO}(\text{OH})$ . Termodynamická štúdia tvrdí, že pri nižších teplotách vzniká hydrargilit  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ; böhmit naopak vzniká až pri teplotách nad  $80^\circ\text{C}$ . Je chemicky stabilnejší a menej rozpustný ako hydrargilit a jeho tvorba je popísaná reakciou utesnenia [3]:



Medzi najbežnejšie používané techniky utesňovania patria: hydrotermálne utesňovanie (vo vriacej destilovanej alebo deionizovanej vode), utesňovanie vodnou parou, utesňovanie na báze octanu nikelnatého, na báze dichrómanov, na báze octanu sodného, studené utesňovanie na báze látok obsahujúcich  $\text{Ni}^{2+}$  kationy a  $\text{F}^-$  anióny a utesňovanie na báze organických roztokov [3]. Hydrotermálnou metódou takto vzniká böhmit v mikropóroch, avšak nie na povrchu povlaku. V podstate sa jedná o monohydrát oxidu hlinitého, v ktorom je kryštálová voda veľmi pevne viazaná. Naviazaním vody sa mení kryštálová mriežka, dochádza ku zväčšeniu objemu buniek. Existencia hydratovaného oxidu hlinitého, ktorý zaberá väčší objem ako bezvodý, predstavuje uzatvorenie mikropórov. Alternatívu tiež predstavuje utesnenie na báze kovov vzácnych zemín a používanie prípravkov na báze prvkov 4. skupiny - zirkónia, titánu [4]. Tieto procesy sú samy osebe rovnako vysoko nákladné, napriek tomu predstavujú alternatívu pre svoje výnimočné vlastnosti, ku ktorým patrí vysoká adhézia. Nevýhodou je, že tieto zlúčeniny sa používajú vo forme zlúčenín s fluoridovými aniónmi. Zirkónium patrí ku kovom, ktoré sa v atmosfére a vhodných roztokoch pokrývajú pasivačnou vrstvou, má dobré mechanické vlastnosti, je netoxický, bioinert, avšak vo fyziologických roztokoch podlieha bodovej korózii.

Cieľom projektu je objasnenie vplyvu kľúčových parametrov vplyvujúcich na kvalitu utesnenia anodicky oxidovaného hliníka. Porovnáva sa utesnenie studenou impregnáciou na báze iónov  $\text{Ni}^{2+}$  a  $\text{F}^-$  a s použitím fluorozirkoničitanov, ktoré predstavujú progresívny trend z hľadiska kvality utesnenia.

## Experiment

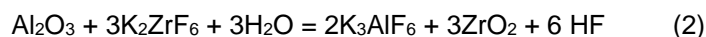
Hliníkový substrát rozmerov (7x3x0.1) cm sa chemicky upravil a následne elektrochemicky oxidoval v elektrolyte kyseliny sírovej. Chemická úprava vzoriek pozostávala z odmastenia, morenia a vyjasňovania, časy jednotlivých typov úprav boli 4 min pri teplote  $75^\circ\text{C}$  so 4 min oplachom medzi jednotlivými operáciami. Proces elektrolýzy prebiehal za použitia jednosmerného prúdu s prúdovou hustotou  $j_A = 1,6 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$  resp. napätia 16 V a teplotou elektrolytu  $16 - 22^\circ\text{C}$ . V priebehu elektrolýzy sa elektrolyt miešal stlačeným vzduchom. Čas anodickej oxidácie bol 20 min s následným oplachom v rovnakom čase ako čas trvania anodickej oxidácie, pričom sa dosiahla hrúbka povlaku anodického  $\text{Al}_2\text{O}_3$  10  $\mu\text{m}$ . Po oplachu nasledovalo utesňovanie vzoriek, ktoré sa realizovalo v komerčnom roztoku fluozirkoničitanu. Skúmala sa 1) teplota utesňovania ( $20-60^\circ\text{C}$ ), 2) čas utesňovania (5-10) min a 3) vplyv času starnutia. Znamená to, že sa môže dodatočne prejavíť vplyv fluoridových a zirkoničitých iónov v povlaku vylepšením kvality utesnenia. Studená impregnácia sa realizovala v laboratórne pripravenom roztoku tak, aby koncentrácia nikelnatých kationov bola  $2 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$  a fluoridových aniónov  $1 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$ . Vzorka bola ponorená do roztoku po dobu 10 minút pri teplote  $30^\circ\text{C}$ . Po vytiahnutí z roztoku bola dobre prepláchnutá v tečúcej a následne destilovanej vode a potom sa nechala vysušiť pred teplotovzdušným ventilátorom po dobu 3 min. Hodnotenie kvality utesnenia bolo na vzorkách spracovaných metódou studeného utesnenia vykonané po uplynutí rôzneho počtu hodín, ktorý predstavuje tzv. čas starnutia. Je to čas, ktorý uplynie od studenej impregnácie vzorky, po hodnotenie kvality utesnenia. Hodnotenie kvality utesnenia sa vykonalo podľa normy ISO 3210.



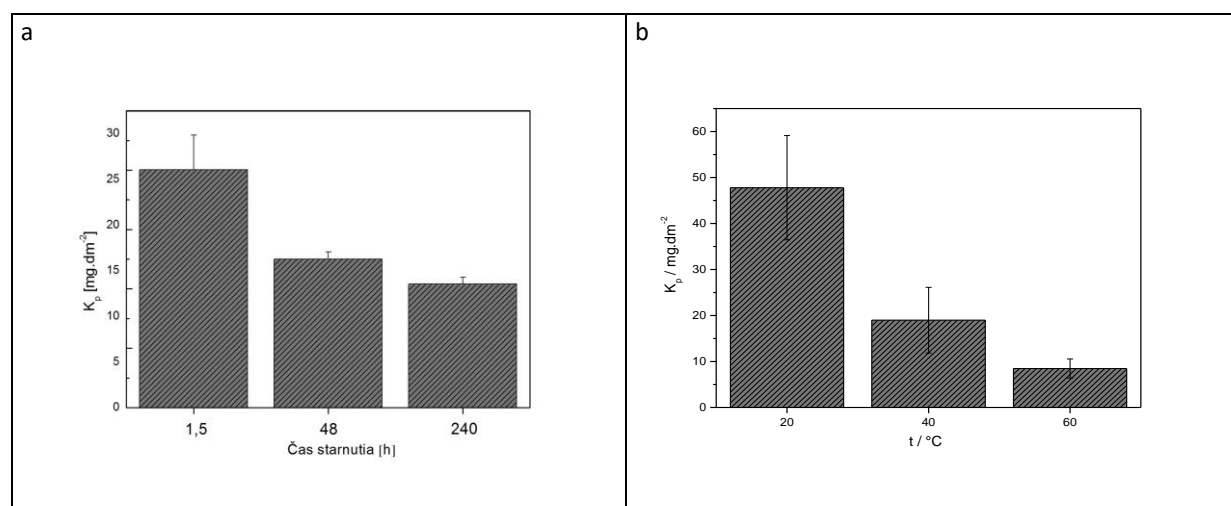
Hodnotila sa aj korózna odolnosť anodicky oxidovaného hliníka rôzne utesneného v alkalickom prostredí. Pripravil sa roztok NaOH s pH=8 a 11. Vzorky boli ponorené do roztoku a v určených časových intervaloch vytiahnuté, opláchnuté destilovanou vodou, vložené do exikátora a následne zvážené. Korózna rýchlosť sa zisťovala a) pomocou hmotnostných úbytkov (HU) a b) metódou polarizačného odporu s použitím softvéru GPES (PP). Pracovalo sa v trojelektrodovom systéme, pričom referenčnou bola kalomelová elektróda, pracovnou elektródou bola vzorka a protielektrodou grafitová elektróda. Na určenie koróznej rýchlosti v Tafelovej oblasti sa vzorky polarizovali rýchlosťou  $1 \text{ mV s}^{-1}$  v intervale  $-0.1$  až  $0.1 \text{ V}$  od OCP.

### Výsledky a merania

Vzorky anodicky oxidované sa utesňovali na báze fluorozirkoničitanov. Zistilo sa, že vplyv starnutia na kvalitu utesnených povlakov je zanedbateľný. Rozhodujúcim parametrom sa javí teplota utesňovania. Vzorky utesnené na báze fluorozirkoničitanov za teploty  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  dosahujú hodnotu koeficienta  $K$ , ktorá nezodpovedá kvalitne utesnenému povlaku. Vzorky utesnené za teploty  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  sa hodnotami koeficientu  $K$  približujú k priemernej kvalite utesnenia a vzorky utesnené pri  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  sú kvalitne utesnené. Za zvýšenej teploty čas utesňovania 10 min dosahuje nižšie hodnoty koeficientu  $K$ , čo zodpovedá kvalitne utesnenému povlaku. Na základe dosiahnutých výsledkov sa pracovalo s povlakom anodického oxidu hlinitého utesneným na báze zirkoničitých iónov za teploty  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  počas 10 min. V princípe je možné zapísať vznik zlúčeniny zirkónia aj pre hliníkový substrát, pričom oxid hlinitý vzniknutý elektrochemicky bude prispievať ku prebiehajúcej chemickej reakcii podľa rovnice (2):



Čas starnutia sa pri studenej impregnácii ukázal ako faktor zásadne vplyvajúci na hodnotu  $K$ . Táto hodnota bola už v prípade času starnutia 1.5 h nízka a s narastajúcim počtom hodín sa ďalej znižovala. Získané výsledky sú zaznamenané na Obr. 2. Vplyv času starnutia súvisí s katalytickým účinkom  $\text{Ni}^{2+}$  iónov v ústí pórov [5].



**Obr. 2** Hodnotenie rozhodujúcich vplyvov kvality utesnenia podľa ISO 3210 a) studenou impregnáciou, b) fluorozirkoničitanmi

Skúmala sa odolnosť anodicky oxidovaného hliníka utesneného na báze fluorozirkoničitanov v zásaditom roztoku (( $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Zr}$ ). Porovnávacím štandardným roztokom pre vyhodnocovanie krátkodobých testov na odolnosť voči alkalickému prostrediu bolo hydrotermálne utesňovanie ( $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{HS}$ ). Pre porovnanie sa testoval i samotný hliníkový substrát. Zmeny sa hodnotili vizuálne, podľa zmeny hmotnosti a potenciodynamickou polarizáciou. Vizuálne zmeny sa zaznamenali najmä pri skúmaní korózneho správania materiálov v roztoku s pH=11 (sivý nerovnomerný povlak v prípade utesnenia  $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{HS}$ , rovnomerná vrstva oxidov pre utesnenie  $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Zr}$  a samotný Al substrát.

V Tab 1 sú uvedené krátkodobé predbežné výsledky ponorných testov v slabom zásaditom roztoku realizovaných potenciodynamickou polarizáciou bezprostredne po príprave vzoriek a po 336 h pôsobenia alkalického roztoku. Zo získaných hodnôt vyplýva, že exponovaný hliník podliehal vplyvu prostredia z hľadiska získaných elektrochemických charakteristík minimálne. Posun korózneho potenciálu ku kladným hodnotám je zaznamenaný v prípade  $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{HS}$ . Hodnoty polarizačného odporu  $R_{\text{pol}}$  bezprostredne po príprave a po 336 h potvrdzujú vysokú odolnosť povlaku utesneného fluorozirkoničitanmi. Slabozásadité pH však na takto utesnený materiál vplyva negatívne.

**Tab. 1** Elektrochemické charakteristiky študovaných typov úprav pre pH = 8

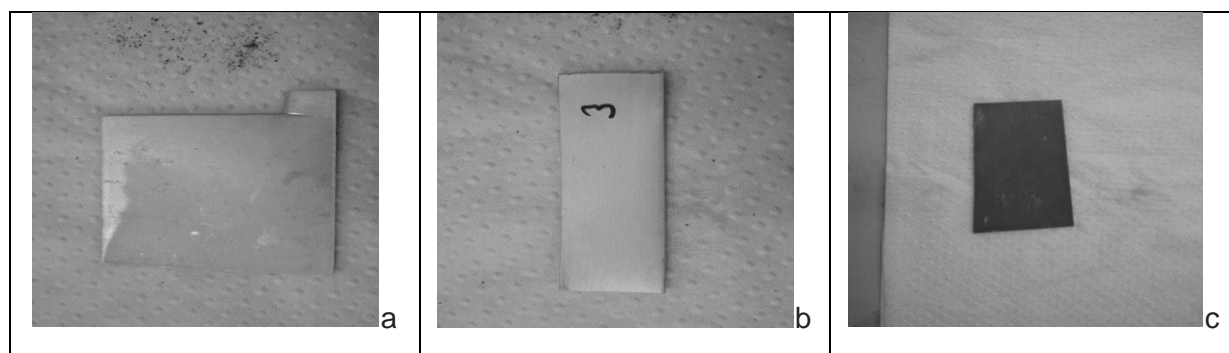
	$E_{\text{corr}0\text{h}}/\text{V}$	$E_{\text{corr}336\text{h}}/\text{V}$	$R_{\text{pol}0\text{h}}/\text{k}\Omega \text{ cm}^{-2}$	$R_{\text{pol}336\text{h}}/\text{k}\Omega \text{ cm}^{-2}$
<b>Al</b>	-1.326	-1.361	1.345	1.409
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+HS</b>	-1.150	-0.909	15.44	9 209
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Zr</b>	-0.487	-1.303	238.8	5.044

Porovnanie korózných rýchlostí zistených z hmotnostných úbytkov po 336 h je uvedené v Tab 2. V slabozásaditom prostredí hydrotermálne utesnený hliník dosahuje najlepšie hodnoty aj metódou HU aj PP, naopak v roztoku s pH=11 fluorozirkoničtanmi utesnený hliník dosahuje vynikajúcu odolnosť.

**Tab. 2** Korózne rýchlosti študovaných typov úprav pre rôzne pH po 336 h

	<b>pH = 8</b>	<b>pH = 11</b>
	$v_{\text{corr}HU}/\text{mm a}^{-1}$	$v_{\text{corr}HU}/\text{mm a}^{-1}$
<b>Al</b>	3.3	0.193
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+HS</b>	0.005	0.202
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Zr</b>	0.056	0.006

Výpočty, nakoľko ide o predbežné merania, sa zrealizovali za istých zjednodušujúcich predpokladov (pracovalo sa s hustotou čistého Al, predpokladá sa rovnomerná korózia). Na obrázku 3 sú záznamy vzoriek po 336 h v roztoku s pH=8. Na obr 3a je hliník anodicky upravený a utesnený hydrotermálne, na obr 3b vzorka utesnená fluorozirkoničtanmi a na obr 3c je hliníkový substrát. Získané záznamy potvrdzujú rôznorodosť povrchov.

**Obr. 3** Vizualné záznamy testovaných typov vzoriek po 360 h v alkalickom roztoku s pH = 8 pre hliník a) anodicky upravený a utesnený hydrotermálne, b) anodicky upravený a utesnený na báze fluorozirkoničtanov c) substrát

Porovnávali sa kvalitatívne vlastnosti utesneného anodicky oxidovaného hliníka. Záverom sa dá konštatovať, že z hľadiska kvality utesnenia rozhodujúcim parametrom studenej impregnácie je čas starnutia. Pri utesňovaní fluorozirkoničtanmi je to teplota utesňovania. Pripravené vzorky sa krátkodobo exponovali v zásaditom prostredí. Utesňovanie hydrotermálne sa javilo vysokoodolným v slabozásaditom prostredí, naopak za vyššieho pH vyhodnotilo sa utesňovanie fluorozirkoničtanmi ako progresívne.

*V tejto práci sa použili výsledky získané v rámci programu ERASMUS 2016.*

*Táto práca sa realizovala vďaka finančnej podpore grantu VEGA 1/0543/15.*

## **Referencie**

1. Chovancová M., Fellner P., Špirk E., Hudec I., Zemanová M., Híveš J.: *Základy korózie a povrchovej úpravy materiálov*, 133 (2010)
2. Černý M. a kol.: *Korozní vlastnosti kovových konstrukčních materiálů*, 68, 69 (1984)
3. Hao L., Cheng B. R.: *Sealing Processs of Anodic Coatings – Past, Present, and Future*, METALAST International Inc., Minden, Nev., *Metal Finishing* (2000)
4. Mason, R. B., Clark, S., Klingerberg, M., Berman, E., Voevodin, N.: *An investigation of electrolytic colouring process of anodized aluminum coatings*. *Metal Finishing* 109, 25 (2011).
5. Kalantary M. R., Gabe D. R., Ross D.H.: *J. Applied Electrochem.* 22, 268 (1992)



# Představení výrobního programu společnosti PLASTIME.CHEMI s.r.o.

Ing. Pavel Novák

## Profil společnosti – struktura

Společnost PLASTIME.CHEMI s.r.o. sídlí v Jablonci nad Nisou v průmyslovém areálu za místní přehradou. Společnost působí na trhu od začátku 90.let minulého století a tudíž čerpá z dlouholetých zkušeností v oboru. Naši technici i dělníci nabírali zkušenosti při realizaci velkých zakázek.

Firma je rozdělena na dvě samostatné divize. Jedna divize se nazývá ELOX, a zabývá se anodickou oxidací hliníkových dílů. Druhá divize se nazývá PLASTY, a zabývá se výrobou technologických zařízení z plastů.

## Historie společnosti

### **Rok 2005 – založení divize ELOX**

Divize elox společnosti PLASTIME.CHEMI s.r.o. byla založena roku 2005 na základě rozhodnutí majitelů o rozšíření portfolia nabízených služeb. Původní sídlo společnosti bylo na adrese Liberecká ulice v Jablonci nad Nisou. Výroba byla zajišťována jednou linkou, která byla spuštěna do plného provozu v lednu 2005.

### **První zákazníci**

Mezi první zákazníky patřily firmy KNORR-BREMSE, NOVASPORT, SPORTRACK (dnešní AAS).

### **Spolupráce s firmou ALUFINISH**

Od roku 2010 do současnosti se firma podílí na vývoji nové technologie v oblasti utěsnění lesklého eloxu s vyšší odolností (13,5 pH). Úzká spolupráce se společností ALUFINISH se týká také vývoje nových technologických postupů pro tzv. lesklý elox. Tyto postupy jsou ojedinělé a patentované.

### **Nárůst zákazníků**

V průběhu roku 2011 se postupně vzorkovalo a uvolňovalo zboží dalších zákazníků, do sériové produkce se zařadila firma FUJIKOKI CZ.

### **Rozšíření provozu**

V dalších letech se začaly objevovat nové impulzy ze strany firem, které dodávají do automobilového průmyslu, znamenalo to zvyšování objemů výroby, ale také potřebu zavedení nových technologií.

### **Rok 2012 – zakoupení prostor nového provozu**

V roce 2012 byla zakoupena část prostoru v bývalém areálu BIŽUTERIE Jablonec. Do tohoto prostoru byla postavena nová linka, která splňuje požadavky automobilového průmyslu v oblasti lesklého eloxu. Dne 8.4.2013 byl spuštěn provoz na této lince. Postupně se do nového prostoru přestěhovala i původní linka z Liberecké ulice. Od 17.6.2013 jsou obě linky provozovány v plném třisměnném provozu.

### **Rok 2013 – uvedení nové technologie do provozu**

V dubnu 2013 byla uvedena do provozu nová technologie určená pro lesklý elox s vysokou korozní a alkalickou odolností. Tím se uskutečnil strategický záměr firmy PLASTIME.CHEMI, nabídnout inovativní řešení povrchových úprav zákazníkům nejen z oblasti automotive.

## Profil divize ELOX

Provoz této divize společnosti je vybaven dvěma moderními automatickými linkami se záznamem dat. Menší linka má vany o použitelném rozměru 2,0 x 0,5 x 1,4 m. Větší linka má vany 2,7 x 0,5 x 2,2 m.

V obou linkách je používána převážně chemie firmy ALUFINISH, což je zárukou vysoké kvality povrchové úpravy. Na obou linkách se zpracovávají součásti především pro automobilový, elektrotechnický a stavební průmysl, jakož i díly pro všeobecné strojírenství a sportovní odvětví.

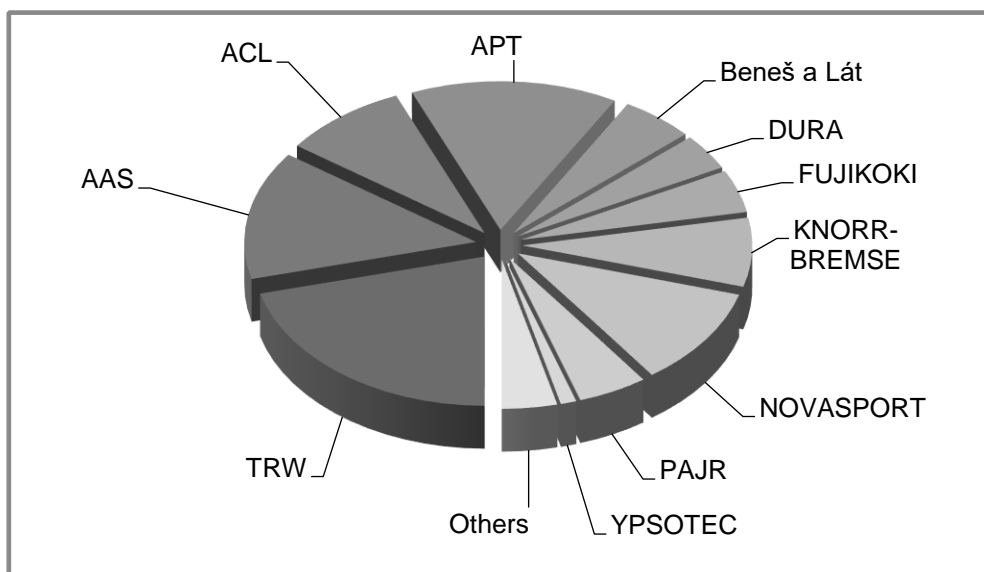
Pro přípravu dílů před eloxováním disponuje firma dvěma plně robotizovanými pracovišti od firmy CIMOTEC, kde se provádí předúprava broušením, leštěním, popřípadě kartáčováním, čímž se spolu s eloxováním docílí vynikající kvality povrchu.

**Na začátku roku 2008 společnost PLASTIME.CHEMI s.r.o. úspěšně prošla certifikací dle normy ISO/TS 16949:2002.**

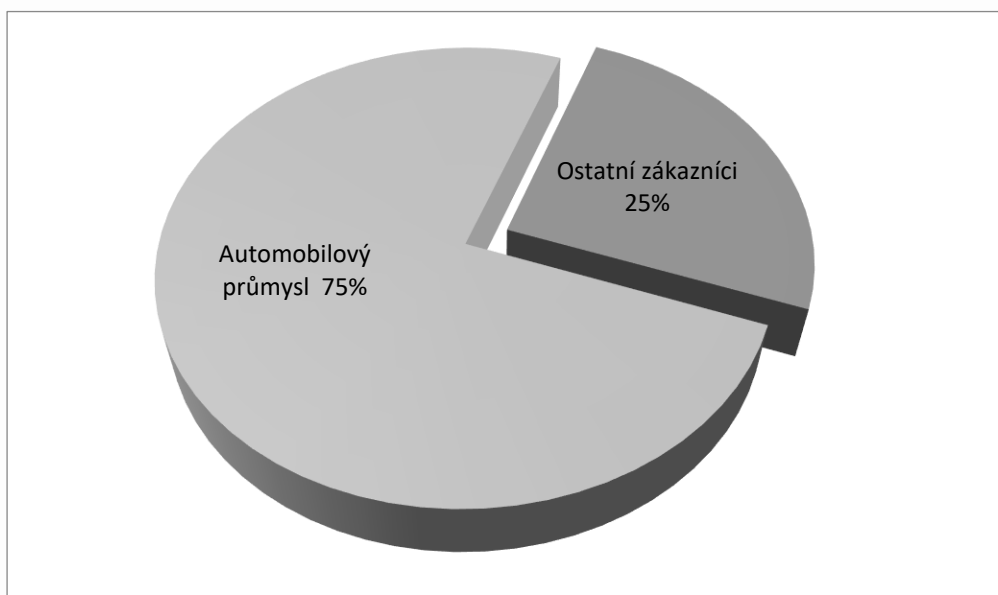
## Disponujeme těmito technologiemi dle DIN 17611

- **Přírodní elox – předúprava E0** – základní odmaštění a desoxidace
- **Mechanické broušení E1** – předúprava povrchu před eloxováním
- **Mechanické kartáčování E2** – předúprava povrchu před eloxováním
- **Mechanické leštění E3** – mechanická předúprava před eloxováním
- **Přírodní elox – předúprava E6** – při eloxování vzniká tzv. saténový povrch
- **Elektrochemické leštění E7** – lesklý elox bez mechanických předúprav
- **Elektrochemické leštění E8** – lesklý elox s mechanickou předúpravou
- **Černý elox – předúprava E0/EV6** – po eloxu následuje smáčení v černé barvě
- **Tloušťka eloxované vrstvy až 50 µm, tvrdost až 550 HV, korozní odolnost min. 240 h.**

## Skladba zákazníků a objemy v roce 2016



## Skladba zákazníků dle zaměření v roce 2016



## Reference

- ADVANCED ACCESSORY SYSTEMS s.r.o.
- APT HILLER Group
- BENEŠ a LÁT
- FUJIKOKI CZECH s.r.o.
- ACL Automotive s.r.o.
- INPROMA spol. s r.o.
- ZF TRW Automotive s.r.o.
- KOVOCENTRUM Jiskra s.r.o.
- DGS Druckguss Systeme s.r.o.
- YPSOTEC AG
- KNORR-BREMSE ČR s.r.o.
- DOR s.r.o.
- PAJR s.r.o.
- TENEO s.r.o.
- DURA Automotive Systems

## Koncový zákazníci

- AUDI
- ASTON MARTIN
- WOLKSVAGEN
- ŠKODA
- MINI COOPER
- SEAT
- SAAB
- PORSCHE
- JAGUAR

## Zajištění kvality produktu

Společnost PLASTIME.CHEMI s.r.o. je držitelem certifikátu ISO TS 16949:2009

- Vstupní kontrola dodaného materiálu

- Kontrola nastavení procesu
  - sledování limitních hodnot
  - kontrola technického zařízení
  - průběžné sledování procesu a zpětná kontrola v archivu eloxování
  - sledování způsobilosti procesu
- 100% kontrola produktu na lince
- Výstupní kontrola dle specifikace
- Externí sledování specifických požadavků na produkt
- Interní audit produktu

## Certifikáty



## Profil divize PLASTY

Tato divize společnosti PLASTIME.CHEMI s.r.o. se především zaměřuje na výrobu, dodávku a montáž kompletních technologických celků, ale také jednotlivých výrobních zařízení a technologií z plastů. Naší předností jsou dodávky technologických celků a zařízení „na klíč“.

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

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

Při realizaci zakázek čerpáme z dlouhodobých zkušeností v oboru výroby, montáže a projektování technologických zařízení z plastů, které se datují až na začátek 90.let minulého století.



Konstrukční návrhy a pevnostní výpočty i vlastní svařování plastů je prováděno v souladu s německými směrnici DVS 2205, 2207, 2210.

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

### **Výrobní program divize PLASTY**

Výrobní program této divize společnosti tvoří technologická zařízení z plastů, nacházející uplatnění v průmyslové činnosti. Ve strojírenství jsou to zejména dodávky kompletních linek povrchových a předpovrchových úprav, tzn. galvanické, eloxovací, a mořící linky.

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

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

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

### **Projekční a inženýrská činnost**

- Dispoziční návrhy technologií
- Tvorba 3D modelů
- Schémata technologií a NS
- Schémata potrubních rozvodů

### **Výrobní program divize PLASTY**

- Technologické linky povrchových úprav
- Plastové vany a nádrže
- Neutralizační stanice a DEMI stanice
- Vzduchotechnická potrubí
- Absorbéry a pračky vzdušiny
- Průmyslové potrubní rozvody
- Vybavení laboratoří a zakázkové práce přímo na míru

### **Technologické linky povrchových úprav**

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

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

### **Plastové vany**

Jsou vyráběny v samonosném provedení, nebo s obvodovými ocelovými výztuhami. Vany vyrábíme s obvodovým lemem, rovným i šikmým dnem. Ocelové výztuhy van jsou oplášťeny z vnější strany plastem, nebo jsou opatřeny protichemickým nátěrem. Pro zvlášť agresivní, nebo teplé lázně, lze dodat vany vyvločkované materiálem PVDF.

Nachází uplatnění v linkách povrchových úprav tj. galvanovnách, eloxovnách, mořárnách dále pak, jako záchytné nebo a úkapové vany.

## **Plastové nádrže**

Plastové nádrže nachází uplatnění ve skladovém hospodářství chemikálií a odpadních vod. Nádrže nabízíme v několika tvarových provedeních. Stojaté válcové, nebo hranaté ve tvaru kvádrů. Nádrže mohou být vybaveny na přání revizními otvory, přepážkami, stavoznaky a dalším příslušenstvím. Pro agresivní média musí být nádrže vyložkovány materiálem (PVC nebo PVDF). Materiál vložky nádrže závisí na chemické povaze média, provozní teplotě, rozměrech.

Stojaté válcové nádrže vyrábíme jednoplášťové, nebo dvouplášťové až do objemu 50 m<sup>3</sup>. Ležaté válcové nádrže vyrábíme jednoplášťové do objemu 30 m<sup>3</sup>. Uložení válcové ležaté nádrže zajišťuje podpěrná plastová konstrukce.

Varianty jednoplášťových stojatých nádrží jsou: s rovným, šikmým, nebo kuželovým dnem a horním víkem pevně spojeným s nádrží, děleným nebo odnímatelným.

## **Neutralizační stanice**

Jsou navrhovány vždy v návaznosti technologické linky povrchových úprav, nebo jiných výrobních technologií. Čištění odpadních vod může probíhat kontinuálním, nebo odstavným způsobem. Podle způsobu likvidace pracují v manuálním, nebo automatickém režimu. Proces neutralizace je navrhován tak, aby splňoval limity stanovené pro vypouštění odpadních vod.

Neutralizační stanice řešíme komplexně včetně lamelových usazováků, kalolisů a řídicího programu. Na výstupu vyčištěné vody je zařazena filtrace, písková nebo aktivní uhlí, a ionexový záchyt limitovaných prvků.

## **DEMI stanice**

Jako doplněk technologií povrchových úprav vyrábíme ionexové stanice pro přípravu DEMI vody. DEMI stanice mohou být dodány s ručním, nebo automatickým řízením provozního režimu.

Součástí dodaného celku je i dodávka záchytné zásobní nádrže a případné přečerpávání vod, pro pokrytí odběru DEMI vody napojené technologie ve fázi regenerace ionexů v DEMI stanici.

## **Reaktory**

Jsou speciální plastové nádrže doplněné různými míchadly s elektrickým pohonem. Reaktory se používají v chemickém, farmaceutickém a potravinářském průmyslu. Stěny reaktoru mohou být opatřeny svislými zářkami (lamače proudu kapaliny), které zajišťují nucenou cirkulaci, a tím je zajištěno intenzivnější promíchání média. Elektromotor míchadla s převodovkou je umístěn, buď na zesíleném víku nádrže, nebo na samostatné ocelové konstrukci mimo nádrž. Otáčky míchadel jsou dané typem převodů, nebo regulovatelné pomocí frekvenčního měniče.

Plastové reaktory mohou nahrazovat nerezové, a úspěšně jim konkurovat z hlediska pořizovací ceny. Na vyžádání vyrábíme reaktory z plastů s potravinářským atestem.

## **Vzduchotechnické potrubí**

Vyrábíme plastová potrubí pro odsávání agresivní vzdušiny z galvanoven, moříren, chemických a farmaceutických provozů, nebo vlhkého vzduchu z plaveckých bazénů, sportovních hal a společenských prostor apod.

Potrubí vyrábíme kruhového i obdélníkového průřezu, v hrdlovém i v přírubovém provedení. Materiál používaný na výrobu VZT dílů je PP, PE nebo PVC. Pro provoz s požadovanou vysokou požární odolností dle norem DIN, vyrábíme potrubí z nepadavého PPs.

## **Absorbéry a pračky vzdušiny**

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

Účinnost vypírky vzdušiny v absorbérech se pohybuje v rozmezí 93 – 98 %.

## **Průmyslové potrubní rozvody**

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

Materiály používané na potrubní rozvody jsou PP, PE, PVC i PVDF v závislosti na složení dopravovaného média jeho provozní teplotě. Spojování potrubí provádíme svařováním, nebo lepením u PVC.

## **Vybavení laboratoří**

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

Dále dodáváme ostatní laboratorní vybavení, jako jsou pracovní stoly, výlevky, atd.

## **Zakázkové práce přímo na míru**

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

## **Kontakty:**

### **Sídlo firmy – divize PLASTY a divize ELOX**

PLASTIME.CHEMI s.r.o.

U Přehrady 5206/63

466 01 Jablonec nad Nisou

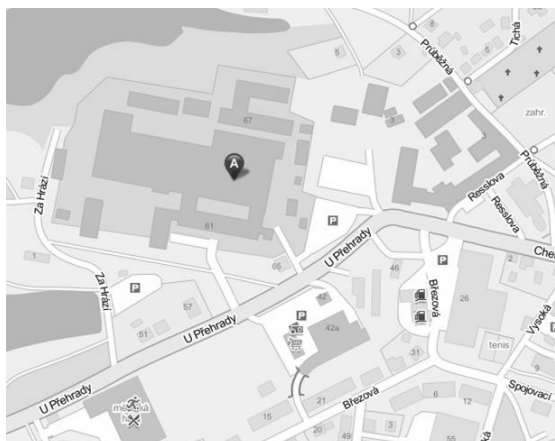
Česká republika

Tel.: +420 483 369 700-9

Fax: +420 483 310 720

E-mail: [info@chemi.cz](mailto:info@chemi.cz), [info@elox.cz](mailto:info@elox.cz)

<http://www.plastime.chemi.cz>, <http://www.elox.cz>





# Ekologické oxidovadlo - železany

Ján Híveš, Kamil Kerekeš

Oddelenie anorganickej technológie, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

## Úvod

Napriek vysokej aktivite a z toho vyplývajúcej náročnej prípravy, v posledných desaťročiach stále pretrvávajú zvýšený záujem o železany, ako o ekologické oxidačné a koagulačné činidlá. Ich vlastnosti a využitie sú zhrnuté v monografii [1]. V dôsledku vysokého oxidačného stupňa atómu železa sú železany nestále látky, ktoré sa v kontakte s vodou ľahko rozkladajú za uvoľňovania kyslíka a vzniku  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , čo znižuje výťažok pri ich príprave realizovanej väčšinou vo vodnom prostredí. Ich stabilita významne závisí od acidity roztoku; najstabilnejšie sú pri pH okolo (9-10) a druhá oblasť pomerne dobrej stability je v koncentrovaných roztokoch hydroxidov pri hodnote pH nad 14. Poznáme tri základné metódy prípravy železanov: suchá chemická, mokrá chemická a mokrá elektrochemická oxidácia železa a jeho zlúčenín v silne alkalickom prostredí. Podľa práce [2] citovanej v práci [3] minimálna hodnota pH potrebná pre vznik železanu v roztoku je 14, čo je v súlade aj s našimi pozorovaniami. Alkalické prostredie je teda základnou podmienkou pre vznik železanu. Elektrochemická mokrá syntéza prebieha anodickou oxidáciou povrchovej oxidohydroxidovej vrstvy železnej elektródy v transpasívnej oblasti potenciálov v koncentrovanom alkalickom elektrolyte. Súčasne prebieha vždy aj vylučovanie kyslíka, ako potenciálovo blízky dej, čo je hlavnou príčinou nízkej prúdovej účinnosti procesu. Ako sme už uviedli vyššie, minimálna hodnota pH umožňujúca vznik železanu je 14, čomu prináleží koncentrácia hydroxidu viac ako cca 5 hm. %. Hlavnou výhodou elektrochemickej syntézy je jednoduchosť procesu, keďže sa odstraňuje potreba chemického oxidovadla aj železitej soli. Tým významne klesá množstvo odpadu produkovaného pri výrobe a klesajú nároky na čistenie produktu.

V súčasnosti sa na priemyselnú výrobu železanov používajú dva najefektívnejšie spôsoby. Prvým je chemická oxidácia železitých solí v koncentrovanom hydroxide draselnom pomocou chlórnanu draselného, kde kryštalizuje málo rozpustný železan draselný (preto sa dosahuje podstatne vyšší výťažok ako v hydroxide sodnom za použitia chlórnanu sodného). Oxidovadlo sa mieša najprv s hydroxidom, a až potom sa pridáva roztok železitej soli, pričom je nutné použiť anión stály voči oxidácii - síran, dusičnan, chlorid. Týmto postupom miešania sa dosiahne, že v silne alkalickom prostredí vylučovaný hydroxid železitý ešte v stave zrodu s maximálnym možným povrchom reaguje na železan draselný, ktorý sa okamžite vylučuje zo sústavy v dôsledku vysokej koncentrácie KOH. Dosahuje sa výťažok až 60 % a čistota produktu nad 90 hm. %, pri trojnásobnej rekryštalizácii až 98 hm. %.

Druhým spôsobom je elektrochemická anodická oxidácia železnej elektródy v elektrolyte pozostávajúceho z hydroxidu sodného alebo draselného, prípadne ich zmesi a vody v rôznych pomeroch. Priemyselne sa používajú roztoky s koncentráciou (30-50) hm. % hydroxidu a boli skúmané aj taveniny zloženia (70-100) hm. % hydroxidu. Taveninou považujeme zmes, ktorá pri laboratórnej teplote obsahuje aspoň jednu nerozpustnú tuhú fázu - ide o rôzne stechiometrické hydráty hydroxidov. Teploty sa pohybujú v rozpätí (20-70) °C pri roztokoch a (70-200) °C pri taveninách. Priemyselne sa údajne nasadzujú kontinuálne elektrolyzéry (on-line), ktoré produkujú železan sodný v malej koncentrácii rádovo do 1 hm. %, ktorý sa okamžite čerpá na miesto spotreby keďže jeho stabilita v roztoku je nízka. Nevýhodou je obmedzenie prúdovej hustoty na jednotky mA/cm<sup>2</sup> kvôli potlačeniu vylučovania kyslíka (parazitická anódová reakcia), čím sa zariadenie stáva málo produktívnym a dlhodobé prúdové výťažky neprekračujú (20-30) %. Ďalšou nevýhodou je aj silná alkalizácia čistených odpadových vôd kvôli veľkému nadbytku hydroxidu v systéme. Podstatné zlepšenie on-line procesu prinášame v experimentálnej časti za použitia nami vyvinutej zliatinovej anódy. Najlacnejšou stabilnou formou železanov je železan draselný. Ten sa pripravuje zrážaním s prídavkom hydroxidu draselného buď mimo elektrolyzéra z pripraveného roztoku  $\text{Na}_2\text{FeO}_4$ , alebo priamo v elektrolyzéri použitím elektrolytu s prídavkom KOH.

## Experimentálna časť

Ťažiskom experimentálnej časti práce bolo zmapovanie prúdových výťažkov na zliatinových anódach rôzneho zloženia v závislosti od teploty, prúdovej hustoty a zloženia zliatiny pre roztok 14 M NaOH. Najvhodnejšou analytickou metódou na stanovovanie koncentrácie železnanu v pripravených vzorkách je spektrofotometria. Je to najrýchlejšia a najmenej prácna metóda, poskytujúca pomerne vysokú presnosť nameraných údajov. Rušivo pôsobí rozkladný produkt železanov  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , ktorý je nevyhnutné pred analýzou odstrániť filtráciou alebo centrifugáciou nariadenej vzorky. Za našich podmienok bolo maximum absorbancie pri 500 nm. Merali sme na prístroji Specord Plus 250 v jeden centimeter širokých kyvetách. Presentované výsledky sú namerané podľa kalibračnej krivky zostrojenej z overeného štandardu (chromitanovou metódou), pričom extinkčný koeficient bol  $1150 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Stanovované vzorky bolo potrebné pred analýzou riediť tak, aby sa absorbancia pohybovala v rozpätí (0,1 - 2), ideálne okolo 1, kedy je presnosť stanovenia maximálna. Navažovalo sa väčšinou niekoľko desiatok mg anolytu s presnosťou na 0,1 mg a riedilo sa podľa potreby, najčastejšie však na 10,0 ml alebo 20,0 ml roztokom NaOH koncentrácie 20 hm. %.

## Elektrolýzny proces

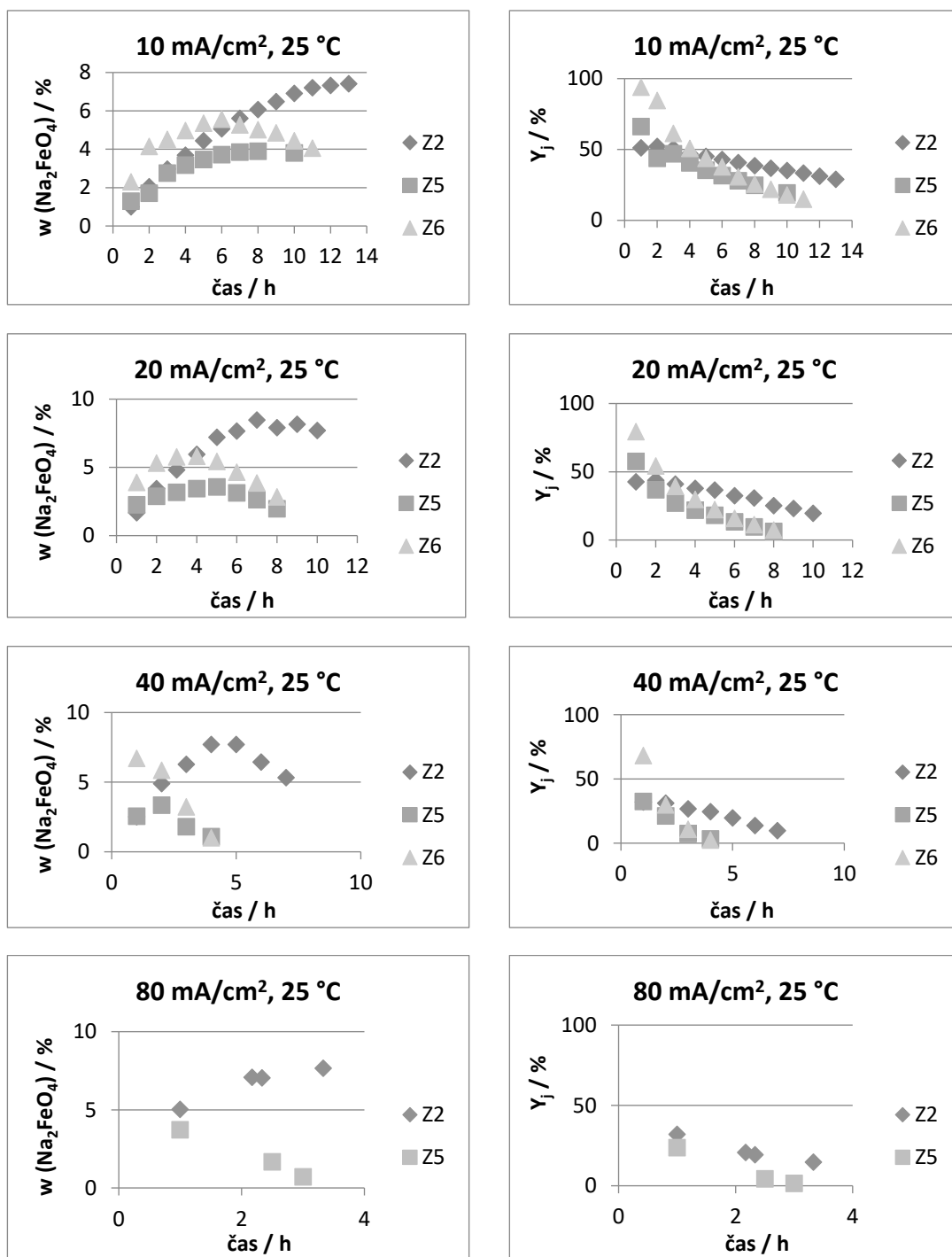
Elektrolýza prebiehala v kadičke so separačnou dierovanou prepážkou vyrobenou z PP centrifugačnej skúmavky, kde PP diafragma bola pripevnená a utesená pomocou teflónovej pásky z vonkajšej strany tejto prepážky. Vnútorňa časť skúmavky slúžila ako anódový priestor, ktorý bol naplnený elektrolytom do výšky 5 cm, čo predstavuje objem anolytu 7,5 ml a hmotnosť približne 10,5 g. Úbytok priemeru elektródy bol počas 10-násobného použitia elektródy bol 0,2 mm, čo predstavuje zvýšenie objemu anolytu o asi 7 %. Zmena objemu bola kompenzovaná postupným prídavkom teflónovej pásky na spodný, neaktívny koniec elektródy medzi jednotlivými opakovanými použitiami elektródy. Napriek tomu, že mnohí autori uvádzajú významný pozitívny efekt (15 až 30) minútovej aktivácie anódy katodickou predpolarizáciou, nevyužili sme túto možnosť, predpokladajúc už aj tak vysokú aktivitu našej zliatiny. Aktivácia bola uskutočnená v azeotropickej HCl počas doby 1 minúty pri laboratórnej teplote a elektróda bola následne dôkladne opláchnutá vodou a ešte elektrolytom zloženia 40 hm. % NaOH. Do elektrolýzera sa potom plnil čerstvý elektrolyt. V prípade taveninovej elektrolýzy sa elektródy tiež oplachovali v tavenine mimo elektrolýzera. Katódou bol plech z mäkkej ocele zvinutý do tvaru plášťa valca. Vzdialenosť katóda-diafragma bola 1 cm.

## Výsledky a diskusia

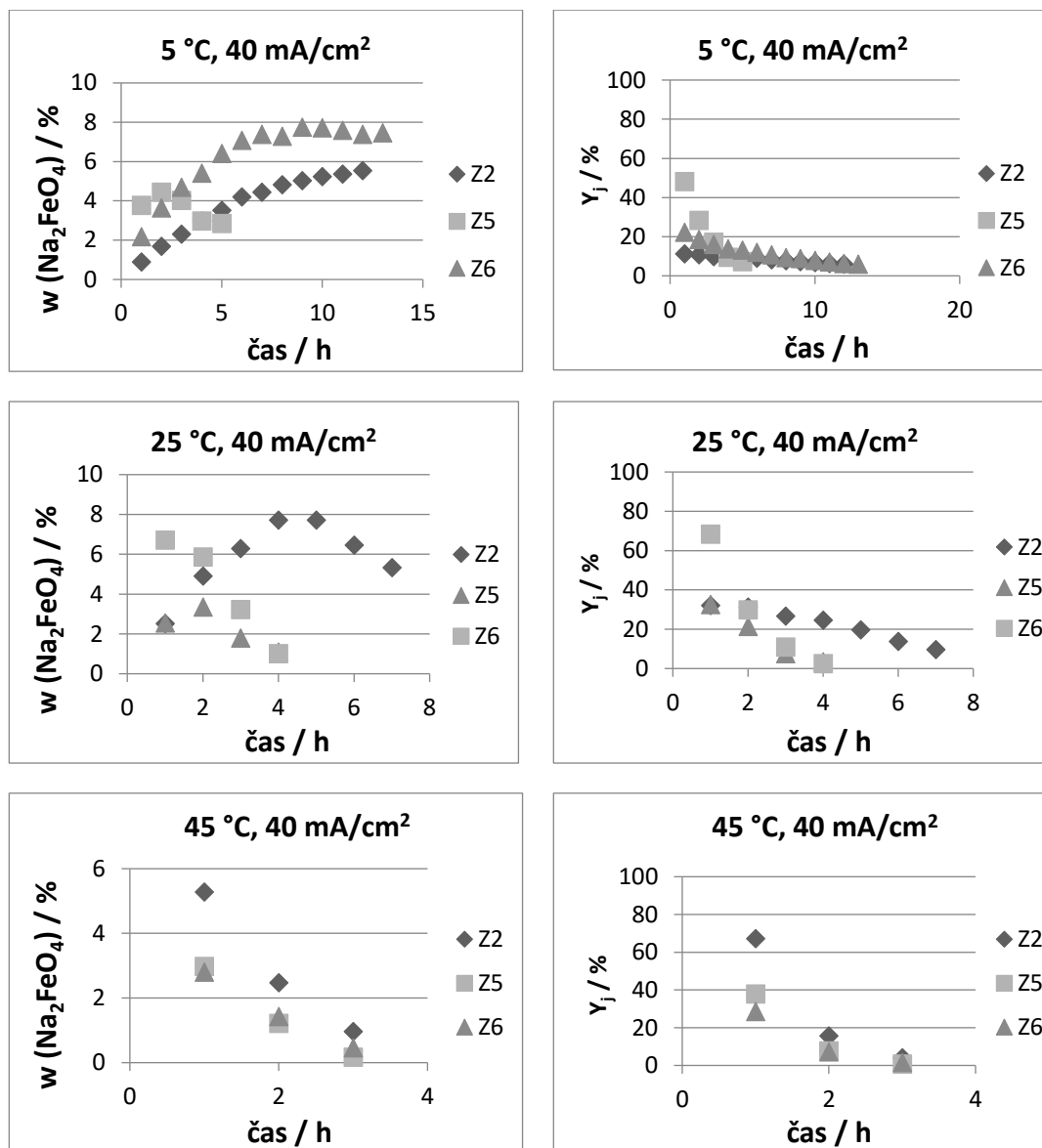
Vplyv prúdovej hustoty na závislosť hmotnostného zlomku a prúdového výťažku železnanu sodného v roztoku 14 M NaOH od času vsádzkovej elektrolýzy pre rôzne zloženia zliatiny pri konštantnej teplote 25 °C je na nasledujúcich obrázkoch (obr. 1). Vzdialenosť anóda-diafragma bola 2,5 mm. Prúdový výťažok klesá so zvyšovaním prúdovej hustoty, v prvej hodine elektrolýzy dosahuje na zliatine Z6 hodnotu až  $(93 \pm 10) \%$  pri prúdovej hustote  $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$ , alebo  $(68 \pm 7) \%$  pri prúdovej hustote  $40 \text{ mA}/\text{cm}^2$ , ale aj pri ostatných zliatinách dosahuje pomerne vysoké hodnoty okolo 50 %. Maximálna dosahovaná koncentrácia železnanu nezávisí od prúdovej hustoty, závisí len od typu zliatiny. Toto môže byť spôsobené prekročením určitej kritickej koncentrácie železnanu, kedy sa iniciuje jeho rozklad. Pri vyššej prúdovej hustote sa dosiahne maximum skôr. Z grafov je vidieť, že zdvojnásobením prúdu sa maximum obsahu železnanu dosiahne za približne polovičný čas. Ďalším vysvetlením tohto javu by mohlo byť, že rast prúdového výťažku so znižovaním prúdovej hustoty je kompenzovaný zvýšenou rýchlosťou rozkladu pri dlhšej dobe elektrolýzy (nahromadený hydroxid železitý) a toto má za následok konštantnosť maxima koncentrácie železnanu. Samozrejme z praktického hľadiska je veľmi výhodné pracovať pri vysokej prúdovej hustote, kedy sa rovnaká maximálna koncentrácia dosiahne za krátky čas, avšak za cenu nízkej prúdovej účinnosti a zvýšeného napätia na elektrolýzéri, čo znamená významne zhoršenú energetickú účinnosť. Preto optimum leží niekde v oblasti stredných časov elektrolýz, teda stredných prúdových hustôt a výťažkov. Najlepší prúdový výťažok poskytuje zliatina Z6 (93 %), ale najvyššiu koncentráciu železnanu zliatina Z2 (8,4 hm. %). Kombinácia výťažok/prúdová účinnosť na zliatine Z2 je 8,4 hm. % / 30 % pri prúdovej hustote  $20 \text{ mA}/\text{cm}^2$  a dobe elektrolýzy 7 h. Na zliatine Z6 je tento pomer 6,7 hm. % / 68 % pri prúdovej hustote  $40 \text{ mA}/\text{cm}^2$  a dobe elektrolýzy len 1 h. Zliatina Z6 je však, ako jediná, háklivá na pasiváciu pri prúdovej hustote nad  $40 \text{ mA}/\text{cm}^2$ , experiment s ňou realizovaný pri prúdovej hustote  $80 \text{ mA}/\text{cm}^2$  bol preto zrušený (napätie presiahlo 10 V) preto na štvrté dvojici grafov chýba.

V druhej sérii obrázkov (obr. 2) vidíme, že so znižovaním teploty klesá rýchlosť rozkladu železnanu natoľko, že pri teplote 5 °C sa dosahuje maximálna koncentrácia železnanu na zliatine Z6, ktorá pri vyššej teplote, pravdepodobne v dôsledku prítomnej nečistoty vzniknutej oxidáciou druhej legúry, neposkytovala príliš dobré výsledky. Za 10 hodín

elektrolýzy sa dosiahla koncentrácia až 7,7 hm. %, avšak za cenu nízkeho prúdového výťažku (pod 10 %). Zliatina Z2 pri teplote 25 °C poskytla rovnakú koncentráciu železnanu už za polovičný čas, teda pri dvojnásobnom prúdovom výťažku. Na zliatine Z2 sa dosahuje najlepší prúdový výťažok pri teplote 45 °C - až 68 %, ale rýchlo klesá s časom/rastom koncentrácie železnanu. Aktivita zliatiny Z2 pri teplote 5 °C je už veľmi nízka. Zliatina Z5 vzhľadom na vysoký obsah legúry poskytuje veľmi dobrý výťažok aj pri najnižšej teplote 5 °C. S teplotou vo všeobecnosti klesá prúdový výťažok. Maximum prúdového výťažku sa dosahuje krátkodobo na zliatinách Z2 a Z6 pri (25-45) °C. Z dlhodobého hľadiska je najlepšia zliatina Z2. Teplotným optimom sa javí byť 25 °C, keďže prúdová účinnosť je už pomerne vysoká a rýchlosť rozkladu ešte pomerne nízka, čo poskytuje dobrú kombináciu maxima obsahu železnanu, doby elektrolýzy a prúdového výťažku.



Obr.1. Grafy závislosti hmotnostného zlomku ( $w$ ) a prúdového výťažku ( $Y_j$ ) železnanu sodného v roztoku 14 M NaOH od času vsádzkovej elektrolýzy pre rôzne prúdové hustoty a zloženia zliatiny.



Obr.2. Grafy závislosti hmotnostného zlomku ( $w$ ) a prúdového výťažku ( $Y_j$ ) železnanu sodného v roztoku 14 M NaOH od času vsádzkovej elektrolýzy pre rôzne teploty a zloženia zliatiny.

#### Záver

Z roztoku asi 5 hm. %  $\text{Na}_2\text{FeO}_4$  sme izolovali tuhý  $\text{K}_2\text{FeO}_4$  čistoty 85 hm. % zrážaním s KOH. S tým súvisí jeho oddeľovanie od reakčnej zmesi a rekryštalizácia. Oba kroky sú náročné vzhľadom na viskozitu koncentrovaných roztokov hydroxidov, v ktorých sa železany pripravujú a vzhľadom na ich nízku stabilitu. Všetky operácie musia byť uskutočnené rýchlo, za chladu a v prítomnosti stabilizátorov (ak je železan prítomný vo vysokej koncentrácii). Na stabilitu železanov vplyva hlavne autokatalýza ich vlastným rozkladným produktom - hydroxidom železitým, vplyv však majú aj nečistoty, vzdušný oxid uhličitý a prítomnosť stabilizátorov. V konečnom dôsledku ide o veľmi komplikovaný multiparametrový proces rozkladu, ktorý sa navonok javí byť niekedy až náhodný. Napriek tomu, že reprodukovateľnosť našich výsledkov pri elektrolýze je pomerne vysoká, kontinuálna elektrochemická výroba železanov sa zdá byť ťažko prakticky realizovateľná a výrobné procesy zrejme zostanú semikontinuálne. Výhodou našej zliatinovej anódy je vysoká použiteľná prúdová hustota, teda rýchla príprava železnanu vo vysokej koncentrácii až 8 hm. %. Pôsobením legúr sa dosahuje vysoká aktivita anódy, čo umožňuje pracovať pri vysokej prúdovej hustote s dobrou prúdovou účinnosťou a poskytuje dosiaľ najlepšiu popisovanú kombináciu prúdovej účinnosti a prúdovej hustoty. Preto je možné zvýšiť rýchlosť produkcie železnanu až o jeden rád, teda v krátkom čase je možné pripraviť vysoké koncentrácie železnanu, podstatne vyššie než doposiaľ ktoroukoľvek zo známych technológií. Pri intenzifikácii procesu (zvyšovanie objemovej prúdovej hustoty elektrolýzou v úzkom anódovom priestore) je veľkou výhodou, že



sa kyslík vylučuje v obmedzenej miere a nedochádza k tvorbe veľkého množstva peny, ktorá prekážala pri použití štandardných materiálov, ktoré umožňovali použiť len nízku prúdovú hustotu na úrovni jednotiek mA/cm<sup>2</sup>.

### **PodĎakovanie**

Tento príspevok vznikol vďaka podpore MŠVVaŠ SR v rámci projektu VEGA 1/0543/15.

### **Literatúra**

1. SHARMA V. K.: Ferrates: Synthesis, properties and applications in water and wastewater treatment, ACS symposium series 985, 2008.
2. HABER F.: Zeitschrift für Elektrochemie 7, 215, 1900/1901.
3. BOUZEK K.: Studie elektrochemické prípravy železanů, dizertačná práca, VŠCHT Praha, 1997.



# Netradiční technologie oxidace neželezných kovů

M. Chvojka, V. Kreibich, J. Kudláček

České vysoké učení technické v Praze, Fakulta strojní, Ústav strojírenské technologie  
[martin.chvojka@fs.cvut.cz](mailto:martin.chvojka@fs.cvut.cz)

**Klíčová slova:** PEO (Plazmová elektrolytická oxidace), MAO (Mikro-oblouková anodizace), Anodizace neželezných kovů

**Abstrakt:** *Práce se zabývá novými netradičními technologiemi povrchových úprav na neželezných kovech a jejich slitinách. Tyto nové technologie vytvářejí vrstvy se specifickými vlastnostmi především pro tribologické a žáruvzdorné aplikace. Technologie plazmové elektrolytické oxidace je alternativa konvenčním oxidačním technologiím s vysokými užitnými vlastnostmi a je zcela novou úpravou povrchu.*

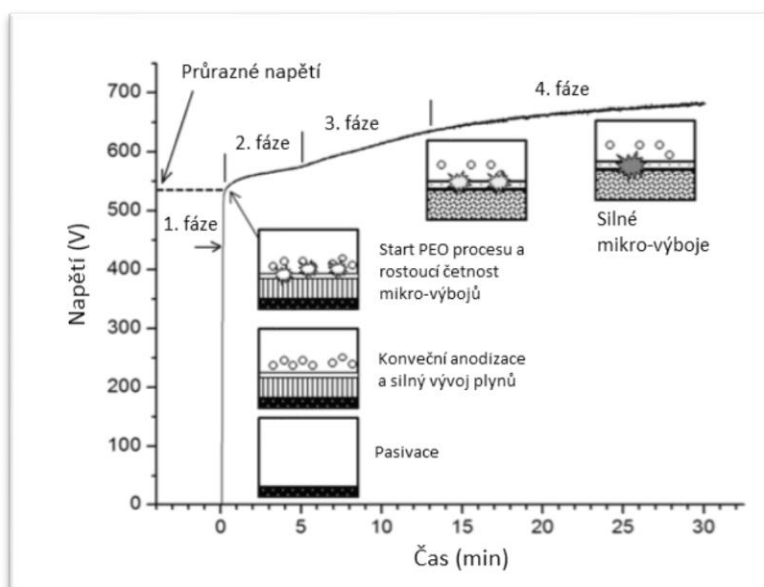
**Úvod:** V posledních desetiletích byla poptávkou po výkonnějších, ekonomičtějším a ekologičtějším technologiích vytvořena také poptávka po nekonvenčních materiálech a k nim i vhodným technologiím povrchových úprav. Zejména v oblastech letecké, kosmické a automobilové výroby dochází k neustálému vývoji v oblastech zlepšování mechanických vlastností, při snižování hmotnosti součástí, tak i celků. Z těchto důvodů existuje rostoucí snaha nahradit konvenční ocelové materiály a litiny lehkými kovy a jejich slitinami. Tyto kovy, zejména hliník a hořčík, mají nízké specifické hustoty (Al 2,7 g.cm<sup>-3</sup>, Mg 1,74 g.cm<sup>-3</sup>, Ti 4,5 g.cm<sup>-3</sup>), ve srovnání s železem (7,86 g.cm<sup>-3</sup>). V současné době rovněž i rozvoj metalurgických technologií těchto kovů dosáhl úrovně, kdy jejich cena a dostupnost jsou stále výhodnější i pro taková použití, kde se do nedávna použití těchto materiálů bralo jako nevýhodné. Tyto samotné materiály obecně vykazují nižší korozní odolnost i odolnost proti opotřebení a jejich rozšířené používání v aplikacích vyžaduje vhodné funkční povrchové úpravy, které jsou schopny poskytovat nové vlastnosti povrchů. Pro výroby z hliníkových slitin je dostupná široká škála povrchových modifikací (tvorba vrstev a povlaků), především používané konverzní vrstvy anodické oxidace (eloxování dekorativní nebo tvrdé) a řada konvenčních povrchových úprav. Eloxování představuje důležitou technologii dekorativních nebo funkčních povrchů hliníkových slitin, kde mohou být realizovány vrstvy obvykle tloušťek 20 až 100 mikrometrů. Tyto vrstvy již mnohdy neposkytují účinnou ochranu proti koroznímu prostředí nebo dalšímu namáhání. Nové progresivní technologie, které představí tento příspěvek, splňují velmi náročné nové požadavky konstruktérů.

**Plazmová elektrolytická oxidace (PEO):** Anglicky označována jako Plasma electrolytic oxidation je relativně nová metoda modifikace povrchů pro vytvoření tvrdých keramických vrstev na povrchu substrátů, jako jsou hliník, hořčík, titan, zirkon a také jejich slitiny. Literatura také používá pro tuto technologii další terminologie, které jsou však naprosto totožné pro tento proces, například Mikro-oblouková oxidace MAO – (Micro-Arc oxidation) a její modifikovaná varianta MMAO (prof. Mamaev – Tomská univerzita) či Mikro-oblouková anodizace MAA – (Micro-Arc Anodisation), anodická oxidace s přeskočením jiskry a jiskřivá anodizace. Tento text se zabývá právě touto technologií, jelikož si díky svým výhodným vlastnostem nachází cestu do povrchových úprav neželezných kovů. Technologie PEO je ve své podstatě podobná běžnému eloxování, ale na rozdíl od eloxování, které se provádí při elektrickém napětí v rozsahu 10 až 50 V, jsou napětí při PEO aplikovány nad průrazné napětí původních oxidických vrstev, typicky tedy 400 až 800 V. Aplikací elektrických napětí s vysokým potenciálem dochází k tvorbě plazmy při mikro-vybíjení vzniklého potenciálu, které se opticky projevuje jako četné jiskření na povrchu základního materiálu součástí. Vzhledem k místnímu tepelnému působení jisker, vznikají specifické keramické vrstvy složené z oxidů substrátu a komplexní oxidy obsahující prvky z elektrolytu. Vrstvy vytvořené technologií PEO mají vynikající

přilnavost k podkladu, vysokou tvrdost, značnou odolnost proti opotřebení, krátkodobou vysokou odolnost proti žáru, specifické elektrické vlastnosti a dobrou korozní odolnost. I přes vytvoření oblasti s četnými elektrickými výboji není základní materiál výrazně tepelně ovlivněn, a tedy nedochází ke změně jeho vlastností. Technologie PEO si získává čím dál více zvýšenou pozornost jako nákladově efektivní, a k životnímu prostředí šetrná povrchová úprava při tvorbě silné a ultra-tvrdé keramické vrstvy na lehkých neželezných kovech a jejich slitinách. V současné době je proces PEO již ve fázi přechodu od výzkumu do komerčního využití, s primárním zaměřením na zvýšenou odolnost proti korozi a ochranu proti opotřebení, ale také nedávné objevení jejího využití na součástech pro biomedicínské aplikace. I přes rozsáhlý výzkum nebyly mechanismy tvorby vrstev a jejich růst zatím dosud plně vysvětleny.

**Proces vytvoření vrstvy:** Během procesu PEO probíhá velké množství různých dějů. Jsou to zejména děje fyzikální (tvorba plasm, tvorba vysokonapěťových výbojů) a chemické, respektive elektrochemické (reakce elektrolytu a substrátu za přítomnosti elektrického proudu).

Samotný proces tvorby se dá rozdělit do několika fází, jak je ukázáno na obrázku č.1. Na začátku procesu v první fázi dochází k lineárnímu nárůstu elektrického napětí a rychle dojde k vytvoření velice tenké izolující vrstvy. V této fázi dochází k vytvoření vrstev shodných s konvenční technologií eloxování a dochází zde ke značnému vývoji plynu z elektrolytu v okolí součásti. Až v této fázi dosáhne elektrické napětí kritické hodnoty průrazného napětí, dochází k výboji v nejslabším místě vrstvy.



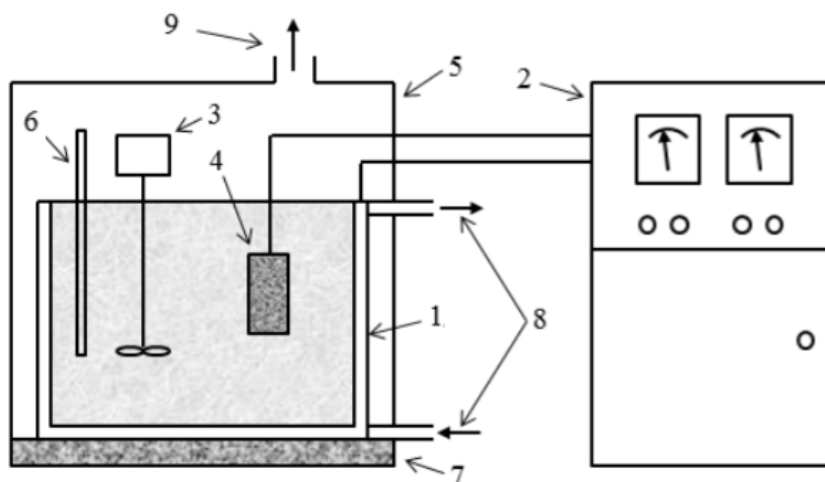
Obr. č. 1.: Proces tvorby vrstvy technologií PEO

Tento stav se postupně rozšiřuje na celou součást, pozorujeme rozzářený povrch s vysokou hustotou výbojů. Toto je charakteristické pro PEO proces. V druhé fázi dochází již k pomalému nárůstu elektrického napětí v čase a růst oxidické vrstvy se zpomaluje (dochází sice k velkému růstu vrstvy, ale zároveň k jeho lokálnímu rozpouštění). V třetí fázi je opět patrný pozvolný nárůst elektrického napětí v čase. Mikro-výboje jsou silnější a oblouky hoří delší dobu, ale jejich četnost se snižuje. Jejich barva se postupně mění od bílé přes žlutou (2. a 3. fáze) až po oranžovou (4. fáze). V poslední čtvrté fázi dochází k mírnému poklesu napětí, výboje jsou velice silné s nižší četností a mají zářivou oranžovou barvu. Výboje tvoří velice důležitou roli při tvorbě vrstvy. Je velice složité, jak takový výboj pozorovat a vysvětlit některé chemické a fyzikální procesy, které v tom okamžiku probíhají v kanálu s výbojem, proto se o vzniku vrstvy vedou stále dohady a otázka jejich tvorby je zatím jen teoretická. V okamžiku dosažení kritického napětí dochází k vytvoření kanálů v oxidické vrstvě s výbojem. V jednom okamžiku na malé ploše dojde k velkému množství takových výbojů a výsledkem je mikro-regionální nestabilita. Teoretická teplota v oblasti zkratu je 4 000 až 10 000 K. Teplota výboje roste s fází tvorby vrstvy. Oblastní teplota plasm v okolí výboje ve zkratovém kanálu je dostatečně vysoká, aby excitovala vše v blízkém okolí výboje, a kolaps výboje nutí různé materiály ke vniku do vrstvy. Aniony z elektrolytu jsou do vrstvy vtahovány vlivem velkého elektromagnetického pole výbojem vytvořeném. Vysoká teplota a tlak v oblasti zkratového výboje natavuje substrát a vzniklou vrstvu, kde dochází k difúzním procesům. Natavený materiál je i díky kinetické energii výbojů vyhazován na rozhraní vrstva/elektrolyt, kde tuhne a dochází k dalšímu růstu vrstvy v okolí výbojových kanálků. Plyn unikající z kanálků na jejich vyústění formuje jejich tvar do kruhu a

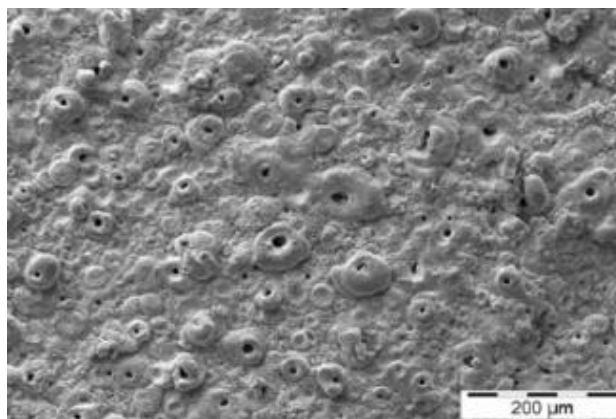
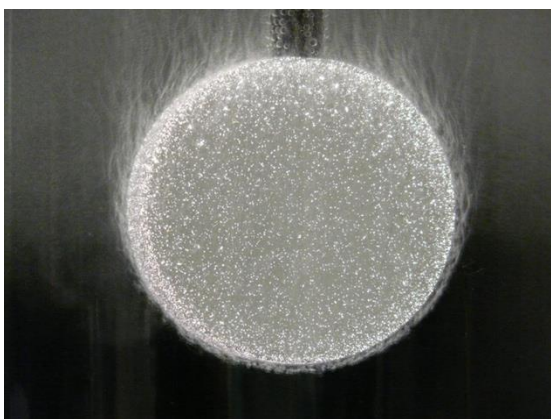
vytváří celkovou strukturu připomínající krátery (viz. obr. č. 4.). V podstatě dochází k neustálému natavování a obohacování oxidické vrstvy s její rostoucí tloušťkou. Vrstva využívající zkratové výboje roste z jejich podstaty na obou stranách substrát/elektrolyt. Na povrchu roste vlivem tavby a vyvrhování materiálu, který dále tuhne v okolo kanálu. U substrátu dochází k jeho natavení a díky přítomnosti kyslíku po výboji dochází za vysoké teploty a tlaku k jeho oxidaci. Díky velice rychlému ochlazování natavených částí dochází ke vzniku krystalické struktury s nanometrickými zrny.

Během procesu jsou rovněž pozorovány tři různé druhy výbojů. Jedná se o výboje v plynu v jednotlivých mikropórech. Výboj typu A proniká do materiálu oxidické vrstvy v malých slepých kanálech. Výboj typu C proniká do větších hloubek v materiálu vrstvy. Výboj typu B je takový, který dosáhne až na základní materiál – substrát a podporuje růst vrstvy z obou stran. Tyto výboje také generují nejvíce tepla. Všechny tři druhy výbojů natavují a přesunují materiál vrstvy a formují výsledné vlastnosti.

**Technologické zařízení:** Vytvoření vrstev technologií PEO je odvislé od mnoha parametrů elektrického napětí, charakteru proudu a použitého elektrolytu. Složení elektrolytu je také odvislé od použitého substrátu. PEO využívá velice podobnou technologii a konfiguraci zařízení, která se používá při konvenčním tvrdém eloxování, ale pracuje za mnohem vyšších elektrických napětí, obvykle v rozmezí 400 až 700 V. Typické uspořádání zařízení pro vytváření vrstev technologií PEO je ukázáno na obrázku č. 2. Primárně se zařízení skládá z vysoce výkonného elektrického zdroje a elektrolyzéry. Elektrolyzér je obvykle vyroben z nerezové oceli nebo plastu, v případě nerezové oceli také slouží jako elektroda (katoda). Soustava je spojena s chladicím systémem pro udržování teploty elektrolytu na požadovanou hodnotu. Chlazení probíhá pomocí výměny elektrolytu nebo přenosem tepla přes vanu. Pokud je nádoba z nerezové oceli, tak musí být umístěna na izolační podklad a ostatní prvky musí být pro bezpečnost uzemněné. Používají se různé typy napájecích zdrojů stejnosměrných (DC), včetně pulsních stejnosměrných nebo střídavých (AC).



Obr.č.2.: Soustava zařízení po PEO - 1. Vana, 2. Zdroj el. proudu, 3. Míchací zařízení, 4. Součást, 5. Krytování, 6. Termočlánek, 7. Izolace, 8. Cirkulace elektrolytu, 9. Odtah



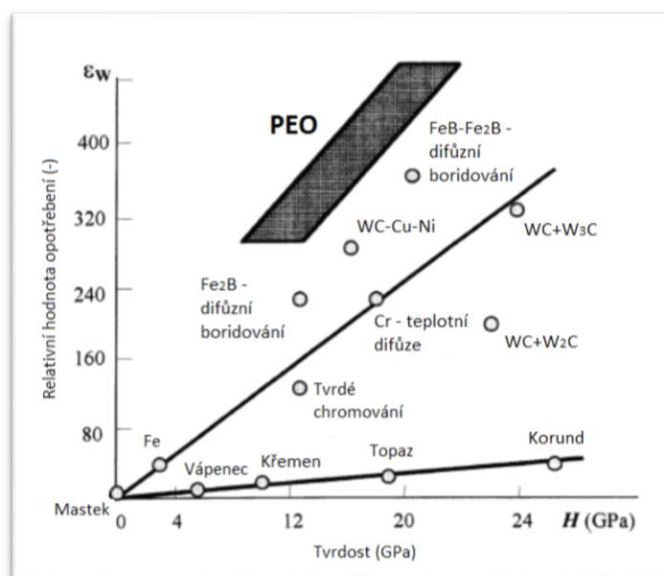
Obr. č. 3.: Součást při procesu PEO

Obr. č. 4.: Snímek rastrovacího elektronového mikroskopu charakteristického povrchu vrstvy PEO

**Aplikace technologie a vlastnosti takto vytvořených PEO vrstev:** Aplikace PEO technologií zahrnují širokou škálu průmyslových odvětví. Technologie je vhodná pro letecký a kosmický průmysl, automobilovou výrobu, elektrotechniku, biomedicínu a řadu dalších možností.

Aplikace souvisí především s následujícími charakteristickými vlastnostmi těchto vrstev:

- a) vysoká tvrdost (až 2 000 HV);
- b) dobré tribologické vlastnosti (odolnost proti opotřebení);
- c) zaručená přilnavost dalších vrstev;
- d) vysoká tepelná odolnost (vrstva je užívaná jako tepelná bariéra krátkodobě 2 000 °C);
- e) biokompatibilita pro růst buněk a integraci implantátů;
- f) dielektrické vlastnosti (vysoká elektrická izolace),
- g) vysoká korozní odolnost.



Obr. č. 5.: Porovnání vlastností vrstev PEO s dalšími technologiemi a materiály

**Závěr:** PEO vrstvy jsou úspěšně aplikovány na hliníkové, hořčíkové, titanové materiály a jejich slitiny. V poslední době je proces PEO také aplikován na zirkon a tantal. Tyto povrchové úpravy – tvorby vrstev jsou velice perspektivní a budeme se s nimi pro jejich výhodné vlastnosti setkávat stále častěji i v běžném strojírenství. Pro popis procesu vytváření těchto povlaků je však třeba další výzkum. Lepším pochopením procesu bude možné posunout dále jejich aplikovatelnost a možné ovlivnění výsledných vlastností.

Na ústavu strojírenské technologie Fakulty strojní ČVUT v Praze se intenzivně ověřují možnosti této technologie ve spolupráci s panem profesorem Anatoly I. Mamaevem z Tomské univerzity a panem doktorem Vladimírem Agartanovem spolupracujícími na tomto projektu. Případní zájemci o tuto technologii se mohou obrátit na autory tohoto článku s dotazem na další informace nebo vytvoření zkušebních vzorků.

#### Literatura:

[1] ANATOLY I. MAMAEV, VLADIMIR ARGANTOV. Mikrooblouková oxidace hliníkových slitin

Konference – Sborník - Progresivní a netradiční technologie povrchových úprav - 2016

[2] BUTYAGIN, P. I.; KHOKHRYAKOV, Ye V.; MAMAEV, A. I. Microplasma systems for creating coatings on aluminium alloys. *Materials Letters*, 2003, 57.11: 1748-1751.

[3] A.L.YEROKHIN, X. NIE, A. LAYLAND, A. MATTHEWS, S.J. DOWEY, Plasma electrolysis for surface engineering, *Surf. Coatings Technol.* 122 (1999) 73–93.

# Slitinová lázeň zinek-nikl nové generace

Ing. Petr Goliáš, ing. Vladislav Vomáčka

Schlötter Galvanotechnik

Slitinové povlaky zinek-nikl si za dobu svého používání našly pevné místo při ochraně výrobků proti korozi. Automobilový průmysl je díky jejich užitným vlastnostem jejich hlavním odběratelem. Současné výrobní tempo průmyslu vytváří tlak jak na kapacitní parametry výrobních linek, tak i na efektivitu výroby spojenou hlavně s výrobními náklady. Technologie povrchových úprav mají ale také svůj ekologický rozměr a i z této strany přicházejí přísnější požadavky na šetrnost vůči pracovnímu a životnímu prostředí. Těmito směry se proto ubírají vývojová oddělení s cílem nalézt funkční a prakticky aplikovatelná řešení.

Moderní slabě kyselé slitinové lázně zinek-nikl již pracují bez kyseliny borité a amonia. Náhrada kyseliny borité octany přinesla kromě snížení negativního vlivu na životní prostředí také pozitivní provozní dopady. Významně poklesla tvorba kalu v lázni a tím i možnosti jeho usazování na anodách, čímž došlo také ke snížení provozního napětí při pokovení, resp. spotřeby elektrické energie. Nové typy lázní pracují také při nižší provozní koncentraci niklu, což při jeho ceně výrazně snížilo náklady na nasazení.

Také u alkalických slitinových lázní zinek-nikl se daří nacházet nové postupy, které provoz zrychlují a zlepšují. Již před více než pěti lety byly testovány alkalické lázně založené na bázi draselných iontů. Náhrada sodíku draslíkem přináší zvýšení vodivosti lázně o cca 20%, což se příznivě projeví při rychlosti vylučování slitiny a při úsporách elektrické energie. Nevýhodou tohoto systému je vyšší cena hydroxidu draselného. Problematické je také odstraňování vznikající potaše, která má při 0°C 5x vyšší rozpustnost než soda. Při překročení horní doporučené koncentrační hranice, která je ale vyšší než u sody, je potřebné lázeň ředit. Provozní nasazení je pak závislé na výsledku bilance kladů a záporů pro konkrétní provoz.

U slitinových lázní zinek-nikl jsou náklady na provoz tvořeny jak náklady na suroviny a energii potřebné k vyloučení požadované vrstvy slitiny na výrobku, tak i náklady na udržení lázně v potřebné kondici. Náklady na suroviny a energii jsou v podstatě určeny sortimentem výroby a požadavky zákazníků a příliš prostoru k jejich ovlivnění k dispozici není. Potřebné množství kovu musí být vyloučeno a k tomu je zapotřebí odpovídající množství přísad a elektrické energie. Zde lze diskutovat pouze o možnostech snížení výnosu z lázní, omezení vzniku přechodových odporů u přívodů elektrické energie apod. Jednotlivé směry a jejich vzájemné vazby jsou všeobecně známy.

Prostor ke změně lze nalézt v oblasti nákladů na zajištění požadovaného výkonu lázně. U běžných alkalických slitinových lázní zinek-nikl dochází při elektrolýze na anodách k tvorbě odpadních produktů, které svou narůstající koncentrací negativně ovlivňují výkonnost lázně. K základním odpadním produktům patří soda, šťavelany a komplexní kyanidy. Tento problém se méně dotýká elektrolytů pro hromadné pokovení, kde se vlivem vyššího výnosu ustaví provozní rovnováha s koncentracemi odpadních produktů obvykle pod kritickou limitní hranicí. Pro výrobu anod se používá čistý nikl nebo silně poniklované ocelové pásy. Použití jiných materiálů (ocel, korozivzdorná ocel) se neosvědčilo. Nevýhodou byla buď kontaminace lázně železem, nebo vysoká cena.

Firma Schlötter vyvinula nový patentově chráněný typ anody, pro jejíž výrobu je použita speciální slitina kovů. Cílem vývoje byla minimalizace tvorby kyanidů při anodických dějích. Kyanidy tvoří komplex s přítomným niklem, čímž dochází k potřebě jeho vyšší provozní koncentrace. Od určité koncentrace pak jejich přítomnost negativně ovlivňuje strukturu vylučování slitinového povlaku v oblastech vyšších proudových hustot. Odstranění kyanidů z lázně je možné pomocí speciálního selektivního ionexu. Tím ale vznikají vícenásobné náklady jednak na pořízení a provoz potřebného zařízení a také na nákup ionexu. Jeho regenerace není ekonomicky výhodná. Omezení tvorby odpadních produktů (vč. kyanidů) je také možné nasazením všeobecně známých membránových systémů se všemi jejich kladů a záporů.

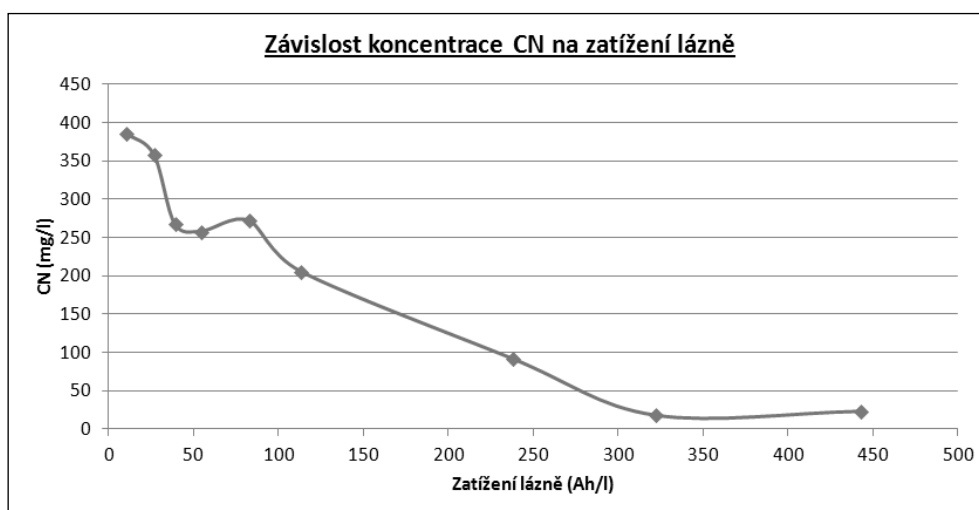
Laboratorní i provozní testy prokázaly, že použití tohoto typu anod se kladně projevuje jak při tvorbě odpadních produktů, tak i při spotřebě přísad. Lázeň také pracuje při nižším provozním napětí. V praxi pak zaniká potřeba snižování koncentrace kyanidů pomocí speciálního ionexu (nebo ředěním lázně) a dochází ke snížení provozních nákladů vynaložených na nákup přísad a elektrické energie.

### Tvorba kyanidů

Nový typ anod byl v provozu nasazen jak u závěsového, tak i bubnového elektrolytu. Byla sledována koncentrace kyanidových iontů v závislosti na měrném zatížení lázně. Výsledky u obou typů lázní prokázaly, že provoz s novým typem anod vede ke snížení koncentrace kyanidů. U bubnového elektrolytu byl pokles rychlejší, jak dokumentují následující grafy:

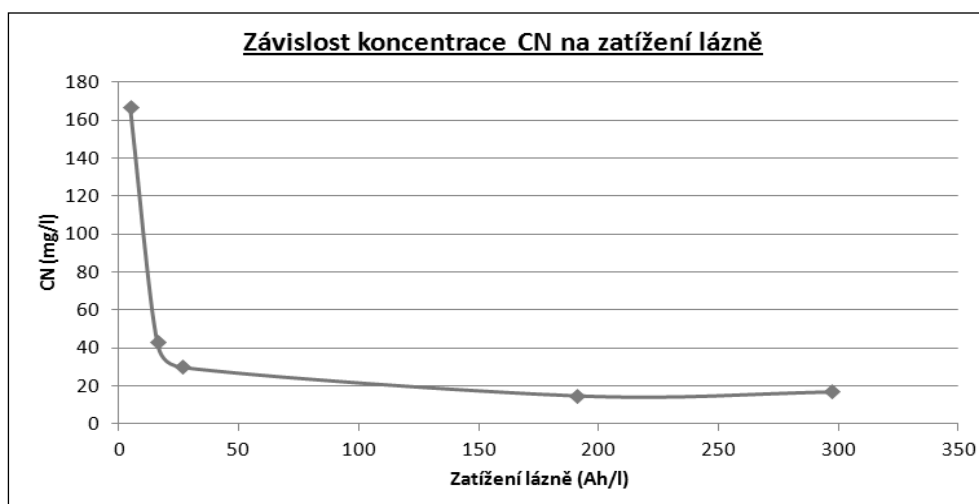
#### 1. Slitinová lázeň ZnNi SLOTOLOY ZN 80 – závěsové pokovení

- počáteční koncentrace CN: **370 mg/l**
- konečná koncentrace CN: **23 mg/l**
- celkové měrné zatížení lázně: **442 Ah/l**
- počet dní testu: **113**



#### 2. Slitinová lázeň ZnNi SLOTOLOY ZN 210 – hromadné pokovení

- počáteční koncentrace CN: **167 mg/l**
- konečná koncentrace CN: **17 mg/l**
- celkové měrné zatížení lázně: **297 Ah/l**
- počet dní testu: **82**





### Spotřeba přísad a elektrické energie

Provozní testy prokázaly kromě vlivu na výraznou redukcí tvorby kyanidů při anodických procesech také vliv nového typu anod na spotřebu jednotlivých přísad potřebných pro provoz lázní. Došlo k výraznému snížení měrné spotřeby nákladově významné přísady, a to hlavně u závěsového elektrolytu. Na základě doposud získaných provozních dat poklesla tato spotřeba o 50%. U dalších průběžně dávkovaných přísad došlo k mírné změně poměru měrných spotřeb.

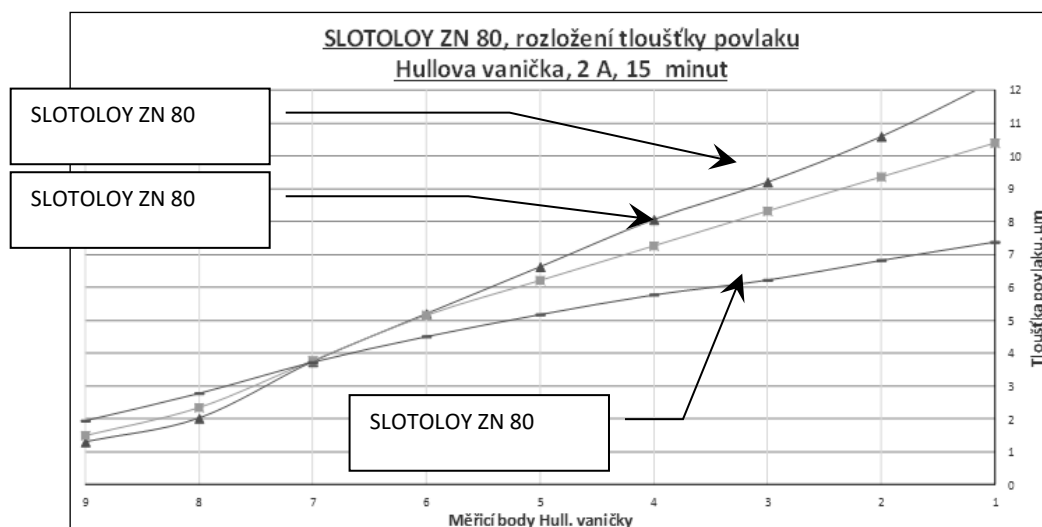
Při výměně standardně používaných ocelových silně poniklovaných anod za anody nového typu byl zaznamenán také pokles provozního napětí při pokovení. Tento pokles se pohyboval v rozmezí 7–15%.

Materiál anod se při provozu lázně nechová inertně a při provozu se rozpouští v závislosti na anodické proudové hustotě. Ze zatím získaných provozních dat vyplývá, že při průměrných anodických proudových hustotách okolo 30 A/dm<sup>2</sup> je průměrný úbytek materiálu anod cca. 8% za měsíc. Při snížení anodických proudových hustot na polovinu poklesne úbytek materiálu anod na cca. 1,5% za měsíc. Jejich životnost je pak srovnatelná s životností běžných ocelových silně poniklovaných anod při použití v nepřetržitém provozu.

### Nový typ přísady

Dosavadní praktické zkušenosti z provozů používajících slitinovou lázeň zinek nikl určily také další směr vývoje. Tím bylo další zlepšení rovnoměrnosti rozložení tloušťek vyloučeného kovu ve spektru reálných proudových hustot a také zlepšení zabíhavost v oblastech nízkých proudových hustot (v dutinách).

Výsledkem tohoto vývoje je nový typ přísady, která v případě provozní potřeby nahrazuje přísadu současnou. Její vliv na rovnoměrnost vyloučeného ZnNi povlaku při testu v Hullově vaničce dokumentuje následující graf:



Potvrdilo se, že provozováním elektrolytu při nižších proudových hustotách (1,5 A/dm<sup>2</sup>) a nižší teplotě lze dosáhnout vyšších tloušťek povlaku v oblastech nízkých proudových hustot. Snížení rychlosti vylučování při snížení provozní proudové hustoty lze kompenzovat zvýšením koncentrace kovu (Zn) v lázni. Větší tloušťku vyloučeného slitinového povlaku lze redukovat použitím nové přísady. Výhody lze shrnout do následujících bodů:

- menší náklady na elektrickou energii
- menší náklady na teplo
- 10 – 20% úspora vyloučených kovů (Zn a Ni)

Provozní testování nového typu anod ze speciální slitiny a nové přísady pro alkalickou slitinovou lázeň zinek nikl dále probíhá. Dosavadní výsledky ale ukazují, že se jedná o přínosnou inovaci v důležitém segmentu povrchových úprav, která zlepšuje jeho bedlivě sledovanou ekonomiku.



# Ovlivňování povrchu laserem

Ing. Jiří Krutina

Lintech s.r.o. Domažlice

Laser jako zařízení využívá vyzařování světla homogenních vlastností a jeho následné zaostření na povrchu materiálu pro vytvoření velkého množství energie na jednotku plochy. Takto koncentrovaná energie má kromě chemického účinku především obrovský tepelný účinek a běžně způsobuje tavení či dokonce sublimaci materiálu, čehož je využíváno v celé řadě různých aplikací.

Pro aplikace vyžadující cílené narušování či přímo odstraňování materiálu s teplotou vysoko nad teplotou tavení je vhodné využít tzv. pulzních laserů. Jejich výstupem je světlo určitých parametrů v podobě diskrétních balíčků energie. Tyto balíčky energie – světelné pulsy jistě vlnové délky - mohou mít různou délku či tvar a mohou nést různé množství energie v závislosti na výkonu užitého laserového zdroje.

Laserové pulsy působí po dopadu na materiál v několika rovinách – materiál může měnit své vlastnosti chemickou cestou, na jeho povrchu či těsně pod ním může docházet k oxidaci, ale rovněž se do určité míry taví a sublimuje. V závislosti na vhodně zvoleném průběhu užitého pulsu a na dalších parametrech laserového systému lze některou z těchto rovin upřednostnit, či naopak potlačit, pokud je to z hlediska aplikace vhodné. Pro správnou absorpci laserového záření v konkrétním materiálu je potřeba využít záření o vhodné vlnové délce. Nejčastěji využívané typy laserů v průmyslu disponují infračerveným světlem o vlnové délce kolem 1 $\mu$ m a výše, které mají obecně dobrou absorpci zejména v kovech a ve většině plastů. Použité výkony pulsních laserových systémů pro zmíněné aplikace většinou dosahují několika desítek W.

Je-li potřeba zdrsnit povrch materiálu, je vhodné využít delší pulsy s větším množstvím energie, která se pohybuje obvykle od několika desetin mJ výše. Pulsy těchto vlastností vytváří po dopadu na materiál kráter velmi malé velikosti. Část materiálu z tohoto kráteru sublimuje do okolí a část materiálu ustupuje do stran, kde vytváří vyvýšenou hranici po obvodu kráteru, mnohdy za vytváření dalších mikrotrhlin v těsné blízkosti. Při vhodně využitém odstupu jednotlivých pulsů od sebe lze vytvořit na povrchu materiálu drobnou síť miniaturních kráterů či vrypů správných rozměrů pro docílení výrazného zvýšení drsnosti ovlivněné plochy.

V některých případech, například při vytváření hlubokých grafických vzorů podobných výsledkům z ražby, se využívá preciznější způsob gravírování, protože výsledný motiv musí splňovat určitou pohledovost. Zde je vhodné využít kratší pulsy než v předchozím případě, protože se snažíme eliminovat přílišnou degradaci povrchu v okolí sublimovaného materiálu. Laser za těchto podmínek většinou nemá dost síly, aby dostatečně vyhloubil materiál v jediném kroku, proto je proces opakován tolikrát, dokud není dosažena požadovaná hloubka vzoru. Je-li potřeba dosáhnout výraznější hloubky (více než 1mm), aplikace se stává složitější kvůli mnoha faktorům, zejména pak kvůli postupnému rozostřování laserového paprsku.

Odpařování tenkých vrstev je principiálně velmi podobné procesu gravírování. Využívá se nejčastěji u sendvičově skládaných materiálů, kdy se snažíme odstranit jen vrchní z nich a pokud možno nepoškodit spodní vrstvu. Některé z těchto aplikací jsou velmi citlivé na správné nastavení systému, kdy je potřeba materiálu dodávat přesně určenou energii za jednotku času. Běžným příkladem je např. odstraňování barevné vrstvy eloxu pro získání kontrastu s hliníkovým podkladem nebo např. odpařování tenké vrstvy barvy z jinak průhledného plastového dílu při vytváření osvětlených tlačítek či kontrol (tzv. „Night and Day marking“). Speciální odnoží je poté aplikace laserového čištění, kdy se odstraňuje pouze vrchní nežádoucí vrstva nanesená na materiál (lak, koroze a jiné nečistoty). Vhodné nastavení laserového paprsku pak umožňuje odstranit tyto nečistoty bez toho, aniž by byla výrazněji změněna struktura původního povrchu.

Poslední z aplikací záměrně ovlivňující povrch materiálu je aplikace laserového značení. Zde se snažíme zabarvovat jen velmi tenkou vrstvu povrchu materiálu, větší zásah do materiálu může mít na aplikaci negativní vliv a může snížit jeho designovou úroveň. Kontrast se vytváří na materiálu většinou chemickým působením laserového záření a jeho barva se obvykle pohybuje v šedé škále. Laserové značení zůstává trvalé, dokud ovlivněná vrstva není odstraněna nebo vystavena takovým chemickým vlivům, které předchází účinky laserového ovlivnění vyruší.

Laserové systémy využívané pro výše zmíněné aplikace se skládají z několika základních prvků, kterými je laserový zdroj, laserová optika a vychylovací hlava a řídicí část systému. Vychylovací laserová hlava dokáže paprsek rozmítávat po 2D ploše (či dokonce ve 3D prostoru, pokud disponuje potřebným příslušenstvím) a dokáže tak ovlivňovat plochu o velikosti od cca 70x70mm až po 400x400mm v závislosti na použitých optických komponentech. Pokud je laserová hlava integrována na externí polohovací systém (např. robotické rameno), laserem ovlivnitelná plocha se dále zvětšuje.

Při laserových procesech je vhodné systém doplnit odsávacím zařízením pro eliminaci sublimovaného materiálu, který může při dlouhodobější inhalaci poškozovat lidské zdraví. Zároveň je nutné dodržovat laserovou bezpečnost, tedy vhodně chránit osoby v okolí laserového systému před zásahem paprsku, zejména je pak potřeba chránit jejich zrak. Laserová bezpečnost je zaručována vytvořením správného krytování, které laserový paprsek spolu s jeho možnými odrazy vhodně odstíní.

# Tamponová galvanizace

Ing. Jan Vytřas

NOVEX Bohemia, s.r.o. Slaný

NOVEX Bohemia s.r.o. zajišťuje tvrdé chromování ve své provozovně ve Slaném. Tato chromovna již působí ve Slaném 50 let, dříve byla součástí ČKD Slaný. Chromujeme zde od malých dílů až po díly o délce 7 500 mm a průměru 500 mm. V rámci tohoto jsme hledali další cesty rozšíření našich služeb a opatřili jsme si dvě nové technologie – mikrosvařování a tamponovou galvanizaci.

Tamponová galvanizace existuje již téměř tak dlouho jako galvanizace sama. Přestože se již používá tak dlouho a v poměrně velkém rozsahu, je zajímavé, že velká část odborné veřejnosti především ve strojírenství tuto metodu nezná. Tamponová galvanizace je špičkový mobilní způsob elektrolytického pokovování lokalizovaných ploch bez použití galvanických van. Při tamponové galvanizaci probíhají stejné procesy jako u klasické galvanizace, jako je chromování ve velkých vanách, ale v případě tamponové galvanizace se nanáší kov pomocí bavlněného tamponu, navlečeného na grafitovou anodu, který představuje obdobně jako u klasické galvanizace anodu. Katodou je podobně jako u klasické galvanizace pokovovaný předmět. Tamponovou galvanizací se nanáší pokovení na přesně určená místa a přesně určené tloušťky. Proces nanášení kovu probíhá mnohem rychleji, než u klasické galvanizace a umožňuje naprosto přesný rozměr tloušťky nanášeného kovu.

Tamponová galvanizace se používá jak k opravám, tak ke galvanizování nových dílů. Používá se při opravách, kdy jsou díly poškozené mechanicky – různé škrábance, vrypy, díry nebo poškození korozí nebo opotřebením. Rozsah využití těchto oprav je veliký. Pomocí těchto oprav se zachrání díly, které by bylo nutné vyrábět znovu za vysokých nákladů a potřeby určitého času na jejich výrobu. Pokud např. vzniknou na pístnici rýhy o hloubce 2 mm, není možno klasickým způsobem opravit, neboť by to bylo nesmírně drahé a technicky nemožné. Představte si, že by se to muselo zbrousit na poloměru o 2 mm a pak je prakticky nemožné dosáhnout původního rozměru klasickou galvanizací, V takovém případě se použije buď kombinace mikrosvařování a tamponové galvanizace nebo jen tamponová galvanizace, oboje je možné. V prvním případě by se poškození částečně mikrosvařováním zavařilo a zaplnila díra a zbytek pokovení by se provedl tamponovou galvanizací nebo by se nejprve otvor zaplnil jedním materiálem a zbytek stejnou galvanickou metodou by se doplnil na původní rozměr. Zařízení pro tamponovou galvanizace je mobilní, což umožňuje provádět opravy i na místě i u dílů zabudovaných v nejrůznějších strojích a zařízeních.

Tímto způsobem se tamponová galvanizace používá v nejrůznějších odvětvích průmyslu, stejně jako naše chromování slouží pro potřeby výroby nejrůznějších odvětví strojírenství. Tamponovou galvanizací se výhradně např. provádí údržba určitých částí všech letadel na světě. Ve všech opravnách letadel na světě se výhradně pro údržbu výsuvných podvozků užívá tamponová galvanizace, stejně jako u dalších částí, obdobně je tomu i při výrobě těchto částí v leteckém průmyslu.

Běžně se používá tamponová galvanizace na opravy na místě v oboru celulózy a papírenství. Mezi typické způsoby použití patří průměry ložisek sacích válců, u sušících válců průměry ložisek hlavy, povrchové vady způsobené údržbou, dále u čerpadel pouzdra ložisek, otvory oběžných kol, čepy ložisek hřídelů a těsnící plochy, u elektromotorů pouzdra ložisek, čepy rotorů, komutátory, sběrnice. Dále u energetických zařízení čepy ložisek parních turbín, přírubové spoje, vložky válců vznětových motorů, otvory ojníc, ložiskové čepy klikových hřídelů. Takřka výhradně se používá tamponová galvanizace na opravu válců v tiskařských a papírenských strojů, kde se oprava provádí bez demontáže přímo na válcích těchto zařízení.

Tamponová galvanizace se používá i v chemických a petrochemických kde umožňuje provádět, rychlé a efektivní cenově výhodné údržbové cykly. Díky použití procesu mohou technici údržby opravovat čerpadla, motory, příruby,

ventily a jiné součásti přímo na místě tak, že nanese kov na součástky bez ohřívání nebo deformace způsobených svařováním nebo nanášením termickými nástřiky. Toto pokovování je 60 x rychlejší než pokovování ve vanách, jedná se o skutečné elektrolytické pokovování, takže kovová vazba je ve své podstatě atomová, což má za následek vynikající adhezi v porovnání s jinými procesy.

Tamponová galvanizace se rovněž používá v oblasti energetiky, mezi typické případy použití patří postřibřování sestav dlaňových tlačítek, tlumícího vinutí, měděných klínů a pásků a povlaků hřídelů a motorových součástek. Především to slouží pro snižování elektrického přechodového odporu a k lepší odolnosti proti opotřebením.

Tamponová galvanizace je i využívána v oblasti železnic, především k úpravě rozměrů opotřebených čepů valivých ložisek náprav, dále k obnově ploch těsnících třecích kroužků, k obnově nadměrných ložiskových kuželů, oprava prohlubní, vrubů a poškození hydraulických a těsnících povrchů, obnova opotřebených těsnění ložisek, sedel a koncových krytů ložisek.

V předešlém textu je uvedeno použití tamponové galvanizace v některých specifických odvětvích, obecně však tamponová galvanizace slouží skutečně k nejširší škole různých výrobků nejrůznějších odvětví strojírenského průmyslu. Její použití je naprosto nezbytné v takových případech, kdy se jedná o opravu nadměrných součástí a součástí, jejichž demontáž by byla technicky a finančně velmi náročná. Jako příklad je možno uvést využití jednou německou firmou na opravu hřídele turbíny o délce 15 metrů a hmotnosti 150 tun. Využití je rovněž vhodné pro výrobu prototypů, dílů se složitou geometrií, kde by rovnoměrná galvanizace běžnou metodou nebyla možná. Jako příklad je možné uvést i slepé díry apod., kde by bylo nutné vyrobít speciální anody, aniž by 100%-ní úspěch bylo možné garantovat. I při našem běžném provozu v chromovně se nám ukazují zjevné výhody tamponové galvanizace nebo kombinace tamponové galvanizace s mikrosvařováním. Pro jednu firmu chromujeme každý den desítky pístnic, před chromováním provádíme kontrolu a bylo předtím zcela běžné, že jsme museli denně vracet zákazníkovi několik kusů, které měly povrchové vady a které pro danou technologii byly v podstatě neopravitelné. Nyní jim tyto díly opravíme, aniž by jakýmkoliv způsobem byla snížena kvalita tohoto výrobku. Obdobně tomu je i při dodávkách dílů od jiných zákazníků, kde často nacházíme problematická místa a jejichž opravy by byly v minulosti obtížné. Tímto způsobem jsme např. již opravovali velkou pístnici na stavebním stroji přímo na staveništi.

Tamponové galvanizace se používá i opravě forem na lisování. Zajímavé je i použití v plynárenském průmyslu, kde se měděným elektrolytem poměďují závitové spoje trubek, čímž se dosahuje dobré manipulace pružného spojení s dobrou schopností těsnit.

Závěrem můžeme konstatovat, že tamponová galvanizace zajišťuje ochranu proti korozi, zlepšuje odolnost proti opotřebením, zlepšuje pájitelnost neb pájecí schopnosti, snižuje elektrický přechodový odpor, zabraňuje oděru. Výhody tamponové galvanizace spočívají v tom, že proces lze provádět na místě, obsluha je jednoduchá, rychlé pokovování na malých až středně velkých plochách, snižuje rozsah nutného maskování, zpracovat lze díly, které jsou příliš velké pro pokovení v nádrži (vaně), snižuje dobu prostoje stroje a zpoždění výroby. Pokovování na požadovanou tloušťku minimalizuje vodíkové křehnutí. Pomocí tohoto procesu je možno obnovit původní rozměry součástí vzniklých opotřebením nebo poškozením.

Námi používaný proces tamponové galvanizace zahrnuje 259 elektrolytů nejrůznějších složení od niklu, kadmia, mědi, kobaltu, zlata, stříbra, cínu, zinku až po nejrůznější slitiny roztoků, z toho vyplývá, že před námi je opravdu velká výzva zvládnout aspoň podstatnou část těchto elektrolytů.

Zdroj : Podkladové materiály firmy Lahner KG a Sifco ASC

# Cyklické korozní komory Q-FOG CCT a CRH firmy Q-LAB Corporation

Ing. Milan Pražák

LABIMEX CZ s.r.o., Na Zámecké 11, 140 00 Praha 4  
www.labimexcz.cz, prazak@labimex.cz, +420 602 366 407



Jedním z cílů úpravy povrchu kovových dílů je zpravidla zvýšení korozní odolnosti dílu. Dříve platilo, že hlavním předepsaným testem atmosférické koroze byla kontinuální zkouška v solné mlze v trvání podle předpokládané odolnosti povrchové úpravy. Avšak rozvoj poznatků o dějích atmosférické koroze ruku v ruce s požadavky zejména automobilového průmyslu přináší stále častější potřebu testů kombinovaných a cyklických, které často zahrnují i fázi kondicionování vzorků na dané teplotě a relativní vlhkosti vzduchu.

## Firma Q-LAB Corporation

Kombinované korozní komory pro cyklické korozní zkoušky amerického výrobce Q-LAB Corporation tak velice dobře mohou splnit dnešní požadavky zkoušek. Firma Q-LAB Corporation byla založena v roce 1956, původní název Q-Panel (do roku 2006) napovídal o výrobě standardních testovacích panelů – podložek pro korozní zkoušky. Nyní, po více než 50 letech produkce panelů, a dnes taktéž širokého sortimentu testovacích komor pro environmentální zkoušky, tato firma poskytuje bohaté možnosti dodávek testovacích strojů pro testy korozní odolnosti, jakož i možnosti testování ve vlastních akreditovaných laboratořích (USA, Německo, ISO 17 025).



Obr. 1: cyklická korozní komora Q-FOG CCT1100

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

## Komory Q-FOG modely CCT a CRH

Design komor vychází z několika základních principů:

- Jednoduchost konstrukce s vysokou spolehlivostí
- Přívětivá obsluha a maximální vizualizace procesu
- Snadný servisní přístup pro úkony operátora i servisního pracovníka
- Dostatečná variabilita funkce komory
- **Vysoká rychlost vytvoření a případné změny parametrů požadovaného korozního prostředí**
- **Rampové- programovatelné rychlosti změny teplota/rel. vlhkost u CRH komor**

Komory mají 4 či 5 základních programovatelných funkcí, z nichž lze skládat jednotlivé programy a testovací postupy:

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

Doplňující, ale dnes zásadní je **možnost regulace relativní vlhkosti** vzduchu při zkoušce (modely CRH) a možnost doplnění postřikového systému pro testy se sprchováním zředěnou solankou za laboratorní teploty (např. testy VOLVO)

doplňkové funkce komor CRH	minimální teplota	maximální teplota
<b>HUMID/RH</b> Regulovaná relativní vlhkost až 100%	20°C	60°C
<b>SHOWER</b> sprchování	20°C	50°C

Komory Q-FOG CCT a CRH se liší od běžně známých cyklických komor vyráběných např. v Evropě již zmíněnou možností rychlých reakcí – změn testovacího prostředí. Komoru je možno rychle vyhřát na požadovanou teplotu elektrickými topeními umístěnými přímo v pracovním prostoru pod oddělovacím roštem - difuzérem. Topná tělesa nejsou umístěna přímo v prostoru určeném pro vzorky, ale jsou v objemu společného vzduchu v komoře a prouděním je teplo rychle odevzdáno do prostoru mezi vzorky.

Pro **zkoušky v solné mlze** je možno použít klasické 5% roztoky NaCl neutrální i kyselá, resp. s měďnatými ionty (ISO 9227, ASTM B 117), dále pak jsou využívány roztoky s malou koncentrací soli – např. Prohesion test. Solanka je dvoustupňově filtrována, průtok je programově nastavitelný a regulovaný dávkovacím čerpadlem s doplňkovou vizuální možností kontroly průtoku na průtokoměru. Je možno provést přepojení na Prohesion testy, kdy je vynecháno zvlhčení vzduchu, jak vyžaduje norma, přemostěním zvlhčovače.

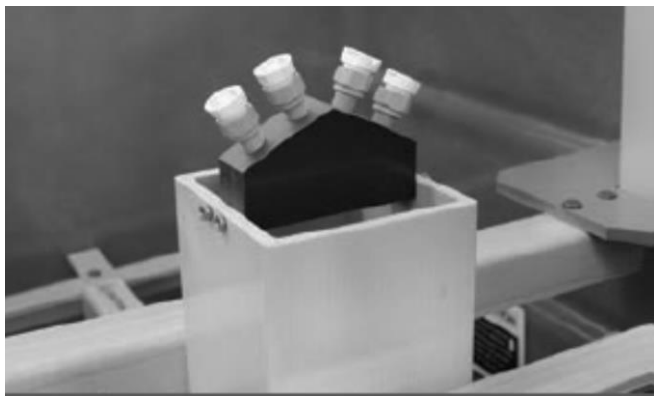
*Intenzivní sušení vzorků profukováním horkým vzduchem je možno provádět až do teploty 70°C, což přesahuje o 10 - 20 °C teploty běžně nabízené u jiných výrobců korozních komor.*

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

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

**Regulace relativní vlhkosti vzduchu v komoře CRH je zajištěna předávným klimatickým systémem.** Kompresorová „před“klimatizační jednotka na vstupu vzduchu do komory zajišťuje potřebnou teplotu vzduchu vcházejícího do komory chlazením či ohřevem s tím, že tento vzduch může podle potřeby sušit na požadovanou hodnotu vlhkosti. V komoře samotné pak probíhá naopak vyhřátí na požadovanou teplotu zkoušky a případné dovlhčení vzduchu pomocí mikrotrysek rozprašujících demineralizovanou vodu. Proud vzduchu se nikdy nevrací do kompresorového chlazení, systémem regulace klapek pak z určité části cirkuluje v komoře a strojovně komory, kde probíhá měření relativní vlhkosti psychrometrickým senzorem chráněným proti působení solné mlhy. Část vzduchu podle regulačních potřeb komory pak komoru opouští ventilačním komínem.





**Spray systém pro sprchování vzorků** je samostatně programovatelný, je osazen tryskami s automatickým čištěním čistou demineralizovanou vodou. Systém využívá násobku dráhy vodních kapek k lepší distribuci na vzorky, vzorky jsou tak sprchovány kapkami, které jsou tryskami nejdříve vystřikovány nahoru v širokém úhlu rozptylu a dopadají tak na vzorky s dobrou homogenitou intenzity smáčení v celém půdorysu komory. Testy přímým postříkem vzorků solankou bez použití stlačeného vzduchu jsou většinou prováděny solankou o nižší koncentraci (např. 0,1 nebo 1% NaCl), případně jsou přidávány další soli jako např. chlorid vápenatý. Především při užití

Obr. 2 : systém trysek pro sprchování vzorků - CRH600/1100

vápenatých solí je nutný proplach trysek po ukončení postříkové fáze, aby nedocházelo k nasychání solí na tryskách a taktéž k postupnému vzniku uhličitanu vápenatého, který by jemné trysky postupně ucpával. Tyto zkoušky předepisují např. normy GMW 14872, VOLVO1027,149 a 1449 a jejich objem bude pravděpodobně dále narůstat.



Dalším zajímavým doplněním komor Q FOG CRH 600/1100 je pak **rám s tryskami pro ostřík stěn komory** demineralizovanou vodou (obr.3). Tento systém slouží k rychlému zchlazení komory a mytí stěn komory. Je předepsán např. normou RENAULT D 17-2028, která dále klade i vysoké požadavky na vlhkostní systém komory, protože obsahuje zkušební krok s velmi nízkou relativní vlhkostí při nízké teplotě, tedy 20% RH při 35°C.

Obr. 3: sprchovací rám pro ostřík stěn komory CRH

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



Vzorky se ukládají do držáků pro ploché vzorky viz obr. 4, tyto držáky jsou pak zachyceny ve žlábkách komory v umístění nad difuzérem – roštem s kulatými dírami. Prostorové vzorky je možno pokládat nebo zavěšovat na tyče, které se fixují do půlkulatých žlábků na přední a zadní straně komory. Umístění všech nosičů vzorků je velmi rychlé a jednoduché bez dalších pomůcek, tím je zajištěna možnost snadného čištění komory a šetří se čas operátora.

Obr. 4: korozní panely v komoře Q-FOG CCT 600

#### Technická data a popis

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

Kapacita vzorků	model CCT600, CRH600	model CCT1100, CRH1100
panely 100 x 300 mm	128	200
panely 75 x 150 mm	160	240
Objem komory		

včetně víka	640 litrů	1103 litrů
bez víka	511 litrů	857 litrů
Vnitřní rozměry		
délka	109 cm	145 cm
šířka	66 cm	82 cm
výška bez víka	46 cm	46 cm
výška včetně víka	74 cm	79 cm
Vnější rozměry		
délka	182 cm	221 cm
šířka	105 cm	123 cm
výška	124 cm	128 cm
Elektrické připojení	230±10% 1N /50Hz / 3,2kW	230±10% 1N /50Hz / 4,2kW



Obr. 5: Tyče pro zavěšení vzorků v komoře

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

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

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

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

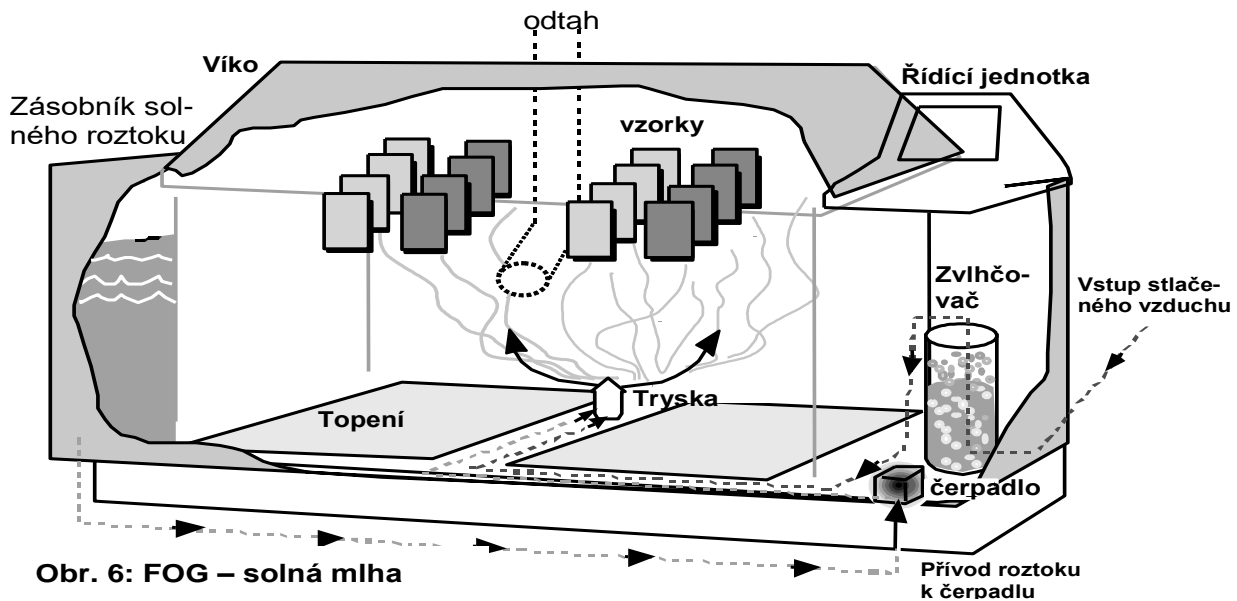
### Schematická zobrazení testů

Na následujících schématech jsou ukázány základní principy práce komory v jednotlivých režimech..

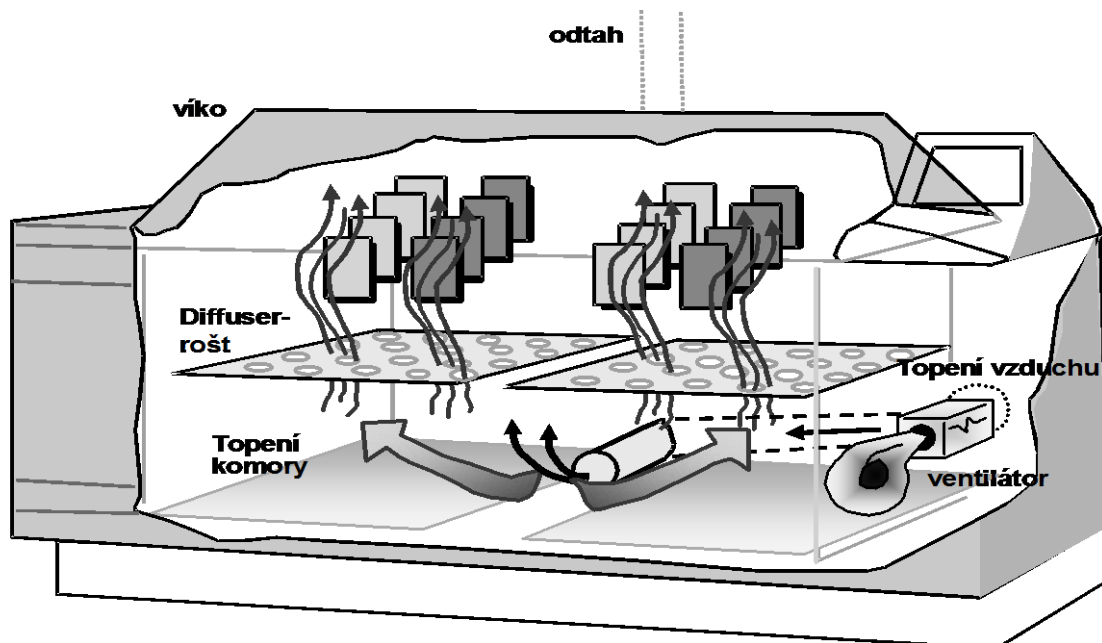
**Při funkci FOG – solná mlha** (obrázek 6) se rozprašuje jemná mlha korozivního roztoku do pracovního prostoru komory.

Systém pracuje následovně:

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



Obr. 6: FOG – solná mlha



Obr. 7: DRY - sušení

**Při funkci DRY - sušení** (obrázek 7) je profukován vzduch komorou za účelem sušení vzorků.

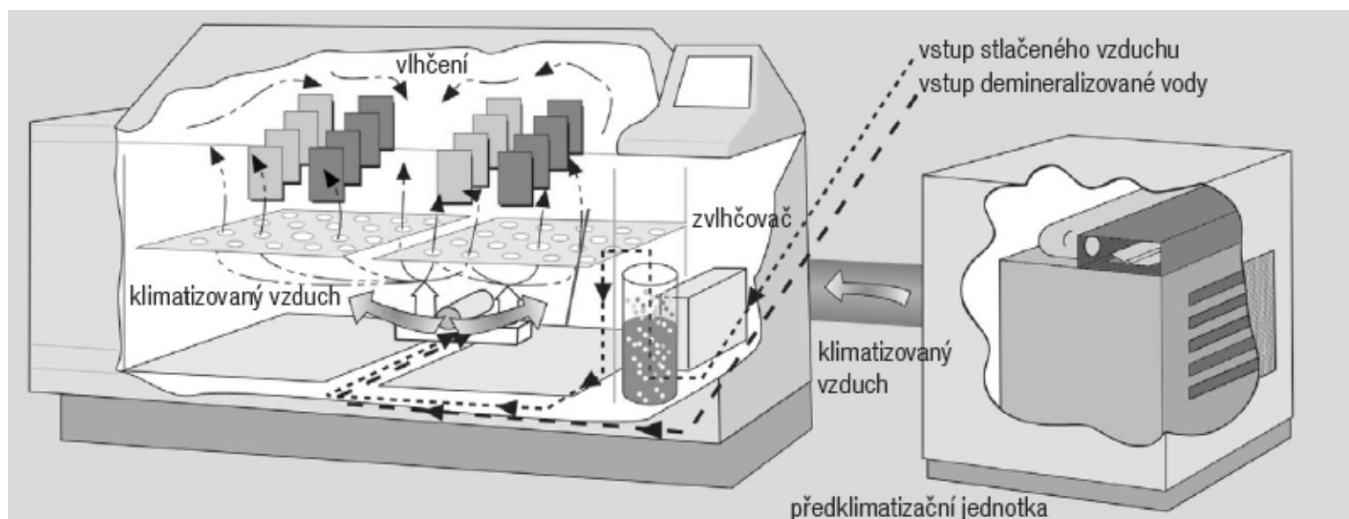
Systém pracuje následovně:

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

**Při funkci 100% vlhkosti - kondenzace** (obrázek 8) se dávkuje horká pára do pracovního prostoru komory, aby došlo ke zvýšení vlhkosti v komoře na 100% rel. vlhkosti.

Systém pracuje následovně:

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



**Obr. 9: regulace relativní vlhkosti**

**Při funkci regulace relativní vlhkosti** (obrázek 9) je komora zásobena vzduchem po úpravě obsahu vodních par a regulované teplotě. Klimatizační modul (vpravo) je schopen vzduch ohřívát i chladit a měnit tak jeho relativní vlhkost i celkový obsah vody. V komoře samotné je vzduch podle potřeby dovlhčován, ohříván či vyfukován profukovacím systémem. Je možno nastavit konstantní podmínky teplota/rel. vlhkost i rampy průběhů v čase. Komora s regulací vlhkosti je tak víceméně nezávislá na podmínkách okolí a umožňuje plnění mnoha norem, kde fáze či rampy teplota/vlhkost jsou vyžadovány, zpřesňuje tak např. plnění normy PV 1210 a mnohých dalších.



#### **Prezentace firmy**

Firma Q-LAB Corporation se pravidelně zúčastňuje veletrhů příslušných pro jejich oblast zaměření, zásadní akcí je pak v periodě 2 let European Coating Show konané na jaře v německém Norimberku. Je jistě potěšitelné, že v hale výrobců laboratorní techniky pro kontrolu povrchových úprav tato firma již tradičně staví stánky s největší výstavní plochou a vystavuje minimálně 5 zkušebních komor.

V letošním roce proběhne European Coating Show v termínu 4 - 6. dubna opět v Norimberku.

Obr. 10 : stánek firmy Q- LAB Corporation na Coating Show

#### **Prodejní a servisní zázemí firmy Q- LAB Corp.**

Komory Q-FOG CCT jsou provozovány po celém světě, často daleko od dosahu firmy či jejího zástupce. Stroj a dokumentace k němu, stejně jako systém výměny náhradních dílů je vytvořen tak, aby každý uživatel si mohl pomoci na dálku sám, pokud je potřeba. U nás je velký důraz je kladen na firemní instalaci stroje, zaškolení obsluhy a periodické prohlídky, případně kalibrace. Jen správně nainstalovaný stroj, dostatečně zaškolená obsluha a přítomnost servisu může zaručit plnohodnotné využití korozní komory.

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

#### **Závěrem**

Tento příspěvek je malou exkurzí do oddílu zajímavě řešených korozních komor. Jak jsem již zmínil na počátku, základní myšlenkou při tvorbě technického řešení komor Q-FOG CCT a CRH byla potřeba vytvořit komoru pro rychlé střídání korozních prostředí. To se jistě podařilo a testy Prohesion, CCT 1, CCT4, PV 1210 a další tak mohou výrazně realističtěji simulovat skutečné korozní podmínky v místech s rychlými změnami prostředí jako např. v motorovém prostoru vozidla.

# Ohlédnutí za uplynulými padesáti ročníky.....

Zdeněk Vostatek

Na počátku tohoto vzpomínání na Aktivity galvanizérů musím konstatovat, že tyto akce navštěvuji s malými přestávkami "až" od 3. ročníku. Ovšem z vyprávění spolupracovníků, kteří se předešlých dvou zúčastnili, a legend, které se dodnes tradují mezi pamětníky, si mohu docela dobře představit průběh.

Hlavní pořadatel - Dům kultury odborů Jihlava (DKO) - tak založil tradici, která bez přestávky trvá dodnes a pevně věřím, že bude pokračovat i nadále v této nastoupené cestě.

V letech, kdy se realizovaly první ročníky aktivu, bylo politické klima uvolněnější, a tak na rozdíl od let následných, byli mimo odborníků z celého Československa zváni i zástupci zahraničních firem, kteří informovali o svých nových technologiích a procesech. Bohužel, tento trend se však poměrně brzo změnil a zahraniční účastníci se nesměli aktivu zúčastňovat.

Již od počátku se však dodržovalo pravidlo, že jako posluchači i přednášející byli nejen pracovníci z výzkumných ústavů a odborných firem, ale i pracovníci ze závodů. A byli to nejen technologové a ostatní technici, ale galvanizéři "přímo" od van. Při svých kontaktech a rozhovorech s tehdejšími zahraničními partnery, jsem vždy slyšel v jejich otázkách a názorech v určitém slova smyslu "závist" k této skladbě účastníků. Tento zvyk všestranné skladby účastníků a přednášejících se udržoval po celá léta a já doufám, že se k této tradici zase navrátíme ve větší míře, než tomu nyní je. Je mi jasné, že moderní technologie tradiční práci u van vytlačily na okraj zájmu, ale přesto bych rád slyšel přednášky o problémech pracovníků z moderních a novými technologiemi vybavených galvanizoven. Je běžné a pochopitelné, že si v současné době firmy snaží zachovat své „know-how“, ale vždyť jenom sdílení situací, vzájemná konfrontace problémů a jejich řešení, pomáhá celému oboru povrchových úprav.

Na začátku sedmdesátých let bylo zavedeno nepsané pravidlo, že hlavním pořadatelem bude Dům odborů, který zajistí organizační část akce konference, a programovou náplň jednotlivých ročníků budou střídavě zajišťovat a garantovat tři hlavní pořadatelé: Státní výzkumný ústav ochrany materiálu (SVUOM) Praha, Kovofiniš Ledec nad Sázavou a VCHZ Synthesia, závod Uhřetěves (který se v roce 1974 změnil na Barvy a laky, závod Uhřetěves a v roce 1990 na Pragochemu Uhřetěves).

Od 70. let se velmi rychle začaly prosazovat procesy, které byly bezkyanidové, a především lázně pro nejrozšířenější technologii, kterou bylo závěsové a hromadné zinkování. Odborné přednášky v té době kladly velký důraz právě na skutečnost, že odstraněním kyanidů se budou moci tyto elektrolyty používat i galvanizovnách, které neměly neutralizační stanice vybavené pro likvidaci kyanidových sloučenin.

V první fázi se jednalo o alkalické zinkovací lázně. Následně v dalších ročnících Aktivu se však začal probírat problém se zbytkovými koncentracemi těžkých kovů v odpadních vodách. To bylo způsobováno složením komplexotvorných složek v leskutvorných přísadách, které obsahovaly vysoké koncentrace "tvrdých" komplexantů, především EDTA. Další nepříjemnou vlastností bylo vylučování zinku na vnější straně bubnů. Takto vyloučený zinek měl houbovitou strukturu a v několika případech došlo k samovolnému "zahoření" vlivem jeho reakce s hydroxidy, které byly nosnou součástí těchto lázní.

Zanedlouho se pomalu začaly prosazovat slabě kyselé zinkovací elektrolyty a opět vznikal problém s likvidací odpadních vod z důvodu obsahu amonných solí, které byly postupně nahrazovány lázněmi bez amonných iontů, které opět s těžkými kovy vytvářely těžko odbouratelné amokomplexy.

Postupně byly zařazovány prezentace nových typů leskutvorných přísad pro niklovací a kyselé mědicí lázně jak tuzemské, tak i od zahraničních výrobců. Byla umožněna již prezentace i pracovníkům zahraničních firem (tím jsou míněny hlavně firmy z tak zvané "kapitalistické" ciziny). Tato část programu byla většinou hlavní náplní kolegů ze SVUOM a Pragochemy.

Nejen tyto skutečnosti, ale i tlak na ekologické chování galvanických provozů a důraz na omezení spotřeby oplachové vody bylo každoroční nutností získat přednášející z této oblasti.

Hlavní osobou byl Ing. Bahenský (SVÚOM) a jeho vzorečky, kde se to hemží vzorci se symboly  $C_0$ ,  $C_1$ ,  $C_2$  jsou na pořadu i současných Aktivů. A není náhodou, že přednášející jsou často jeho žáky.

Podstatnou částí přednášejících byli pracovníci z ledečského Kovofiniše, kteří prezentovali své výrobky a jejich inovační změny. Za tu dobu se např. od zvonů typu ZAP, přes bubnové typy NT došlo v technologickém vybavení dílen doopravdy daleko. Nemluvě o vybavení elektronickými čidly, která jsou schopna řídit mnoho funkcí zařízení. Totéž platí i o zdrojích proudu pro galvanizovny (firma Dehor). Když jsme v učilišti dostali do dílny první selenový usměrňovač, všichni se k nám jezdili dívat, jak toto zařízení vlastně funguje.

Na počátku 80.let bylo velkou módou zavádění tzv. hmotově uzavřených okruhů. Při přednáškách vypadalo vše jako ohromná úspora vstupních chemikálií a vody. Ovšem po provozních zkušenostech, kdy se v procesních vanách začaly hromadit balastní látky, se tato myšlenka příliš neujala.

Politické změny v 90. letech měly vliv i na Aktiv galvanizérů. Některé státní firmy zanikaly, další soukromé vznikaly. To se projevilo i ve slabší účasti na aktivech v letech 1990 a 91.

Avšak v dalším roce se již zájem o tuto odbornou akci opět projevil ve zvýšené účasti nejen českých a slovenských firem, ale začali se objevovat i zahraniční přednášející.

Na přípravě aktivu se začal podílet přípravný výbor, který byl složený nejen ze zástupců původních pořadatelů, ale i z pracovníků nově vznikajících soukromých firem (Aquacomp Hard a Ekol, Ledec n. Sáz., MAG Jablonec, Galvanotechna Jablonec). Programová náplň aktivů se tak rozšířila o prezentaci těchto nově vznikajících firem a zvolna se stávalo skutečností, že se pomalu začaly z programu vytrácet všeobecné přednášky.

4. března 1994 byla založena a registrována Česká společnost pro povrchové úpravy (dále je ČSPÚ), která převzala odbornou garanci programové náplně aktivu galvanizérů.

Organizačním garantem a realizátorem byl ovšem stále Dům kultury, a to až do roku 2009. Od roku 2010 je odborným i organizačním garantem aktivu Česká společnost pro povrchové úpravy a místem konání se stal hotel Gustav Mahler.

Vyjmenovat všechny osobnosti a hlavní postavy nelze, a určitě bych mohl na mnohé zapomenout. Ovšem o některých se nelze nezmínit. Velkými postavami byl např. Ing. Vladimír Krejčík (KF Ledec), František Porazil (Barvy a laky Uhřetěves). Pochopitelně každý pamětník by navrhl ještě další a další jména. Nesmíme zapomenout i na pracovníky DKO Jihlava, kteří zajišťovali organizaci a služby všem účastníkům. Z mnoha jmen tak mohu např. jmenovat Josefa Rezka a Evu Purmanovou. Bohužel, s některými se již nemůžeme setkat.

Několik kolegů a pamětníků mnoha Aktivů obdrželo pozvání na jubilejní 50. ročník a jsou zde přítomni jako hosté. Jsou mezi nimi i tací, kteří, byli na 1. aktivu galvanizérů a absolvovali většinu dalších např. Zdeněk Blažek.

Stará přátelství z těchto setkání přetrvávají, a tak jsme se s několika přáteli v roce 2009 dohodli, že se sejdeme v malém ale příjemném hotelu nedaleko Ledče nad Sázavou a navštívíme Kovofiniš. To jsme po společné úmluvě označili za nultý ročník "Setkávání galvanických babek a dědků". Z původních 8 účastníků se s přibývajícím ročníky naše "společnost" stále rozrůstá, a tak v loňském roce 2016 nás již bylo 30. Při této příležitosti rád bych za všechny poděkoval vedení ČSPÚ za zastřešení těchto našich aktivit a hlavně i za finanční pomoc při zajišťování noclehů a exkurzí do provozů PÚ v blízkém okolí našich střetnutí.

**INZERTNÍ  
PŘÍLOHA**