



**Česká
společnost
pro povrchové
úpravy**

52.

**CELOSTÁTNÍ
AKTIV
GALVANIZÉRŮ**

**SBORNÍK
PŘEDNÁŠEK**

JIHLAVA, 5. - 6. 2. 2019

52. celostátní aktiv galvanizérů Jihlava

Vydala Česká společnost pro povrchové úpravy, z.s., Lesní 2926/5, 586 03. Jihlava
v rámci 52. celostátního aktivu galvanizérů v Jihlavě.

Vyšlo v nákladu 180 ks.
Tisk: ETIS, s.r.o., Žižkova 10, Jihlava
- únor 2019 -

ISBN: 978-80-905648-5-5

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

Ioni jsme společně otevřeli druhou padesátku našich setkání. Čas letí skutečně rychle a dnes, v prvním pracovním úterý měsíce února 2019, budeme otvírat již 52. Aktiv galvanizérů. Věřím, že nás opět čekají na tradičním místě, v krásném sále jihlavského hotelu Gustav Mahler, dva příjemné dny, vyplněné nejen odborným jednáním, ale také celou řadou osobních schůzek, navázání nových kontaktů a přátelství, prostě dva dny bez stresu, naplněné pouze poznáním a pohodou.

Loňský aktiv se zaměřil na snižování nákladů, spotřeby materiálu, vody a energií. Byla přednesena řada zajímavých příspěvků a námětů, jak tyto vize naplňovat. Pro letošní jednání 52. Aktivu galvanizérů vypsala přípravný výbor nosné téma

Průmyslová revoluce a povrchové úpravy

s podtextem - **Průmysl 4.0 a povrchové úpravy**. Záměrem je rozšíření tématu a jeho širším pokračování z loňského roku. Má-li být uskutečňována skutečná průmyslová revoluce, je žádoucí disponovat kádrem vzdělaných odborníků na všech stupních pracovního procesu. To je v současné době velký problém a nejen v oblasti povrchových úprav. Výrazně chybí vyučenci, vždyť náš výuční obor „galvanizér“ byl zrušen bez náhrady před 26 roky a ministerstvo školství i přes naši usilovnou snahu stále nemůže najít „odvahu“ ho zpět zavést, střední školství nemá obor povrchových úprav ve svých osnovách a technické vysoké školství se jen letmo zmiňuje, že něco takového existuje. Jak rozvíjet obor, když není s kým ?

Na letošní Aktiv je přihlášeno 27 odborných přednášek a příspěvků. Některé další pozdní přihlášené, jsme byli nuceni z kapacitních důvodů odmítnout a doporučit jejich prezentaci v sekci posterů, případně na další ročník aktivu. Tak jako v minulých létech, 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. Pavel Růžička, Ing. Pavel Vodehnal,
RNDr. Marie Volnerová a Ing. Vlastimil Vrátný.**

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

V Jihlavě, 5.2.2019.

52. celostátní aktiv galvanizérů Jihlava

52. celostátní aktiv galvanizérů Jihlava

Přehled přednášek		
Ing. Pavel Franče, CSc.	Aspekty vodního hospodářství v povrchových úpravách kovů	7
Ing. Václav Polák	Inovace vinutých svíčkových filtrů Ekofil	13
J. Bárta, V. Jonák, V. Weiss, S. Ivanová, M. Pazderová	Pulzní anodická oxidace hliníkových slitin	19
Ing. Jan Kolačný	Současné trendy stavby korozních komor Q-FOG CRH s regulací relativní vlhkosti a rychlými přechody podmínek prostředí	25
Ing. T. Fuka	Voda – limitující faktor provozů povrchových úprav	29
Ing. Petr Strzyž	Czech and Slovak Galvanizing Award 2018	33
M. Zemanová, E. Dojcsánová, L. Křišťofíková	Vplyv biofilmu na zliatinové povlaky Zn-Ni a Zn-Fe	39
Ján Híveš	Je možná náhrada tvrdého chrómu ?	43
K. Kreislová, Z. Barták, T. Kreislová, L. Turek	Defekty galvanických povlaků	45
Ing. Petr Goliáš, Ing. Vladislav Vomáčka	Slitinnové pokovení zinek nikel - současné trendy	55
Ing. Roman Konvalinka	Ferronium - nová slitinnová lázeň zinek-železo	61
Giorigo Stabilini	Goldeneye	63
Ing. Tomáš Chvátal	Automatické dávkování alkalického chemického niklu a zpracování dat	69
Tomáš Bouda	Analytické služby v oblasti kontroly	73
Ing. Maroš Ďurík	Nové trendy v řízení napájecích zdrojov	75
Ing. Pavel Váňa	Způsoby regenerace směsné kyseliny z moření vysocelegovaných ocelí	79
Martin Virág	Zinko-niklová slitina pro povrchovou úpravu brzdových komponentů	89
M. Bobák, D. Malý, M. Kout, N. Václavíková	Membránové procesy pro regeneraci roztoků z galvanických procesů	93
Pavel Vodehnal	Příprava povrchu dílů z titanu a nerezových materiálů, jako jedna z etap kontroly kvality nedestruktivní zkouškou	99
Ing. Xenie Ševčíková, Ph.D.	Vlastnosti a specifika konstrukčního návrhu povrchových úprav	105
Doc. Ing. M. Paidar, Ph.D., Ing. J. Mališ, Ph.D.	Využití 3D tisku ve vývoji a provozu galvanických procesů	111
doc. Ing. V. Kreibich, CSc., Ing. J. Kudláček, Ph.D.	Povrchové úpravy z pohledu vývojových etap a potřeb	115

52. celostátní aktiv galvanizérů Jihlava

ASPEKTY VODNÍHO HOSPODÁŘSTVÍ V POVRCHOVÝCH ÚPRAVÁCH KOVŮ

Ing. Pavel Franče, CSc.
ČVUT v Praze, Fakulta strojní

Člověk potřebuje vodu ke svému životu a také ke většině činností, které vykonává. Bez vody nemůže tedy existovat ani průmysl. Omezené zdroje vody a stále větší nároky na ochranu životního prostředí nás nutí s vodou hospodařit. Také v poslední době stále více diskutované sucho, jehož výskyt není pro odborníky ničím novým, ovlivní v blízké budoucnosti celosvětově dostupnost vody v potřebném množství i kvalitě. S výjimkou let 1997 a 2002, kdy v důsledku neobyčejně intenzivních srážek došlo k rozsáhlým povodním na území Moravy a Čech, bylo a je sucho běžnou součástí i našeho klimatu ve střední Evropě. Extremita počasí by měla podle klimatických scénářů v příštích desetiletích narůstat. Výkyvy by ale měly být na obě strany, deště a bouřky budou střídát období sucha a měli bychom si na ně proto zvykat.

Cena vody

Nedostatek zdrojů vody a náklady vynaložené na její úpravu se pochopitelně projeví v její ceně. V roce 2015 byla dle šetření Českého statistického úřadu průměrná cena, včetně 15% DPH, pro vodné 40,94 Kč/m³ a průměrná cena pro stočné představuje po zpřesnění metodiky výpočtu 35,30 Kč/m³. V následujících letech dochází k dalším úpravám. Např. v Praze byla cena vody na rok 2018 stanovena takto: vodné - 48,30 Kč/m³, stočné - 39,09 Kč/m³, celkem 87,39 Kč/m³. Oproti roku 1990, kdy celková cena vody pro domácnost za 1 m³ činila 80 haléřů, se jedná o více než 100 násobné navýšení její ceny. Od 1. 1. 2019 dojde k dalšímu navýšení ceny, vodné - 48,96 Kč/m³, stočné - 40,70 Kč/m³, celkem 89,66 Kč/m³, tedy o více než 2 Kč za 1 m³.

Největší množství vody se spotřebovává v energetice, velkou potřebu má také chemický průmysl, hutnictví nebo výroba papíru. Většinu odběrů pro průmysl zajišťují povrchové zdroje (70-75%), menší podíl vlastní podzemní zdroje (6-9%) a zbytek dodávají veřejné vodovody. Voda použitá v průmyslu a energetice se z větší části vrací zpět do vodních toků. Výpusti průmyslových odpadních vod tak patří mezi nejvýznamnější bodové zdroje znečištění. Jejich vliv na kvalitu vody byl velmi negativní především v minulosti, kdy neexistoval odpovídající systém čištění odpadních vod. Rozhodující období pro snížení zátěže toků průmyslovými odpadními vodami nastalo v 90. letech v souvislosti s restrukturalizací a modernizací průmyslu a především pod vlivem postupného zavádění environmentální legislativy EU.

Legislativa

Současná legislativa na úseku čištění odpadních vod v ČR vychází z principů příslušných směrnic Evropské unie (91/271/EEC a 2000/60/EC) a navazuje na tradici předchozí legislativy, která byla ve směru k čištění odpadních vod mimořádně dobře a prozíravě koncipována (zákon o vodách č. 138/1973 Sb. a prováděcí nařízení vlády č. 25/1975 Sb.). Určitým potvrzením kvality této původní právní úpravy je fakt, že vodní zákon byl po předchozích novelách celý změněn až v roce 2001. Stávající vodní zákon (zákon č. 254/2001 Sb., v platném znění) se zabývá čištěním odpadních vod v Díle 5 „Ochrana jakosti vod“. V paragrafu 38 v odst. 3 je ukládána povinnost: „Kdo vypouští odpadní vody do vod povrchových nebo podzemních, je povinen zajišťovat jejich zneškodňování v souladu s podmínkami stanovenými v povolení k jejich vypouštění. Při stanovování těchto podmínek je vodoprávní úřad povinen přihlížet k nejlepšímu dostupným technologiím v oblasti zneškodňování odpadních vod, kterými se rozumí nejúčinnější a nejpokročilejší stupeň vývoje použité technologie zneškodňování nebo čištění odpadních vod, vyvinuté v měřítku umožňujícím její zavedení za ekonomicky a technicky přijatelných podmínek a zároveň nejúčinnější pro ochranu vod.“ na zákon o vodách č. 254/2001 Sb.

Nařízení vlády č. 25/1975 Sb. bylo změněno až v roce 1992 (č. 171/1992 Sb.), přičemž seznam ukazatelů množství látek v povrchových vodách zůstal zachován v tomto i dalším nařízení vlády (č. 82/1999 Sb.). Od té doby bylo nařízení vlády změněno celkem 4x (č. 82/1999 Sb., č. 61/2003 Sb., č. 229/2007 Sb. a č. 23/2011 Sb.). V současné době platí již páté nařízení vlády č. 401/2015 Sb., které stanoví přípustné znečištění odpadních vod i vod povrchových, emisní standardy a normy environmentální kvality (dříve emisní a imisní standardy). Již od května 2016 leží na Úřadu vlády další novela tohoto nařízení, která mění

52. celostátní aktiv galvanizérů Jihlava

limity pro nejlepší dostupné technologie v oblasti zneškodňování odpadních vod a podmínky jejich použití, což se neobejde bez dalších investic do čistíren odpadních vod.

Vypouštění odpadních vod do veřejné kanalizace je obecně upraveno kanalizačním řádem správce veřejné kanalizace. Zde jsou uvedeny jednak seznamy látek, které nesmí do kanalizace vniknout a jednak ukazatele nejvyšší přípustné míry znečištění vypouštěných z jednotlivých objektů. Základními právními normami, jimiž se řídí vztahy ke kanalizaci pro veřejnou potřebu a jež jsou podstatné z hlediska kanalizačního řádu, jsou zákon č. 254/2001 Sb. o vodách, zákon č. 274/2001 Sb. o vodovodech a kanalizacích pro veřejnou potřebu a prováděcí právní předpisy, zejména vyhláška č. 428/2001 Sb.

Dalším normativem, který se bezprostředně dotýká odpadních vod z povrchových úprav, je ČSN 75 6505 „Zneškodňování odpadních vod z povrchových úprav kovů a plastů“. Tato norma nabyla účinnosti od 1. 8. 1991 a nahradila předchozí ČSN 83 0809 z 13. 1. 1976. Norma stanoví zásady pro navrhování, výstavbu a provoz zařízení pro zneškodňování uvedených odpadních vod a principy navrhování a výstavby provozů povrchových úprav. Povrchové úpravy ve smyslu této normy zahrnují veškeré postupy předúpravy a úpravy kovů, plastů a dalších materiálů, jejich galvanické či bezproudové pokovování, postupy odstraňující zbytky solí použité v tepelné úpravě, oplachy vodou, postupy používané pro nanášení nátěrových hmot či smaltů, postupy pro odstraňování povlaků kovů, smaltů a nátěrových hmot. I přes její částečnou zastaralost je stále vhodnou pomůckou pro vodohospodáře a technology v provozech povrchových úprav.

Pokud odpadní vody z povrchových úprav obsahují ropné látky, postupuje se podle ČSN 75 6551. Norma byla vydána v únoru 1995 a nahradila ČSN 83 0917 z 13. 12. 1977. Ve velmi podrobně zpracované normě jsou stanoveny všeobecné požadavky, dále návrhy na technologii čištění a pak zejména postupy a způsoby zneškodňování odpadních vod. Norma platí pro čištění odpadních vod s obsahem ropných látek, přítomných ve formě volně vzplývavé, dispergované nebo usaditelné. Norma neplatí pro čištění odpadních vod z těžby a rafinerií ropy a odpadních vod s obsahem stabilizovaných emulzí.

Druhy a složení odpadních vod

Podle tzv. Modré zprávy MŽP & MZe v roce 2015 do kanalizací bylo vypuštěno (bez zpoplatněných srážkových vod) celkem 445,5 mil. m³ odpadních vod. Z tohoto množství bylo čištěno 97 % odpadních vod (bez zahrnutí vod srážkových), což představuje 432 mil. m³. Z toho množství méně než 160 mil. m³ představovaly vody průmyslové a ostatní. I když objem odpadních vod z povrchových úprav kovů představuje ve srovnání s objemem ostatních průmyslových vod nevýznamný podíl, cca 0,02 %, vzhledem k obsahu zvláště nebezpečných látek se jedná o nejproblémovější průmyslové odpadní vody. Omezování vypouštěného znečištění je proto v provozech povrchových úprav kovů nutností každého technického řešení vodního hospodářství. Hlavním zdrojem znečištění v provozech povrchových úprav kovů jsou vedle vyčerpaných funkčních lázní především oplachové vody z jednotlivých procesů předúprav i vlastních galvanických operací. Tedy z :

- odmašťování
- moření
- galvanických (chemických) úprav

Odmašťování kovů slouží k odstranění nečistot z povrchu, především konzervačních olejů a tuků. K hrubému odmaštění se používají organická rozpouštědla a jejich směsi. S oblibou se provádělo odmašťování v chlorovaných uhlovodících trichlorethylenu a perchlorethylenu. Vzhledem k jejich charakteru zvláště nebezpečných látek se nahrazují jinými rozpouštědly např. přírodními terpeny D-limonen, který se získá při zpracování citrusů. Navíc se jedná o látku dobře biologicky odbouratelnou. Nevýhodou je jeho hořlavost a vysoká cena. Proto je stále nejvýhodnější jejich náhrada alkalickými vodnými odmašťovači. Tyto přípravky obsahují anorganické složky, které určují hodnotu pH elektrolytu, např. metakřemičitany, fosforečnany, hydrxid sodný nebo draselný, uhličitán sodný, borax, dusitany a organické složky, povrchově aktivní látky, které zesilují odmašťovací účinek.

Moření kovů se běžně provádí v anorganických kyselinách za účelem odstranění korozních produktů, naleptání nebo aktivaci povrchu (dekapování) před následujícími povrchovými úpravami. Také se používá ke stahování vyloučených kovů ze závěsů nebo zmetkového zboží. Většinou se k moření používá kyselina sírová, chlorovodíková, dusičná, fluorovodíková a fosforečná. K moření hliníku se používá roztok alkalického hydroxidu. Do mořících lázní se také přidávají povrchově aktivní látky a inhibitory.

Při galvanické, případně chemické pokovování se na kovových předmětech nebo na elektricky vodivém povrchu vylučují kovy, které slouží k jejich antikorozi ochráně, dekorativnímu vzhledu nebo jiným funkčním vlastnostem povrchu. Přitom vznikají odpadní vody, převážně kyselé nebo alkalické, obsahující

52. celostátní aktiv galvanizérů Jihlava

těžké kovy, kyanidy, povrchově aktivní látky a komplexotvorné látky, např. kyselinu nitriltriocetovou (NTA), ethylendiamintetraocetovou (EDTA), vinnou, glukonovou, octovou, citronovou, triethanolamin, ethylendiamin a řadu dalších. Zvláště komplikované odpadní vody vznikají v elektrotechnickém průmyslu při výrobě plošných spojů. Odpadní vody z této výroby obsahují těžké kovy, např. měď, zinek, olovo, chrom, paladium a komplexotvorné látky EDTA, polyvinilalkohol, formaldehyd, amoniak a amonné soli. Koncentrace komplexně vázaných kovů se řádově pohybují i ve stovkách mg/l. Vlastní galvanické pokovování se provádí v kyselém nebo alkalickém prostředí. V kyselém prostředí se provádí např. zinkování, niklování, cínování, mědění, chromování. V alkalickém zinkování, mědění, mosazení, stříbření a zlacení. Nejrozšířenější je galvanické zinkování, které má nejen vynikající antikorozi vlastnosti, ale i dekorativní. K tomu slouží široká paleta chromátovacích přípravků a finální úpravy vodou ředitelnými laky na bázi akrylátů, které prodlužují životnost vyloučeného zinku. Kromě toho se v menší míře používají i slitinové zinkovací lázně, vylučující povlaky zinku s jednotlivými kovy železa, kobaltu a niklu. Všechny tyto slitinové povlaky mají lepší antikorozi vlastnosti než pouze zinkové.

Prakticky všechny obory povrchových úprav jsou zdrojem znečištění životního prostředí plynnými, kapalnými i tuhými produkty. Galvanovny jsou zdrojem :

- Plynných škodlivin ve formě aerosolů, kde dochází k vývinu plynů chemickou a elektrochemickou reakcí a ve formě rozkladných produktů (nitrozní plyny při moření v kyselině dusičné, chlorovodík při moření v kyselině chlorovodíkové).
- Kapalných škodlivin ve formě odpadních vod, resp. koncentrátů, které vznikají při vypouštění vyčerpaných galvanických nebo chemických lázní. Dále při výměně úsporných oplachů, pokud je nelze již využít a při likvidaci lázní, v nichž se stahují vadné povlaky. Lze sem také zařadit odpadní vody z regenerací iontoměničových stanic. Hlavním zdrojem odpadních vod na čistící stanici jsou oplachové vody. Kvalitativní chemické složení je obdobné jako u funkčních lázní, po kterých se výrobky oplachují. Zředění bývá podle typu oplachu alespoň 1 : 100 nebo větší, protože se zpravidla oplachové vody z několika operací spojují.
- Tuhých odpadních produktů z mechanických úprav a kalů vznikajících při zneškodňování odpadních vod srážením.

Stávající vodní zákon (zákon č. 254/2001 Sb., v platném znění) se zabývá čištěním odpadních vod v Díle 5 „Ochrana jakosti vod“. V paragrafu 38 v odst. 3 je ukládána povinnost: „Kdo vypouští odpadní vody do vod povrchových nebo podzemních, je povinen zajišťovat jejich zneškodňování v souladu s podmínkami stanovenými v povolení k jejich vypouštění. Při stanovování těchto podmínek je vodoprávní úřad povinen přihlížet k nejlepším dostupným technologiím v oblasti zneškodňování odpadních vod, kterými se rozumí nejučinnější a nejpokročilejší stupeň vývoje použité technologie zneškodňování nebo čištění odpadních vod, vyvinuté v měřítku umožňujícím její zavedení za ekonomicky a technicky přijatelných podmínek a zároveň nejučinnější pro ochranu vod.“ Dále se v tomto paragrafu v odstavci 8 konstatuje: „Při povolování vypouštění odpadních vod do vod povrchových nebo podzemních stanoví vodoprávní úřad nejvýše přípustné hodnoty jejich množství a znečištění“.

Je tedy zcela pochopitelné, že snižování množství odpadů v provozech povrchových úprav kovů je prioritou každého vodohospodáře. Toho nelze dosáhnout pouze rekonstrukcí nebo modernizací čistírny odpadních vod, ale racionalizací celého provozu povrchových úprav, tj. zavedením celého souboru organizačních a technických opatření.

Hlavní zásady a preventivní opatření v provozech povrchových úprav kovů

Snížení dopadů znečištění z provozů povrchových úprav kovů vychází z rozhodující role preventivních opatření při omezení produkce znečištění přímo ve výrobním procesu. Účinnost následné likvidace znečišťujících látek na čistírně odpadních vod a kvalita vypouštěné odpadní vody je vždy závislá na předchozích opatřeních, jednak v organizaci práce a jednak přímo v technologii výrobního procesu. Hlavní zásady a preventivní opatření omezující produkci znečištění v odpadních vodách nebo snižující jejich objem a zlepšující jejich čistitelnost jsou následující:

1. Organizační opatření
 - ovlivňování lidského faktoru – kvalifikovaný personál, prohlubování profesních znalostí formou dostupnosti informací a pravidelných školení, zajišťování jeho spokojenosti zaměstnanců
 - kontrolní opatření – stanovit účinný kontrolní systém technologických zařízení, kvality výrobků, personálu (např. dodržování zásad bezpečnosti práce), včetně pořádku na pracovišti
 - pravidelná údržba provozu a technologických zařízení, zajištění servisních služeb
2. Technická opatření
 - důsledná separace provozních, komunálních a chladicích vod

52. celostátní aktiv galvanizérů Jihlava

- důsledná separace skupin průmyslových vod, kde by po jejich smísení mohlo dojít k ohrožení personálu v důsledku úniku toxických látek, nebylo možné jejich čištění nebo došlo ke zhoršení jejich čistitelnosti
- pokud je to možné nepoužívat přípravky obsahující toxické a biologicky nerozložitelné sloučeniny
- zneškodňování koncentrátů (vyčerpaných funkčních lázní) - provádět samostatně v diskontinuálních reaktorech mimo čistírnu
- samostatné předčištění technologických vod za účelem odstranění některých látek, které by negativně ovlivňovaly konečné čištění, realizované většinou jako biologický stupeň (např. látky toxické nebo biologicky nerozložitelné)
- snížení produkce odpadních vod technologickými postupy omezujícími potřebu vody, např. zavedením efektivnější oplachové techniky, použitím přímého způsobu čištění, využitím ekonomického oplachu, nebo využitím cirkulačního oběhu vody
- závěsová technika - správná konstrukce závěsu a zavěšování výrobků, údržba závěsů
- vícenásobné využití odpadních vod, po posouzení jejich kvality, a to přímo nebo po předčištění v jiném výrobním procesu
- regenerace funkčních lázní – pravidelná kontrola lázně a tomu odpovídající údržba s cílem maximálního prodloužení její životnosti
- rekuperace lázní a jejich složek z oplachových vod - zavádění maloodpadových technologií, z hlediska technického a ekonomického, posoudit možnost zavedení materiálů uzavřených okruhů, při kterých se vynesené látky na zboží vrací zpět do funkční lázně, např. běžně při pokovování drahými kovy

Trendy v čištění odpadních vod

Odpadní vody odtékající z provozů povrchových úprav kovů se dělí podle druhu a množství závadných látek v nich obsažených. Rozdělení odpadních vod je velmi důležité, protože jen tak je možné zvolit vhodný systém čistící stanice a navrhnout účinnou technologii čištění. Podle složení se odpadní vody dělí do těchto základních skupin:

- kyselé a alkalické s obsahem kovů
- s obsahem chromu (Cr^{VI})
- s obsahem kyanidů
- s obsahem komplexotvorných látek a kovů
- s obsahem dusitanů
- s obsahem laků a dispergovaných látek
- s obsahem minerálních olejů a tuků
- s obsahem fluoridů
- speciální druhy vod s obsahem drahých kovů

Toto rozdělení je pouze orientační a v provozu je nutné řešit vždy případ od případu. Je však základním předpokladem, že daná skupina odpadních vod bude za použití dostupných čistících technologií vyčištěna tak, aby kvalita vypouštěných vod splňovala požadavky vodoprávních úřadů. Průmyslové odpadní vody, pokud se čistí v samostatných ČOV, byly i v minulosti jako zdroj nebezpečného znečištění dobře ošetřeny a ani dnes nepředstavují za běžných situací významnější vodohospodářský problém. Průmyslové čistírny odpadních vod ale neřeší problém organických látek, které se stále ve větší míře i spektru v povrchových úpravách kovů používají. Jedná se především o povrchově aktivní látky – tenzidy, přítomných v odmašťovacích i pokovovacích lázních. Dalším zdrojem organických látek jsou samotné komplexotvorné látky obsažené ve funkčních lázních a dále také látky, které se v souvislosti s jejich čištěním používají k separaci těžkých kovů. Odpadní vody z těchto provozů jsou v naprosté většině případů čištěny pouze chemicky, kdy se organické látky odstraňují jen nepatrně, obvykle účinnost nepřesahuje jednotky procent.

52. celostátní aktiv galvanizérů Jihlava

Z ekologického hlediska je proto žádoucí, aby již vyčištěné průmyslové odpadní vody byly regulovaně odváděny na biologickou čistírnu, kde by se zajistilo odstranění organických látek biologickým dočištěním. Samozřejmě za předpokladu, že se připouští těchto vod neohrozí funkce biologické čistírny. Jedná se mnohdy o vody z drobnějších provozoven a podniků, kde není zcela optimální provoz vlastního čistírenského zařízení. Pro mnohé z těchto vod je naopak vhodné společné čištění na komunálních čistírnách. O tom zda je vhodné tyto vody přijmout či nepřijmout k čištění na komunální čistírně odpadních vod nejlépe rozhodne technolog čistírny. V každém jednotlivém případě a v okamžiku, kdy mají odpadní vody jakýkoliv negativní vliv na funkci ČOV, tak příjem okamžitě zastaví.

Specifické organické látky, v závislosti na svých vlastnostech – biologické rozložitelnosti, se odstraňují sorpcí na primárním kalu, odvětráním, vytěsněním proudem plynů biodegradací a sorpcí na aktivovaném kalu. V případě, že přebytečný aktivovaný a primární kal je anaerobně stabilizován, dochází k dalšímu odbourávání organických látek a především k jejich dechloraci. Rovněž dochází ke snížení zbytkových koncentrací těžkých kovů, v důsledku adsorpce na primárním a aktivovaném kalu.

Čistírenské kaly jsou z hlediska zákona považovány za odpady, zatímco v minulosti mohly být považovány za kvalitní hnojivo. Kaly z ČOV patří, dle ustanovení § 25 odst. 1 zákona č. 185/2001 Sb. o odpadech v úplném znění, mezi tzv. vybrané odpady. Vyhláška č. 382/2001 Sb. stanovuje povinnost aplikovat pouze upravené kaly. Nakládání s těmito odpady v zemědělství je doposud zatíženo řadou specifických povinností a nejasností, které se budou muset řešit v návaznosti na legislativu EU. Čistírenské kaly jsou cenným zdrojem jak organického uhlíku, tak nutrientů (především fosforu), a jejich aplikace na zemědělskou půdu za stanovených podmínek bude nadále podporována, protože tato metoda nakládání s kalem přináší výhody jak ekologické (recyklace živin – na rozdíl od spalování; snížení aplikovaného množství minerálních hnojiv, které je třeba vytěžit; snížení množství kalů ukládaných na skládky; atd.), tak ekonomické, protože je to nejlevnější metoda zneškodňování tohoto materiálu.

Je nesporné, že i v budoucnosti bude průmysl důležitým odběratelem vody. Lze předpokládat, že množství odběru vody bude ovlivněno zaváděním nových úsporných technologií a racionalizací hospodaření s vodou. Zavádění úsporných opatření, v souvislosti se snižováním dostupnosti zdrojů vody, zvyšováním její ceny a požadavků vodoprávních úřadů na snižování vypouštěného znečištění, bude nutností každého odběratele vody.

Literatura

1. Kolektiv autorů : Voda v České republice, MZe ČR 2006
2. Wanner J. : Čištění odpadních vod v ČR, kulturní dům v Soběslavi 3.11.2018
3. Wanner J., Koller J., Franče P. : Právní a technické aspekty vypouštění průmyslových odpadních vod, INFO CENTRUM Praha , 5.4.2000
4. Franče P. : Opatření ke snížení těžkých kovů v odpadních vodách z průmyslových odvětví, Centrum technologických informací a vzdělávání ČVUT 2007
5. Szlag. P. : Galvanické pokovení, Centrum technologických informací a vzdělávání ČVUT 2018

52. celostátní aktiv galvanizérů Jihlava

INOVACE VINUTÝCH SVÍČKOVÝCH FILTRŮ EKOFIL

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

Motto: Již 40 let dodává Sintex, a.s. stovce odběratelů osvědčené vinuté svíčkové filtry Ekofil.

Filtraci definujeme jako proces fyzické separace kontaminantů z filtrované látky prostřednictvím průtoku této látky filtračním médiem - svíčkovým filtrem. Tekutina filtrem proteče, zatímco pevné částice filtr zachytí.

Účinky filtrace

- prodlužuje interval výměny galvanických lázní a oplachů
- zvyšuje životnost čerpadel, ložisek, nástrojů
- zvyšuje vizuálně kvalitu povrchů
- odstraňuje shluky v barvách a lacích
- odstraňuje nebezpečné vedlejší produkty např. těžké kovy
- účinně napomáhá procesu obnovy vzácných kovů
- je nutná při recyklaci kapalin atd.

Porezita filtrů

Porezita je základní parametr každého filtru. Udává velikost částic, které mají být odstraněny. Velikost těchto částic se udává v mikronech μ nebo přesněji v mikrometrech μm . Jeden mikrometr je 10^{-6} metru, neboli jedna milióntina metru (0,000001 m). Lidské oko je schopno vidět předmět o velikosti 40 μm – např. lidský vlas.

Vinuté svíčkové filtry Ekofil jsou optimálně určeny pro velikosti pevných částic **0,5 – 200 μm** .

Provozní podmínky pro užití vinutých svíčkových filtrů

Aby filtrační systém fungoval, musí být splněno několik základních předpokladů:

1. Vinutý svíčkový filtr musí dovolit dostatečný průtok filtrované látky.
2. Pro dostatečný průtok musí být vytvořena tlaková diference.

VÝKON FILTRŮ EKOFIL (pro délku 250 mm)

TLAKOVÝ SPÁD [Δp , kPa]	PRŮTOK [m^3/hod]								
	Porezita svíčkového filtru [μm]								
	0,5	1	3	5	10	20	30	50	100
10	0,12	0,24	0,35	0,45	0,60	0,65	0,70	0,95	1,05
50	0,70	1,20	1,80	2,10	2,40	2,50	2,70	3,30	3,70
100	-	2,00	-	3,00	3,90	-	-	5,20	5,90
200	-	2,80	-	4,20	5,50	-	-	7,30	8,30
300	-	3,50	-	5,20	6,80	-	-	8,90	10,20
400	-	4,00	-	6,00	7,80	-	-	10,30	11,80
500	-	4,50	-	6,70	8,70	-	-	11,50	13,20

Tlakový spád $\Delta p = P1 - P2$ znamená tlakový rozdíl mezi tlakem filtrované látky před vstupem do filtru (P1) a tlakem filtrované látky za výstupem z filtru (P2). Tlakovou diferenci zajišťují obvykle čerpadla.

52. celostátní aktiv galvanizérů Jihlava

Vinuté svíčkové filtry Ekofil **jsou velmi odolné vůči tlakové diferenci** a běžně se používají až do 0,6 baru. (lisované filtry se mohou používat pouze do 0,25baru).

Je nutno mít na paměti, že všechny údaje jsou stanoveny v laboratorních podmínkách. Provozní podmínky daného výrobního procesu se budou částečně lišit od laboratorních podmínek, proto je nový filtr nutno testovat přímo v provozu

Životnost filtru je určena tzv. zachycovací kapacitou DHC – Dirt Holding Capacity. DHC je celková hmotnost příměsí zachycených filtrem, která způsobí konečnou maximální tlakovou diferenci, při které je nutno filtr vyměnit (obvykle = 5 – 6 bar). S narůstajícím DHC také klesá průtočnost filtrů, takže je také limitujícím faktorem životnosti.

Vinuté svíčkové filtry mají vysokou zachycovací schopnost, která je zabezpečena způsobem vinutí ..

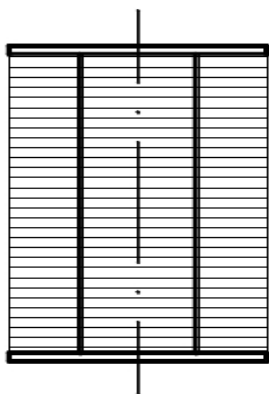
Způsoby vinutí

V oblasti textilních technologií se rozlišují 3 základní typy vinutí:

a) *Paralelní vinutí*, viz obrázek č.1 ,

Jednotlivé oviny jsou vedeny těsně vedle sebe, nikde se nekříží a tím se jejich náviny nedá zafixovat následujícími oviny. Hmoty paralelních ovínů na cívce nemá dostatečnou soudržnost, cívky musí mít krajová čela. Tento návín není vhodný pro použití na svíčkové filtry.

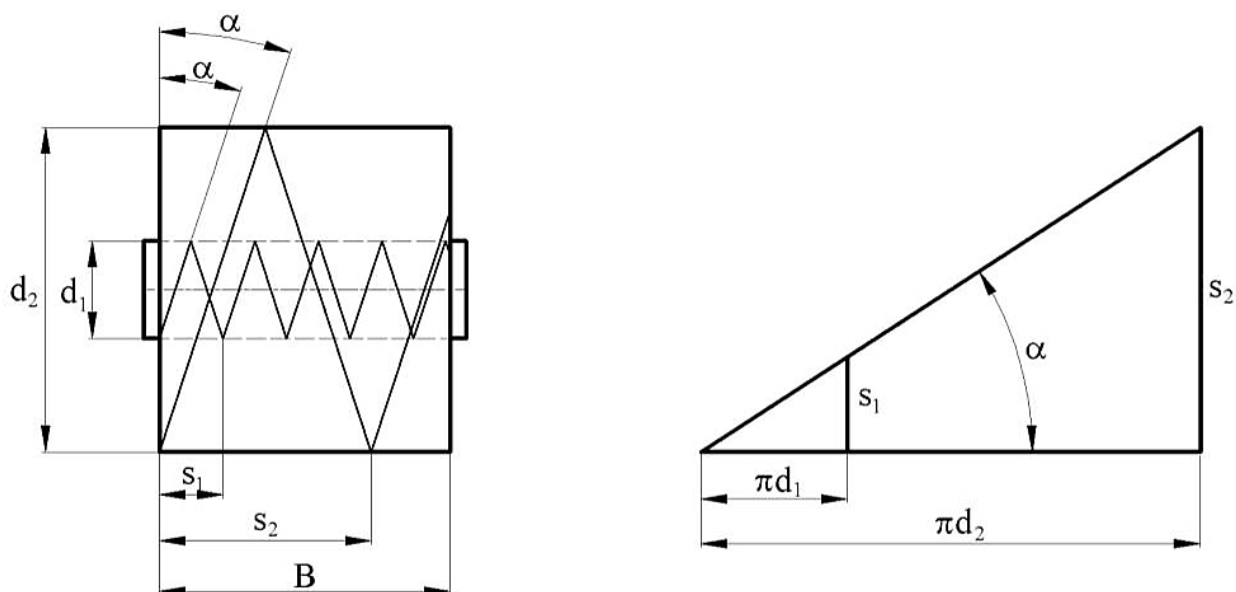
Využívá se nejvíce ve vláknářském průmyslu a při navíjení drátů.



Obrázek č.1

b) *Divoké vinutí*, viz obrázek č.2

Úhel křížení ovínů je konstantní v průběhu celého návínu, tím však se jednotlivé oviny v průběhu navíjení neukládají paralelně vedle sebe s definovanou roztečí (je to „divočina“). Návín je sice soudržný a kompaktní v celé vrstvě, ale kvůli nedefinovatelné měnící se rozteči během tvorby návínu je nevhodný pro svíčkové filtry (nedá se definovaně nastavovat mikronáž v celém objemu návínu).

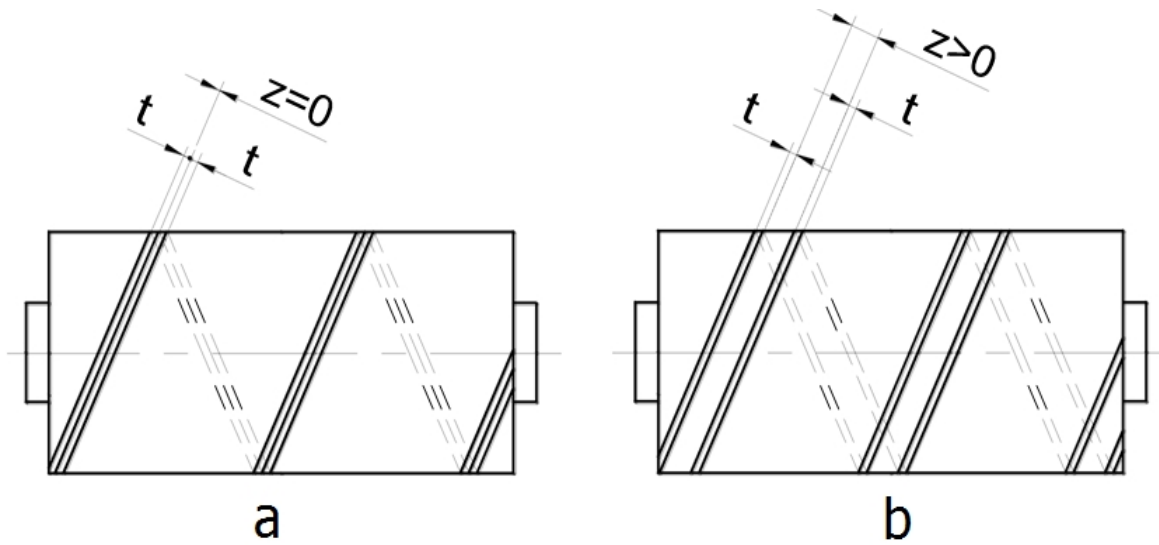


Obrázek č.2

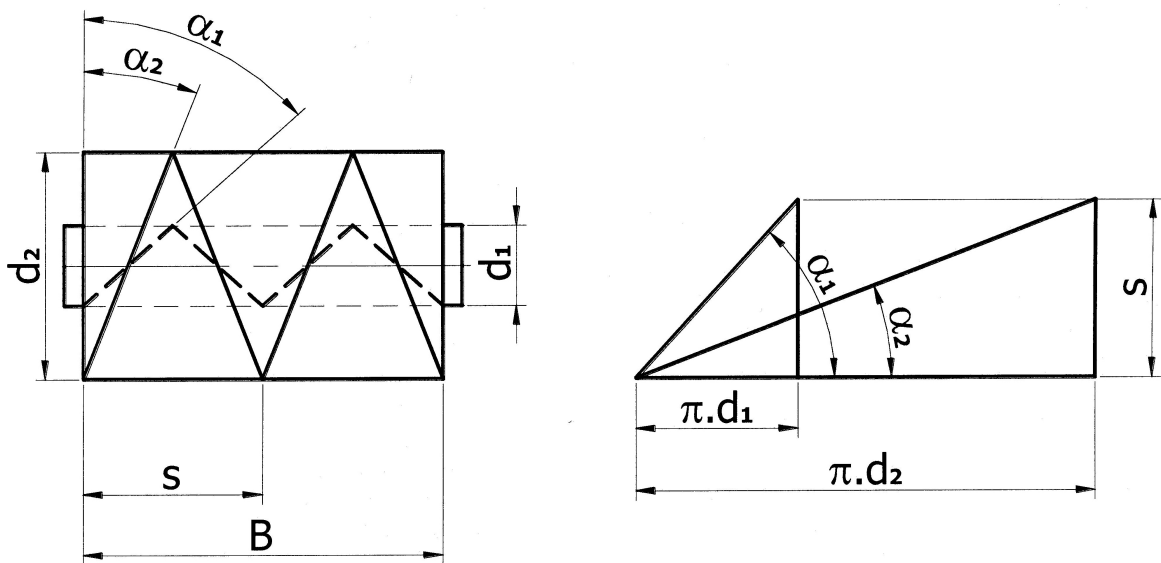
52. celostátní aktiv galvanizérů Jihlava

Divoké vinutí je velice jednoduše realizovatelné na běžně používaných křížem soukacích strojích, ale na výrobu svíčkových filtrů se používá jen okrajově.

c) Přesné křížové vinutí, viz obrázek č.3 a č.4



Obrázek č.3



Obrázek č.4

52. celostátní aktiv galvanizérů Jihlava

R označuje soukací poměr jako vztah mezi otáčkami vřetene (cívky) a rozváděčem příze, přičemž platí:

$$R = \frac{\text{počet otáček vřetene (cívky)}}{\text{jeden dvojdvih rozváděče}} = \frac{2B}{s}$$

- Pro přesné křížové vinutí platí:

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{s}{\pi d}, \text{ a}$$

$$s = \pi d_1 \operatorname{tg} \alpha_1 = \pi d_2 \operatorname{tg} \alpha_2 = \pi d \operatorname{tg} \alpha = \text{konst}$$

- U PKV je konstantní také soukací poměr $R = \text{const}$, přičemž R nemůže být celé číslo, protože by vznikalo pásmové vinutí a nitě by se navíjeli na sebe, nezávisle na navíjeném průměru cívky.

Např. pro svíčkový filtr Ekofil o poretitě 1 mikron je digitálně nastaveno $R=7,78488$, úhly alfa pak vychází 18,5 stupňů a 36 stupňů.

Na rozdíl od divokého vinutí PKV mají soukací stroje složitější mechanismus navíjení v tom, že pohon cívky musí být zabezpečen vřetenem, a ten musí být svázán mechanicky nebo elektronicky s rozváděcím mechanismem.

Inovace strojního zařízení

V roce 2018 jsme zakoupili počítačově řízený navíjecí stroj DS 10E s elektronickým rozváděcím mechanismem.

Výhody stroje DS 10E

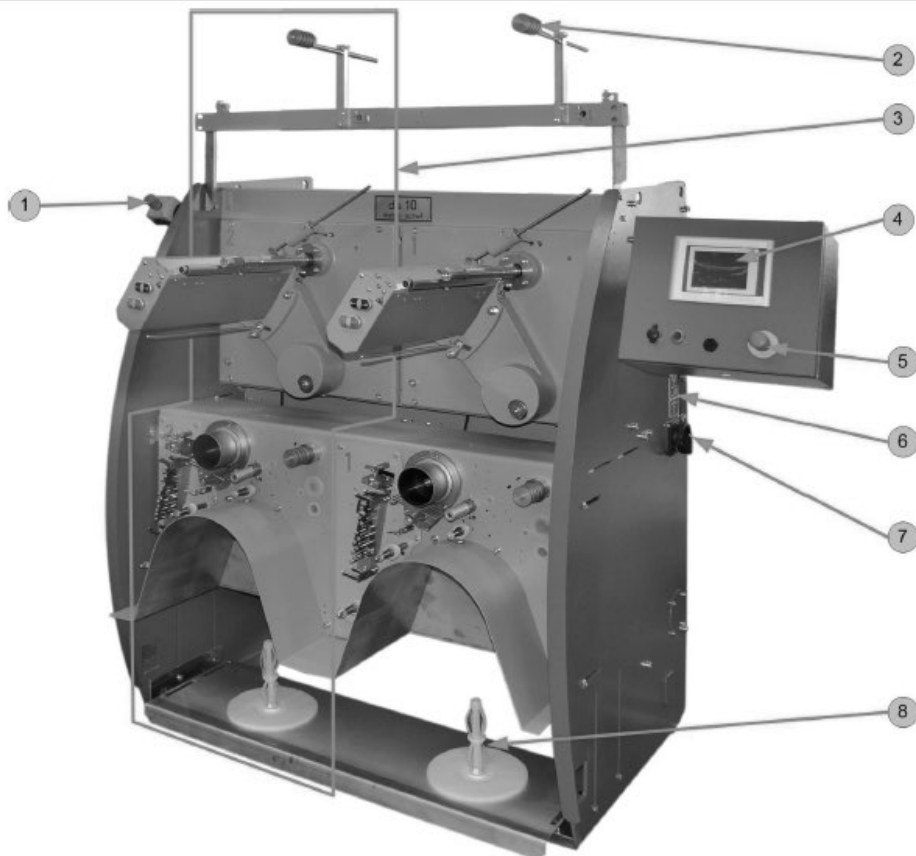
Digitální nastavování parametrů vinutí je velice přesné a ukládá se v paměti počítače.

To znamená zcela přesnou reprodukovatelnost geometrických parametrů.

Stroj DS 10E umožňuje vyrábět náviny na cívky od 2" do 12". Tzn. nebude již problémem vyrábět délky svíčkových filtrů v anglických mírách, např. 9 3/4 palce.

Velmi podstatným vylepšením je přesná pneumaticky řízená regulace navíjecího napětí, to má dopad do přesné reprodukovatelnosti tvrdosti náviny.

Konfigurace stroje DS 10E je na obrázku č.5



■ Izometrický pohled zředu

Poz. č.	Název
1	Tlačítka NOUZOVÉHO ZASTAVENÍ
2	Podání vlákna shora
3	Prostor cívek
4	Obslužný terminál
5	Tlačítka NOUZOVÉHO ZASTAVENÍ
6	Typový štítek
7	Hlavní vypínač
8	Abzugsposition

Technická úskalí azijských vinutých svíček

1) Snaha o vyšší průtočnost je realizována

- zvětšením perforačních okének na plastové dutince.

Tím se však oslabí stěna dutinky a svíčkový filtr se deformuje (při vyšším tlakovém spádu) až dochází k jeho destrukci.

- volnější interpretací označené porezity (např. laboratorně ověřeno -deklarovaná porezita azijského filtru 1 mikron odpovídá evropskému standardu 3 mikrony a p.)

2) Snaha o zlevnění je realizována:

- ztenčením válcové stěny plastové dutinky, což ještě zesiluje tendenci k její destrukci

- použitím hrubých přízí s malým zákrutem (jsou lacinější). Důsledkem je větší rozptyl skutečné porezity a tendence k pouštění chlupů do filtrátu.

Literatura:

Prospekt zařízení DS 10E

Ing.Jozef Kaniok, Ph.D, Technická univerzita Liberec: Druhy návinů 2018

Prolog

Kvalitní vinuté filtry(= vložky) vyrábí Sintex, a.s Česká Třebová

PP vložky jsou vyrobeny z perforované **polypropylenové dutinky**, na které je navinuto nekonečné **polypropylenové hedvábí**

- **S** polypropylenové **hedvábí neprané**...zpočátku filtrace může pění
- **O** polypropylenové **hedvábí 1 x prané**...počáteční pěnívost je nepatrná
- **O/L** polypropylenové **hedvábí 2 x prané**...nepění

SK vložky jsou lacinější variantou z **polypropylenových střížových vláken**

Spíše teoretickou nevýhodou varianty SK je, že se při velkých tlacích může ve filtrátu zcela ojediněle objevit úlomek vlákna.

- **SK** polypropylenová **příze nepraná**... může zpočátku pění
- **SK - O** polypropylenová **příze praná**...nepění

V kooperaci vyrábíme uhlíkové filtry, anodové sáčky, separační tkaniny do akumulátorů.

Krátké dodací termíny. Možno objednávat po 1 kuse. Velké množstevní slevy.

U velkých odběratelů je možnost dojednání individuálních výhod a podmínek.

Zdarma vám rádi pošleme vzorek.

Kontakt : Vyřizování objednávek: pechackova@sintex.cz 731 126 021
Technické konzultace: polak@sintex.cz 603 746 032
Výroba, cenová jednání: preislerova@sintex.cz 603 540 033

PULZNÍ ANODICKÁ OXIDACE HLINÍKOVÝCH SLITIN

J. Bárta, V. Jonák, V. Weiss, S. Ivanová, M. Pazderová

Výzkumný a zkušební letecký ústav, a.s., e-mail: jiri.barta@vzlu.cz

Abstrakt

Přirozená tenká vrstva oxidu hlinitého, která se na povrchu hliníku a jeho slitin vytváří v jakémkoliv lehce oxidujícím prostředí obsahujícím kyslík, mu propůjčuje chemickou i mechanickou odolnost. Umělým vytvořením a navýšením této vrstvy se ochranná funkce zvyšuje, a to násobně. Jedním z nejvyužívanějších procesů tvorby je anodická oxidace. Legující příměsi ve slitinách jako je měď často anodizaci ruší a způsobují tak dřívější opotřebení připravených vrstev. Jedním, ze způsobů, jak se vyhnout negativním dopadům legur, je modifikace aplikace proudu, kdy se místo standardního konstantního proudu vkládá na substrát proud pomocí pulzů o různé frekvenci. V rámci této práce byly připraveny a testovány dvě nové lázně pro anodizaci v režimu konstantního a pulzního proudu. Byla vyhodnocena jejich drsnost a tloušťka, a to jak metodou vířivých proudů, tak metalograficky. Povrch byl hodnocen i podle snímků ze skenovacího elektronového mikroskopu.

Úvod

Hliníkové slitiny se běžně ochraňují proti korozi, a aby se zvýšila jejich mechanická odolnost, pomocí anodické oxidace. Metoda osvědčená a hojně využívaná, ať už v laboratorních, nebo průmyslových podmínkách. O specifikách vrstvy, vzniku, morfologii vytvořeného povrchu a vylepšených mechanických a antikoročních vlastnostech široce pojednává literatura.^{1,2,3} V nedávné době se výzkum zaměřil na ovlivnění anodizace pulzní aplikací proudu a výhody, které tento způsob úpravy procesu přináší. Zvláště kvůli negativním dopadům legur jako je měď, která kromě zvýšené korozní odolnosti vytváří různé precipitáty a způsobuje tak defekty při vzniku ochranné oxidické vrstvy. Měď se oxiduje zároveň s hliníkem a inkorporací do oxidu hlinitého snižuje i jeho tvrdost, všeobecnou mechanickou odolnost a také možnosti jeho obarvení, také při její parazitické anodické reakci vzniká kyslík a tím se snižuje efektivita celého procesu anodizace.^{4,5,6,7,8,9}

1 Diggle, J. W.; Downie, T. C.; Goulding, C. W., Anodic oxide films on aluminum. *Chemical Reviews* 1969, 69 (3), 365-405.

2 Thompson, G. E.; Xu, Y.; Skeldon, P.; Shimizu, K.; Han, S. H.; Wood, G. C., Anodic oxidation of aluminium. *Philosophical Magazine B* 1987, 55 (6), 651-667.

3 Lee, W.; Park, S.-J., Porous Anodic Aluminum Oxide: Anodization and Templated Synthesis of Functional Nanostructures. *Chemical Reviews* 2014, 114 (15), 7487-7556.

4 Lisenkov, A. D.; Salak, A. N.; Poznyak, S. K.; Zheludkevich, M. L.; Ferreira, M. G. S., Anodic Alumina Films Prepared by Powerful Pulsed Discharge Oxidation. *The Journal of Physical Chemistry C* 2011, 115 (38), 18634-18639.

5 Sieber, M.; Morgenstern, R.; Lampke, T., Anodic oxidation of the AlCu4Mg1 aluminium alloy with dynamic current control. *Surface and Coatings Technology* 2016, 302, 515-522.

6 Mohammadi, I.; Ahmadi, S.; Afshar, A., Effect of pulse current parameters on the mechanical and corrosion properties of anodized nanoporous aluminum coatings. *Materials Chemistry and Physics* 2016, 183, 490-498.

7 L. Iglesias-Rubianes, S.J. Garcia-Vergara, P. Skeldon, G.E. Thompson, J. Ferguson, M. Beneke, Cyclic oxidation process during anodizing of Al–Cu alloys, *Electrochim. Acta* 2007, 52, 7148–7157.

8 X. Zhou, G.E. Thompson, H. Habazaki, K. Shimizu, P. Skeldon, G.C. Wood, Copper enrichment in Al–Cu alloys due to electropolishing and anodic oxidation, *Thin Solid Films* 293 (1997) 327–332.

9 M. Saenz de Miera, M. Curioni, P. Skeldon, G.E. Thompson, Preferential anodic oxidation of second-phase constituents during anodizing of AA2024-T3 and AA7075-T6 alloys, *Surf. Interface Anal.* 42 (2010) 241–246.

52. celostátní aktiv galvanizérů Jihlava

Při tvrdé anodizaci působí vyšší proud za nízkých teplot a na rozhraní precipitátů se slitinovou mřížkou tak dochází k nerovnoměrné distribuci proudové hustoty, především ke konci úpravy za vyššího napětí, a v důsledku toho se k nerovnoměrnému nárůstu vrstvy oxidu hlinitého, která takto obalí nezoxidované intermetalické částice.¹⁰ A protože v tepelně zpracované slitině jako je AA 2024-T3 se vyskytuje hned několik intermetalických fází, její anodizace představuje jistou výzvu vzhledem k zachování uspokojivých vlastností povlaku, především jde o striktní dodržení podmínek procesu anodizace. Obvykle se výzkum v této oblasti zaměřuje na počáteční podmínky anodizace a hlavně složení lázně, jak různé přídavky jako je kyselina boritá, nebo správné inhibitory snižující vývoj kyslíku, ovlivní výsledný produkt,^{11,12} avšak samotnému procesu anodizace se již tolik prostoru nevěnuje.

V praxi se výskyt defektů z opalů minimalizuje snižováním proudové hustoty a zahříváním lázně, nicméně tento proces vytváří povlaky spíše měkkého charakteru, tedy nevhodné pro zátěžové aplikace.¹³ Přímou se nabízí zjistit, jakým způsobem by výsledný povlak ovlivnila pulzní aplikace proudu. Bylo prokázáno, že při pulzní anodizaci dochází k lepší disipaci tepla, ochlazení a v důsledku i homogenizaci vytvářené oxidické vrstvy.¹⁴ Proto se pulzní anodizace dá s úspěchem využít k zvýšení proudové hustoty u snadněji anodizovatelných slitin Al (série 1000 a 6000), nebo pro optimalizaci jen špatně zpracovatelných materiálů jako jsou lité a kované slitiny.^{15,16,17} Což byla cesta, kterou jsme se vydali i my, snažili jsme se o vylepšení mechanických vlastností zároveň se zvýšením protikorozní odolnosti. Vzorky byly sledovány paralelně, ve stejné lázni probíhaly pokusy jak s konstantním proudem, tak pulzním pro snadné odlišení účinnosti procesu.

Materiál a metody

Materiál

Pro naše výzkumné účely byl vybrán materiál, který patří mezi nejrozšířenější v leteckém průmyslu. Jako substrát byla použita slitina na bázi hliníku (Q-panel, typ AR, slitina 2024-T3) ve formě 0,8 mm silného plechu nastříhaného na rozměr 5x6,4 cm. Přesné chemické složení bylo ověřeno pomocí ručního rentgenově fluorescenčního spektrometru Delta Professional a je uvedeno v Tab. 1, která potvrzuje, že se jedná o slitinu AlCu4MgMn.

Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Pb	Bi	Al
0,055	0,065	3,73	0,13	0,778	0,004	0,003	0,0004	<0,0005	95,23

Tab. 1: Chemické složení substrátů – slitiny AlCu4MgMn, w [%].

Předúprava

Nutný krok každého procesu povrchové úpravy k dokonalé aplikaci kýženého povlaku. V tomto případě ho můžeme dále rozdělit na tři dílčí kroky, a to odmaštění, moření a vyjasnění. V prvním kroku jde především o odstranění nečistot a potažmo olejů z výroby nebo omaků, tedy organických tuků od manipulace, kdy v alkalickém prostředí dojde k jejich zmydelnění. Cílem této operace je čistý a smáčivý povrch pro aplikaci následných činidel. Účinnost procesu se zvyšuje přídavkem detergentu, který zároveň zajistí rozměrovou i lesknoucí stálost. Pro naše účely odmaštění posloužil vodný roztok z hydroxidu sodného s uhličitánem

¹⁰ W.E. Cooke, Factors affecting loss of brightness and image of clarity during anodizing of bright-trim aluminum alloys in sulfuric acid electrolyte, *Plating* 49 (1962) 1157–1165.

¹¹ Y. Sepulveda, M.A. Paez, J.H. Zagal, J. Henriquez, J. Pavez, A. Monsalve, O. Bustos, G.E. Thompson, Anodizing of Al 2024-T3 in mixtures of sulphuric–boric acids, *Bol. Soc. Chil. Quím.* 46 (2001) 399–407.

¹² V. Moutarlier, M.P. Gigandet, J. Pagetti, B. Normand, An electrochemical approach to the anodic oxidation of Al 2024 alloy in sulfuric acid containing inhibitors, *Surf. Coat. Technol.* 161 (2002) 267–274.

¹³ G. Patermarakis, K. Moussoutzanis, Formulation of a criterion predicting the development of uniform regular and non-uniform abnormal porous anodic alumina coatings and revealing the mechanisms of their appearance and progress, *Corros. Sci.* 43 (2001) 1433–1464.

¹⁴ V. Raj, M.P. Rajaram, G. Balasubramanian, S. Vincent, D. Kanagaraj, Pulse anodizing — an overview, *Trans. Inst. Met. Finish.* 81 (2003) 114–121.

¹⁵ M. Franco, T. Hari Krishna, A.M. Pillai, A. Rajendra, A.K. Sharma, A comparative study on the corrosion behaviour of hard anodic coatings on AA 6061 obtained using DC and pulsed DC power sources, *Acta Metall. Sin.* 26 (2013) 647–656.

¹⁶ L.E. Fratila-Apachitei, J. Duszczyk, L. Katgerman, AlSi(Cu) anodic oxide layers formed in H₂SO₄ at low temperature using different current waveforms, *Surf. Coat. Technol.* 165 (2003) 232–240.

¹⁷ A. Bozza, R. Giovanardi, T. Manfredini, P. Mattioli, Pulsed current effect on hard anodizing process of 7075-T6 aluminium alloy, *Surf. Coat. Technol.* 270 (2015) 139–144.

52. celostátní aktiv galvanizérů Jihlava

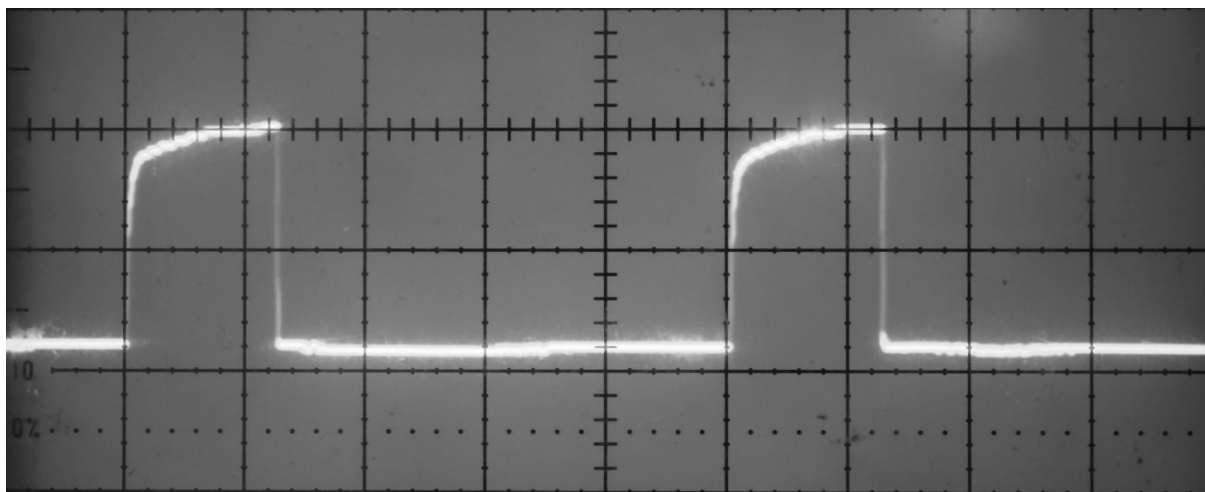
sodným a dodecylsíránem sodným zahřátým na teplotu 50 °C, v kterém byl vzorek máčen po dobu 8-10 minut a celý roztok i se vzorkem byl umístěn v ultrazvukové lázni.

V druhém kroku se odstraňují mechanické nečistoty a korozní produkty, a to buď čistě chemickým způsobem, nebo pro zvýšení účinnosti elektrochemicky. S úspěchem se používají roztoky zředěných kyselin (sírové, chlorovodíkové, fosforečné, atd.), mnohem častěji se však využívá alkalických lázní při vyšší teplotě. Silně bazická močící lázeň sestávala z roztoku hydroxidu sodného o koncentraci 60 g/l temperována na teplotu 50 °C. Doba expozice vzorku byla přibližně 30 s.¹⁸

Ve třetím kroku se neutralizují alkalické zbytky ulpělé na povrchu po moření a zároveň se odleptávají jinak neodstranitelné slitinové zbytky, které při moření vystoupily ze základního materiálu. Produktem této operace je čistý aktivovaný povrch pro následnou anodizaci. Pro vyjasnění povrchu byl použit zředěný roztok kyseliny dusičné po dobu 2-3 minut.

Anodická oxidace

Anodická oxidace probíhala ve dvou lázních v textu označovaných L₁ a L₂. Proudová hustota se pohybovala od 1,5 do 2,5 A/dm². Napětí kolísalo od 20 do 35 V. Teplota lázně byla udržována pomocí termostatického chlazení pod 20 °C. Obvyklá doba anodického procesu oscilovala okolo 30 minut. Proud byl aplikován standardně konstantně (DC), nebo pomocí pulzů o různé frekvenci (PC) – Obr. 1.



Obr. 1. Ukázka záznamu typického rozložení proudu pulzní anodizace.

Utěsnění

Nutná operace pro uzavření pórovitého povrchu po anodizaci, aby se zabránilo brzké korozi a zvýšila se mechanická odolnost výsledného povlaku. Utěsnění může probíhat buď za studena, nebo za horka. Při správném provedení dojde také ke zvýšení oteruvzdornosti. Celý proces je provázen zvětšením objemu povlaku při tvorbě můstků, které uzavírají póry. Vrstva oxidu hlinitého takto absorbuje molekuly vody, a proto dochází ke zvětšování objemu zároveň s uzavřením povrchu. U utěsnění za nižších teplot vzniká měkké a v důsledku méně odolná vrstva. Naše vzorky byly utěsněny v destilované vodě o teplotě nad 96 °C. Doba utěsnění se odvíjí od tloušťky vrstvy, obvykle byla 10 minut.

Metalografie

Ze substrátů byly pomocí metalografické pily odřezány vzorky o rozměrech cca 10x15 mm. Do formy byly umístěny na nožičkách tak, aby kolmá strana k řezu směřovala k otevřené straně formy. Vzorky byly zality epoxidovou pryskyřicí EpoKwick a nechány za studena tuhnout po dobu 24 hodin. Po vytlačení z formy byly vzorky broušeny a následně leštěny na poloautomatické metalografické brusce MTH Standart 20. K broušení byl použit brusný papír zrnitosti - 180, 320, 600 a 800 SiC. K leštění byla použita suspenze oxidu hlinitého a diamantová suspenze o zrnitosti 3; 0,6 a 0,01 μm. K leptání byl použit roztok kyseliny fosforečné.

Vyhodnocení vrstev

Kvalitativně byl povlak posuzován podle fotografií a rozborů pořízených pomocí skenovacího elektronového mikroskopu (SEM) VEGA3 (Tescan, Česká republika). Tloušťka nanosených povlaků byla stanovena kombinovaným (metoda magnetická a vířivých proudů) tloušťkoměrem Surfex Pro X (Phynix, Německo) a metalograficky – odečtením z výbrusu. Drsnost povrchu vzorků před a po anodické oxidaci (tab. 3 a obr. 2 a 3) byla měřena digitálním drsnoměrem DR-130.

Výsledky a diskuze

Pro samotnou anodizaci byly připraveny dvě lázně L₁ a L₂. Obě vykazovaly velmi dobré výsledky, nicméně L₁ byla účinnější a výsledné povlaky dosáhly lepších hodnot, než povlaky připravené v lázni L₂. Dalšího zlepšení se dosáhlo aplikací pulzního proudu, kde byla ovlivněna především morfologie povrchu, což vedlo k

¹⁸ KRAUS, V.: Povrchy a jejich úpravy. 1. vyd. Plzeň, Západočeská univerzita v Plzni, 2000, 218 s. ISBN 80-7082-668-1.

52. celostátní aktiv galvanizérů Jihlava

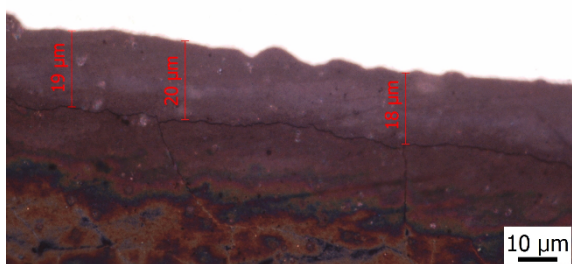
rovnoměrnejšímu vzniku vrstvy, podle měření tloušťky v různých místech vzorku a také menšímu výskytu pórů, jak je patrné z obrázků 4 a 8.

Tab. 2: Srovnání tloušťky vrstvy odečtené tloušťkoměrem a mikroskopem z výbrusu. **Tab. 3:** Drsnost připravených povlaků.

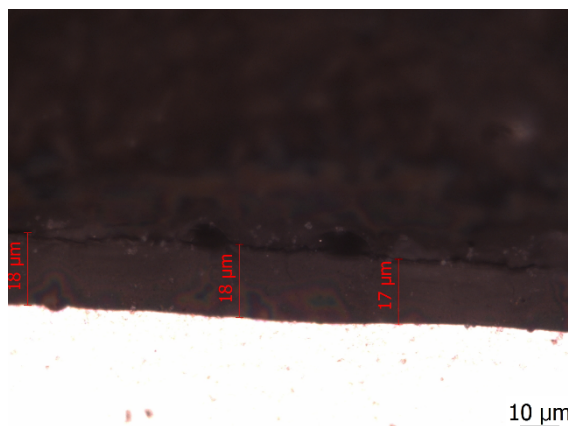
vzorek	tloušťka povlaku [μm]	metalografie
vířivé proudy		
L1 DC	16-18	18
L2 DC	14-16	15
L1 PC	21-23	20-21
L2 PC	13-16	16

vzorek	R _a [μm]	R _z [μm]	R _q [μm]
neanodizovaný	0,20	1,14	0,26
L ₁ DC	0,62	4,36	0,85
L ₂ DC	0,46	3,21	0,62
L ₁ PC	0,59	4,01	0,78
L ₂ PC	0,52	3,18	0,68

Tabulka 2 poskytuje srovnání anodické oxidace pulzní a stejnosměrnou technikou. Zatímco u lázně L₂ nejsou rozdíly v tloušťce povlaku prakticky patrné, u lázně L₁ se dá již mluvit o signifikantním (více než 10%) nárůstu povlaku a zvýšení účinnosti celého procesu anodizace, jak je vidno z obrázků 2 a 3.

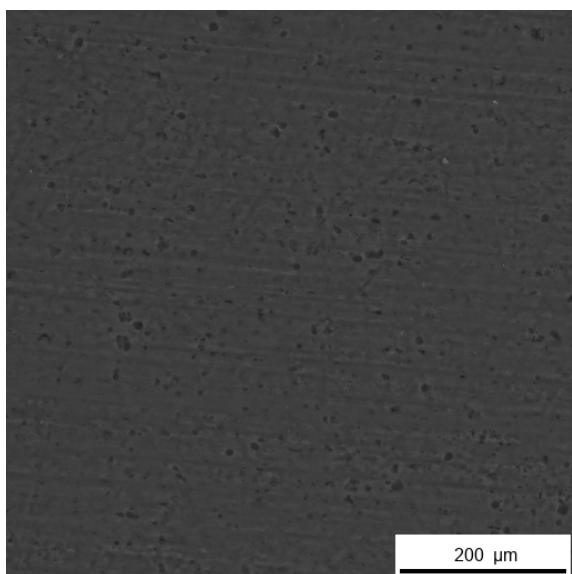


Obr. 2: Metalografie vzorku anodizovaného PC v lázni L₁ při 1000x zvětšení.

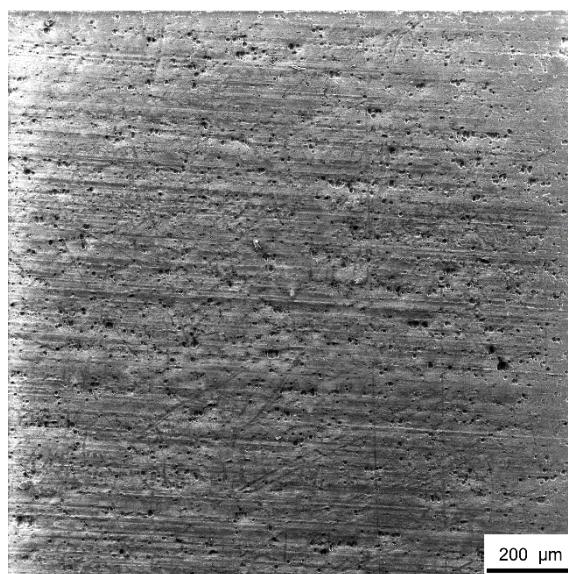


Obr. 3: Metalografie vzorku anodizovaného DC v lázni L₁ při 1000x zvětšení.

Výhodnost pulzní aplikace proudu dokazují i hodnoty naměřené drsnosti, která klesla v případě lázně L₁, zatímco u lázně L₂ zůstala při změně aplikace proudu prakticky stejná. Nižší drsnost povlaků u pulzní aplikace v lázni L₁ je patrná i ze SEM snímků (Obr. 4 a 5), kde se dá pozorovat nižší pórovitost pulzně vzniklého povlaku. Pro ilustraci jsou zde ukázány celkové fotografie vzorků po anodizaci a utěsnění (Obr. 6 a 7).

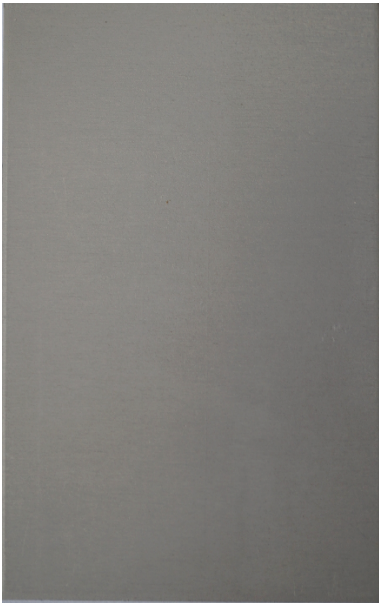


Obr. 4: SEM snímek vzorku anodizovaného PC v lázni L₁ při 500x zvětšení.



Obr. 5: SEM snímek vzorku anodizovaného DC v lázni L₁ při 400x zvětšení.

52. celostátní aktiv galvanizérů Jihlava



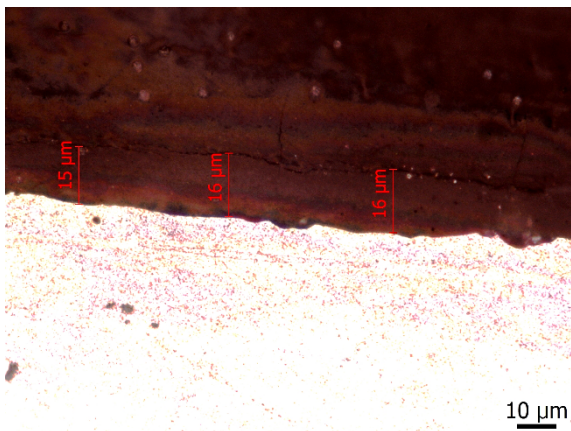
Obr. 6: Fotografie vzorku anodizovaného PC v lázni L₁.



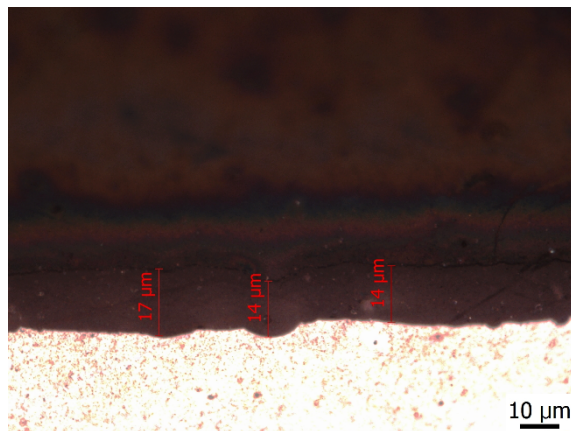
Obr. 7: Fotografie vzorku anodizovaného DC v lázni L₁.

Jak již bylo zmíněno výše, u lázně L₂ nedošlo k výraznější změně mezi procesy pulzní a stejnosměrné anodizace, což potvrzují i metalografické snímky povlaků na Obr. 8 a 9. K malému zlepšení došlo u pulzní anodizace v případě pórovitosti, Obr. 10 a 11. Pro ilustraci jsou opět uvedeny dvě celkové fotografie vzorku po anodizaci a utěsnění, Obr. 12 a 13.

Stejně jako na metalografických snímcích a snímcích z elektronového mikroskopu, i z těchto fotografií je zřejmé, že všechny povlaky z lázní L₁ a L₂ mají homogenní strukturu bez defektů.

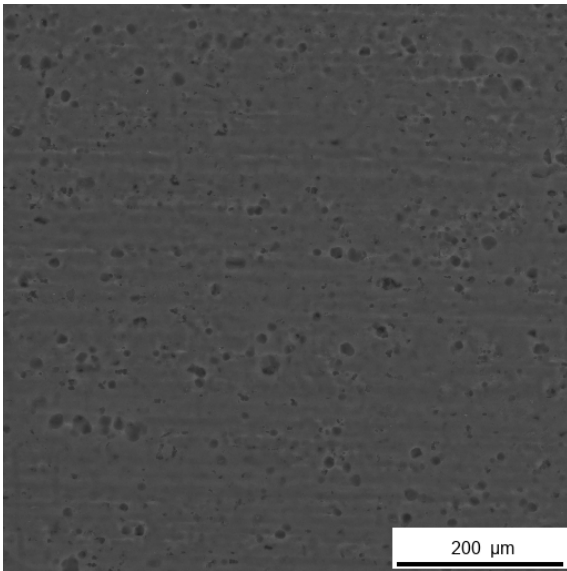


Obr. 8: Metalografie vzorku anodizovaného PC v lázni L₂ při 1000x zvětšení.

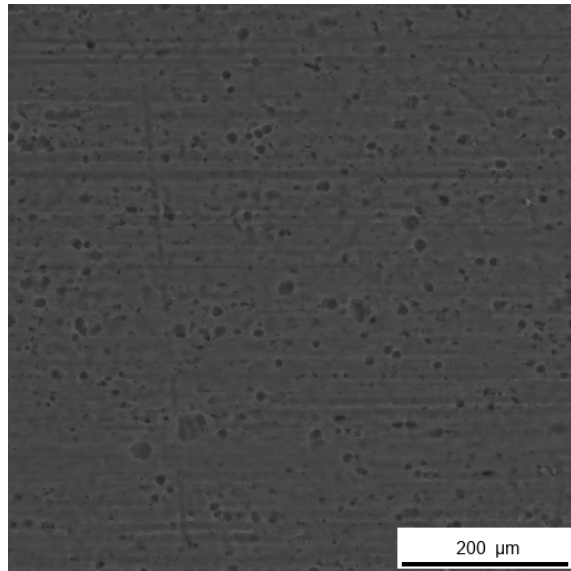


Obr. 9: Metalografie vzorku anodizovaného DC v lázni L₂ při 1000x zvětšení.

52. celostátní aktiv galvanizérů Jihlava



Obr. 10: SEM snímek vzorku anodizovaného PC v lázni L₂ při 200x zvětšení.



Obr. 11: SEM snímek vzorku anodizovaného DC v lázni L₂ při 200x zvětšení.



Obr. 12: Fotografie vzorku anodizovaného PC v lázni L₂.



Obr. 13: Fotografie vzorku anodizovaného DC v lázni L₂.

Závěr

Práce byla zaměřena na ověření technologie konstantní a pulzní aplikace proudu při anodizaci v nových lázních o různém složení. Z výsledků měření tloušťky, drsnosti a metalografie vyplývá, že zvolený postup anodizace a připravené lázně, především L₁, vedly k zlepšení požadovaných vlastností. Ve všech případech bylo prokázáno, že vznikající vrstva je kompaktní a rovnoměrná. Úprava procesu směrem k pulzní aplikaci proudu znamenala snížení drsnosti povlaku a pórovitosti při zachování stejné tloušťky povlaku, čímž by se měla zároveň zvýšit korozní odolnost. Pulzní aplikace proudu také snížila nároky na chlazení a umožnila tak využít i vyšší proudy, než jsou pro anodizaci běžné.

Poděkování

Tohoto výsledku bylo dosaženo v rámci institucionální podpory MPO na rozvoj výzkumné organizace.

SOUČASNÉ TRENDY STAVBY KOROZNÍCH KOMOR Q-FOG CRH S REGULACÍ RELATIVNÍ VLHKOSTI A RYCHLÝMI PŘECHODY PODMÍNEK PROSTŘEDÍ

Ing. Jan Kolačný,

LABIMEX CZ s.r.o., Počernická 96, 108 00 Praha 10 - Malešice
www.labimexcz.cz, kolacny@labimex.cz, +420 727 835 669

Klasická zkouška v solné mlze, jak ji známe z norem ČSN EN ISO 9227 nebo třeba ASTM B 117, se používá již déle než 100 let. Použití této zkoušky za dlouhá léta jistě vedlo k obrovskému nárůstu kvality a odolnosti povrchových úprav v galvanice, zvýšení funkčnosti nátěrových systémů i vývoji komplexního řešení zvýšení korozní odolnosti.

Rozvoj poznatků o dějích atmosférické koroze rukou v ruce s požadavky zejména automobilového průmyslu přinesl již dříve stále častější potřebu testů kombinovaných a cyklických, které kombinují solnou fázi s fází kondenzační a často s fází usušení vzorků a ponechání ve standardním klimatu. Sušení se zde děje nekontrolovaně vzduchem odebíraným z laboratoře nebo vzduchem vyhříváním běžně až na 60°C a rychlost sušení je tak především závislá na podmínkách laboratoře, typu komory a náplni vzorků.

Při jaké teplotě a relativní vlhkosti ale bude korozní vzorek záměrně kontaminovaný solemi suchý?

Jak dobře víme, soli různou intenzitou poutají vodu a i obyčejná slánka nám může zvlhnout natolik, že po delší době v ní může dokonce vzniknout solný roztok. Totéž probíhá na povrchu korozního vzorku. Suchá fáze korozního testu, kdy korozní děj je výrazně utlumen, tedy nastává pro různé vzorky podle množství soli a druhu soli při rozličných relativních vlhkostech vzduchu.

Abychom mohli korozní děj lépe simulovat a definovat, potřebujeme korozní komory s možností sušení a udržování vzorků při definované teplotě a relativní vlhkosti vzduchu. Druhým nástrojem přesné definice podmínek je pak možnost nastavení rampových funkcí, tj. definovaných rychlostí změn teploty a vlhkosti v čase.

Podle těchto požadavků byly vytvořeny kombinované korozní komory pro cyklické korozní zkoušky amerického výrobce Q-LAB Corporation, které tak velice dobře mohou splnit dnešní požadavky zkoušek.

Firma Q-LAB Corporation

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 60 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 u USA, a Německu, akreditováno v souladu s normou ISO 17 025).



Obr. 1: Cyklická korozní komora Q-FOG CRH 1100 s regulací relativní vlhkosti a rampovými funkcemi změny podmínek, vpravo je přes vzduchovou hadici (vzadu) připojen pre Kondicioner

52. celostátní aktiv galvanizérů Jihlava

Druhou významnou oblastí působení firmy Q-LAB je výroba testovacích strojů – komor - pro sluneční simulace a simulace UV světlem opět pro stanovení životnosti povrchových úprav především nátěrovými systémy ale i materiálů samotných. Tato oblast zkoušek je v korozní problematice méně obvyklá, i když dnes je již zkušební postup normován např. normou ČSN EN ISO 11997, která nabízí testování cyklickým zatížením v korozním prostředí v kombinaci s osvětlením UVA lampami.

Korozní komory Q-FOG CRH600 a CRH1100 s regulací relativní vlhkosti a rampovými funkcemi změny podmínek

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
- Nezávislost podmínek testu na podmínkách teplota /vlhkost laboratoře
- Možnost přímého postřiku vzorků solankou bez použití stlačeného vzduchu
- **Vysoká rychlost vytvoření a případné změny parametrů požadovaného korozního prostředí**
- **Lineární programovatelná změna podmínek v čase**

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

funkce komor CRH		minimální teplota	maximální teplota
FOG	solná mlha	lab. teplota	60°C
DRY	sušení – profukování vzduchem	20°C	70°C
HUMID	100% vlhkost – kondenzace	+ 5°C nad lab. teplotou	60°C
HUMID/RH	Regulovaná relativní vlhkost	20°C	60°C
SHOWER	Přímý postřik solankou (Volvo, GM testy)	20°C	50°C

Komory Q-FOG CRH se liší od běžně známých cyklických komor 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.

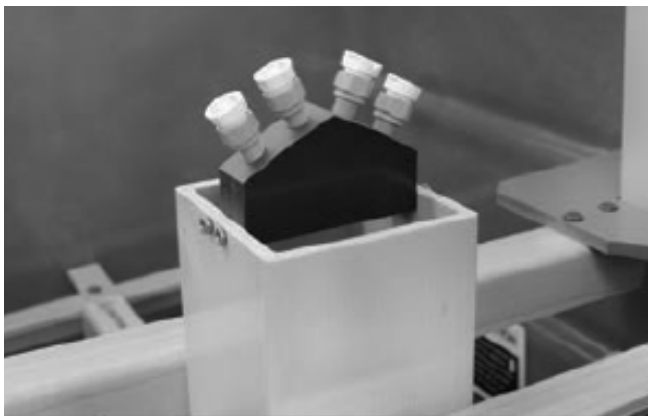
Pro **zkoušky v solné mlze** je možno použít klasické 5% roztoky NaCl neutrální i kyselý, resp. s měďnatými ionty (ISO 9227, ASTM B 117), dále pak jsou využívány roztoky s malou koncentrací soli – např. Prohesion test.

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.

Regulace relativní vlhkosti vzduchu v komoře CRH je zajištěna přídatným klimatickým systémem. Kompresorová klimatizační jednotka – prekondicioner 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 rel. vlhkosti. V komoře samotné pak probíhá vyhřátí na požadovanou teplotu zkoušky a případné dovlhčení vzduchu pomocí mikrotrysek rozprašujících demineralizovanou vodu. Vysoce efektivní je pak **způsob vytváření 100% vlhkosti pro provedení kondenzační zkoušky**. Vlhkost je generována soustavou trysek rozprašujících pomocí stlačeného vzduchu demineralizovanou vodu a vlhký teplý vzduch je pak vháněn kontinuálně do směšovací komory, kde probíhá psychrometrické měření vlhkosti a případně mísení se vzduchem přicházejícím z prekondicionéru. 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 dosažení kondenzačních podmínek je mnohem vyšší než při klasickém vytváření kondenzačního prostředí ohřevem objemu vody na dně komory.

52. celostátní aktiv galvanizérů Jihlava



Spray systém pro postřik vzorků (obr. 2) je samostatně programovatelný, je osazen tryskami s automatickým proplachem čistou demineralizovanou vodou proti vytváření vodního kamene z roztoků obsahujících chlorid vápenatý, často používaný při tomto způsobu zkrápění vzorků solankou. 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.

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

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. 3, tyto držáky jsou pak zachyceny ve žlábkách komory v umístění nad difuzérem – roštem s kulatými otvory pro proudění vzduchu.

Prostorové vzorky je možno pokládat nebo zavěšovat na tyče, které se fixují do půlkulatých žlábků na přední a zadní straně komory – viz obrázek 4. 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. 3: korozní panely v komoře Q-FOG CCT 600

Technická data a popis

Komory Q-FOG CRH se vyrábějí ve dvou velikostech, 640 litrů a 1100 litrů. Nosnost komory je úctyhodných 544 kg celkem. Následující tabulka uvádí velikosti komor a předpokládanou kapacitu pro umístění klasických zkušebních korozních panelů.

Kapacita vzorků	model CRH600	model CRH1100
panely 100 x 300 mm	128	200
panely 75 x 150 mm	160	240
Objem komory včetně víka	640 litrů	1103 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

52. celostátní aktiv galvanizérů Jihlava

Po levé straně komory je umístěna **zabudovaná 120 litrová nádrž na solanku** s výstupním filtrem, která je opatřena dvěma hladinoměry pro vizuální případně i akustickou signalizaci případného nedostatku roztoku. Programovací řídicí systém komory umožňuje cyklování výše uvedených pracovních fází, obsahuje komplexní diagnostiku případných poruch. Systém upozorňuje na požadované periody servisu,



stav solanky v nádrži, pracovní parametry jsou neustále signalizovány na displeji.

Pomocí vlastního software firmy Q-LAB je možno komoru pro záznam dat propojit s PC operátora.

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

Obr. 4: Tyče pro zavěšování vzorků v komoře

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

Prodejní a servisní zázemí firmy Q- LAB Corp.

Komory Q-FOG 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 (ČR a SR) klademe velký důraz na firemní instalaci stroje, zaškolení obsluhy a periodické prohlídky, případně kalibrace. Jen správně nainstalovaný stroj, dostatečně zaškolená obsluha a přítomnost servisu může zaručit plnohodnotné využití korozní komory.

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

Jak jsem již zmínil na počátku, základní myšlenkou při tvorbě technického řešení komor Q-FOG CRH byla potřeba vytvořit komoru pro rychlé střídání korozních prostředí. To se jistě podařilo a testy Prohesion, CCT 1, CCT4, PV 1210, GWM14872, VOLVO 1027-149,1449, FORD, Renault, Toyota, BMW, Chrysler, Mazda, Nissan, SAE, IEC, MIL, ASTM a mnohé další tak mohou výrazně realističtěji simulovat skutečné korozní podmínky v místech s rychlými změnami prostředí jako např. v motorovém prostoru vozidla.

VODA – LIMITUJÍCÍ FAKTOR PROVOZŮ POVRCHOVÝCH ÚPRAV

Ing. T. Fuka, CSc.
Techneco Praha s.r.o.

Pro provoz povrchových úprav je limitujícím požadavkem jednak objem a kvalita (složení vstupní vody) a jednak limity zbytkového znečištění ve vypouštěných vodách, stanovené místně příslušným vodoprávním úřadem. Tyto koncentrační limity mají zpětně vliv i na použitelné postupy úpravy vstupních vod, které jsou v rámci celého provozu rovněž zdroji odpadních vod.

Pro potřeby linky, pokud se neužívá pitná voda, se nejčastěji jedná o snižování obsahu hořčíku a vápníku (změkčování vody), výroba demivody, případně odželeznění, odmanganování a separaci nerozpuštěných látek s případným hygienickým zabezpečením.

V oblasti „změkčování“ vody se nyní stále více uplatňuje proces nanofiltrace, kdy jsou z vody membránovým procesem odstraňovány dvojmocné ionty hořčíku a vápníku a nejsou nahrazovány sodíkem, jako u iontoměničové úpravy. Tím se podstatně snižuje produkce RAS, z této operace. Mnohdy je výhodnější využití oplachové vody jako zdroje pro úpravnu vody, když vstupní surová voda má horší složení, než produkovaná oplachová voda (okruhy demivody).

Při vypouštění odpadních vod jak do kanalizace, tak do povrchových vod (Vládní nařízení 401/2015 Sb.) je mnohdy rozhodujícím faktorem obsah rozpuštěných anorganických solí - RAS, mimo ostatní zbytkové koncentrace škodlivin. Mnohdy je požadovaný limit RAS stanoven provozovatelem stokové sítě přísněji, než pro vypouštění do povrchových vod.

V linkách povrchových úprav jsou produkované odpadní vody zpracovávány v souladu s požadavky Vodního zákona (113/2018 Sb.) v systému děleného vodního hospodářství. Produkované kapalné odpady se dělí jednak podle koncentrace na koncentráty a oplachy a jednak podle přítomných škodlivin. Toto dělení pak umožňuje zpracování jednotlivých znečišťujících složek za optimálních reakčních podmínek.

Rozhodující ve všech případech je pak množství emitovaných škodlivin.

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

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

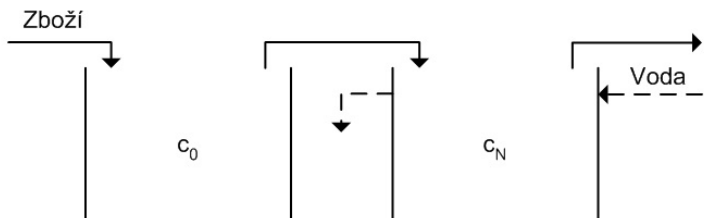
- **Kontrolní a řídicí činnost** - mnohdy přinášejí podstatné efekty pouze zdokonalení technologické kázně a dodržování provozních postupů. V této oblasti hraje podstatnou úlohu pozornost věnovaná spotřebě oplachových vod nejen na celé lince, kdy vědomí obsluhy, že se jedná o sledovaný parametr, vede k úsporám až 20% původní spotřeby oplachové vody. Stejně tak je nutno zkontrolovat rutinní činnost obsluhy linek povrchových úprav i na čistírně odpadních vod. K častým závadám patří dávkování příliš koncentrovaných činidel, kdy dochází k předávkování, chybná manipulace s příslušenstvím linky povrchových úprav, zejména u filtrů, kdy dochází mnohdy ke zbytečnému úniku větších objemů lázní a to v mnohých případech i mimo příslušnou sekci odpadních vod, což může působit značné problémy při zpracování aj..
- **Zásahy v oplachovém systému** – opatření v této oblasti musí respektovat požadavky na kvalitu oplachu v následném procesu povrchové úpravy, avšak i zde je možno provést smysluplné zásahy. Za procesy pracujícími za zvýšené teploty je možno instalovat ekonomický oplach, z něhož jsou doplňovány ztráty funkční lázně vzniklé odparem a výnosem. Na základě provedených provozních měření se ustaví rovnováha koncentrací v tomto systému tak, že ekonomický oplach dosahuje 10% funkční lázně. Z této bilance tedy plyne, že se takto podaří zachytit až 80 -90 % vynášené lázně, což poskytuje jak ekonomický efekt, tak efekt v oblasti ekologické, kdy se o uvedené procento záchytu snižuje produkce rozpuštěných anorganických solí v odpadních vodách. V případě lázní pracujících za studena obecně instalace ekonomického oplachu neposkytne tento efekt, pokud není ekonomický oplach jinak využíván, či nejsou regenerovány jeho složky. Další možností je využití koncentračních technik, kdy je ekonomický oplach zahusťován na úroveň koncentrace lázně, či vyšší a je vrácen do funkční vany. Instalací víceúrovňových oplachů se dosáhne snížení spotřeby vody, avšak vzrůstá

52. celostátní aktiv galvanizérů Jihlava

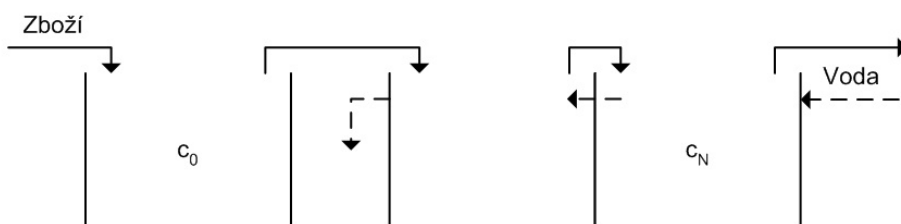
koncentrace složek v odpadní vodě, což je z hlediska limitující koncentrace RAS mnohdy provozní problém. Tento postup lze použít jen v případech, kdy není uvedený parametr omezující, nebo vody jsou zpracovávány speciálními postupy (odparka, reverzní osmóza aj.) V následujícím schématu je uveden vliv uspořádání oplachů na produkci odpadní vody:

Obr. č. 1 Schema variant oplachového systému

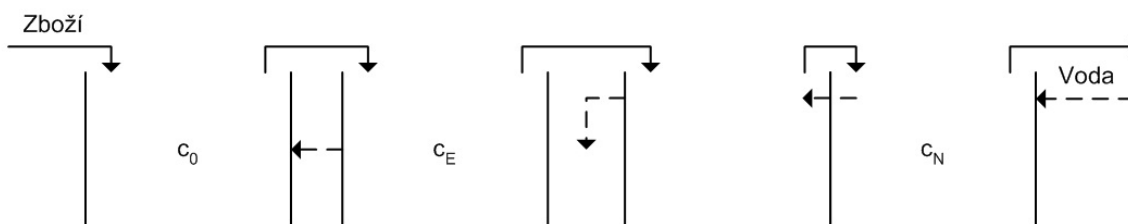
Jednostupňový protiproudý oplach



Dvoustupňový protiproudý oplach



Dvoustupňový protiproudý oplach s ekonomickým oplachem



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

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

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

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

$R = C_e/C_n = 90$, $L = 0,1 \cdot (90)^{1/2} = 0,95$ l/m². V tomto objemu odpadních vod je však pouze 10 ml funkční lázně v cca 1 litru oplachové vody, což dává lepší předpoklady pro čištění, případně pro násobné využití oplachové vody.

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

52. celostátní aktiv galvanizérů Jihlava

objemu přiváděné vody a uspořádání postřikových trysek, které musí mít dostatečný průtok pro účinný sestřik.

- **Údržba lázní** - řeší prodloužení životnosti lázně a tím i zmenšení objemů produkovaných odpadních koncentrátů z provozů linek povrchových úprav.

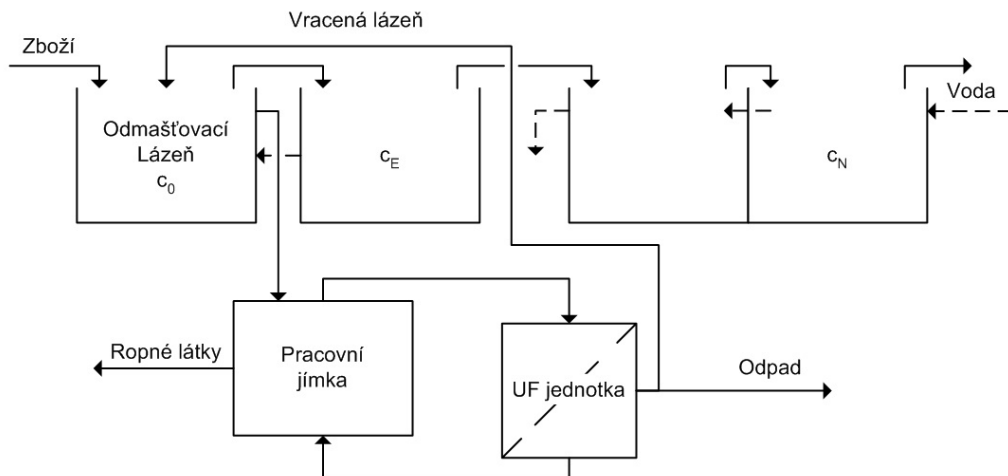
Je aktuální u odmašťovacích lázní, neboť nové technologie poskytují ekonomicky dostupné procesy k výraznému prodloužení funkčního času těchto lázní. Postupy regenerace se vyvinuly od základních separačních postupů, které spočívají v separaci ropných látek pouze na základě jejich gravitačního oddělování,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

Tab. č. 1 Charakteristika pracovních podmínek tlakových membránových procesů

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

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

Obr.č. 2 Technologické schéma regenerace odmašťovací lázně



Pokud uvážíme, že odmašťovací lázně obsahují 30 – 60 g/l alkalických solí, které je nutno před vypuštěním zneutralizovat a pro separaci ropných látek pak použít koagulant při nízkém pH, vychází produkce RAS z jednoho litru koncentráту cca 80 – 150 g/l. V případě uvedeného prodloužení životnosti odmašťovací lázně je to rozhodující efekt. Dále pak je nezanedbatelná úspora v investičních a provozních nákladech u popsané běžně používané technologie.

Mimo údržby nejčastěji provozovaných odmašťovacích lázní lze dosáhnout podstatných efektů v prodloužení životnosti i uřady dalších funkčních lázní poměrně hodně známými a běžně používanými postupy. Např. u chromových lázní odstraňování dvoj a trojmocných kovů na iontoměničích, či dalšími technikami a snížení obsahu síranů sražením pomocí uhličitanu barnatého, separace železa ze zinkovacích lázní sražením, separace balastních iontů z chemické niklovací lázně pomocí elektrodiálýzy aj. Není nutno zdůrazňovat běžně používanou filtraci a sorpci, což jsou základní procesy sloužící pro provoz lázní.

Snižování výnosů

Jsou v provozu linky rozhodující pro snižování zatížení odpadních vod a provozu čistírny. Z procesů předúprav odpadají oplachové vody znečištěné nejen lázněmi, ale i řadou nečistot ze zpracovávaného zboží a základního materiálu zpracovávaných výrobků. V dalších stupních pak oplachy obsahují především naředěné funkční lázně, což je předpokladem pro jejich další využití, či zpracování.

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

CZECH AND SLOVAK GALVANIZING AWARD 2018

Ing. Petr Strzyž

Asociace českých a slovenských zinkoven, z.s.

Asociace českých a slovenských zinkoven, z.s. (AČSZ) pořádala již 4. ročník soutěže pro architektky a projektanty o nejvýznamnější stavbu s užitím žárově pozinkované oceli - **CZECH and SLOVAK GALVANIZING AWARD 2018**. Cílem každé takto zaměřené soutěže je ukázat veřejnosti praktické užití žárově pozinkované oceli a mezi projektanty vzbudit zájem o používání této protikorozní ochrany oceli. Do soutěže se mohly přihlásit projekty - stavby, které byly na území České nebo Slovenské republiky dokončeny v období mezi 1.1.2015 až 31.12.2017.

V předchozích třech ročnících zvítězily následující projekty:

2009 - projekt Domov sociální péče Hagibor v Praze, autora Ing. Arch. Jana Línska, L&P ARCHITEKTONICKÝ ATELIER;

2012 – projekt Pokoj v krajině na Modravě, autora Ing. Akad. Arch. Jana Šépky, Šépka architekti;

2015 – projekt Cyklomost Slobody spojující Devínskou Novou Ves s Engelhartstettenem v Rakousku, autora Ing. Arch. Milana Beláčka.

Při posuzování všech přihlášených staveb se hodnotil se celkový vzhled stavby, originalita a „viditelnost“ použité žárově pozinkované oceli. Jediným kritériem pro nominované stavby bylo časové období, ve kterém stavba byla dokončena a území ČR nebo SR.

PŘIHLÁŠENÉ A NOMINOVANÉ STAVBY

1. Hýlačka (realizace dokončena 8/2015)

Autor projektu: Ing. arch. David Grygar, Ing. arch. Martin Kocich, Ing. arch. Pavla Kosová, ARCHITEKTI Grygar & spol., s.r.o.

Pozinkovaná ocel: Ocelová konstrukce stavby

Umístění stavby: Tábor - Větrovy

Popis stavby: Nová rozhledna Hýlačka byla otevřena v srpnu 2015 na místě původní stavby, postavené roku 1920 a zničené ohněm v roce 2012. Stará dřevěná věž s výhledem na historické město Tábor připomínala jeho husitský odkaz, a byla velmi oblíbená jak místními, tak návštěvníky regionu. V roce 2012 byla na novou Hýlačku vypsaná arch. soutěž. S ohledem na výše zmíněné historické souvislosti a požadavek vypisovatele (KČT) na podstatně vyšší a přitom cenově přijatelnou věž, také s ohledem na požadavky požární ochrany, jsou klíčové myšlenky našeho návrhu tyto:

1/Nová věž je ocelová, tvarově inspirovaná původní stavbou, avšak zcela moderní. Vyhlídková plošina je na dvou sloupech nesoucích schodiště. Sloupy jsou kotvené do základů a zajištěné pomocí ocelových táhel odkazujících na hrany původní rozhledny.

2/Nová věž je transparentní. Diagonální členění původního pláště je zopakováno v kosočtverném rastru nerezové sítě tvořící obal schodiště rozhledny.

3/Na vyhlídkové plošině je použito dřevo, tradičně spojované s rozhlednami KČT. Na podlaze a podhledu vyhlídkové plošiny bylo využito dřevo stromu poraženého na místě stavby.

Věž je umístěna v intravilánu městské části Tábor - Větrovy na velmi komorním místě v blízkosti obytných domů. Parter rozhledny tvoří přirozené místo setkávání.

Vyhlídková plošina je dle požadavku investora ve výšce 25 m nad terénem. Celková výška věže je 35,6 m. Původně navržené dřevěné zázemí nebylo z finančních důvodů zatím realizováno. Projekt získal v soutěži Grand Prix Architektů 2016 Národní cenu za architekturu 2016 v kategorii architektonický design.

Autor fotografií: Ing. arch. Martin Kocich

52. celostátní aktiv galvanizérů Jihlava



2. Chodník korunami stromov Bachledka (9/2017)

Autor projektu: Stöger + Kölbl Architekten GmbH

Pozinkovaná ocel: Ocelová konstrukce stavby.

Umístění stavby: Bachledova dolina

Popis stavby: Nejvyšším vrcholem Stezky v korunách stromů je cca 32 m vysoká vyhlídková věž se suchým tobogánem dlouhým 67 m a pochůznou sítí uprostřed plošiny věže. Konstrukci věže tvoří kruh z 9 dřevěných lepených nosníků, které jsou rotačně symetricky rozmístěny ve stejné vzdálenosti. Na vzpěry a výztuhy cca 32 m vysoké vyhlídkové plošiny byla použita ocel. Bezbariérový výstup na plošinu umožňuje dřevěná rampa upevněná ocelovými krakorcovými nosníky, přičemž ocelovo-dřevěná konstrukce nejvyšší plošiny je pokryta dřevěnými fošnami.

Autor fotografií: Martin Pavlík



3. Komenského most v Jaroměři (3/2015)

Autor projektu: Ing. Vladimír Janata, CSc., EXCON, a.s., Prof. Ing. Arch. Mirko Baum a Ing. Arch. David Baroš, Baum & Baroš Architekti

Pozinkovaná ocel: Ocelová konstrukce lávky

Umístění stavby: Jaroměř

Popis stavby: Nový most o délce 61 m a šířce 4,5 m pro pěší a cyklisty nahradil most z roku 1886 zničený v roce 2013 povodní. Subtilní originální konstrukce trojbokého předpjatého vzpínadla s pororoštovou mostovkou zvítězila v architektonické soutěži z 52 návrhů v roce 2015.

Autor fotografií: Tomáš Vojtíšek a EXCON, a.s.

52. celostátní aktiv galvanizérů Jihlava



4. Stezka v oblacích Dolní Morava (12/2015)

Autor projektu: Fránek Architects s.r.o.

Pozinkovaná ocel: Ocelová konstrukce stavby

Umístění stavby: Dolní Morava

Popis stavby: Na Dolní Moravě pod Kralickým Sněžníkem v nadmořské výšce 1116 metrů je umístěna stavba Stezky v oblacích výšky 58,5 m. Konstrukce vyhlídkové stezky se skládá ze tří věží, kolem kterých se pohodlně vine lávka až do výšky 53,5 m nad terénem. Po cestě vzhůru je nutné překonat vzdálenost 750 m a výškové převýšení 38 m. Lávka je konstruována tak, aby byla celoročně přístupná i pro kočárky a invalidní vozíky. Kromě krásných výhledů na okolní horskou krajinu, je možné načerpat zajímavosti o místech a historii zdejšího údolí z 10 informačních tabulí. Stezka je ukončena tzv. kapkou, která je vykonzolovaná nad údolí přibližně 11 m. Kromě výhledu na celý masiv Kralického Sněžníku s popisem jednotlivých vrcholů na panoramatických tabulích, mohou odvážlivci využít adrenalinovou atrakci, tzv. odpočinkovou síť, která je napnuta ve voném prostoru kapky. Milovníci adrenalinových zážitků mohou prolézt síťový rukáv propojující dvě úrovně lávky, a nebo sjet unikátním 101 m dlouhým nerezovým tobogánem. Objekt řeší dilema soudobého architektonického významu v horské krajině. Stezka představuje dráhu letu nočního motýla.

Autor fotografií: BoysPlayNice

52. celostátní aktiv galvanizérů Jihlava

5. Vyhliadkova veža Tokaj (5/2015)

Autor projektu: Ing. arch. Michal Mihaľák, Doc. Ing. Jan Kanócz, CSc.

Pozinkovaná ocel: Ocelová konstrukce objektu

Umístění stavby: Tokajské vinice mezi obcemi Malá Trňa a Černocho

Popis stavby: Výška věže je 13 m. Úroveň vyhlídky je ve výšce 12 m. Dominantním konstrukčním prvkem jsou lepené dřevěné sloupy / lamely a je jich 15 ks. Zdánlivě kruhový půdorys věže je tvořený výsekem – průnikem tří kružnic. Jednotlivé úrovně tvoří prostorové – kruhové ocelové rámy, které jsou bodově přichycené k lamelám. Počet spojů je 900 a počet matic je 1800. Schodiště tvoří letmé mezi prostorové ocelové rámy, uchycené schodišťové ramena. Celá věž, stojící na betonových základech je zpevněná ocelovými táhly, počet 42.

Autor fotografií: Eastbrothers architects s.r.o.



6. Víla (12/2017)

Autor projektu: Marián Volentier

Pozinkovaná ocel: Ocelový celek

Umístění stavby: Piešťany

Popis stavby: Kovaná socha víly umístěná na kameni při jezeře. Tvarování jednotlivých částí bylo dosaženo tepelným zpracováním a kovářskými postupy a následně byly jednotlivé části svařené a následně pozinkované a natřené.

Autor fotografií: Marián Volentier



52. celostátní aktiv galvanizérů Jihlava

7. Vltavská vodní cesta (5/2017)

Autor projektu: ATELIER 8000 spol. s r.o.

Pozinkovaná ocel: Ocelové konstrukce budov a zařízení vodní cesty

Umístění stavby: 33 km vodní cesty z Týna nad Vltavou do Českých Budějovic

Popis stavby: Projekt přímo navazuje na výstavbu Vltavské kaskády z 30. let. Její vodohospodářský význam je doplněn nejen o možnost nákladní plavby, ale i o lidský prvek v podobě rekreačních plaveb. Trasa České Budějovice – Praha navazuje na Labskou vodní cestu a evropské řeky. Veliny jsou součástí plavebních komor České Vrbné, Hluboká nad Vltavou (zde je i přístav) a Vodní dílo Hněvkovice. V Českém Vrbném je také přístav a kapitanát vymezený ochrannou hrází, korytem vodáckého kanálu a cyklostezkou. Součástí je informační a servisní centrum, ochranný přístav a zázemí pro vyvázaná plavidla. Jednoduchý, pevný objekt doplňují subtilní konstrukce lávek a stínících prvků. Kamenem obložený kvádr se směrem do přístavu otevírá výrazně členěným průčelím, od Vltavy je zapuštěn do břehu řeky. Strohé, kovem opláštěné kvádry všech velinů jsou z čelní strany zalicovány s hranami plavebních komor a respektují četné limity vyplývající z provozu na plavební komoře. Pásová okna po obvodu umožňují výhledy všemi směry. Membránové konstrukce, lemující atiku zajišťují stínění a symbolizují zvlněnou vodní hladinu a odkazují na lodní plachty. Technický ráz umocňuje v interiéru pohledové provedení železobetonových nosných konstrukcí.

Autor fotografií: Jan Mahr



8. Bolt Tower (5/2015)

Autor projektu: Ing. arch. Josef Pleskot, Josef Pleskot, AP ATELIER

Pozinkovaná ocel: Ocelové konstrukce a ocelové rošty nástavby vysoké pece

Umístění stavby: Dolní oblast Vítkovice, Ostrava

Popis stavby: Stavba se nachází v zastavěné části průmyslového areálu tzv. Dolní oblasti Vítkovic v prostorách Národní kulturní památky industriálního dědictví - Vysoké pece č.1. Vysoká pec č. 1 zaujímá mezi ostatními dochovanými vysokými pecemi v Ostravě zvláštní postavení. Kromě toho, že je dokonale schopná nést naučnou a výukovou funkci, zaujímá při Místecké silnici a ve vztahu k celému městu mimořádně cenné urbanistické postavení. Jde o stavbu, která unese pozici městské dominanty, stále živého symbolu ducha místa, sebevědomí a hrdosti. Proto jsme se odvážili dokonale zrekonstruovanou bázi vysoké pece (první etapa Reaktivace vysoké pece č.1), použít pro vystavění více než dvacetimetrové válcové nástavby – vyhlídkové věže s multifunkčními prostory. Z nástavby je možné prožívat mimořádné příležitosti výhledů na Vítkovice, Ostravu a celé okolí s podmanivým horizontem Beskyd. Veřejně přístupná vyhlídková věž se samostatným režimem provozu je také nositelem světla, vzpomínkou na časy, kdy nad vysokými pecemi planuly ohně, nebo stoupala osvětlená vodní pára.

Osu - pevné jádro nástavby, tvoří ocelové souskruží trubek a je umístěno v ose tělesa samotné vysoké pece i rámové kostry. Toto ocelové jádro zajišťující vertikální dopravu osob výtahem a provozním točitým schodištěm je vně obaleno již výše zmíněným válcem s prosklenou fasádou. Vzniklý meziprostor pak v jednotlivých patrech - úrovních - tvoří hlavní užitečný prostor se svými funkcemi. Podél proskleného válce, s podstavou 19 hranného polygonu, se v úrovni vrcholu kostry od evakuačního schodiště vine spirála –

52. celostátní aktiv galvanizérů Jihlava

soustava lávek, propojující jednotlivá funkční podlaží vně objektu a zajišťující požární evakuaci osob z nástavby. Nosná konstrukce objektu je ocelová a je zavěšena do vrcholu stávající ocelové konstrukce vysoké pece č.1. Všechny vnější kovové prvky jsou žárově zinkované, příp. opatřeny protikorozním nátěrem do korozního prostředí C4.

Autor fotografií: Tomáš Souček



VYHODNOCENÍ

Stavby hodnotili členové předsednictva a kontrolní komise AČSZ, zástupci ČAOK, zástupci ČVUT v Praze Fakulty stavební, ředitel AČSZ, zástupci časopisu Konstrukce a dřívější vítězové soutěže.

Vítězem 4. ročníku soutěže o nejlepší stavbu s užitím žárově pozinkované oceli Czech and Slovak Galvanizing Award 2018 se stala stavba Komenského most v Jaroměři, kterého autory jsou Ing. Vladimír Janata, CSc., EXCON, a.s., Prof. Ing. Arch. Mirko Baum a Ing. Arch. David Baroš, Baum & Baroš Architekti

- | | |
|-------------------|--------------------------------|
| 1. místo – stavba | Komenského most v Jaroměři |
| 2. místo – stavba | Vyhliadkova veža Tokaj |
| 3. místo – stavba | Stezka v oblacích Dolní Morava |

Cena vítězi byla předána na společenském večeru 24. konference žárového zinkování v HOTELU PARTIZÁN **** Tále, Nízke Tatry, Slovensko, dne 10.10.2018.



VPLYV BIOFILMU NA ZLIATINOVÉ POVLAKY ZN-NI A ZN-FE

M. Zemanová, E. Dojcsánová, Ľ. Krištofiková

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

Úvod

Zliatiny zinku sú reakciou na požiadavku automobilového priemyslu po teplotne odolných povlakových systémoch s výbornou koróznou odolnosťou. Prednosťou zliatinových povlakov zinku je katódové ochranné a bariérové pôsobenie, dobrý priľnavý podklad pre organické materiály a takisto dobrá odolnosť voči opotrebovaniu. Zliatinové povlaky zinku sa vylučujú z kyslých a alkalických roztokov. Výhodou zliatinových povlakov zinku je znížená tvorba korózných produktov, teplotne stabilná ochrana proti korózii, nedochádza ku korózii hliníka a zliatinové povlaky sú vhodné podklady pre laky. Zliatinové povlaky zinku sa využívajú v automobilovom odvetví a testuje sa ich použitie v leteckom priemysle. K najpoužívanejším zliatinovým povlakom patrí Zn-Ni a Zn-Fe. Korózna odolnosť povlakov Zn-Ni je najvyššia s obsahom niklu 10-15 %. Dôležitým parametrom prispievajúcim ku zvýšeniu koróznej odolnosti je hrúbka zliatinového povlaku, pričom ku zvýšeniu koróznej odolnosti významne prispieva pasivácia povlakov Zn-Ni. Mechanizmus koróznej odolnosti povlakov Zn-Fe spočíva v potlačení tvorby ZnO [1].

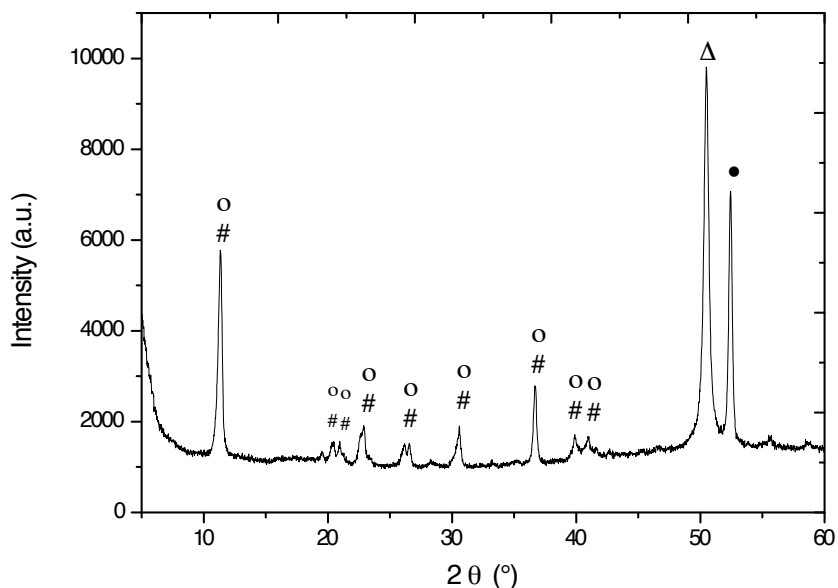
Mikrobiálne ovplyvnená korózia (MIC) je komplexná interakcia medzi mikrobiálnou populáciou, prostredím a kovovým substrátom. MIC je vo svojej podstate elektrochemický proces. Metabolity, ktoré produkujú mikroorganizmy, zásadným spôsobom ovplyvňujú koróznym mechanizmom skúmaných materiálov. Mikroorganizmom vhodným na testovanie sa vybrala huba *A. niger*, ktorá sa bežne vyskytuje okolo nás napr. na opadanom lístí, uskladnenom obilí, komposte a na inej rozpadávajúcej sa vegetácii. Cieľom štúdie je objasnenie vplyvu *A. niger* na správanie zliatinových povlakov Zn-Ni a Zn-Fe pripravených elektrochemickým pokovovaním. Vplyv *A. niger* na povlaky sa testoval v živnom roztoku, ktorý obsahuje celú škálu prvkov potrebných pre výživu mikroorganizmov (K, Fe, Na, P, Cl atď) [2-4].

Experiment

Oceľový substrát triedy 11 sa predupravil mechanicky a chemicky. Zliatinové povlaky zinku Zn-Ni a Zn-Fe s rozmermi cca (1x1,5) cm sa naniesli elektrochemickým pokovovaním z komerčných elektrolytov jednosmerným prúdom. Vzorky sa po elektrodepozícii zväžili. Pripravené vzorky sa ponorili do roztokov a následne vo vybraných časových intervaloch sa skúmali. Sledovala sa zmena hmotnosti (Mettler AE 24), vizuálne zmeny (Olympus CP 5050 zoom) a koróznym potenciál (AUTOLAB). Energo – disperznou analýzou (EDX) analýzou sa stanovilo chemické zloženie povlakov pred a po testovaní v roztokoch (JEOL JXA – 840A). Korózne produkty na skúmaných povlakoch sa analyzovali RTG (Philips PW 1730/1050). Roztoky, v ktorých sa skúmali zmeny zinkových povlakov, boli nutričný a nutričný inokulovaný, ktorý obsahoval spóry *A. niger*.

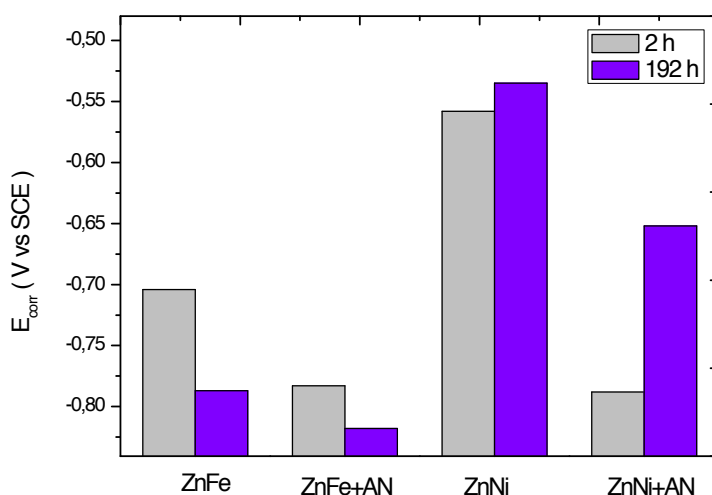
Výsledky a merania

Zinkové zliatinové povlaky sa vylúčili elektrochemicky. Pripravené materiály sa vystavili aeróbnemu prostrediu nutričného a inokulovaného nutričného roztoku a následne hodnotili pred a po vystavení médiám elektrochemicky, vizuálne a z rozdielu hmotností. Povlaky Zn-Ni a Zn-Fe po elektrodepozícii boli matnej šedej farby. EDX analýzou sa zistilo, že sa pripravili zliatiny ZnNi₁₅ a ZnFe₅. Vizuálnym hodnotením vzoriek po 192 h v živnom roztoku sa zaznamenalo rozdielne správanie zliatinových povlakov Zn-Ni a Zn-Fe v živnom roztoku, ktorý obsahoval chloridové, dihydrogénfosforečnanové, dusičnanové a síranové anióny. V nutričnom roztoku oba typy zliatin zreagovali za vzniku jemných závojev. V inokulovanom nutričnom roztoku Zn-Fe deterioroval za vzniku kompaktného čierneho filmu. Na povrchu zliatiny Zn-Ni sa nachádzal heterogénny film s bielymi kryštalitmi. Korózne produkty na zliatinových povlakoch Zn-Fe a Zn-Ni po ukončení meraní sa identifikovali RTG. Analýzou koróznym produktov (Obr. 1) sa zistilo, že na povrchu príslušného zliatinového povlaku sa pre študované roztoky nachádzala zmes zlúčenín prevažne fosfátov. V nutričnom médiu pre zliatinový povlak Zn-Fe sa identifikovala vrstva hopeitu Zn₃(PO₄)₂.2(H₂O) a rozenitu FeSO₄.4(H₂O) a potvrdila sa prítomnosť čistého železa a zinku zo zliatinového povlaku Zn-Fe. Pre zliatinový povlak Zn-Ni sa analyzoval nikel a zinok zo zliatinového povlaku, fosforečnan zinočnato horečnatý (MgZnPh) a hopeit. V inokulovanom nutričnom roztoku povlak Zn-Ni nevykazoval zmenu zloženia, na zliatine Zn-Fe sa identifikovala zmes podvojných fosfátov: hopeitu, fosfofyllitu a MgZnPh.



Obr. 1 RTG záznam korozných produktov zliatinového povlaku Zn-Ni v nutričnom inokulovanom roztoku po 192 h: (◻) hopeit, (#) MgZnPh, (•) Ni, (Δ) Zn

Zaznamenala sa zmena korózneho potenciálu pre jednotlivé povlaky v čase (Obr. 2 a 3). Na obrázku 2 sú porovnané začiatkové a koncové hodnoty korozných potenciálov skúmaných zliatinových povlakov v nutričnom a inokulovanom nutričnom roztoku. Posun korózneho potenciálu E_{corr} ku kladným hodnotám sa prisudzuje tvorbe filmu na povrchu. Posun ku kladným hodnotám E_{corr} je zameraný po vystavení zliatinových povlakov Zn-Ni obom skúmaným médiám. Hodnota E_{corr} zliatinového povlaku Zn-Fe po 192 h v skúmaných prostrediach je nižšia v porovnaní s pôvodnou, čo je možno vysvetliť rozpúšťaním vzniknutej bariérovej vrstvy. Vysvetlenie správania zliatinových povlakov v testovaných médiach poskytuje graf zmeny korózneho potenciálu v čase (Obr. 3).

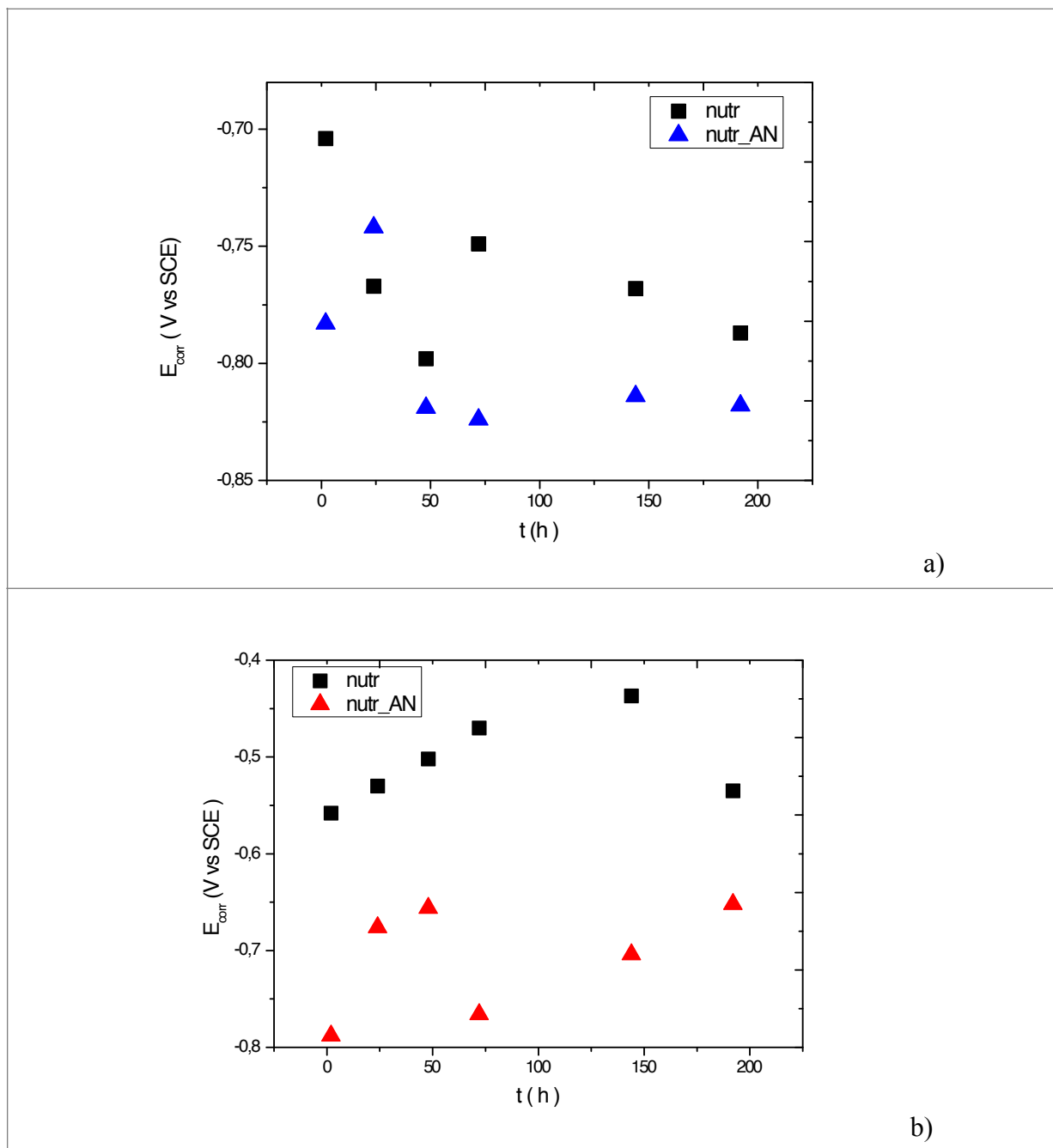


Obr. 2 Porovnanie korózneho potenciálu pre zliatinové povlaky ZnFe a ZnNi v nutričnom roztoku bez/s *A. niger* v čase 2 h a 192 h

Na obrázku 3a) je zaznamenaná zmena korózneho potenciálu E_{corr} počas vystavenia zliatinového povlaku Zn-Fe nutričnému a inokulovanému nutričnému roztoku. Zn-Fe vystavený nutričnému roztoku sa najskôr rozpúšťal do 50 h, následne došlo ku vzniku vrstvy, ktorá sa opätovne rozpúšťala, čo potvrdzujú hodnoty E_{corr} . Hodnota E_{corr} počas vystavenia Zn-Fe inokulovanému nutričnému roztoku sa posunula ku kladným hodnotám do 24 h a do 50 h došlo k poklesu hodnoty E_{corr} . Hodnota korózneho potenciálu zostala prakticky

52. celostátní aktiv galvanizérů Jihlava

nezmenená do konca skúmaného času. Na obrázku 3b) je zaznamenaná zmena korózneho potenciálu E_{corr} počas vystavenia zliatinového povlaku Zn-Ni nutričnému a inokulovanému nutričnému roztoku. Hodnota E_{corr} počas vystavenia Zn-Ni nutričnému roztoku sa posúvala ku kladným hodnotám do 150 h a následne došlo ku poklesu E_{corr} . Hodnota E_{corr} počas vystavenia Zn-Ni inokulovanému nutričnému roztoku sa posunula ku kladným hodnotám do 50 h, následne došlo k zmenám v E_{corr} . Zo zaznamenaných zmien od času sa dá usudzovať rozpúšťanie povlaku, pričom vrstva koróznych produktov vytvorila ochrannú vrstvu, ktorou sa posunuli hodnoty E_{corr} k vyšším hodnotám.

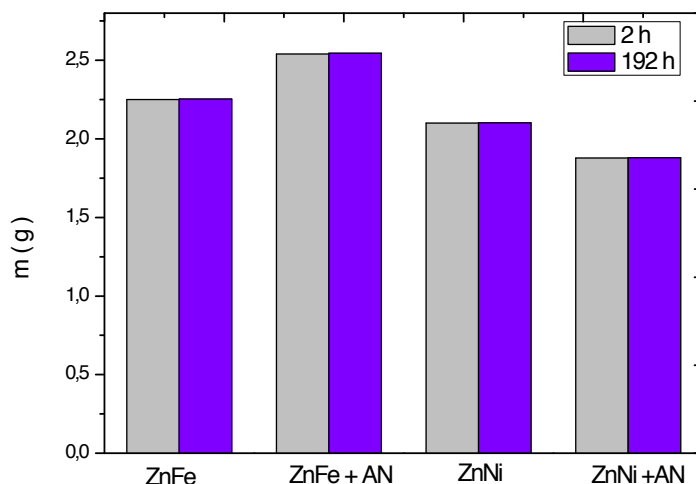


Obr. 3 Porovnanie korózneho potenciálu pre zliatinové povlaky a) Zn-Fe a b) Zn-Ni v nutričnom roztoku bez/ s *A. niger* v čase

Výsledky EDX meraní pre vzorku Zn-Fe a Zn-Ni v nutričnom a inokulovanom nutričnom roztoku po ukončení koróznych testov potvrdili prítomnosť prvkov z nanoseného zliatinového povlaku. Prítomnosť ostatných zaznamenaných prvkov (Mg, P, K, Ca) sa vysvetľuje vznikom vrstvy príslušných fosfátov. Tieto výsledky sú v súlade s výsledkami získanými RTG difrakčnou analýzou. Obsah zinku klesol takmer o polovicu (Zn50Fe2 a Zn40Ni3). Pokles obsahu zinku v povlaku je zrejmy z reakcií na povrchu materiálu, pri ktorých došlo ku vzniku zmesi podvojných fosfátov. Nikel rozpustený počas vystavenia zliatinového povlaku Zn-Ni nutričnému a inokulovanému nutričnému roztoku nebol na povrchu identifikovaný.

52. celostátní aktiv galvanizérů Jihlava

Sledovala sa zmena hmotnosti vzoriek od času (Obr. 4). Zmena hmotnosti pre zliatiny v študovaných roztokoch je zanedbateľná. Chemoheterotrofné mikroorganizmy, ako použitý kmeň *Aspergillus niger*, nie sú schopné množiť sa a metabolizovať bez uhlíka ako zdroja energie. Keďže v použitých roztokoch nebola prítomná žiadna organická látka, spóry sa nachádzali v latentnom (pokojevom) stave a neboli schopné produkovať extracelulárne metabolity ako sú organické kyseliny, takže ani ióny kovov nevstupovali do ich metabolizmu. Môžu však byť sorbované na ich povrchu v pevnej fáze. Zo získaných výsledkov vyplýva, že reakcie prebiehajúce na povrchu testovaných materiálov v nutričnom a inokulovanom nutričnom roztoku neprispievajú ku zmene hmotnosti materiálu.



Obr. 4 Závislosť zmeny hmotnosti od času pre skúmané zinkové zliatinové povlaky

Záverom sa dá konštatovať, že spóry *Aspergillus niger*, ktoré boli počas meraní v latentnom stave, neprispievajú ku koróznym dejom. Zmena korózneho potenciálu je za skúmaných podmienok spôsobená tvorbou filmu na povrchu vzorky.

Táto práca sa realizovala vďaka finančnej podpore grantu VEGA 1/0792/17.

Referencie

- [1] Wilcox, G.D., Gabe, D.R.: Electrodeposited zinc alloy coatings, *Corrosion Science*, 35, 1251-1258 (1993).
- [2] Juzeliunas, E., Ramanauskas, R., Lugauskas, A., Samulevičiene, M., Leinartas, K.: Microbially influenced corrosion acceleration and inhibition. EIS study of Zn and Al subjected for two years to influence of *Penicillium frequentans*, *Aspergillus niger* and *Bacillus mycoides*, *Electrochemistry Communications*, 7, 305-311 (2005).
- [3] Domsch, K.H., Gams, W., Anderson, T.H.: *Compendium of Soil Fungi*, 1, Academic Press, London, New York (1980).
- [4] Hudecová, D., Šimkovič, M.: *Mikrobiológia*, STU, Bratislava (2009).

JE MOŽNÁ NÁHRADA TVRDÉHO CHRÓMU?

Ján Híveš

FCHPT STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, jan.hives@stuba.sk

ÚVOD

Projekt 7.RP – HardAlt je projektom konzorcia 12 partnerov zo siedmich krajín s cieľom podpory malých a stredných podnikov združených v asociáciách/spoločnostiach v oblasti galvaniky. Oficiálny začiatok sa datuje k 1. decembru 2013 a bol plánovaný na obdobie troch rokov. Záverečná prezentácia výsledkov projektu sa uskutočnila v januári 2017 v Bruseli. Cieľom projektu bola náhrada technológie tvrdého chrómovania pri povrchových úpravách materiálov kompozitnými povlakmi na báze Ni-P matrice s inertnými časticami pre špecifické typy aplikácií.

Projekt 7.RP - HardAlt

Hlavné úlohy projektu sú rozdelené do desiatich pracovných balíkov (Tabuľka 1).

Tabuľka 1: Plán úloh a zodpovední členovia konzorcia: UBrun - Brunel univerzita London, Polymi - Politechnika Miláno, CERTH - Centrum pre výskum a technológie Grécko, UoS - Univerzita Southampton, ASFIMET - Talianska asociácia povrchových úprav, SEA - Britská spoločnosť povrchového inžinierstva

	Názov úlohy	Zodpovedný
1	Návrh špecifikácie a požiadaviek	UBrun
2	Tvorba Ni-P povlakov použitím <i>dc</i> prúdu	Polymi
3	Tvorba Ni-P kompozitných povlakov použitím <i>dc</i> prúdu	CERTH
4	Vývoj impulzového pokovovania Ni-P povlakov	Polymi
5	Vývoj impulzového pokovovania Ni-P kompozitných povlakov	CERTH
6	Charakterizácia štruktúry funkčných povlakov	UoS
7	Ukážkové overenie konceptu HardAlt	UoS
8	Školenie	ASFIMET
9	Využitie a rozšírenie poznatkov	SEA/CERTH
10	Manažment a koordinácia projektu	UBrun

HardAlt - výsledky

Hlavné úlohy projektu a ich výsledky boli prezentované v závernej prezentácii 26.01.2017 v Bruseli. Bolo testovaných desať najlepších Ni-P kompozitných povlakov a porovnaných s tvrdochrómovými povlakmi. Výsledky meraní možno zhrnúť do nasledujúcich bodov:

- Tvrdosť povlakov – tvrdochróm má mierne vyššie hodnoty mikrotvrdosti v porovnaní s HardAlt povlakmi typu: Ni-P/SiC (770-900) HV; Ni-P/CNT (670-770) HV; Ni-P/B4C (650-820) HV, tvrdochróm ~ 900 HV.
- Tvrdosť povlakov po tepelnej úprave – všetky tepelne spracované povlaky mali vyššiu mikrotvrdosť ako tvrdochróm: Ni-P/SiC (1050-1350) HV; Ni-P/CNT (1000-1200) HV; Ni-P/B4C ~ 1200 HV.

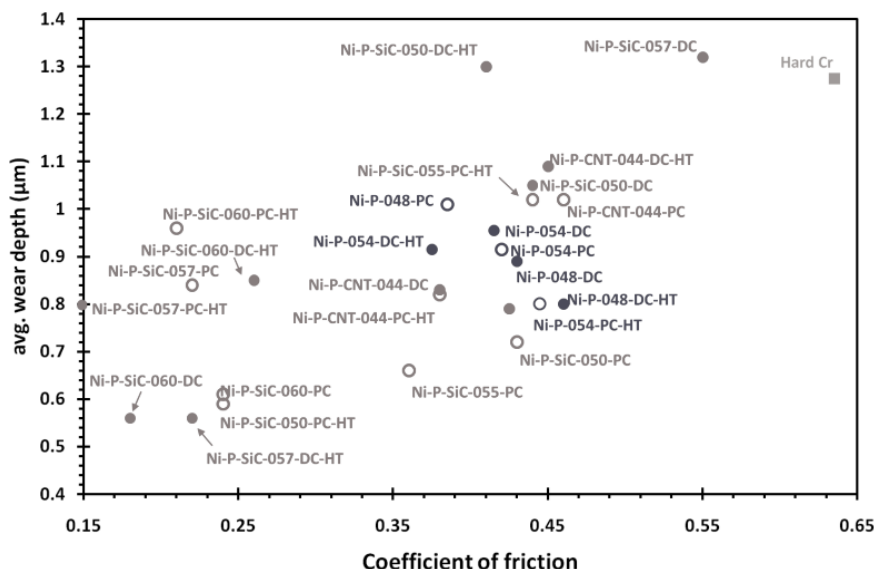
52. celostátní aktiv galvanizérů Jihlava

- Přířnavost' – vytvorené povlaky mali excelentnú pevnosť, prířnavosť a nízku drsnosť aj po tepelnom spracovaní.
- Koeficient trenia – nanokompozity mali lepšie koeficienty trenia ako tvrdochróm v prítomnosti lubrikantu a korozívnych podmienok. Trecie charakteristiky čerstvých aj tepelne spracovaných povrchov sa zlepšili v prípade testovania v korozívnych podmienkach. Tepelná úprava zlepšila vlastnosti pre Ni-P a Ni-P/SiC povlaky, mierne zhoršila vlastnosti pre Ni-P/CNT povlaky.
- Odolnosť voči opotrebeniu – testované nanokompozitné povlaky majú lepšiu odolnosť voči opotrebeniu ako tvrdochróm za suchých, lubrikovaných a korozívnych podmienok testovania. Ni-P/SiC a Ni-P/CNT povlaky, vylúčené zo síranových kúpeľov, či už čerstvé alebo tepelne upravované majú lepšiu odolnosť voči opotrebeniu za korozívnych podmienok v porovnaní s tvrdochrómom. Vo väčšine prípadov tepelná úprava vylúčených povlakov zlepšila ich odolnosť voči opotrebeniu.
- Kompozitné Ni-P povlaky majú zlepšenú odolnosť voči opotrebeniu a nižší koeficient trenia v porovnaní s tvrdochrómom, ale aj ocelovými zliatinami, nanoštruktúrnymi kompozitmi Fe-Cu-Al+Al₂O₃ a ASCO-WC povlakmi. Testované HardAlt Ni-P kompozitné povlaky majú nižšiu odolnosť voči opotrebeniu ako súčasné DLC povlaky a Ni-Sn nanoštruktúrne intermetalické povlaky. Ni-P kompozitné povlaky majú mierne nižšiu odolnosť voči opotrebeniu, ale lepší koeficient trenia ako nanoštrukturované WC-Co-Al cermety. Ni-P kompozitné povlaky sú porovnateľné so súčasnými materiálmi a povlakmi v prípade korozívnych prostredí.
- Korózna odolnosť – korózne správanie sa pripravených HardAlt povlakov preukázalo podobné alebo lepšie výsledky v porovnaní s tvrdochrómom.

Záverom možno konštatovať, že pripravené HardAlt povlaky vykazujú funkčné vlastnosti podobné alebo lepšie ako tvrdochróm za rovnakých testovacích podmienok. Je zjavné, že môžu v **určitých** aplikáciách plne nahradiť povlaky z tvrdého chrómu.

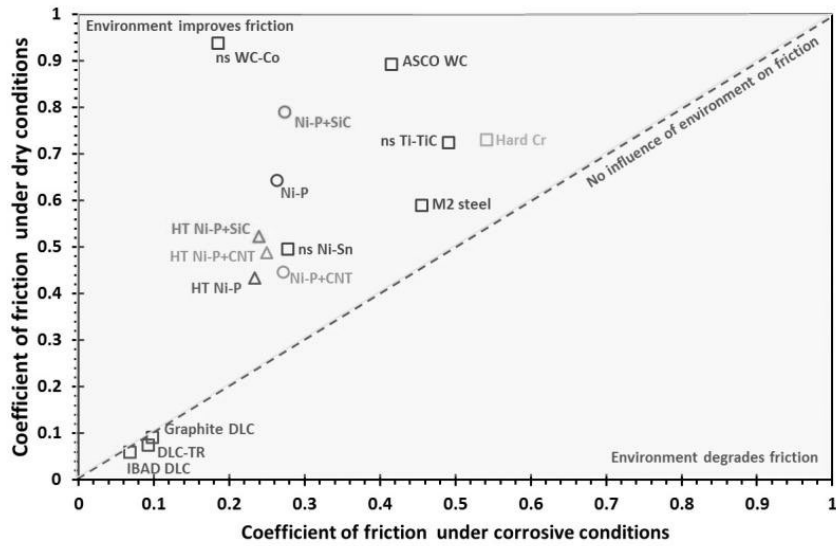
POĎAKOVANIE

Tento príspevok vznikol vďaka podpore projektu 7.RP – **HardAlt** číslo 606110 a podpore MŠVVaŠ SR v rámci projektu VEGA 1/0343/19.



Obrázok 1. Porovnanie tribologických vlastností pripravených povlakov s tvrdochrómom.

52. celostátní aktiv galvanizérů Jihlava



Obrázok 2. Porovnanie tribologických vlastností pripravených povlakov s inými materiálmi.

52. celostátní aktiv galvanizérů Jihlava

DEFEKTY GALVANICKÝCH POVLAKŮ

K. Kreislová, Z. Barták, T. Kreislová, L. Turek
SVÚOM s.r.o.

Úvod

Pro výběr typu a tloušťky elektrolytických povlaků je rozhodující jejich směrný technický život, tj. doba kdy povlak daného typu a tloušťky nezmění stanovené funkční vlastnosti nad definovanou přípustnou mez v podmínkách určitého stupně korozního namáhání v provozních podmínkách. Elektrolytické povlaky musí splňovat celou řadu požadavků - vedle dobrých mechanických a korozních vlastností je to co nejlepší přilnavost, minimální množství pórů, vyrovnávací schopnost, případně lesk, hloubková účinnost, krycí schopnost a další. K dosažení požadovaných ochranných i funkčních vlastností je nutné, aby byly povlaky dobře přilnavé k podkladu.

Charakterizace celkového vzhledu povlaku – stupeň změny vzhledu – se provádí na základě výskytu typických vad – povrchové body, vějířky, trhlinky, povrchové skvrny, náběh, apod. Při výskytu koroze vznikají korozní zplodiny jak z kovového povlaku, tak z podkladového kovu. V závislosti na povlaku a podkladovém kovu i na korozním prostředí mohou být vzhled a rozložení korozních zplodin velmi rozdílné. Pro provedení korozních zkoušek se při hodnocení těchto povlaků z hlediska koroze sledují dvě jejich funkce:

- schopnost povlaku chránit podklad proti korozi a zabránit tak znehodnocení podkladového kovu;
- schopnost povlaku zachovat si celistvost a uspokojivý vzhled.

Norma ČSN EN ISO 10289 *Metody korozních zkoušek kovových a jiných anorganických povlaků na kovových podkladech. Hodnocení vzorků a výrobků podrobených korozním zkouškám* zavádí vyhodnocování ochranných vlastností povlaků:

- stupeň ochrany (R_p) vztahující se na korozi podkladového kovu;
- stupeň změny vzhledu (R_A) vztahující se na znehodnocení povlaku (Tabulka 1).

Tabulka 1 - Klasifikace typů znehodnocení povlaku

A	Skvrny a/nebo změna barevného odstínu způsobené znehodnocením povlaku (jiné než ty, které jsou nepochybně způsobeny zplodinami koroze podkladového kovu)
B	Zmatnění se slabou nebo žádnou viditelnou korozi povlaku
C	Korozní zplodiny anodických povlaků
D	Korozní zplodiny katodických povlaků
E	Povrchové důlky (korozní důlky pravděpodobně nepronikají k podkladovému kovu)
F	Odlupování, odprýskávání
G	Vznik puchýřů
H	Vznik prasklin
I	Vznik krakeláže (sítě trhlinek)
J	Vějířky nebo vady hvězdicovitého tvaru

Na vybraných příkladech jsou dokumentovány různé příčiny ovlivňující vznik defektů v elektrolytických a/nebo chemicky vyloučených povlacích. Defekty nejsou v některých případech vizuálně patrné po vytvoření povlaku, ale mohou se projevit až po vystavení výrobků mechanickému a/nebo koroznímu namáhání v provozních podmínkách a/nebo v podmínkách urychlených korozních zkoušek.

52. celostátní aktiv galvanizérů Jihlava

Vliv stavu povrchu polotovaru

Hodnocené díly jsou kované polotovary s broušeným povrchem, které byly elektrolyticky pokoveny v alkalické lázni ZnNi. Vzhledem k složitému tvaru polotovarů a požadavku na minimální tloušťku cca 8 μm na vnitřním povrchu polotovaru byla na vrchní obráběné ploše dílu tloušťka povlaku až 36 - 37 μm . Tato vysoká tloušťka povlaku vedla i k vysokému vnitřnímu prnutí v povlaku. PO montáži dílů do sestavy došlo k delaminaci – odlupování – povlaku na stykové ploše. Zadavatel předal k hodnocení 3 vzorky:

- vzorek 1 - polotovar z první dodávky na skladu,
- vzorek 2 - polotovar s odlupujícím se povlakem,
- vzorek 3 - polotovar z dodávky s upraveným technologickým postupem (změna anod, snížení tloušťky povlaku).



Obrázek 1 - Polotovar s povlakem ZnNi

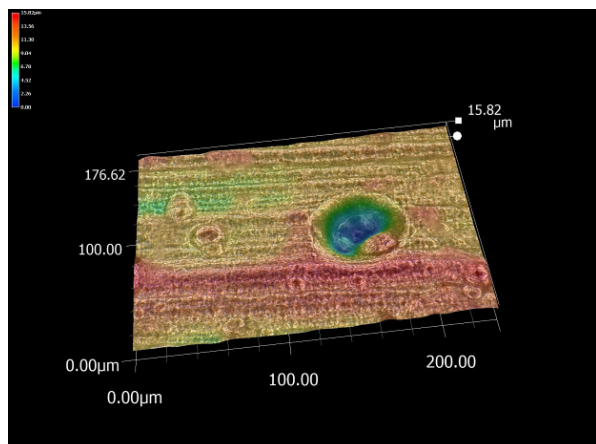
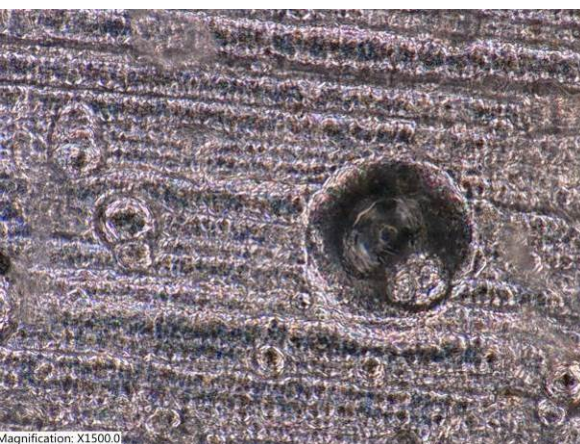
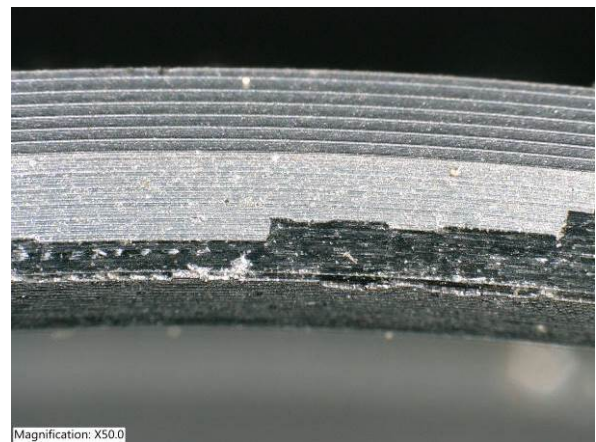
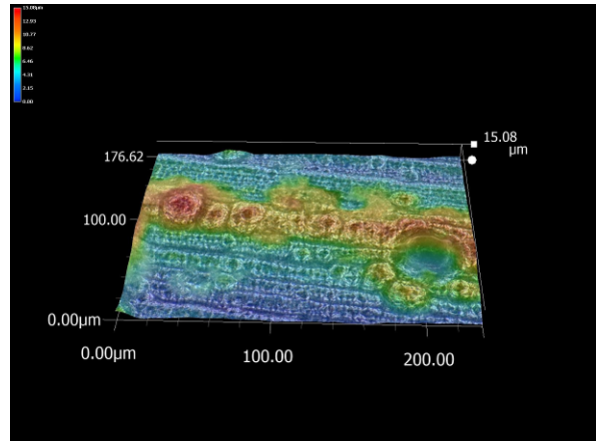
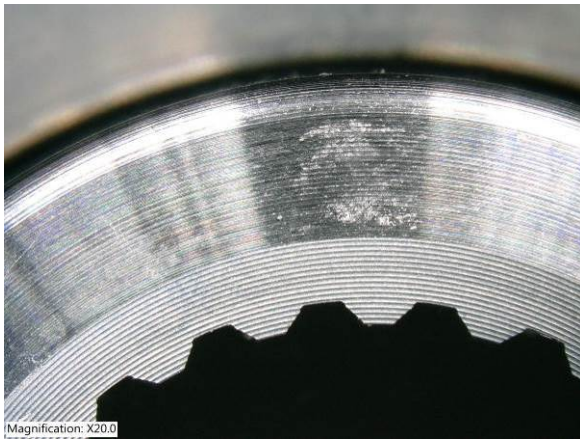
Na vzorcích 1 a 2 jsou na kritické ploše patrné důlky a puchýře v ZnNi povlaku s výškou, resp. hloubkou až 15 μm (Obrázek 2). Na vzorku 1 mají puchýře menší průměr i četnost než na vzorku 2. V řadě případů se vyskytují na rýhách po obrábění povrchu podkladu. Na vzorku 3 nebyly tyto defekty zjištěny. Puchýře na elektrolyticky pokovených dílech obvykle znamenají korozi podkladového kovu, ale mohou vzniknout i na rozhraní mezi podkladem a povlakem.

Na povrchu podkladové oceli byla v místě odlupujícího povlaku měřena drsnost na 3D optickém mikroskopu Keyence VHX 5000 – Obrázek 3. Nejvyšší hodnota drsnosti R_{max} byla vyšší než 12 μm , z čehož lze na základě vztahu $R_{\text{max}} \approx 6 \cdot R_a$, odvodit hodnotu $R_a > 2 \mu\text{m}$. Doporučovaná hodnota R_a povrchu podkladového materiálu pro elektrolyticky vylučované povlaky je 1,6 μm .

Na metalografických výbrusech hodnocených na optickém mikroskopu Zeiss NEOPHOT 32 byla změřena tloušťka povlaku - 36 μm (Obrázek 4). Na výbrusech je patrná trhlinková struktura ZnNi povlaku a nepřilnavost povlaku k podkladu - tmavá tenká nesouvislá mezera mezi povrchem podkladové oceli a spodní vrstvou povlaku. Důlky místy dosahují až k povrchu podkladové oceli.

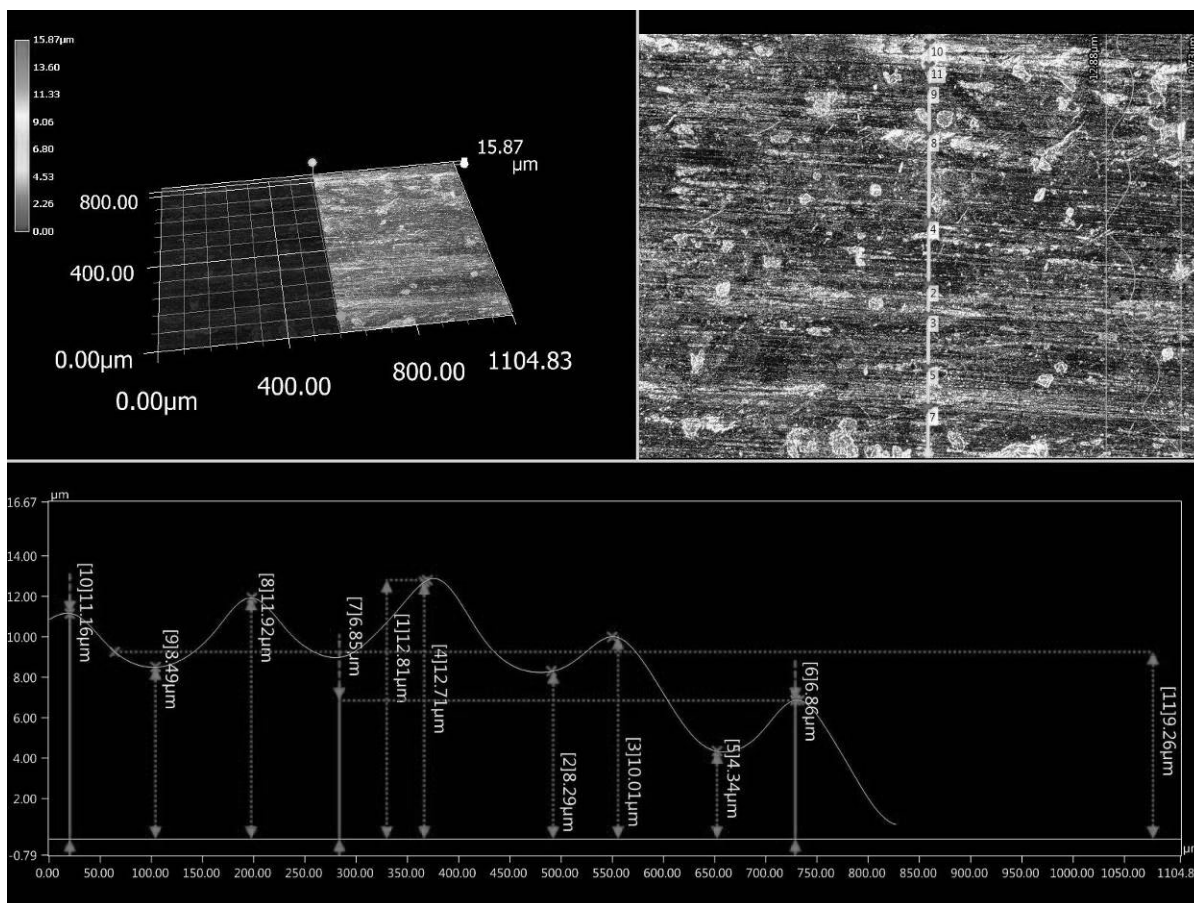
Polotvar má složitý tvar a je obtížné jej elektrolyticky pokovit, ale defekty typu puchýřků a důlků nesouvisí s tvarem dílu, ale spíše s čistotou elektrolytické lázně a povrchem podkladu. Nízká přilnavost, která se projevila odlupováním povlak ZnNi při montáži, je způsobena vysokou drsností povrchu na specificky frézované ploše a vysokou tloušťkou povlaku.

52. celostátní aktiv galvanizérů Jihlava

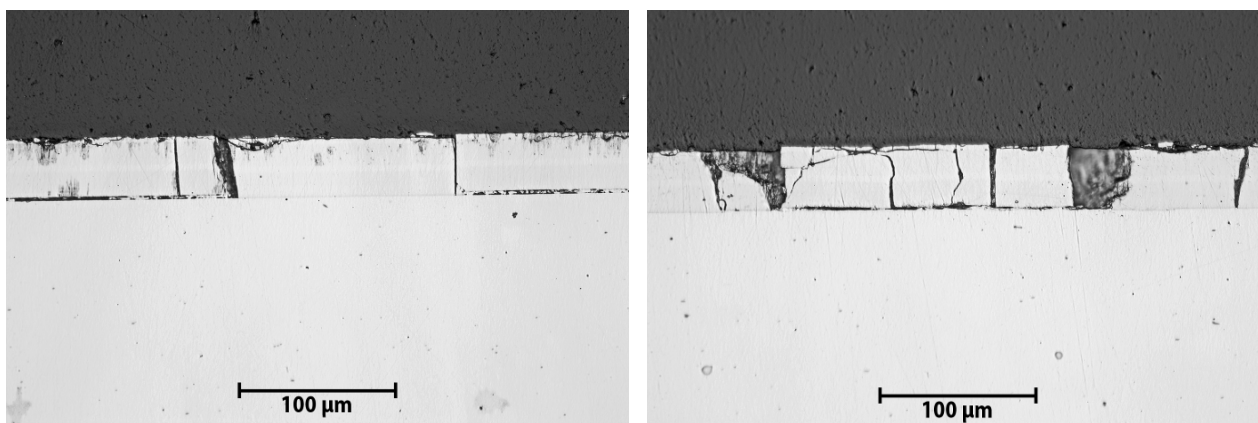


Obrázek 2 – Vzorky 1 a 2 - detaily defektů

52. celostátní aktiv galvanizérů Jihlava



Obrázek 3 – měření profilu povrchu podkladu



Obrázek 4 - Příčný řez povlakem na vzorku 2

Vliv konstrukčního řešení

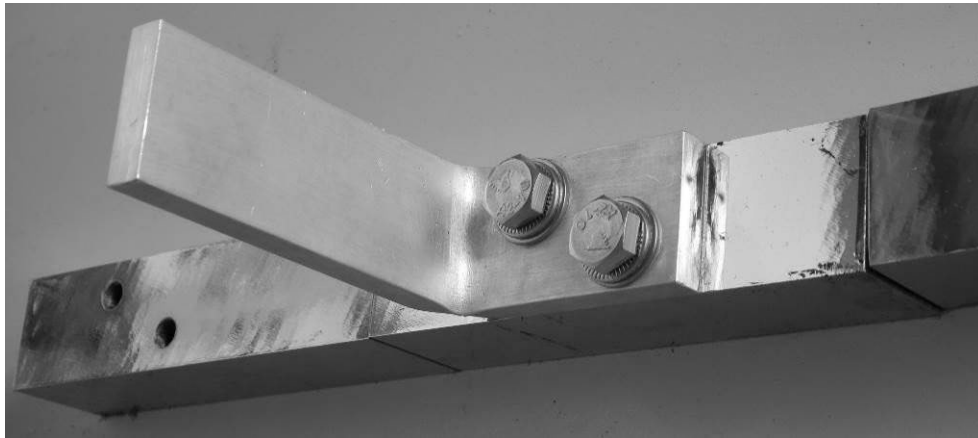
Byly hodnoceny dva vzorky hřídelí po expozici v podmínkách urychlené korozní zkoušky neutrální solnou mlhou (NSS) po dobu 720 h podle ČSN EN ISO 9227:

- vzorek 1 - povrchová úprava elektrolyticky vyloučený systém Cu–Ni–Cr,
- vzorek 2 - chemicky vyloučený Ni.

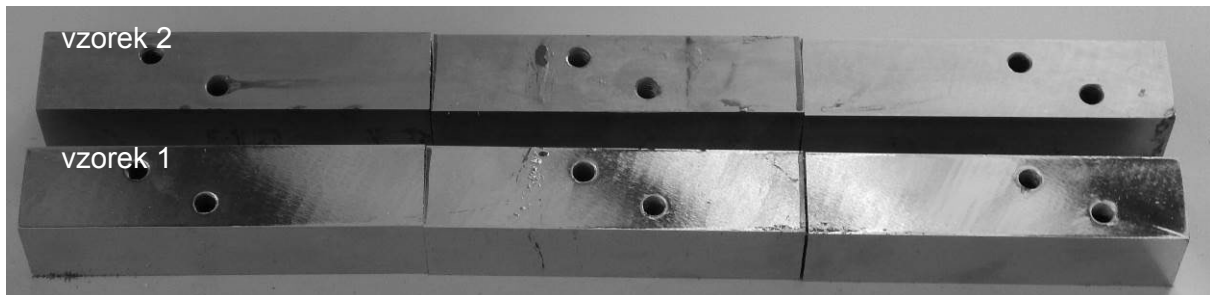
Odběratel požadoval provedení korozní zkoušky celé smontované sestavy hřídele s nožem. Na hřídelích došlo během expozice ke vzniku defektů typu puchýřů a důlků v místech odloupeného povlaku na ploše, kde je na hřídeli našroubován nůž a existuje štěrbina (Obrázky 5 až 7), ve které se trvale drží vlhkost. Defekty vznikly i na hranách hřídelí. K odloupení povlaku dochází až od základního materiálu - oceli, kde se vyskytuje i korozní napadení oceli. V okolí puchýřů i důlků se ojediněle vyskytují i zeleně zbarvené korozní

52. celostátní aktiv galvanizérů Jihlava

produkty (niklu a/nebo mědi - oba kovy vytváření v prostředí obsahujícím chloridy zeleně zbarvené korozní produkty). Požadovaná doba korozní zkoušky 720 h výrazně převyšuje maximální specifikované doby expozice podle normy ČSN EN ISO 1456 (144 h); pro chemicky vyloučený povlak niklu norma ČSN EN ISO 4527 nespecifikuje dobu expozice v NSS zkoušce .



Obrázek 5 - Šroubové spojení hřídele a nože



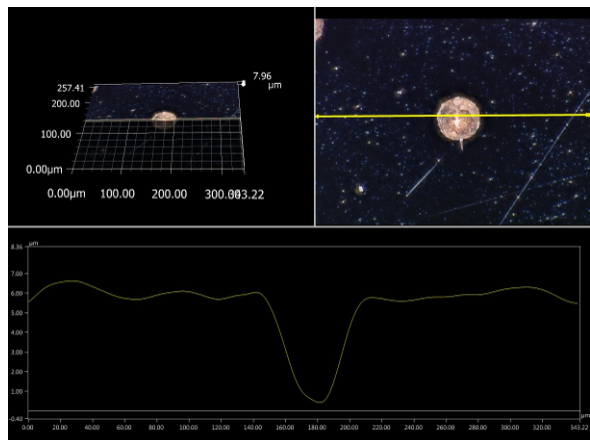
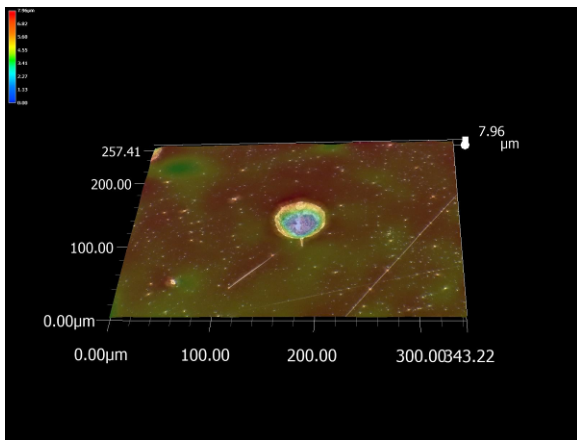
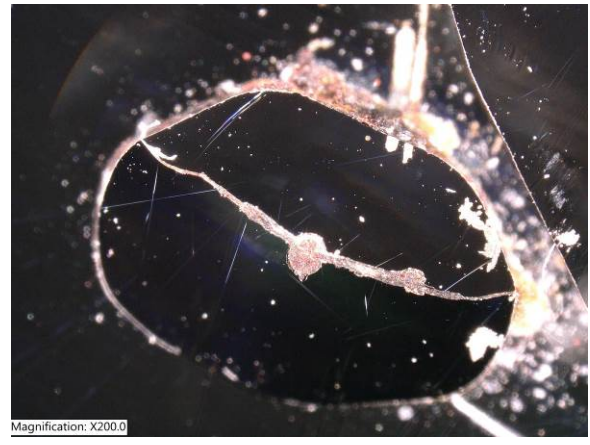
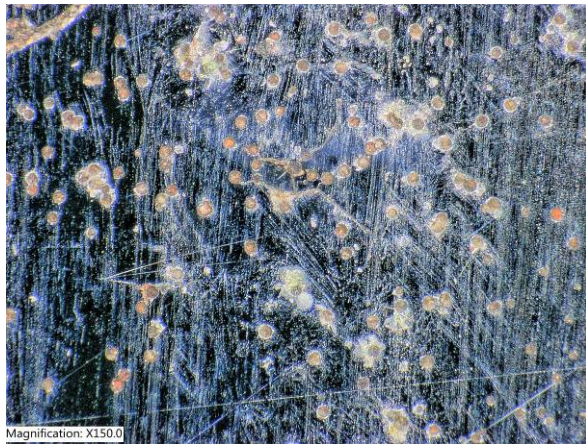
Obrázek 6 - Dodané vzorky

Z metalografických výbrusů (Obrázek 8) je patrné, že tloušťka identifikovaných vrstev povlaků je relativně rovnoměrná - Tabulka 2.

Tabulka 2 - Tloušťka povlaků (μm)

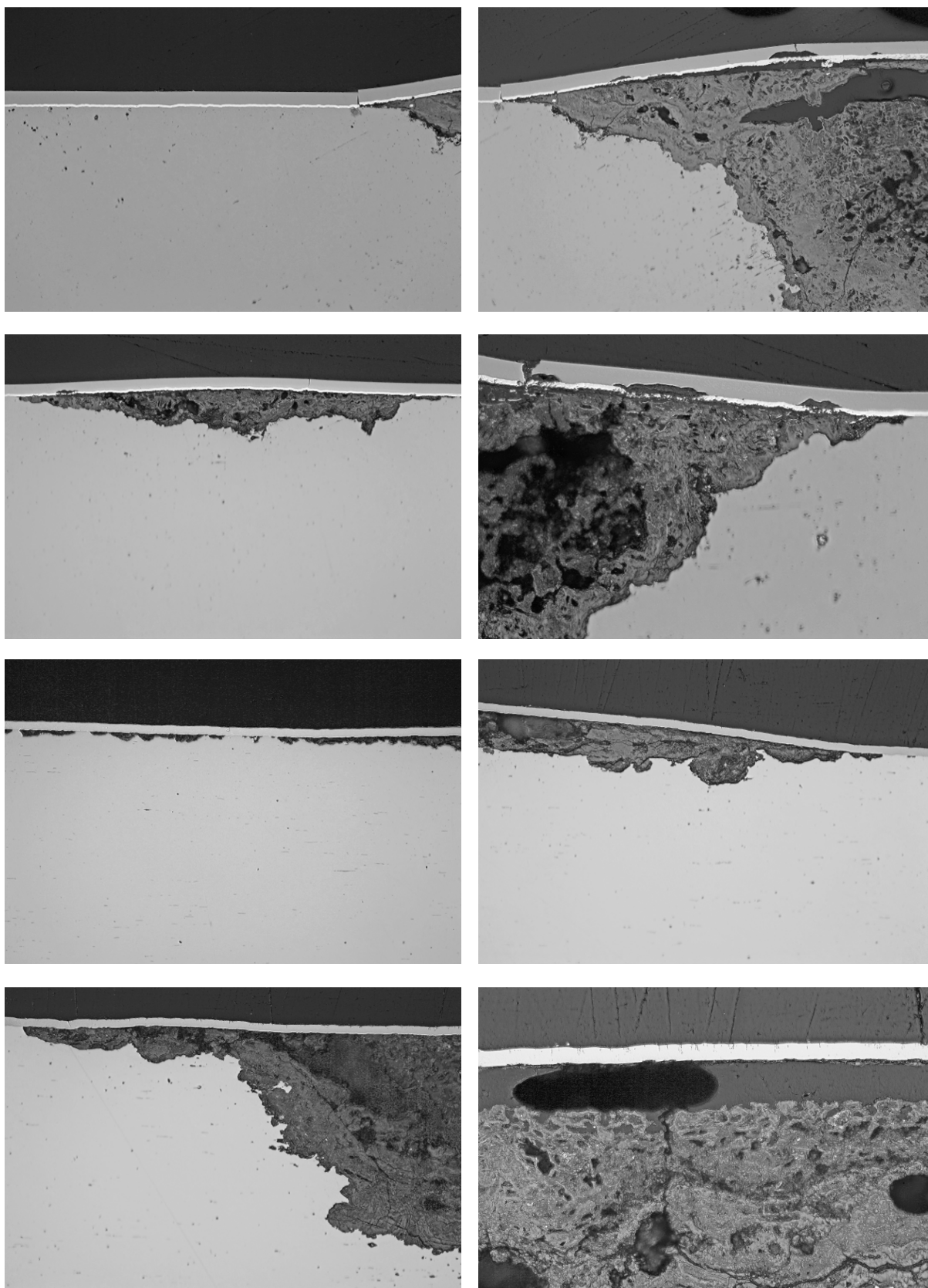
vzorek	vrstva niklu	vrstva mědi
1	18	3
2	15	-

52. celostátní aktiv galvanizérů Jihlava



Obrázek 7 - Detaily povrchu vzorků v místě defektů

52. celostátní aktiv galvanizérů Jihlava



Obrázek 8 - Metalografický výbrus vzorků (250x a 500x zvětšení)

- Tloušťka elektrolyticky vyloučeného povlaku Cu/Ni/Cr neodpovídala tloušťkou vrstvy mědi doporučení ČSN EN ISO 1456, kde je tloušťka mědi 10 nebo 15 μm podle podmínek použití.

52. celostátní aktiv galvanizérů Jihlava

- Tloušťka povlaku niklu odpovídá použití v prostředí se stupněm provozních podmínek 2, a tento povlak má odolat pouze 48 h v podmínkách urychlené korozní zkoušky NSS podle ČSN EN ISO 9227.

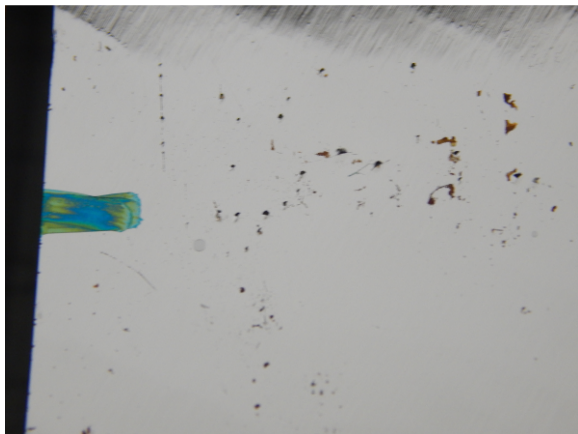
Z dodaných vzorků byly smontovány sestavy hřidel/nůž, které byly zkoušeny v NSS podle ČSN EN ISO 9227 spolu s referenčními vzorky hřídele (Obrázek 9). Vzorky byly průběžně vizuálně hodnoceny a byla sledována doba expozice do vzniku puchýřů v místě namontovaného nože:

- vzorek 1 - puchýře vznikly po 96 h expozice (Obrázky 9c a 10a), na referenční části hřídele bez namontovaného nože puchýře nevznikly,
- vzorek 2 - puchýře vznikly po 72 h expozice (Obrázky 9c a 10b), na referenční části hřídele bez namontovaného nože puchýře nevznikly.



Obrázek 9 – Vzorky pro urychlenou korozní zkoušku NSS

vzorek 1



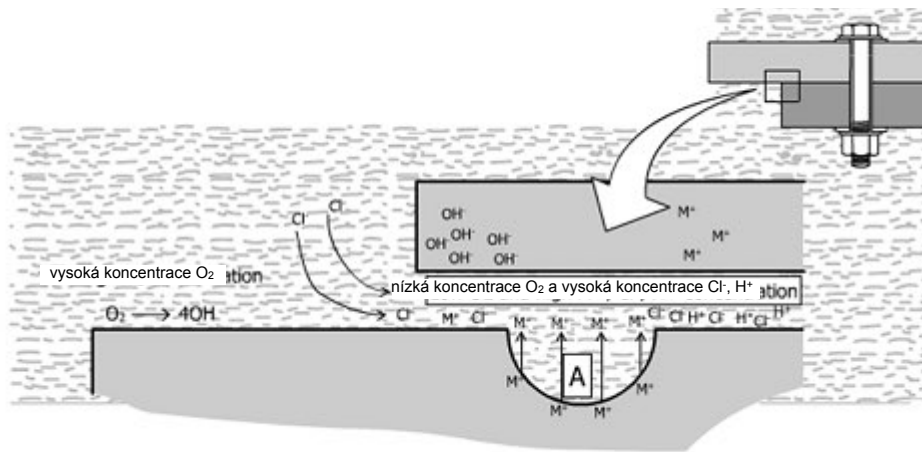
vzorek 2



Obrázek 10 – Detaily povrchu povlaku po korozní zkoušce

Smontovaná sestava hřidel/nůž vytváří štěrbinu mezi oběma díly. Ve štěrbinách obecně je koncentrace znečištění ve formě solí 3 až 5 vyšší než na volné ploše povrchu. Dále se při demontáži vzorků exponovaných v urychlené korozní zkoušce projevilo, že ve štěrbině se trvale vyskytuje solný roztok, a plocha na rozhraní styku hřídele a nože je vystavena působení koncentračního článku. Korozní namáhání této plochy je mnohem vyšší než na volné ploše hřídele. Obdobně působí i štěrbina na horním styku hřídele a nože, ale s ohledem na tvar nože a obvyklou orientaci plochy v podmínkách urychlené korozní zkoušky je vliv této štěrbinu nižší - i na této ploše vznikly puchýře, ale v menším rozsahu a četnosti.

52. celostátní aktiv galvanizérů Jihlava



Obrázek 11 - Mechanismus štěrbinové koroze

Závěr

Kvalita galvanických povlaků je ovlivněna nejen technologickými parametry při vylučování povlaků, ale i řadou dalších parametrů včetně stavu podkladového materiálu. Ovšem nedostatečná kvalita podkladového materiálu se obvykle projeví až po vyloučení povlaku, který má některé z řady typických defektů.

Korozní zkoušky se provádí za účelem ověření korozního chování materiálů nebo povrchových úprav v různých podmínkách při vývoji či změně technologie výroby nebo jako standardní postupy k ověření kvality výroby. Korozní zkoušky musí vycházet z požadavků na materiály, povrchové úpravy a účelu zkoušky. Příliš vysoké požadavky na korozní odolnost v podmínkách urychlené korozní zkoušky NSS mohou vést ke vzniku defektů v povlacích, které se při vystavení provozním podmínkám nevyskytují. Náročnost zkoušek pak vede k tomu, že nelze splnit požadavky odběratelů.

52. celostátní aktiv galvanizérů Jihlava

SLITINOVÉ POKOVENÍ ZINEK NIKL - SOUČASNÉ TRENDY

Ing. Petr Goliáš, Ing. Vladislav Vomáčka
Schlötter Galvanotechnik

1. ÚVOD

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. Vývoj přináší funkční a prakticky aplikovatelná řešení zvyšující současnou užitnou hodnotu vyloučených povlaků.

2. CHARAKTERISTICKÉ VLASTNOSTI POVLAKU ZINEK NIKL

Charakteristické vlastnosti slitinového povlaku zinek nikl jsou všeobecně známé. Ale protože „opakování je matka moudrosti“, uvádíme zde alespoň stručný přehled těch základních:

- ✓ vynikající ochrana proti korozi základního materiálu
- ✓ malá tvorba korozních produktů
- ✓ žádná kontaktní koroze v kontaktu s hliníkem a jeho sloučeninami
- ✓ tepelně stabilní korozní ochrana
- ✓ dobrá odolnost proti otěru
- ✓ žádná tvorba whiskerů
- ✓ dobrý základ pro přilnavost následných organických vrstev
- ✓ žádná vodíková křehkost u vysokopevnostních ocelí
- ✓ nezpůsobuje žádné alergické kožní reakce

3. TYPY SLITINOVÝCH LÁZNÍ ZINEK NIKL

Slitinový povlak zinek nikl je možné vylučovat jak ze slabě kyselých, tak i alkalických lázní. Oba typy lázní poskytují povlaky se srovnatelnými ochrannými vlastnostmi. Rozložení tlouštěk slitinového povlaku, vylučovací rychlost, proudový výtěžek apod. odpovídají běžně známým vlastnostem obou typů lázní. Odlišnosti lze nalézt také u technického vybavení a postupů pro úpravu odpadních vod

3.1 Slabě kyselá slitinová lázeň zinek nikl

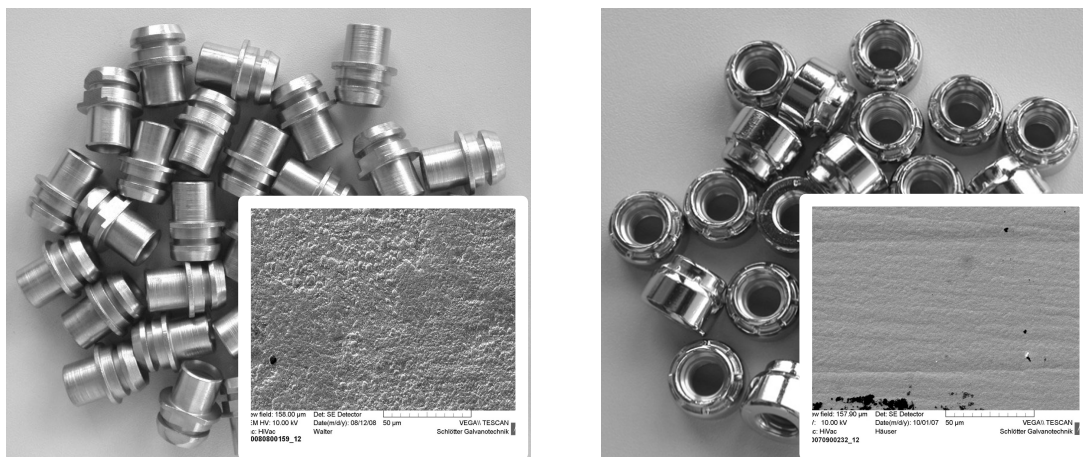
Slabě kyselá lázeň zinek nikl vylučuje slitinový povlak s 12 až 15 % niklu zaručujícími jeho požadované vlastnosti v širokém rozsahu katodických proudových hustot od 0,5 do 3 A/dm². Předností je možnost přímého pokovení slitinových dílů a vyšší vylučovací rychlost uplatňující se např. při hromadném pokovení geometricky jednoduchých dílů. Nevýhodou je nerovnoměrné rozložení tlouštěk.

Vývojem prvních typů slabě kyselých lázní došlo k několika zásadním změnám. Lázeň pracující bez potřeby přítomnosti amonných iontů umožnila zjednodušení postupů čištění odpadních vod. Negativní vlastnosti boritanů ovlivňující reprodukční schopnost vedly k jejich náhradě (jako pufrující složky lázně) octany. Tato náhrada se při provozu lázní projevila jako pozitivum ve snížení tvorby kalů, které se usazovaly na anodách a stěnách van. Provozní problémy působil především kal na anodách, který zvyšoval celkový odpor okruhu. Poslední v praxi provozovaný typ slabě kyselých lázní firmy Schlötter SLOTOLOY ZN 1000 pracuje také s podstatně nižší koncentrací niklu v lázni. To se příznivě projevuje jak při snížení nákladů na nasazení nové lázně, tak i snížením výnosu niklu do odpadních vod a poklesem množství neutralizačních kalů.

Použití leskutvorných přísad umožňuje vylučování vysoce lesklých „dekorativních“ povlaků. Určitou daní za tento vzhled je ale snížení tažnosti slitinového povlaku a větší náchylnost lázně ke tvorbě flitrů.

52. celostátní aktiv galvanizérů Jihlava

Obr. 1: Díly ze slabě kyselé slitinové lázně zinek nikl bez a s použitím leskutvorné přísady



3.2 Alkalická slitinová lázeň zinek nikl

Alkalická slitinová lázeň zinek nikl vylučuje rovněž povlak s požadovanými 12 až 15 % niklu. Na rozdíl slabě kyselá lázeň poskytuje podstatně lepší rozložení tloušťek vylučovaného slitinového povlaku, proto se využívá při pokovení tvarově složitých součástí. Při pokovení lze použít pomocné anody, což umožňuje hustější zavěšení pokovovaných dílů. V praxi se používají lázně závěsové a bubnové.

Lázně jsou formulovány na bázi sodných iontů. Lze použít také draselné soli. Takto formulovaná lázeň se vyznačuje vyšší rychlostí vylučování slitinového povlaku. Vzhledem k vyšší vodivosti pracuje při nižším napětí a poskytuje proto úspory elektrické energie. Její nevýhodou je ale fakt, že vznikající potaš nelze z lázně odstranit vymražením. Důvodem je až 5x vyšší rozpustnost potaše oproti sodě. Lázeň má sice vyšší toleranci vůči potaši, po dosažení limitní provozní hranice je ale nutné snížení koncentrace ředěním. Výhodnost použití lázně na bázi draselných iontů je pak otázkou celkové bilance nákladů na proces.

Nevýhodou alkalických elektrolytů je tvorba odpadních produktů (především kyanidového iontu) při anodických dějích probíhajících na běžných typech anod zhotovených z čistého niklu nebo silně poniklovaných ocelových pásů. Zvýšené koncentrace těchto odpadních látek pak zvyšují provozní náklady.

Řešením může být čištění lázně speciálním selektivním ionexem nebo použití membránové technologie. Novinkou je firmou Schlötter vyvinutý a patentovaný nový typ anod ze speciální slitiny. Použití těchto anod přináší následující výhody:

- ✓ chemicky a elektrochemicky vyhovující stabilita
- ✓ vyhovující snášenlivost elektrolytu k cizím kovům
- ✓ významné omezení tvorby odpadních produktů (především CN)
- ✓ snížená spotřeba cenově významných přísad (o 25-50%)
- ✓ pokovení při nižším provozním napětí (úspora elektrické energie 7-15%)

Cena odpovídá efektivitě a je srovnatelná s cenou silně poniklovaných ocelových pásů. Srovnatelná je taktéž jejich životnost.

4. NÁSLEDNÉ ÚPRAVY

Následné úpravy slouží k ochraně vylučovaného slitinového povlaku. Můžeme je rozdělit na pasivace, utěsnění a dodatečný ponor (Post Dip).

4.1 Pasivace

Principem pasivace je chemická reakce složek lázně s vyloučeným kovovým povrchem. Vzniká pasivační vrstva, která vytváří bariérovou ochranu. V závislosti na typu dosahují pasivační vrstvy tloušťek v rozsahu od cca 80 do 300 nm. K dispozici je několik barevných provedení – pasivace transparentní, irizující, modrá a černá.

52. celostátní aktiv galvanizérů Jihlava

Vzhledem k tomu, také sloučeniny kobaltu jsou na seznamu látek vzbuzujících mimořádné obavy (SVHC), jsou vyvíjeny pasivace bezkobaltové. Kobalt v pasivacích částečně nahradil „samohojivý“ efekt chromátových vrstev, jeho nepřítomnost ale zpočátku působila potíže při dosahování potřebných korozních odolností pasivovaných povlaků. Nově vyvinuté pasivační lázně ale tento problém především u závěsově pokovených dílů překonaly. U bubnově zpracovaných dílů se doporučuje šetrná následná úprava v centrifugových koších. Mimo sníženého poškození pasivační vrstvy poškrábáním se zde v porovnání s klasickou pasivací v bubnech příznivě projevuje i úspora nákladů docílená snížením výnosu pasivačních lázní. Důležité je také sledování koncentrace cizích kovů v pasivačních lázních. Ty se projevují barevnými změnami povlaků a především snížením korozní odolnosti. Na prvním místě je zde prevence – odstraňování napadaných dílů z vany. Znečištění lze průběžně odstraňovat selektivním ionexem nebo přichází výměna lázně.

Při zpracování dutých dílů s nepokovenými vnitřními plochami je často požadována nulová koroze vnitřních ocelových ploch. V tomto případě jsou nasazovány pasivace bez halogenidů a je doporučován několikanásobný ponor dílů v oplachových kaskádách.

4.2 Utěsnění

Utěsnění se používá jako doplňková úprava pasivovaných povlaků. Na povrchu vytváří transparentní ochranný film zvyšující korozní odolnost celého ochranného povlakového systému, sjednocuje vzhled pasivační vrstvy, zvyšuje odolnost proti otěru a snižuje koeficient tření. Hodnotu koeficientu tření lze upravit přidávkem přísad, které jej dokáží upravit na potřebnou hodnotu. Kontrolu přítomnosti utěšňovací vrstvy lze po přidávku UV přísady provádět UV světlem při vlnové délce 340 až 380 nm. Lze jej použít také v černém provedení pro zlepšení odstínu černě pasivovaných dílů.

Firma Schlötter nabízí řadu utěsnění ať už na organické, anorganické či směsné bázi. Vhodný typ je dán požadovanými vlastnostmi. V případě zvýšených nároků na korozní odolnost lze utěsnění aplikovat také dvoustupňově s mezisúšením. Sušení je významným a také často opomíjeným faktorem pro správnou polymeraci utěšňovací vrstvy. Při nižších teplotách není polymerace dosaženo a utěšňovací vrstva může následně přijímat vzdušnou vlhkost. Tím se zhoršuje kvalita protikorozní ochrany vyloučeného povlakového systému.

4.3 Dodatečný ponor (Post Dip)

Do skupiny následných úprav se řadí také tzv. dodatečný ponor. V principu funguje tak, že vyplňuje mikrotrhliny v pasivační vrstvě a zvyšuje tak její bariérovou ochranu (vyztužuje pasivační vrstvu). V porovnání s utěsněním je s úspěchem používán u černě pasivovaných slitinových ZnNi povlaků, kdy eliminuje předčasné průrazy v černé pasivační vrstvě a tím způsobenou ztrátu korozní odolnosti. Využívá se také v případech, kdy má utěsnění negativní vliv na funkci povrchově upraveného dílu (např. ztráta elektrické vodivosti, bariéra proti další povrchové úpravě např. lakováním apod.).

5. ZÁVĚR

Použití slitinového povlaku zinek nikl již v praxi převažuje nad povlaky zinku nebo zinku-železa. Osvědčily se jeho pozitivní vlastnosti a použití moderních galvanických automatů umožnilo optimalizaci nákladů. Vzhledem k rozmanitosti zpracovávaných dílů ale nelze použít univerzální postup. Zvláště v oblasti následných úprav se doporučuje variabilita v možnostech použití více typů lázní. Jejich případnou kombinací lze užité vlastnosti výrobků s povrchovou ochranou zinek nikl ještě dále zvýšit.

LITERATURA

1. Ralph KRAUß, Zink-Nickel sauer oder alkalisch? Ein Systemvergleich
2. Ralph KRAUß, SLOTOLOY ZN „Generation VX“
3. Firemní návody firmy SCHLÖTTER GALVANOTECHNIK, Geislingen, Německo

52. celostátní aktiv galvanizérů Jihlava

FERRONIUM - NOVÁ SLITINOVÁ LÁZEŇ ZINEK-ŽELEZO

Ing. Roman Konvalinka
SurTec ČR s.r.o.

Galvanicky vyloučené povlaky zinku jsou využívány jako osvědčená protikorozi ochrana. Zinek díky postavení v elektrochemické řadě kovů (standartní redukční potenciál $E^0 = -0,75$ V oproti standartní vodíkové elektrodě) poskytuje železu ($E^0 = -0,44$ V) katodickou protikorozi ochrana. Pro náročnější aplikace je ale výhodné používat slitinové povlaky.

Nejpoužívanějším slitinovým povlakem, zejména v automotive, je zinek-nikl. Slitina ZnNi s obsahem niklu ve slitině 12 -15% je stále v elektrochemické řadě kovů negativnější než železo ($E^0 = \text{ZnNi } -0,55\text{V}$), tudíž také poskytuje katodickou korozní ochranu. Korozní produkty jsou méně objemné a navíc rychle vznikající drobná bílá koroze „ucpe“ prasklinky v povrchové vrstvě, takže ve výsledku povlak ZnNi koroduje daleko pomaleji. Tato ochrana je tak při zkoušce neutrální solnou mlhou 3 - 5 x účinnější oproti čistému zinku. Vyloučený povlak je také tvrdší, Vickersova tvrdost ZnNi povlaku je kolem 450 oproti Zn, kde dosahuje přibližně 150. Výhodou je též prakticky žádná kontaktní koroze ve styku s hliníkem a vyšší odolnost při tepelném namáhání. Galvanické pokovení slitinou ZnNi je již dlouho zvládnuté v kyselé i alkalické technologii. Nicméně velkou nevýhodou povlaku ZnNi je toxicita a karcinogenita niklových solí a i samotné povlaky obsahující nikl jsou alergenní. S přibývajícimi restrikcemi pro používání toxických látek může v nepříliš vzdálené budoucnosti nastat tlak na omezení používání niklu i pro protikorozi povlaky.

Novým řešením, které nabízí firma SurTec pod názvem **Ferronium**, je pokovení slitinou zinek-železo (dále jen ZnFe) s obsahem železa ve slitině 10 – 14%. To je řádově více než v současnosti obvykle používané slitiny ZnFe s obsahem 0,5 – 0,7% Fe ve slitině. Ty jsou pomalu na ústupu, dříve se používaly zejména díky snadné chromátovatelnosti a pasivovatelnosti na černý vzhled.

Výhodou slitiny **Ferronium** je podobné postavení v elektrochemické řadě kovů jako má slitina ZnNi, takže taktéž poskytuje katodickou protikorozi ochrana. Povlak se vylučuje v alkalické lázni při podobných podmínkách a nutném vybavení jako u alkalického ZnNi. Technologie je vhodná nejen na závěsové, ale i na bubnové zboží. Vzhled povlaku je technicky stříbrný a povlak je velmi dobře pasivovatelný. Korozní odolnost v neutrální solné mlze (ISO 9227) při použití silnovrtvých pasivací SurTec 680 (s obsahem kobaltu) nebo SurTec 675 (bez kobaltová pasivace) je i bez utěsnění kolem 1000 hodin do červené koroze. S utěsněním lze dosáhnout i hodnot kolem 1500 hodin.

Obr. 1 a 2.: Povlak SurTec 781 Ferronium s pasivací SurTec 680 (vlevo) a SurTec 675 (vpravo)



Porovnání pracovních parametrů lázni alkalického ZnNi a ZnFe Ferronium

52. celostátní aktiv galvanizérů Jihlava

Parametr	SurTec 781 Ferronium	SurTec 717 ZnNi
Koncentrace Zn	7 g/l	8 g/l
Koncentrace Fe resp. Ni	1,6 g/l Fe	2,2 g/l Ni
Koncentrace NaOH	100 g/l	135 g/l
Koncentrace uhličitanu	max 100 g/l	max 70 g/l
Teplota	20 - 25 °C	25 - 35 °C
Katodická proudová hustota	1 - 4 A/dm ²	1 - 4 A/dm ²
Vylučovací rychlost	0,4 μm/min při 2 A/dm ²	0,2 μm/min při 2 A/dm ²

Slitinový povlak **Ferronium** byl již schválen pro vysoce korozně odolné aplikace firmou Alstom (železniční vozidla), další homologace zejména pro skupinu VW a PSA probíhá. Na základě dlouhodobého testování se jeví Ferronium jako ideální náhrada povlaku ZnNi zejména pro duplexní povlaky s KTL. Korozní odolnost je minimálně stejná jako v případě ZnNi, ale má výrazně lepší přilnavost ke KTL barvě.

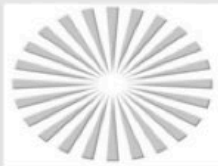
Firma SurTec ČR, s.r.o. je tradičním, vysoce fundovaným dodavatelem chemických přípravků pro průmyslové čištění, předúpravy před lakováním, galvaniku a žárové zinkování. Pobočka v České republice byla založena již v roce 1996.

GOLDENEYE

Giorgio Stabilini
Italgalvano S.P.A., Itálie

Advanced Engineered Solutions

A Global Leader in
Specialty Chemicals,
Surface Finishing Equipment,
Engineered Powders,
and Analytical Control Systems



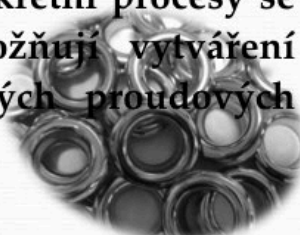
TECHNIC INC



Italgalvano S.p.A.

Goldeneye Nikl

- Je pokročilý systém galvanického pokovování bariérové vrstvy speciálně konstruovaný tak, aby výrazně zlepšoval odolnost proti korozi ve srovnání s nikl sulfamátem nebo síranem
- Lze aplikovat také v závěsech nebo ponorem
- Je k dispozici v modifikacích pro konkrétní procesy se specifickými přísadami, které umožňují vytváření jasných niklových vrstev při vysokých proudových hustotách



Výhody Goldeneye Nikl

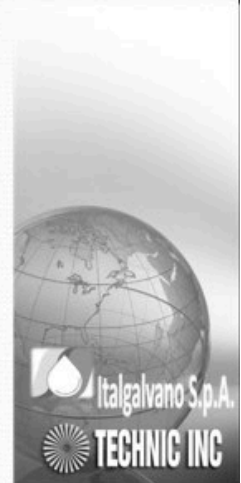
- Vrstvy s nízkým tlakem , vysokou tvárností a kujností
- Výjimečně tvrdá vrstva : 375 až 450 HV
- Skvělé rozdělení tloušťky, zvláště při nízké proudové hustotě
- Vysoce vodivý elektrolyt: >2x vyšší vodivost oproti Ni sulfamátu
- Nižší koncentrace kovu: 30 až 50% koncentrace Ni v porovnání s Ni sulfamátem
- Nízké provozní náklady: anody dodávají všechny potřebný kov. Nepoužívá se koncentrát Ni.



Goldeneye Ni vs. Ni Sulfamát srovnání výkonu

*Goldeneye Ni vrstva byla porovnána s Ni sulfamátem
podle následujícího:*

- Příprava lázně/provozní podmínky
- SEM morfologie povrchu /struktura zrn
- Rozložení tloušťky
- Katodická účinnost
- Analýza tlaku
- Kujnost (procentuální prodloužení)

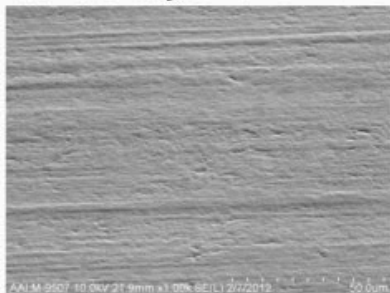


Provozní parametry lázně		
	Goldeneye Ni	Matný Ni Sulfamát
Koncentrace Ni	20 – 60 g/l	90 – 130 g/l
GE Ni nasazení	350 - 500 ml/l	-
Kyselina Boritá	50 - 60 g/l	40 g/l
GE reduktor napětí	20 ml/l	-
Teplota	65 °C	55 °C
Katodická účinnost	~98%	
Poměr Anoda:Katoda	Nejvyšší možný	
Měrná hmotnost	1.180 g/ml	1.290 g/ml
Anody	Ni S kulatá nebo válcovaná depolarizovaná deska	
Anodové sáčky	Ano	
Vodivost	155.6 mS/cm	68.0 mS/cm

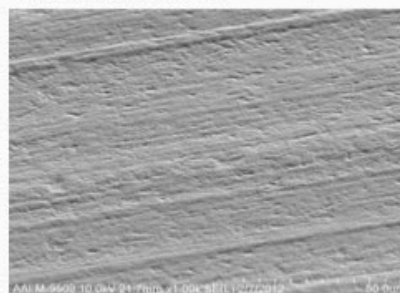


Morfologie vrstvy 15 A/dm²

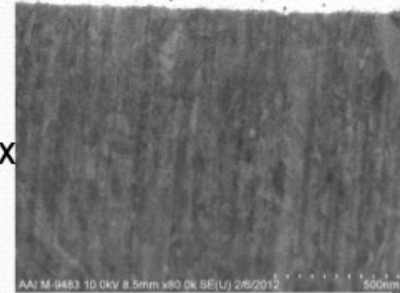
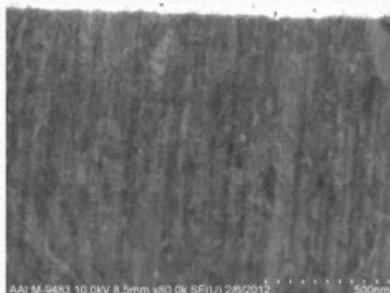
Goldeneye Ni



Ni Sulfamát



1000 X



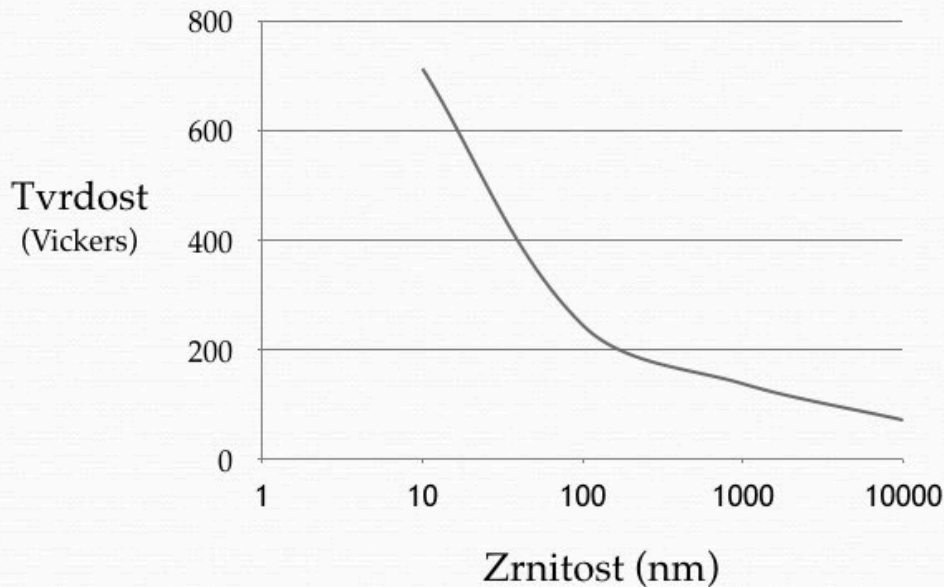
80,000 X

Zrnitost Goldeneye Ni = měřítko v nm

Zrnitost Ni sulfamát = měřítko v μ m



Zrnitost vrstvy vs. Tvrdost vrstvy



Nanokrystalická vrstva = vyšší tvrdost



Nižší koncentrace niklu

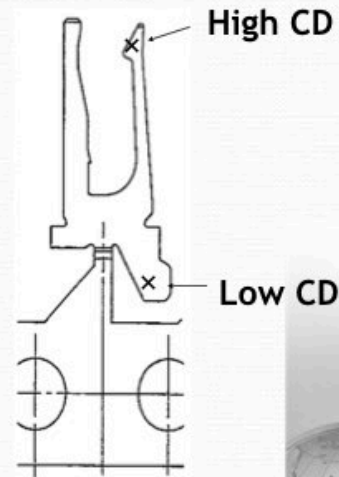
- Goldeneye Ni má stejný (nebo lepší) rozsah proudových hustot než proces Ni-sulfamátu pracující s dvakrát až čtyřikrát vyšší koncentrací kovu.
- Zřejmé výhody:
 - Nižší náklady na chemikálie vnesené z lázní
 - Menší zátěž pro životní prostředí a náklady na likvidaci odpadu



Goldeneye Ni vs. Ni Sulfamát

Rozložení tloušťky

Lázeň	Vyšší (μm)	Nižší (μm)	V:N Poměr
Ni S.	1	0,35	2.9
GE Ni	1,1	0,56	2.0
Ni S.	2,1	0,81	2.6
GE Ni	2,2	1,24	1.8
Ni S.	3,1	1,22	2.6
GE Ni	3,1	1,22	2.6



Rozložení tloušťky se vlivem procesu Goldeneye
Ni výrazně zlepšilo (o 30 až 40%).

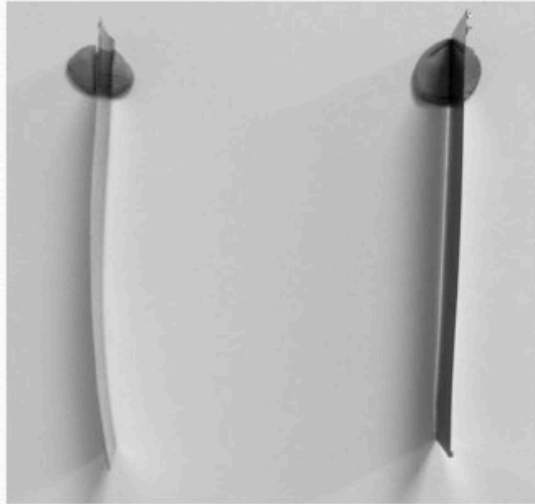


GoldenEye Ni vs. Ni Sulfamát

Zhodnocení katodické účinnosti

Metoda 1: Rotace válce vs. Čas podle XRF			
Lázeň	Proudová hustota (A/dm ²)	Čas (sec)	Tloušťka (μm)
Ni S.	5	150	2
GE Ni	5	150	2,15
Ni S.	12.5	72	2,6
GE Ni	12.5	72	2,7
Ni S.	20	45	2,6
GE Ni	20	45	2,9

Napětí / síla v tahu / prodloužení



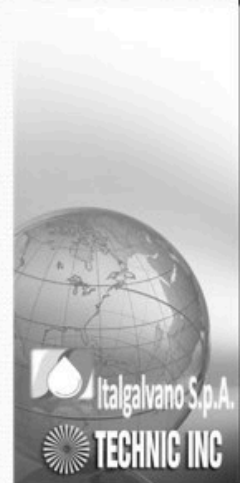
Nikl-sulfamát

Goldeneye Ni



Shrnutí

- Goldeneye Ni má dost výrazných výhod oproti tradičnímu Ni sulfamátu a představuje významný pokrok pro rozvoj malosériového elektroformování:
 - Minimalní až žádný odpor
 - Možnost rychlejšího pokovování
 - Mnohem nižší náklady na energii
 - Skvělé zrcadlení jádra
 - Tvrdší vrstva
 - Nižší provozní náklady na chemii



AUTOMATICKÉ DÁVKOVÁNÍ ALKALICKÉHO CHEMICKÉHO NIKLU A ZPRACOVÁNÍ DAT

Ing. Tomáš Chvátal
Katko s.r.o.

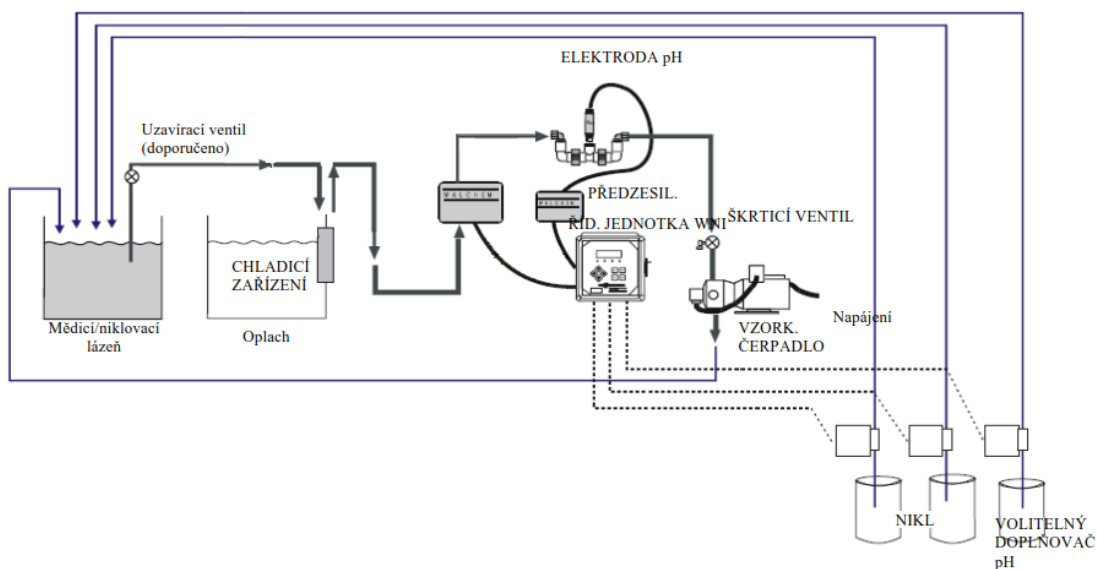
Po zkušenostech s nasazením zařízení od amerického výrobce Walchem na měření a automatické dávkování kyselého chemického niklu, přišla nová výzva v podobě požadavku toto zařízení nasadit i na lázeň alkalického chemického niklu. První pokus bohužel ukázal, že měřicí senzor niklu je velmi složité kalibrovat a i poté měřil jen do určitého obsahu niklu (cca 3 – 3,5 g/l). Při zvyšování koncentrace nad tuto hranici řídicí jednotka zobrazila varování o chybě senzoru. Na doporučení výrobce jsme tedy dodali senzor s upraveným měřeným spektrem a provedli druhé testování v provozu, které již dopadlo úspěšně. Senzor šel snadno kalibrovat a bez problému měřil koncentrace niklu okolo 6 g/l.

Automatické doplňování chemického niklu

Z lázně chemického niklu je nasáván vzorek do měřicího okruhu. Pokud je vzorek horký, je nejprve zchlazen na teplotu okolo 50°C. Ochlazený vzorek vstupuje do skleněné měřicí komory senzoru niklu. Světlo z lampy prochází skrze měřený vzorek na samotný senzor, kde je převáděno na elektrický signál zavedený do řídicí jednotky. Vzorek pokračuje přes volitelnou pH sondu, za kterou je nasáván oběhovým čerpadlem vzorku. Za čerpadlem je pak vzorek vrácen zpět do lázně.

Signály ze senzorů niklu a pH jsou zpracovávány řídicí jednotkou, která, na základě nastavitelných algoritmů, řídí chod dávkovacích čerpadel, doplňujících obě složky niklu a čpavkovou vodu pro úpravu pH. Dávkovací čerpadla jsou umístěna přímo na zásobních nádržích. Doplňovaná chemie je vedena trubičkami zakončenými vstřikovací tryskou, která je připevněna na vanu lázně.

Obr. 1- Schéma zařízení pro automatické dávkování chemického niklu



Řídicí jednotka W600

Od roku 2018 dodává výrobce Walchem novou řadu řídicích jednotek pro měření koncentrace chemického niklu. Ta umožňuje řídit měření a dávkování až do dvou van zároveň. Nastavení a zobrazení aktuálně měřených hodnot obstarává dotykový displej.

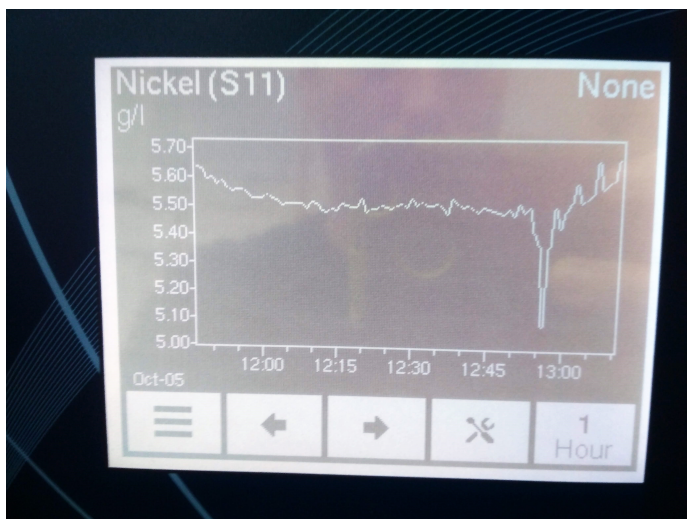
Sběr dat

Kromě možnosti analogového výstupního signálu 4-20 mA, který lze dále zpracovávat v nadřazeném řídicím systému, lze pracovat s daty i přímo pomocí řídicí jednotky. Tento způsob umožňuje komplexní přehled o stavu a vývoji procesů celého zařízení.

Ve třech souběžně zaznamenávaných souborech se ukládají data v různých intervalech 10s až 30 min. Maximální doba záznamu je 90 dní. Tato naměřená data lze zobrazit a zpracovat různými způsoby.

Zobrazení přímo na displeji řídicí jednotky

Obr. 2 – zobrazení grafu na displeji ŘJ



Lze vybrat, zda zobrazit graf koncentrace niklu, pH, teploty, jaký časový úsek nebo aktivitu výstupního relé (dávkovacího čerpadla). Na časové ose se lze posouvat vpřed i vzad.

Export dat na USB flash disk

V předním panelu řídicí jednotky je umístěn USB port. Po vložení USB flash disku na něj lze exportovat uložená data. Soubor takto přenesený do počítače lze otevřít v MS Excelu a dále upravovat.

Obr. 3 – zobrazení dat v MS Excel

The screenshot shows a Microsoft Excel spreadsheet with the following data:

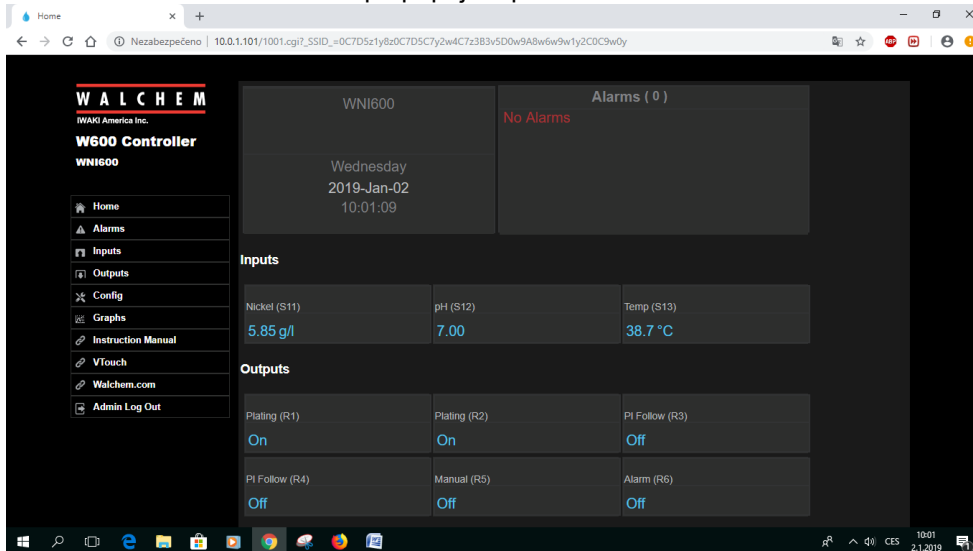
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
1	1812100276											
2	Date, Nickel (S11), pH (S12), Temp (S13), Plating (R1), Plating (R2), PI Follow (R3), PI Follow (R4), Manual (R5), Alarm (R6)											
3	g/l, °C, %											
4	02-Jan-2019 10:01:00	5.85	7.00	38.6	On	Off	Off	Off	Off	Off		
5	02-Jan-2019 10:01:10	5.85	7.00	38.7	On	On	Off	Off	Off	Off		
6	02-Jan-2019 10:01:20	5.85	7.00	38.8	On	On	Off	Off	Off	Off		
7	02-Jan-2019 10:01:30	5.85	7.00	38.9	On	On	Off	Off	Off	Off		
8	02-Jan-2019 10:01:40	5.85	7.00	39.0	On	On	Off	Off	Off	Off		
9	02-Jan-2019 10:01:50	5.85	7.00	39.1	On	On	Off	Off	Off	Off		
10	02-Jan-2019 10:02:00	5.85	7.00	39.2	On	On	Off	Off	Off	Off		
11	02-Jan-2019 10:02:10	5.86	7.00	39.3	On	On	Off	Off	Off	Off		
12	02-Jan-2019 10:02:20	5.86	7.00	39.3	On	On	Off	Off	Off	Off		
13	02-Jan-2019 10:02:30	5.86	7.00	39.3	On	On	Off	Off	Off	Off		
14	02-Jan-2019 10:02:40	5.86	7.00	39.5	On	On	Off	Off	Off	Off		
15	02-Jan-2019 10:02:50	5.86	7.00	39.5	On	On	Off	Off	Off	Off		
16	02-Jan-2019 10:03:00	5.86	7.00	39.6	On	On	Off	Off	Off	Off		
17	02-Jan-2019 10:03:10	5.87	7.00	39.6	On	On	Off	Off	Off	Off		
18	02-Jan-2019 10:03:20	5.86	7.00	39.6	On	On	Off	Off	Off	Off		
19	02-Jan-2019 10:03:30	5.86	7.00	39.7	On	On	Off	Off	Off	Off		
20	02-Jan-2019 10:03:40	5.86	7.00	39.7	On	On	Off	Off	Off	Off		
21	02-Jan-2019 10:03:50	5.86	7.00	39.7	On	On	Off	Off	Off	Off		
22	02-Jan-2019 10:04:00	5.87	7.00	39.8	On	On	Off	Off	Off	Off		
23	02-Jan-2019 10:04:10	5.87	7.00	39.8	On	On	Off	Off	Off	Off		
24	02-Jan-2019 10:04:20	5.86	7.00	39.8	On	On	Off	Off	Off	Off		
25	02-Jan-2019 10:04:30	5.87	7.00	39.8	On	On	Off	Off	Off	Off		

Přenos dat pomocí Ethernetu

W600 lze též připojit do místní LAN sítě pomocí volitelné Ethernetové karty. Pro komunikaci s W600 pomocí počítače na síti není třeba žádný speciální software. W600 dostane přidělenou IP adresu pro spojení stačí zadat tuto adresu do běžného internetového prohlížeče (Chrome, Edge, Mozilla, atd.). Po přihlášení pomocí přihlašovacího jména a hesla lze s jednotkou pracovat tak, jako bychom stáli před displejem.

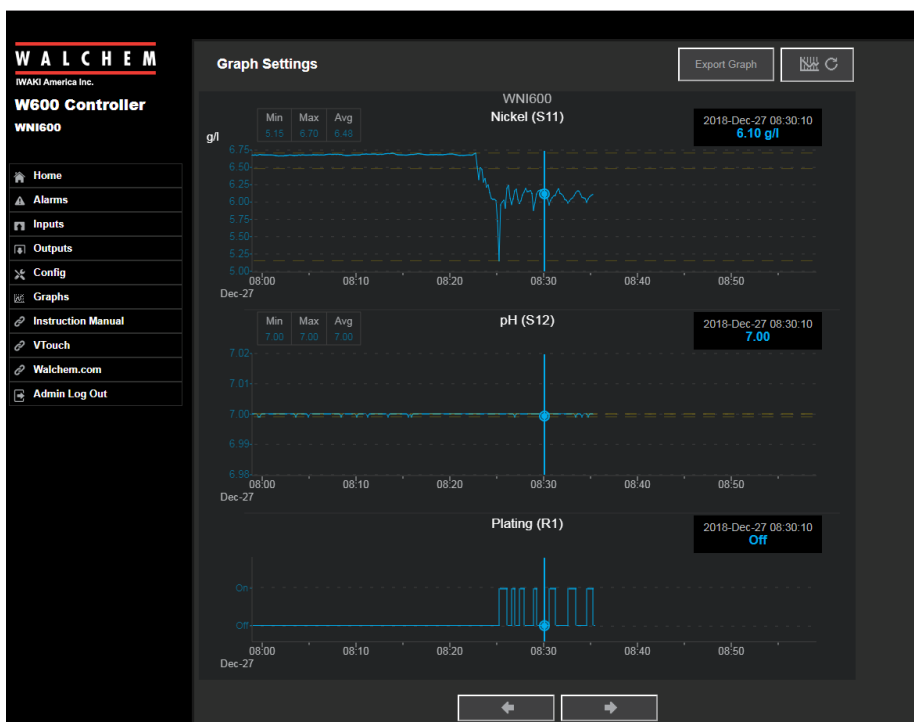
52. celostátní aktiv galvanizérů Jihlava

Obr. 4 – Hlavní stránka W600 po připojení přes Ethernet



Kromě zobrazení aktuálně měřených hodnot, možnosti změnit nastavení vstupů (senzorů) a výstupů (dávkovacích čerpadel) lze též pracovat s naměřenými hodnotami ve formě grafů.

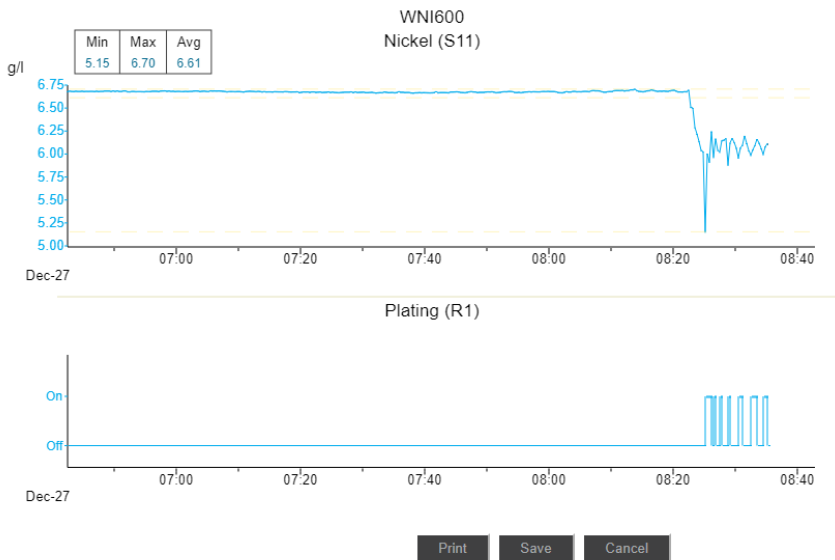
Obr. 5 – zobrazení grafu v prohlížeči



Toto zobrazení je aktivní, čili pomocí kurzoru myši se lze pohybovat po zobrazené časové ose a v rámečkách na pravé straně se zobrazuje čas a konkrétní měřená hodnota v tomto čase. U výstupních relé ovládajících dávkovací čerpadla se zobrazuje graf pouze o dvou hodnotách ON nebo OFF. Tedy, zda v daném čase čerpadlo dostalo pokyn dávkovat nebo ne. Opět lze nastavit, která data zobrazit, v jakém časovém intervalu a jaký časový úsek. Lze také vyexportovat pouze samotný graf dle nastavení ve formátu PDF.

52. celostátní aktiv galvanizérů Jihlava

Obr. 6 – Export grafu z prohlížeče



Pro Ethernetovou kartu lze doplnit aktivaci ModBus komunikace. W600 tak může odesílat data na vyžádání nadřazeného systému automaticky.

Závěr

Možnosti, které ŘJ jednotka W600 nabízí v oblasti ukládání a zpracování dat umožňují získat ucelený přehled o funkci automatického dávkovacího zařízení a zároveň mohou poskytnout mnoho cenných informací o procesech, které probíhají při samotném chemickém niklování. Lze tak předejít některým možným problémům se zařízením nebo například zjistit zpětně kdy a případně proč nastaly.

ANALYTICKÉ SLUŽBY V OBLASTI KONTROLY

Tomáš Bouda
ALS Czech Republic s.r.o. Praha

ALS Czech Republic, s.r.o. patří mezi největší laboratorní skupiny v České Republice disponující sítí poboček v 11 městech.

Moderní analytické laboratoře, které jsou akreditovány dle mezinárodní normy ČSN ISO/EN 17025, nabízí širokou škálu komplexních služeb v oblasti analytické chemie, mikrobiologie, radiologie a speciálních analýz.

Hlavním posláním ALS je nabídnout zákazníkům úplné řešení jejich požadavků. Samozřejmostí je tedy zabezpečení analýz veškerých běžných parametrů ve vzorcích životního prostředí, potravin a farmacie a to jak z oblasti organické, tak anorganické chemie, mikrobiologie a radiologie. Co ovšem ALS odlišuje od mnoha jiných laboratoří je schopnost analyzovat také široký rozsah specifických sloučenin a prvků.

Analytické laboratoře ALS jsou již od roku 2016 držiteli akreditace NADCAP (National Aerospace and Defence Contractors Accreditation Program) k provádění chemických analýz pro letecký průmysl, tuto certifikaci opakovaně úspěšně obhájily. ALS laboratoře NADCAP jsou rovněž držiteli akreditace v souladu s normou ISO / IEC 17025.

Minimalizujte ztráty díky ALS / Mějte náklady pod kontrolou díky ALS

Analytické laboratorní služby pro společnosti provádějící povrchové úpravy a galvanizaci spočívají v testování a ověření stavu lázní, jež může vést k určení potřebné frekvence regenerace lázní a tedy zajištění požadovaného výstupu galvanického procesu. Na základě kvalitních analytických dat, které má ALS k dispozici, je tak zajištěno, že nedojde k časovým či ekonomickým ztrátám způsobených provozováním lázní nesplňujících potřebné charakteristiky či složení a naopak k příliš častým výměnám lázní.

Vlastní testování je zaměřeno nejčastěji na obsah relevantních kovů ve velmi širokém rozsahu prvků, aniontů (chloridy, kyanidy, uhličitany sírany), kyselin, či specifických sloučenin, podle jejichž zastoupení v daném galvanickém systému lze řídit a monitorovat probíhající proces. V případě potřeby ALS zavádí i nové metodiky a postupy dle dodaných podkladů či požadavků zákazníka.

ALS mimo vlastní analýzy v případě potřeby zajistí i odběr vzorků, dodání vhodných vzorkovnic, dopravu vzorků přímo od zákazníka, vyhodnocení výsledků dle zákaznických specifikací přímo na výsledkovém protokolu. Zákazník má on-line přístup k výsledkům včetně možnosti exportu historie výsledků do editovatelného formátu. Díky síti poboček po celé České republice ALS obsluhuje všechny regiony a poskytuje výsledky analýz pružně a rychle. Dlouholeté zkušenosti odborníků ALS jsou zákazníkům vždy k dispozici pro případnou konzultaci ohledně specifik jednotlivých testů a technologií.

Kromě vlastních lázní ALS zabezpečuje analýzy technologických vod či kapalin. Naprostou samozřejmostí je zajištění veškerých vyžadovaných analytických služeb také v oblasti životního prostředí – monitoring a testování odpadních vod, odpadů, ovzduší atp.

Více na: www.alsglobal.cz

52. celostátní aktiv galvanizérů Jihlava

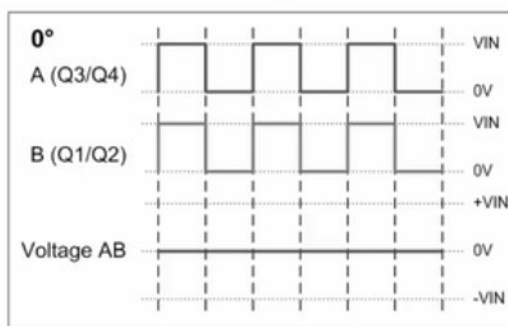
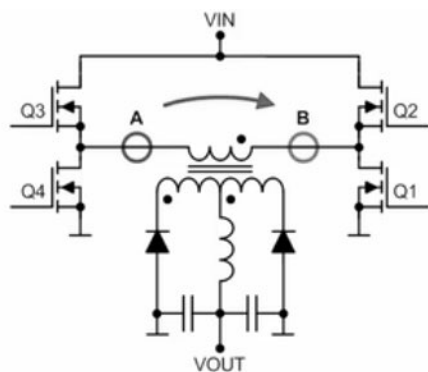
NOVÉ TRENDY V RIADENÍ NAPÁJACÍCH ZDROJOV

Ing. Maroš Ďurík,
NES Nová Dubnica s.r.o.

Spínané zdroje sú v dnešnej dobe veľmi rozšírené z dôvodu hmotnosti, účinnosti a ceny. Výrobcovia polovodičových prvkov sa snažia neustále zdokonaľovať ich parametre a výrobcovia spínaných zdrojov sa snažia zdokonaľovať topológie a spôsob riadenia spínaných zdrojov, kde môžu tieto súčiastky aplikovať. V praxi vzniká určitý časový posun medzi týmito dvoma skupinami, čo má za následok, že niektoré filozofie riadenia sa dostávajú do bežnej praxe až teraz. Druhý nemenej dôležitý fakt nie technického charakteru sú peniaze. Veľa firiem neinovuje okamžite svoje produkty, pretože sa najprv musia vrátiť investície z vývoja tých minulých. Vzniká tak sklz aj niekoľko rokov. V nasledujúcom texte si ukážeme tri hlavné inovácie z nášho pohľadu.

I. Použitie „Phase Shift“ riadenia miesto klasického PWM

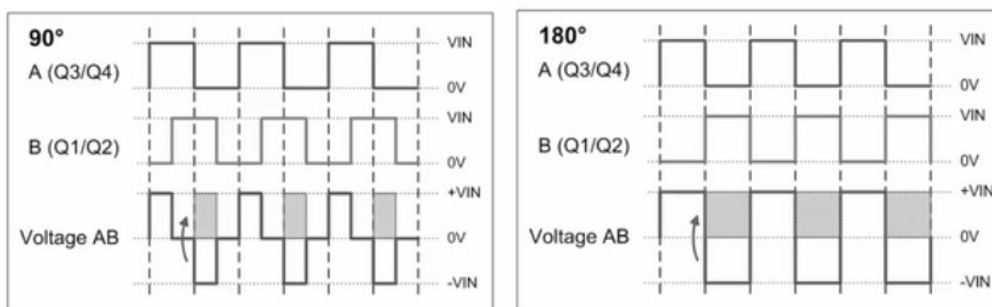
Pri použití klasickej PWM pre riadenie zdroja vznikajú pri spínaní tranzistorov spínacie straty. Tie sa dajú znižovať zväčšovaním mŕtvej doby pri ich spínaní aby zanikol tečúci prúd, čo má ale za následok nevyužitia potenciálu celého zdroja. Aby sme ich eliminovali, zavádzame metódu riadenia tzv. Phase Shift. Vychádza sa z toho, že moderne tranzistory majú veľmi malý odpor v zopnutom stave, čím klesajú vodivostné straty a sú veľmi rýchle a menšie. Výrobca tranzistorov v kútiku duše dúfa, že konštruktéri spínaných zdrojov spínacie straty eliminujú, aby nimi tranzistor nebol zbytočne namáhaný a celé to v podstate malo zmysel.



Žiadny fáz. posuv = nulové napätie na primárnom vinutí

Obr. 1 - Ilustračná schéma výkonovej časti a priebeh pri nulovom fázovom posune [TI]

Phase shift je zjednodušene znázornený na obr. 1. Nebudeme sa pre prehľadnosť zaoberať spínaním jednotlivých tranzistorov, ale budeme sa pozerať len na body A a B, ako to „vidí“ transformátor. Pri nulovom fázovom posune medzi bodmi nevznikne napätie a ani nezačne tečť prúd, takže sa nemá čo indukovať, takže na výstupe máme nulové napätie.



Obr. 2 - Priebeh napätia pri definovaných fáz. posunoch

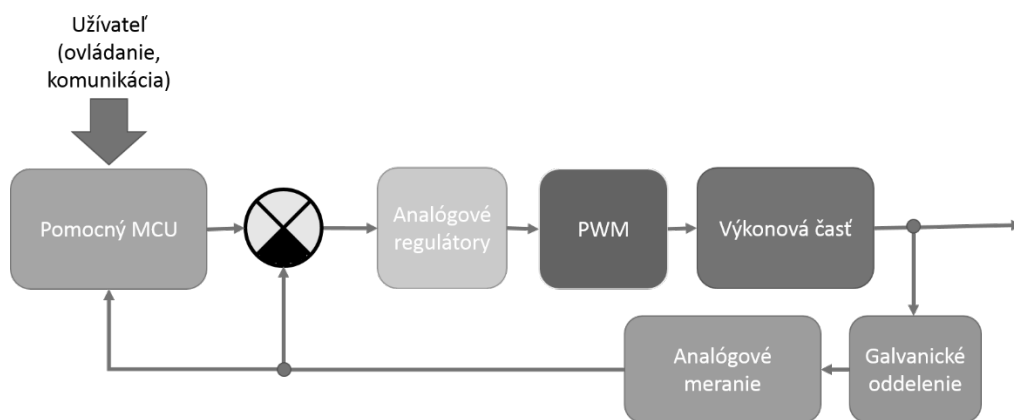
52. celostátní aktiv galvanizérů Jihlava

Ak signály A a B fázovo posunieme, tak v bodoch A a B vznikne napätie, ktoré sa indukuje na sekundárnu stranu, kde sa usmerní. Výstupné napätie je úmerné fázovému posunu medzi signálmi A a B. Pri tomto spôsobe riadenia vzniká cirkulačný prúd, ktorý začne tiecť pri zopnutí oboch horných, alebo oboch spodných tranzistorov. Vyššie sme spomenuli, že nám výrobca zmešuje vodivostné straty zmenšovaním drain-source odporu tranzistora, takže tomuto čeliť vieme. Výhody tohto princípu je výrazne zmenšenie EMI a účinnosti. Nevýhodou je pomerne veľa citlivosť na pracovný bod a komplexnosť zapojenia. Ďalšie nuansy ako rezonančná sériová tlmivka uvádzať nebudeme pre jednoduchosť a účel tejto prednášky.

II. Použitie číslicového riadenia

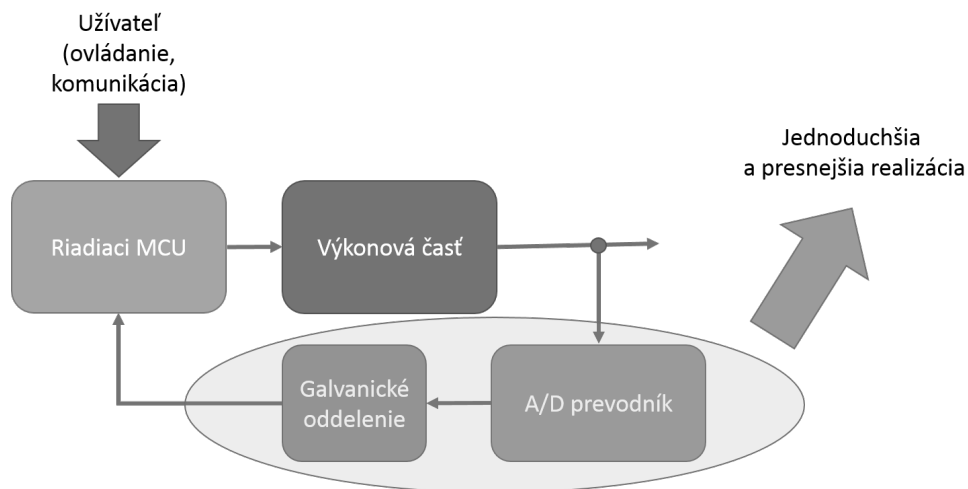
Pri starej koncepcii spínaných zdrojov sme používali analógové regulátory a meracie prevodníky z dôvodu nedostupnosti vhodných mikrokontrolérov, alebo ich vysokej ceny. Problém spočíval v malom výpočtovom výkone a bitovej hĺbke. V praxi to znamenalo, že sme nemohli aplikovať pomerne náročné regulačné algoritmy a rovnako sme nemohli dosiahnuť požadovanú presnosť.

Analógové meracie a regulačné obvody obsahujú značný počet súčiastok. S týmto faktom ide ruka v ruke náchylnosť na poruchu a prípadne rušenie. Takisto, každá zmena parametrov regulačnej slučky si vyžadovala HW zásah. Hlavný problém je v tom, že je veľmi obtiažne rovnomerne prerozdeliť výkon jednotlivých zdrojov pri ich paralelnom, sériovom, alebo sériovo-paralelnom riadení a nemožnosť aplikácie rôznych exotických algoritmov v riadení.



Obr. 3 - Bloková schéma starej koncepcie regulačnej slučky

Podľa obr. 3 je vidieť, že mikrokontrolér (MCU) slúžil len na komunikáciu a zadávanie želaných hodnôt do analógových regulátorov. Nástupom mikrokontrolérov ARM sa veľa vecí zmenilo a výrobcovia dostali odvalu pre inovácie a zjednodušenie zapojení, čím sa ušetrí miesto, čas a aj peniaze pri výrobe a následnom oživovaní. Upravená bloková schéma sa nachádza na obr. 4. Všetko je teraz implementované v jednom MCU (prípadne viac, ale opisovaná jednoduchosť riešenia sa až tak nezmení).



Obr. 4 - Inovovaná bloková schéma regulačnej slučky

52. celostátní aktiv galvanizérů Jihlava

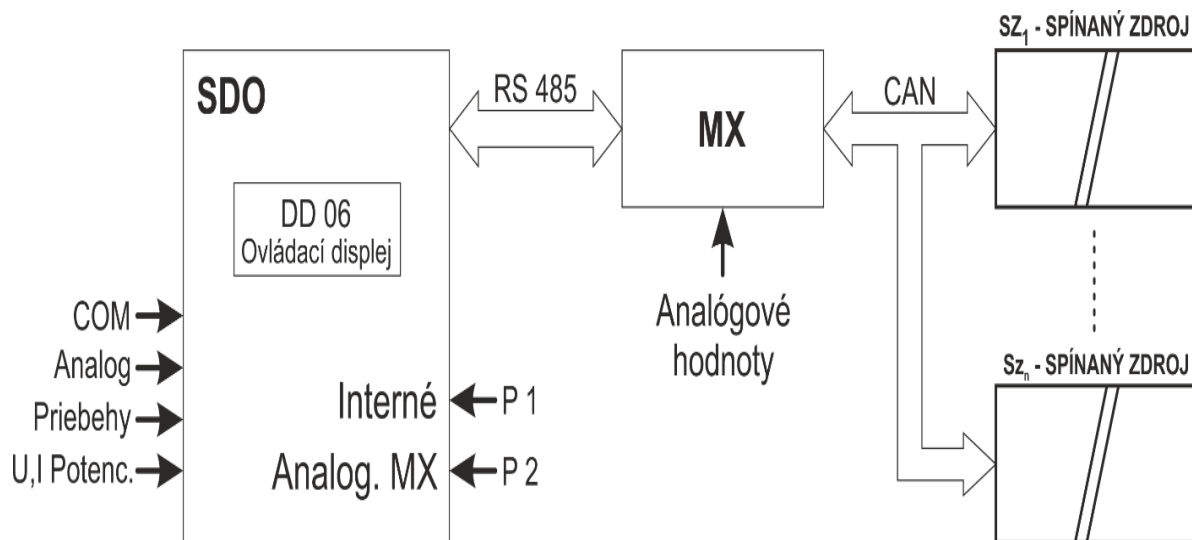
Na riadiaci mikrokontrolér teda prípadne celé riadenie vrátane generovania impulzov pre výkonovú elektroniku. Ďalšia výhoda je vo vylepšení merania výstupného napätia a prúdu. Veľmi často je nutné galvanické oddelenie, čo je na analógovej strane možné, ale vyskytuje sa problém s linearitou prevodovej charakteristiky a rýchlosťou odozvy, s čím súvisí výsledná presnosť a rýchlosť merania. Oveľa jednoduchšie je galvanicky oddeliť digitálnu komunikáciu, kde predchádzajúce problémy nenastanú. Výsledná rýchlosť merania bude limitovaná len rýchlosťou prevodu a komunikácie, ktorá je v dnešnej dobe veľmi vysoká a pre naše účely dostatočná.

III. Ústredný ovládací člen

Ak je zdrojov viac a je potrebné ich ovládať z jedného miesta prevádzky, alebo k nim treba pristupovať cez nadradený systém (SCADA), tak je nutné použiť zariadenie, ktoré má v našom prípade názov SDO. Jedná sa o komplexné zariadenie pre ovládanie, nastavenie a monitorovanie činnosti spínaných zdrojov pre galvaniku.

Začlenenie SDO do systému je zobrazené na obr. 5. Je vidieť, že želané hodnoty sa dajú do SDO zadať rôznymi spôsobmi ako cez grafický displej, COM porty, užívateľsky definovanými priebehmi alebo priamo potenciometrami na SDO. Z SDO sú informácie preposielané digitálne cez RS-485 do MX, ktorú popisovať nebude – MX tvorí „iba“ rozhranie medzi SDO a zdrojmi.

Výhodou spojenia cez RS-485, prípadne CAN je veľmi dobrá odolnosť na okolité rušenie, ktorého sú samotné zdroje tvorcom. Komunikácia je chránená viacerými stupňami dátovej kontroly a integrity.



Obr. 5 - Systém zdrojov pre galvaniku

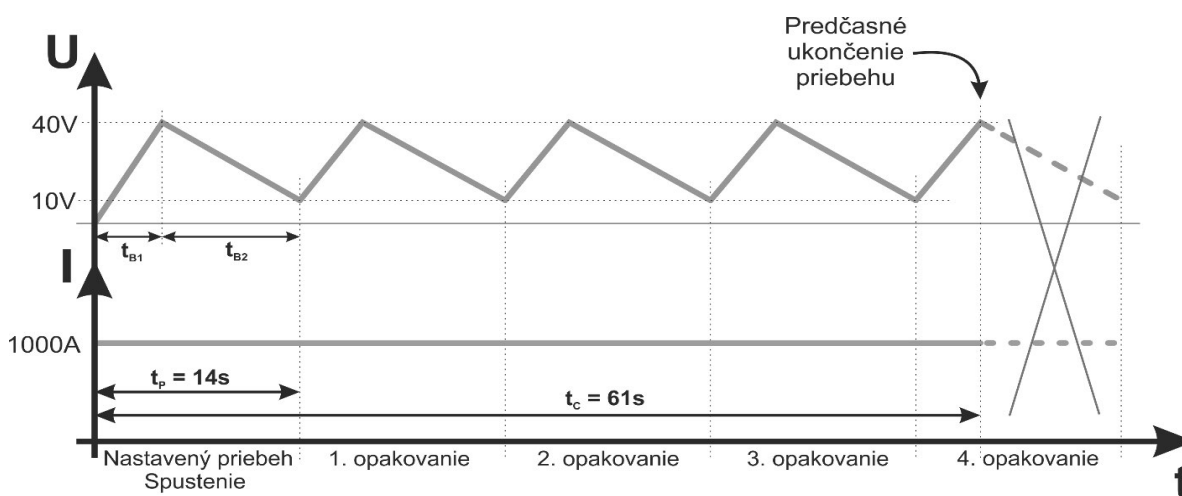
Hlavnou výhodou nových SDO je možnosť vytvárať, ukladať s spúšťať užívateľsky definované priebehy napätia a prúdu, ktoré technológ potrebuje pre daný proces povrchovej úpravy. Tvorbou týchto kriviek je pomerne jednoduchá a je možná priamo cez displej SDO. Užívateľ si len definuje počet a politiku jednotlivých bodov priebehu. Pre názornosť uvedme tabuľku s časmi pre jednotlivé body.

52. celostátní aktiv galvanizérů Jihlava

Parameter	Hodnota	Popis
n	2	Počet bodov priebehu.
T_{B1}	4s	Doba trvania prvej sekcie priebehu.
t_{B2}	10s	Doba trvania druhej sekcie priebehu.
t_p	14s	Doba trvania jedného priebehu t_p , kde $t_p = t_{B1} + t_{B2}$, počítané automaticky v SW.
t_c	61s	Celková doba trvania spustenia zdroja.

Tab. 1 - Tabuľka časov pre jednotlivé body priebehu

Pre tieto body si rovnako definujeme hodnotu napätia/prúdu, ktorá je teraz nepodstatná. Po spustení sa začne vykonávať priebeh, ktorý je naznačený na obr. 6. Zámerné bol vybraný priebeh, ktorý nie je zrovna učebnicový z dôvodu predčasného ukončenia. Je to len pre lepšiu ilustráciu, ako generovanie užívateľských priebehov funguje.



Obr. 6 - Vygenerovaný priebeh SDO

Na začiatku sme mali napätie 0V. Pre bod č.1 sme nastavili 4s a napätie 40V. To znamená, že za 4s musí dosiahnuť 40V a z toho vyplýva vypočítaná strmosť 10V/s. Pre bod dva sme nastavili napätie 10V a čas 10s, takže strmosť je 3V/s (zo 40V musí klesnúť na 10V za 10s, to je 30V/10s = 3V/s). Doba trvania priebehu sme nastavili na 14s, čo je vlastne súčet jednotlivých časov. Celkovo sme nastavili čas na 61s. Počas tohto času sa bude priebeh neustále opakovať (ak bolo nastavené). To znamená, že 4x sa nám vykoná 14s priebeh úplne celý a z posledného piateho opakovania sa vykoná len 5s.

Záver

Uviedli sme si naše tri inovatívne prístupy k spínaným zdrojom. Prístupy boli aj z hľadiska HW a aj SW. Dôvodom týchto vylepšení je zlepšenie účinnosti a užívateľských funkcií.

ZPŮSOBY REGENERACE SMĚSNÉ KYSELINY Z MOŘENÍ VYSOCELEGOVANÝCH OCELÍ

Ing. Pavel Váňa
EKOMOR s.r.o., Frýdek–Místek

V současné době se již v ČR nevyrobí vysocelegované oceli a slitiny, a proto se u nás nesetkáme s linkami pro jejich mezioperační moření. Výroba oceli skončila v roce 1993 a následně i navazující výroba plechů, pásů, drátů a dalších polotovarů.

V ČR a SR jsou nyní provozovány pouze tzv. komerční mořirny (11 linek) vysocelegovaných ocelí, ve kterých se již hotové výrobky nebo polotovary především z austenitických ocelí (např. po svařování, žíhání) moří a pasivují. Technologie moření se provádí ponorem nebo postřikem. Roční kapacita jednotlivých linek se pohybuje mezi (1,2–4) tis. t a zvolna stoupá. Největší mořirny jsou v ACO Přibyslav, jejich dvě mořirny mají celkovou roční kapacitu okolo 6 tis. t.

Naše společnost má letité zkušenosti s mezioperačním mořením dlouhých i plochých výrobků, dodali jsme mořicí linky nebo jejich části významným světovým výrobcům, především drátu (např. Outokumpu Sheffield, BGH Edelstahl Lugau, SANDVIK Sandviken, VIRAJ Profiles Ltd.) a snažíme se držet trendy v ekologizaci dodávaných technologií. Nejen to je důvod, proč řešíme už několik let projekty s podporou MPO. Dokladem mého tvrzení je i tato přednáška.

V jejím úvodu bych stručně shrnul poznatky o moření vysocelegovaných ocelí a popsal podmínky, které jsou nutné pro zavedení regeneračních procesů.

K moření feritických a rychlořezných ocelí se používají kyselina chlorovodíková nebo kyselina sírová, k moření austenitických, duplexních i martenzitických ocelí především směsí kyseliny dusičné s kyselinou fluorovodíkovou, méně směsí kyseliny sírové s kyselinou fluorovodíkovou a peroxidem vodíku.

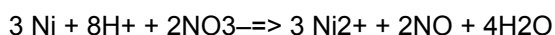
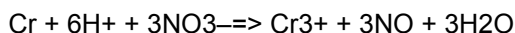
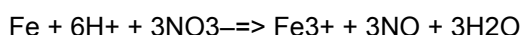
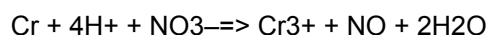
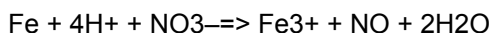
Nejčastěji (okolo 90 %) se dosud k moření vysocelegovaných ocelí používají směsí HNO₃ + HF. Kyselina fluorovodíková je slabá kyselina se silným sklonem k tvorbě komplexních fluoridů kovů a kyselina dusičná je silná kyselina s oxidačními účinky.

Při moření rozpouští kyselina dusičná oxidy kovů, především ty v nižším mocenství, které přiléhají ke kovové matici. Následuje rozpouštění matrice ochuzené o chrom, která se na rozdíl od zbytku kovové matrice chová neúšlechtilé. V mořicí lázni vznikají kovové fluorokomplexy reakcí kationtů kovů (především Fe a Cr) s volnou HF. S rostoucí koncentrací rozpuštěných kovů (vlivu teplotních změn) klesá koncentrace volné kyseliny fluorovodíkové. Nicméně při přiosťření lázně, se snižují rozpustnosti vzniklých fluorokomplexů, které pak začnou vypadávat ve formě pevných kalů. Jejich přítomnost v lázni může zpomalit nebo i zcela zabránit použití regeneračních procesů, které probíhají např. na povrchu iontoměniče nebo membrány.

Nejčastěji používané lázně k moření austenitických ocelí obsahují **při založení** (13 – 16) hm. % HNO₃ a (3 – 5) hm. % HF, pracovní teplota je omezena cca 65° C. Směs nejlépe rozpouští železo a chrom, což souvisí se snadným vznikem fluorokomplexů těchto kovů. Vyšší obsahy HF podporují rozpouštění základní matrice, malé obsahy HF naopak snižují rychlost moření. Pro moření feritických a martenzitických ocelí se používají nižší koncentrace kyselin, např. 8 hm. % HNO₃ a (1 – 3) hm. % HF při 40 °C nebo 10 hm. % HNO₃ a (0,7 – 1) % HF, buď za teploty okolí, nebo dokonce za chlazení (exotermická reakce).

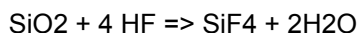
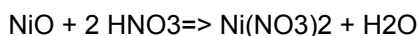
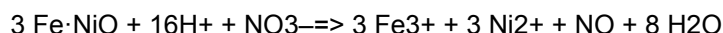
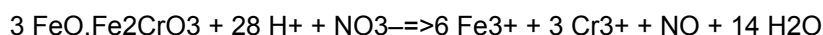
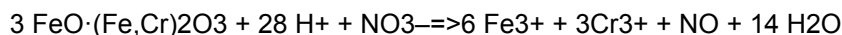
• Přehled reakcí probíhajících při moření ve směsné kyselině

Rozpouštění základního materiálu dle rovnic:

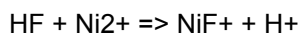
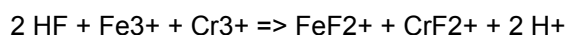
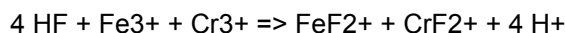
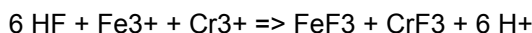


52. celostátní aktiv galvanizérů Jihlava

Rozpouštění okujové vrstvy probíhá dle rovnic:



Tvorba fluorokomplexů kovů probíhá dle následujících rovnic:



Teplotní intervaly stability komplexů shrnuje následující přehled:

- (20 – 45) °C → FeF₃, FeF₂⁺, CrF₃, CrF₂⁺
- (46 – 65) °C → CrF₂⁺, FeF₂⁺, CrF₂⁺, FeF₂⁺
- (65 – 75) °C → CrF₂⁺, FeF₂⁺, (Cr³⁺, Fe³⁺)

Na následujícím příkladu bych chtěl demonstrovat výsledky testů moření svitků drátu u našeho zákazníka. Byla založena lázeň (15,6 hm. % HNO₃ a 3,58 % HF, objem lázně 12 m³), teplota kolísala mezi (44 – 47) °C. Doba trvání testu činila 46 hod. a celkem bylo omořeno 34 svitků drátu z austenitické oceli. Hodnotila se doba potřebná k omoření jednotlivých svitků, pravidelně byl stanovován obsah kovů a volné kyseliny (analyzátor Scanacon). Tabulka č. 1 uvádí složení ocelí, počet omořených svitků jednotlivých ocelí a průměrné délky expozice. V tabulce č. 2 vidíme průměrné doby moření ocelí a doby moření v průběhu testu.

Ocel (AISI)	Počet svitků (ks)	Průměrná expozice (min)
304	15	79,6
304L	11	93,0
316L	5	98,2
316L	3	77,0

Tabulka č.1.: Sortiment složení mořených ocelí, průměrná doba moření

Intervaly (hod)	Expozice (min)
0–3	35,3
3–6	56,0
6–14	60,1
14–22	80,8
22–30	91
30–38	104,1
38–46	115,8

Tabulka č.2.: Doby moření v průběhu testu

52. celostátní aktiv galvanizérů Jihlava

Další údaje, které vyplynuly z testů a srovnání s obdobnou mořirnou v Evropě zahrnuje tabulka č. 3.

	Asie	Evropa	Evropa s retardací
Obsah kovů v kyselině	0–15,8 g/l		
Průměrná průsadba		1,02 t/h	
Hmotnostní úbytek		4,2 kg/t	
Spotřeba HNO ₃ (100%)	16,63 l/t	19,5 kg/t	11,05 kg/t
Spotřeba HF(100%)	4,88 l/t	7 kg/t	2,87 kg/t

Tabulka č.3.

Pozn.: Údaje z Asie byly získány přímo analýzou lázně při testu, údaje z Evropy jsou hodnoty vypočtené ze skutečných ročních spotřeb kyselin a roční průsadby.

Během moření roste obsah rozpuštěných kovů a naopak obsah volné kyseliny se snižuje. Snižuje se schopnost lázně rozpouštět kovy či oxidy kovů a při dosažení určité koncentrace kovů resp. obsahu volné kyseliny, je rychlost moření už tak malá, že lázeň je třeba vyměnit nebo zesílit (přiostrřit). V případě jediné mořicí vany to však znamená vypouštění relativně velkého množství volné kyseliny (neutralizace, odvoz za úplat, solnost). V praxi se proto volí např. vícestupňové moření (1 – 3 mořicí vany v kaskádě), kdy první vana ve směru toku materiálu obsahuje nejvíce kovů a poslední skoro čerstvou kyselinu s minimálním obsahem kovů. Čerstvá kyselina se přivádí do této vany a postupně, samovolně (hladinové přepady) nebo řízeně (čerpáním), a postupuje proti pohybu mořeného materiálu. I v tomto případě odchází menší část volné kyseliny do odpadu. Schematicky popisují stav Obr. 1 a Obr. 2.

Obr. 1: Schématické zobrazení průběhu moření

Chování mořicí lázně lze v průběhu mořicí fáze rozdělit na tři části:

Čerstvá mořicí lázeň (červená) s nejvyšší rychlostí moření – vytváří podmínky pro přemoření povrchu, hmotnostní úbytky jsou nejvyšší a nejvyšší je i spotřeba kyseliny k moření.

Střední část (žlutá) – stejnoměrná kvalita omořeného povrchu a stále dostatečná rychlost moření.

Konečná část (modrá) – špatná kvalita povrchu se zbytky okují, dlouhé mořicí časy.

Požadovaný obsah volné kyseliny lze v mořicí lázni udržovat přidávkou koncentrované kyseliny a vody, kterými se nahrazuje odebíraná, využitá kyselina. Varianty nabízí následující obrázek.

Obr. 2: Popis chování lázně v průběhu času

Je zřejmé, že nejvýhodnější technologickou variantou je použití regenerace odpadající kyseliny, která umožňuje kontinuálně či diskontinuálně odstraňovat z mořicí kyseliny buď rozpuštěné kovy a nebo volnou nebo i vázanou kyselinu, a regenerát kyselin vracet do mořicí lázně. Regenerace snižuje celkovou spotřebu mořicích kyselin, množství odpadních mořicích lázní a případně i oplachových vod.

Konstantní složení lázně (stálá rychlost moření) vytváří technologické podmínky pro automatický pohyb zboží v lince, případně efektivnější využití dalších veličin – teploty, laminárního nebo turbulentního vedení kapaliny k povrchu zboží. Hlavně u velkých vysokorychlostních mořicích linek pásů, kde roční průsadby činí i 0,2 mil. t s obrovskou spotřebou kyselin, je použití regenerace **nezbytné**.

- **V čem regenerace spočívá a které regenerační postupy jsou pro směsi kyseliny dusičné s fluorovodíkovou nejčastěji používané?**

Částečná regenerace

- retardace
- difuzní dialýza

52. celostátní aktiv galvanizérů Jihlava

- kapalinová extrakce
- elektrodialýza
- nanofiltrace

Totální regenerace

- termická regenerace
- nízkoteplotní, chemická regenerace (NTCHR)
- Kawasaki – kapalinová extrakce
- bipolární membrány
- Outokumpu proces

Nejčastěji používaná směs obsahuje při založení 13 – 16 % HNO_3 a 3 – 5 % HF. V důsledku silné afinity fluoridů k rozpuštěným kovovým kationtům dochází při růstu koncentrace rozpuštěných kovů k tvorbě komplexních fluoridů. S růstem obsahu Fe a Cr i kolísáním teploty lázně se mění rozpustnosti i složení fluorokomplexů a ty často, při řístřování lázně koncentrovanou HF, vypadávají jako pevný kal. Kaly mohou způsobit nevratné zanášení membrán při membránových procesech nebo povrchů iontoměničů. Dalšími pevnými složkami přítomnými v mořicí lázni jsou kovové a oxidické zbytky a nečistoty ulpělé na povrchu mořeného zboží. Všechny tyto pevné nečistoty musí být před zahájením regenerace z mořicí lázně odstraněny.

Mořicí lázeň směsné kyseliny se uvádí jako vyčerpaná při dosažení koncentrace kovů (35 – 40) g/l, ta však obsahuje ještě polovinu původní, tedy volné kyseliny. Většina používaných regeneračních postupů je založena na oddělení právě této volné, nezreagované kyseliny. Postupy jsou obecně označovány jako částečná regenerace a volná kyselina je oddělena fyzikálně-chemickými postupy a po přístření se vrací zpět do mořicí lázně.

Mořirny vysocelegovaných ocelí a slitin využívají k částečné regeneraci iontoměničové (retardační) procesy a procesy membránové (difuzní dialýza, nanofiltrace). Oba procesy umožňují zpětně využít cca 90 % volných kyselin (tedy méně než 50 % veškerých kyselin). Technologicky je nutné malý, určitý zbytkový obsah volné kyseliny zachovat, aby nedocházelo k vylučování hydroxidů kovů již v průběhu regenerace.

Zbylá část vázaných kyselin spolu s kationty kovů odpadá v odkyseleném roztoku do neutralizace (vápenným mlékem), kde se vysráží a oddělí neutralizační kaly $\text{Me}(\text{OH})_x$ a CaF_2 , zatímco $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ navyšuje solnost odpadajících vod.

Hodnotíme-li postupy částečné regenerace z hlediska účinnosti pro jednotlivé kyseliny, pak pro HF je stupeň regenerace, díky tvorbě komplexů, nižší, než u HNO_3 . Množství pevných, neutralizačních kalů je u postupů s částečnou regenerací a bez regenerace prakticky stejné a podobné je i chemické složení. Množství vypouštěných NO_3^- se sníží maximálně na 50 % a množství F^- se vzhledem k minimální rozpustnosti CaF_2 nemění. Zařízení především pro iontoměničovou retardaci dodává pouze několik dodavatelů na světě. Především švédský Scanacon, Inc., dále kanadský Eco – Tec, Inc., a německé firmy Steuler GmbH

a UVK Corporation. Stupeň regenerace volných kyselin je pro HNO_3 uváděn mezi (82 – 93) % a pro HF (80 – 90) %.

Odhadujeme, že ve světě existuje nyní okolo 300 zařízení pro částečnou regeneraci, z toho je cca 90 % technologií retardačních. Tento postup byl vyvinut už v šedesátých letech minulého století firmou Dow-chemical, prakticky byl poprvé použit k regeneraci mořicích kyselin v osmdesátých letech v Kanadě firmou Eco-Tec. V Evropě jej testovaly německé firmy Keramchemie, Didier, Dornier nebo OVF Glasstechnik, v ocelářském průmyslu se však nejvíce a dlouhodobě prosadila firma Scanacon. Ionтомěničová retardace vyžaduje cyklickou regeneraci iontoměniče, což v souhrnu znamená, že objemy oplachových vod jsou přibližně stejné jako bez regenerace a úhrnná solnost odpadních vod je vyšší.

DD měla a dosud má omezení v dostupnosti membrán vhodných chemických a mechanických vlastností a také jejich ceně. Prvními dodavateli membrán byly japonské firmy, např. Tokuyama-Neosepta a Asahi Glas, v Evropě německé firmy Goema nebo Osmota. V současné době se membrány vyrábějí v Japonsku, USA, Německu, Číně a Rusku. Liší se svými vlastnostmi a pro praktickou realizaci je nutná spolupráce dodavatele membrán a dodavatele regeneračního zařízení, protože aplikace často vyžaduje zhodnotit chování a specifika regenerované soustavy.

DD je jeden z mála procesů, kterým lze selektivně odstraňovat (nebo také získávat) kyseliny z mořicích roztoků. Ve srovnání s DD je konkurenční retardace založena na selektivní sorpci kyselin na ionexech s následnou desorpcí vodou. Výhodou retardace je jednoduchost procesu, nízká cena ionexů, vysoký výtěžek volných kyselin i relativně nízké náklady. Nevýhodou je nižší čistota získaných kyselin z důvodů omezené selektivity a vyšší objemy odpadních vod. Udává se, že do produktu spolu s kyselinami přejde až 30 % kovových iontů.

52. celostátní aktiv galvanizérů Jihlava

U **DD** je možné dosáhnout stejných výtěžků volné kyseliny (> 90 %) a rejekcí kovů (schopnost zadržovat nežádoucí složky ve vstupní surovině) také > 90 %. Ve srovnání s retardací získáme kyseliny s nižším obsahem kovů. Nevýhodou DD je vysoká cena membrán a vyšší cena zařízení.

V současné době se pro DD kyselin používají většinou deskové membránové moduly s anexovými homogenními membránami. Nevýhodou deskového modulu je nutnost dokonalého utěsnění membrán a zabránění vnějších úkapů i vnitřních přetoků. V deskovém uspořádání je nutné používat rozdělovače toku, které dále zvyšují cenu modulu. Vzhledem k pomalému toku iontů difúzí je nutná velká membránová plocha a tedy i značná velikost modulů.

Naproti tomu moduly s dutými vlákny, které testujeme, mohou dosahovat několikanásobně vyšší membránové plochy vztahované na jednotku objemu právě z důvodu absence rozdělovače toku. Další výhodou tohoto modulu je téměř dokonalá těsnost z důvodu snadného zalití konců vláken např. do pryskyřice. Cenově je tento typ velmi konkurenceschopný.

DD je nejjednodušší z membránových procesů, ve srovnání s retardací nejsou nutné technologické proplachy, provozní náklady jsou nízké, dialyzát nabízí lepší možnosti k následnému oddělení kovů či solí kovů (elektrolýza, krystalizace, NTCHR). Pokud dokážeme vyrobit membrány mechanicky výhodnější a chemicky odolnější než stávající, a alespoň zachováme standardní stupeň regenerace volné kyseliny, lze výrazně změnit poměr regenerací ve prospěch DD. Je univerzálnější a umožňuje získávat volné kyseliny i z mořicích lázní uhlíkatých ocelí, barevných kovů i galvanických lázní. EKOMOR má výhodu, že dříve vyvinutá NTCHR je schopna regenerovat i vázané kyseliny z dialyzátu po DD, případně biologicky denitrifikovat dusičnany z odpadních vod a prakticky tak uzavřít okruhy zpracování kapalných odpadů z mořiren vysocoлегovaných ocelí.

DD využívá iontově–selektivní membrány anexového typu. Odpadní kyselina, po odstranění pevných částic, proudí podél iontově–selektivní membrány a na opačné straně v protiproudu proudí vypírací (stripovací) voda. Volné anionty (dusičnany a fluoridy) silných disociovaných kyselin prostupují membránou z koncentrovanější do méně koncentrované fáze (voda), kde díky souběžnému transportu H^+ iontů a opačnému transportu OH^- iontů se vytváří regenerovaná kyselina. Membrány zabraňují svým pozitivním nábojem průchodu kationtů. Protože však nejsou dokonalé, prochází i malý podíl kovových kationtů (Me^{x+}) a část komplexů MeF_y .

Pro rychlost proudění médií se uvádí 0,5 –3 m/h, teplota mezi 40 –45 °C, a pro směsnou kyselinu obsah kovů mezi (25–35) g/l. Hnací silou DD je koncentrační gradient mezi roztoky, vyšší výkony vyžadují větší plochu membrán.

Na trhu je asi 20 let proces tzv. totální termické regenerace směsí HNO_3 a HF, který regeneruje nejen volné kyseliny, ale i kyseliny vázané na kationty.

Vysokoteplotní pyrohydrolyzou se při 450 °C termicky oddělí z odpadních mořidel volné a vázané kyseliny, které se po ochlazení absorbují. Kovy se pražením (98 – 99) % převedou na oxidy a jsou využitelné v metalurgii. Technologickou nevýhodou je, že oxidy dusíku vzniklé za vyšších teplot nejsou zcela absorbovatelné a jejich neabsorbovaná část musí být redukována na dusík. Ztráty na HNO_3 tak dosahují i přes 20 %. Nároky na korozní odolnost zařízení jsou vysoké a vývoj trval skoro 30 let.

Technologie se dosud prosadila především na velkých zařízeních nebo při kumulaci mořicích linek v Asii (12 zařízení) a v Evropě (3 zařízení). V Asii se uvádí objemy kyseliny k regeneraci mezi (3 – 22) m³/hod, minimální objem je uváděn 300 l/hod. Pro malé a středně velké mořírny je tato technologie nevhodná z důvodů vysokých provozních (energetických) a investičních nákladů. Pod názvem PYROMARS (PYROlytical Mixed Acid Recovery) ji dodává jako jediná na světě rakouská firma Andritz. Stupeň regenerace se uvádí pro HNO_3 (70 – 80) % a pro HF (98 – 99) %.

Pro představu uvádím obsahy kovů (Tabulka č. 4) v odpadních mořicích lázních. Lázeň č. 1 pochází z mořírny drátů v Německu a lázeň č. 2 a 3 z komerčních mořiren austenitických ocelí v České republice. U drátů byla před mořením předřazena redukční tavenina a alkalický manganistan draselný, komerční mořírny pracují pouze se směsnou kyselinou. Zatímco u komerčních mořiren je sortimentní skladba omezená pouze na austenitické oceli, v drátové mořírně je mořený sortiment daleko širší, čemuž odpovídá i vyšší počet rozpuštěných kovů.

Tabulka č. 4: Prvkové zastoupení v mořicích lázních

Obr. 3: Kal lázně č.1

Obr. 4: Kal lázně č. 2

U obou vzorků kalů se provedla prvková analýza, která ukázala, že majoritní složky jsou Fe a Cr. Dále se však kaly výrazně lišily. Vzorek č. 1 (mořírna drátů) byl šedočerný s jemnou, mazlavou strukturou, zatímco vzorek č.2 (komerční mořírna) byl zelený a krystalický. Vzorek č. 2 je svým složením jednodušší a neobsahuje tolik příměsí jako vzorek č.1. U kalu z komerční mořírny byla jako další majoritní složka zjištěna

52. celostátní aktiv galvanizérů Jihlava

fluoridy a výsledek XRD analýzy (rentgenová difrakční analýza) potvrdil jako majoritní krystalickou fází hydratovaný fluorid železitý.

U vzorku č.1 byla analyzována významná množství dalších prvků, jako je např. Mn, Mo, V, Co. Z krystalických fází byly identifikovány oxidy chromu a železa. Vzorky se významně lišily svou rozpustností ve vodě. Zatímco u vzorku č. 1 bylo ve vodě rozpustných cca 30 % vzorku, tak vzorek č. 2 byl rozpustný téměř beze zbytku. U vzorku č.1 se ukázalo, že obsahuje některé prvky nerozpustné ve vodě a jen velmi omezeně v lučavce královské, např. B, Mo. V žádném z těchto vzorků nebyla prokázána přítomnost Cr⁶⁺.

Analýza kalů – XRF (Rentgenová fluorescenční analýza)

Analýza nevyžaduje složitou úprava vzorku kalu, nemusí se převádět do roztoku. Pouze se vysuší, roztře ve třecí misce a po nasypání do formy se z něj vylisuje tableta, která se následně změří. V Tabulce č. 5 jsou uvedeny pouze ty prvky, jejichž koncentrace je vyšší než 0,1%.

Prvek	Kal č. 1	Kal. č. 2
	Koncentrace (g/kg)	Koncentrace (g/kg)
Fe	341	708
Cr	567	39
Mn	54,3	1,22
F	7,25	246
Cl	6,54	–
Ni	6,47	3,03
Mo	6,25	–
V	3,35	–
Si	1,93	–
Na	1,65	–
Co	1,32	–

Tabulka č.5: Porovnání prvkového zastoupení v kalech XRF analýzou

Analýza prvkového složení kalů pomocí ICP-OES (optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem)

Vzorky kalů se vaří 2 hodiny v lučavce, pak se oddělí nerozpustný zbytek, který se taví s tetraboritanem litným a tavenina převede do 5 %-ní HNO₃, kde dojde k rozpuštění taveniny. Stanovení prvkového složení bylo provedeno na optickém emisním spektrometru s indukčně vázaným plazmatem optima 3000, Perkin-Elmer, USA.

52. celostátní aktiv galvanizérů Jihlava

Prvek	Lučavka královská	Výluh po tavení
	Koncentrace (g/ kg)	Koncentrace (g/ kg)
Al	0,29	0,44
B	0,37	0,10
Cu	0,43	0,04
Cr	43,30	375,00
Fe	52,30	205,00
Mn	3,27	35,20
Mo	0,95	4,87
Ni	2,64	3,50
Si	3,35	11,10
V	0,07	0,86
W	0,00	<1,00
S	0,00	<3,00
P, Pb, Sb, Sn, Tl	0,00	<1,00

Tabulka č. 6: Kal č. 1 – Výluh po lučavce královské a po tavení pomocí ICP-OES

Prvek	Lučavka královská	Výluh po tavení
	Koncentrace (g/ kg)	Koncentrace (g/ kg)
Al	3,74	< 0,3
B	9,61	1,19
Cu	0,09	< 0,2
Cr	19,90	24,10
Fe	419,00	292,00
Mn	0,53	0,58
Mo	0,07	< 0,5
Na	7,71	–
Ni	1,41	–
P	0,38	< 0,05
Si	27,10	22,30
Ti	0,04	< 0,20
V	0,04	< 0,2
Zn	0,55	–

Tabulka č. 7: Kal č. 2 – Výluh po lučavce královské a po tavení pomocí ICP-OES

52. celostátní aktiv galvanizérů Jihlava

Výsledky potvrdily, že u vzorku č. 2 je majoritní složkou železo s obsahem 419 g/kg. Dále byla prokázána přítomnost Cr 19,9 g/kg, Si 27,2 g/kg, B 9,6 g/kg, Na 7,7 g/kg a K 2,9 g/kg. Ostatní stanovované prvky se vyskytovaly v koncentracích nižších než 1 g/kg. Výsledky prokázaly, že se prvky ve vzorku vyskytují převážně v rozpustné formě. U některých prvků byla koncentrace naměřená ve vodném výluhu totožná s koncentrací naměřenou v rozloženém vzorku např. Mn, Ni. Některé prvky se však vyskytují v těžko rozpustných nebo nerozpustných formách např. B, Al, Ti.

U vzorku č. 1 je majoritní složkou Cr a Fe s 375 g/kg resp. 205 g/kg. Dále byla prokázána přítomnost vyššího obsahu Mn 35,2 g/kg, Mo 4,9 g/kg, Ni 3,5 g/kg, Si 11,1 g/kg, Na 1,2 g/kg a Ca 1,2 g/kg. Většina přítomných prvků je ve formě nerozpustné nejen v destilované vodě, ale také v lučavce královské. V případě chromu a železa je z celkového obsahu 375 g/kg resp. 205 g/kg, rozložitelné v lučavce královské pouze 11,2 % resp. 25,4 %. Ve vodě je pak značná část stanovovaných prvků nerozpustná, např. B, Mo.

Stanovení distribuce velikosti částic (Tabulka č. 8) bylo provedeno na přístroji Malvern Mastersizer 2000. U obou vzorků byla stanovena distribuce velikosti částic jak bez působení ultrazvuku, tak po působení ultrazvuku (1 minuta, 4 minuty). Princip měření je pak založen na difrakci laserového záření na suspendovaných částicích. Malé částice difraktují laserové záření pod větším úhlem než velké částice. Byla měřena distribuce velikosti částic jak původních vzorků, tak nerozpustných zbytků po působení ultrazvuku.

	US čas (min)	d (0,1) (μm)	d (0,5) (μm)	d (0,9) (μm)	D (μm)
Komerční mořirna	0	3,78	19,14	805,9	288,7
1	2,34	10,50	668,0		148,2
4	2,32	10,44	208,6		76,53
Mořirna drátů	0	1,23	9,71	79,44	31,59
1	0,82	8,77	65,21		40,39
4	0,80	8,68	170,4		59,91

Tabulka č. 8: Porovnání distribuce velikosti částic

Ze získaných výsledků je patrné, že u kalu z komerční mořirny jsou částice v suspenzi mnohem větší než v případě kalu z mořirny drátů. Menší velikost částic v kalu z mořirny drátů je patrná již pouhým okem, kal z komerční mořirny je hrudkovitý a jsou patrné velké shluky. Průměr velikosti částic kalu z mořirny drátů je 31,6 μm, což je téměř 10 × méně než je tomu u kalu z komerční mořirny, jehož průměr velikosti částic je 288 μm. Po působení ultrazvuku dochází u kalu z komerční mořirny k významnému poklesu velikosti částic, po 4 minutovém působení ultrazvuku se sníží průměr velikosti částic na ¼ původní hodnoty. Dochází k rozbití aglomerátů a urychlení rozpouštění částic kalu.

U vzorku kalu mořirny drátů dochází působením ultrazvuku k rozrušení nejmenších částic, spodní decil se po čtyřech minutách ultrazvuku snížil o 35 %. Celkově však působení ultrazvuku podporuje shlukování částic a hodnoty horního decilu a mediánu rostou. Analýza kalu, studium jejich chování a distribuce částic byly využity k návrhu vhodného postupu k odstranění pevných částic z kalu před vstupem do membránových modulů.

Dosavadní řešení projektu DD spočívalo ve vývoji a testování membrán v laboratorních a poloprovozních podmínkách a následně v konstrukci a výrobě poloprovozní pilotní jednotky s integrovaným membránovým modulem. Pilotní jednotka je schopná testovat 1 – 4 vyvinuté membránové moduly současně. Před výstavbou jednotky a testováním modulů jsme provedli rešerše regenerační postupů, testování filtrace lázně za účelem odstranění pevných, nerozpuštěných zbytků a ověřování stávajících metod analýzy směsné kyseliny.

Projekt je realizován na dvou místech. Ve firmě EKOMOR ve Frýdku – Místku je postavena pilotní jednotka DD, která měří parametry membránových modulů a zároveň regeneruje provozní močící lázně. Výsledný difusát i dialyzát je možné následně regenerovat na zařízení pro NTCHR.

Firma MemBrain ve Stráži pod Ralskem vyvíjí vlastní membrány, membránové moduly a realizovala i výstavby laboratorních jednotek pro testování heterogenních membrán ve formě dutých vláken a plochých fólií a membránových modulů.

52. celostátní aktiv galvanizérů Jihlava

Tabulka č. 9 pro představu uvádí starší provozní údaje německé Keramchemie o retardaci mořících lázní.

Složky lázně (g/l)	Lázeň (g/l)	Regenerát (g/l)	Odpadní voda (g/l)
• HNO ₃	• 125	• 115	• 5 – 10
• HF	• 30	• 25 – 28	• 3 – 5
• Kovy (Fe, Cr, Ni)	• 30	• 13	• 15
• –	• [?]	• [?]	• [?]
• H ₂ SO ₄	• 130	• 120-125	• 5-10
• Fe	• 60	• 28	• 32
• –	• [?]	• [?]	• [?]
• H ₂ SO ₄	• 180	• 170-175	• 5-10
• Al	• 10	• 5	• 5
• –	• [?]	• [?]	• [?]
• H ₂ SO ₄	• 130	• 120-125	• 5-10
• Cu	• 25	• 10	• 14
• –	• [?]	• [?]	• [?]
• H ₂ SO ₄	• 150	• 130-140	• 10-15
• HNO ₃	• 50	• 35-45	• 5-10
• Zn	• 50	• 19	• 29

Tabulka č. 9: Příklad retardace kyselých mořících roztoků

Srovnání DD a RTP (retardace)

Následně uvádím některé údaje z výzkumného materiálu firmy Steuler z r. 2007, který mapoval 14 mořiren vysocelegovaných ocelí v Německu a Švédsku (Tabulka č. 10), z nichž 2 využívaly DD, 6 RTP a 1 blíže nespecifikovanou regeneraci. Z linek odpadalo celkem 14 m³/hod (111 000 m³/rok) směsné kyseliny a 11 m³/hod (87 000 m³/rok), tedy 79 % odpadních kyselin bylo regenerováno. Další 2 tabulky uvádějí výsledky provozních analýz pro DD (Tabulka č. 11) a RTP (Tabulka č. 12).

Tabulka č. 10: Přehled odpadů mořiren nerezavějících ocelí v Německu a Švédsku

OLE objekt Tabulka č. 11: Regenerace směsné kyseliny DD

OLE objekt Tabulka č. 12: Regenerace směsné kyseliny RTP

Extrakce z kapaliny do kapaliny

Je založena na dělení rozpuštěných látek mezi dvě nemísitelná rozpouštědla. Kyselina dusičná a fluorovodíková tvoří s tributylfosfátem adukty, rozpustné ve směsi uhlovodíků. Přídavkem kyseliny sírové lze pak extrahovat kovové soli a přidáním vody ke zbylému aduktu se směs rozdělí na tributylfosfát a regenerovanou kyselinu.

Stupeň regenerace pro HNO₃ se udává (80 – 95) % a pro HF (50 – 65) %. Postup pracuje s přebytkem koncentrované kyseliny sírové, jako nevýhoda se uvádí velké množství neutralizačního kalu (fluorid a síran vápenatý). Uváděna pouze jedna realizace.

Úplná (totální) regenerace

Jedná se o proces, kterým se z odpadní mořicí kyseliny získávají veškeré kyseliny (volné i vázané). To je významné jak pro drahou HF, tak pro minimalizaci dusičnanů v odpadních vodách.

Principiálně rozlišujeme dva typy totálních regenerací – termickou, vysokoteplotní a chemickou, nízkoteplotní. O termické už jsem se zmínil dříve.

Nízkoteplotní, chemická regenerace (NTCHR) je postupem, který využívá skutečnosti, že kyseliny dusičná i fluorovodíková jsou těkavé a přidávkou méně těkavé kyseliny sírové lze kyseliny vázané na kovy uvolnit. Volné kyseliny a voda se částečně odpaří při cca 80 °C ve vypařovací koloně a zahuštěný roztok se následně rozloží v rozkladném reaktoru, kde dojde ke konečnému rozkladu solí kovů a odpaření těkavých kyselin do proudu vzduchu. Teplu k rozkladu je dodáváno výměníkem tepla s mikrovlnným ohřevem, ukončení reakce je indikováno teplotou roztoku na výstupu z výměníku. Vývoj technologie, návrh zařízení, konstrukce a výroba, testování a ověřování proběhlo v rámci předchozích projektů ve spolupráci EKOMORu a VÚAnCh.

Vysokého stupně regenerace je dosaženo unikátním řešením ohřevu zahuštěné směsi mikrovlnným ohřevem ve speciálním reaktoru a vhodným materiálovým řešením zařízení.

Celkový stupeň regenerace činí pro HNO₃ (90 – 95) % a pro HF (76– 90) %. U HF je stupeň regenerace závislý na obsahu kovů a přebytku kyseliny sírové.

Při porovnání účinnosti používaných postupů (Tabulka č. 13) vidíme, že efektivita NTCHR je dvojnásobná ve srovnání s postupy částečné regenerace. Kyselina k regeneraci nevyžaduje filtraci roztoku, nevodí nerozpuštěné oxidy kovů a mechanické nečistoty. Regenerace je univerzální pro všechny rozpuštěné kovy.

Nezvanikají oxidy dusíku a investiční náklady zařízení pro NTCHR jsou srovnatelné s cenou retardace a DD.

Výkony navazující neutralizace jsou poloviční, NTCHR produkuje 20 × méně dusičnanů ve vodách po neutralizaci, přičemž do moření vrací 2 × více mořicích kyselin. NTCHR produkuje více neutralizačního kalu, který lze zařadit do kategorie O (ostatní).

Kovy zůstávají ve formě síranů v odpadním roztoku a jeho objem je cca 40%-ní ve srovnání s objemem odpadní kyseliny. Síranový roztok se zbytkovými fluoridy lze neutralizovat vápenným mlékem a minimalizovat solnost odpadních vod.

Unikátní může být skutečnost, že NTCHR lze zařadit za stávající postupy částečné regenerace a nebo předřadit stávajícím neutralizacím.

OLE objekt Tabulka č. 13: Porovnání regenerací

Shrnutí

1. částečná regenerace

- regenerují pouze volnou kyselinu, snižují celkovou spotřebu kyselin o méně než 50 %
- anionty kyselin vázaných v solích přecházejí do vodotečí (NO₃⁻, Cl⁻)
- vyšší účinnost pro roztoky s vyšším obsahem volných kyselin
- zvýšená spotřeba vody, vysoká citlivost na obsažené pevné látky
- ekologicky méně výhodná
- umožňují automatické řízení mořicího procesu
- nutná navazující zpracování odpadů (neutralizace, likvidace)

2. úplná, termická (totální)

- regenerují volnou i vázanou kyselinu
- rozpustné anionty kyselin obvykle nepřecházejí do vodotečí (NO₃⁻)
- použití termických procesů mohou limitovat obsahy některých kovů
- termické procesy minimalizují produkci odpadních vod
- investiční a provozní náklady jsou velmi vysoké
- ekonomicky nepoužitelné pro malé linky
- zatím nejlepším ekologickým řešením

ZINKO-NIKLOVÁ SLITINA PRO POVRCHOVOU ÚPRAVU BRZDOVÝCH KOMPONENTŮ

Martin Virág
MacDermid Enthone s.r.o.

Úvod:

Automobilový průmysl zaznamenal v posledních letech velký nárůst. Například v roce 2017 se globálně vyrobilo 96 milionů osobních vozidel, a jelikož my se budeme zabývat brzdami, brzd se vyrobilo 384 milionů. Jak už jsem uvedl, nedílnou součástí automobilového průmyslu jsou produkty a služby pro výrobu brzd. Komponenty, které tvoří základní pilíř brzd, jsou třmeny a držáky, buď ze slitiny železa nebo hliníku. Hliníkové komponenty se pasivují a následně lakuji barvami. My se budeme zabývat třmeny a držáky ze slitiny železa. Ty se pokovují ve slabě kyselých zinkových lázních, nebo slitinových lázních zinku a niklu s utěsněním nebo bez. Tato povrchová úprava může být finální, nebo jsou třmeny dále lakovány barvami. V automobilovém průmyslu jsou pochopitelně kladeny ty nejvyšší nároky na kvalitu, vzhled a korozní odolnost jednotlivých dílů. Toto platí samozřejmě i pro povrchové úpravy.

Firma MacDermid Enthone se proto snaží každoročním vývojem a výzkumem o co nejlépejší, nejstabilnější a nejefektivnější galvanické technologie. Pro brzdové slitinové komponenty byl nejpoužívanější slitinový proces Zn-Ni ZINCROLYTE KCI Ni III. Dlouholetým vývojem a čerpáním z provozních zkušeností po celém světě přišla na trh nová generace slabě kyselého slitinového povlaku

ZINCROLYTE® Ni V

Co je ZINCROLYTE® Ni V:

ZINCROLYTE® Ni V je slabě kyselý slitinový Zn-Ni proces pro vylučování povlaků s 12-15% obsahem niklu s vysokou účinností.

ZINCROLYTE® Ni V je zvláště vhodný na pokovení slitinových komponentů, jako například brzdové třmeny a držáky pro automobilový průmysl.

Vlastnosti a výhody:

- ZINCROLYTE NI V nabízí rovnoměrné pololesklé až lesklé zinko-niklové povlaky s vylepšenou zabíhavostí, rovnoměrnou distribucí niklové slitiny a vysokou produktivitou.
- ZINCROLYTE NI V je velmi málo pěnivý bez krystalizace a kalu.
- Jedinečný systém přísad umožňuje maximální vytížení závěsové techniky.
- ZINCROLYTE NI V pracuje pouze s dvěma přísadami potřebnými k provozu.
- Vylepšená zabíhavost a konzistentnější distribuce slitin Ni přispívá k dosažení nejnáročnějších nároků na korozi.
- Výborná homogenní distribuce kovu a zabudování niklové slitiny.
- Technologie bez obsahu kyseliny borité.
- Rovnoměrné pokrytí i v oblasti s velmi nízkou proudovou hustotou.
- Rovnoměrná distribuce slitiny Zn/Ni v celém rozsahu proudových hustot.
- Vysoká účinná ochrana před korozi založená na požadavcích automobilového průmyslu.
- Rovné a hladké povrchy bez drsnosti.
- Vyhovuje požadavkům REACH.

52. celostátní aktiv galvanizérů Jihlava

Přísady a jejich funkce:

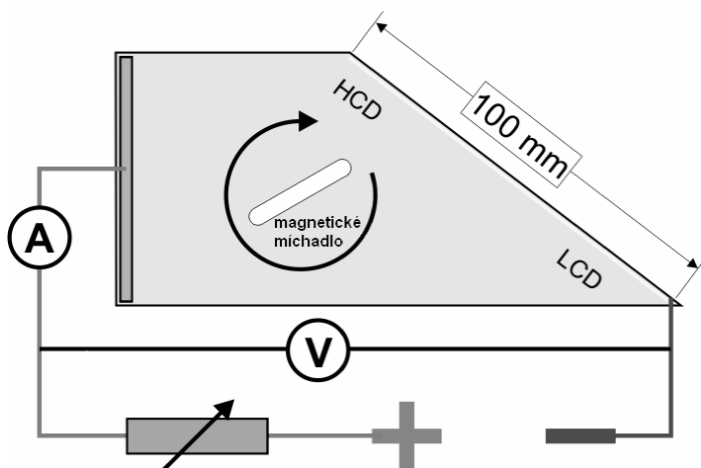
Přísada	Funkce
MSL-1	Pouze pro nasazení - obsahuje smáčedla a nosiče leskutvorných přísad. Pracuje jako nosič (Carrier) celého systému.
MSL-2	Pouze pro nasazení - ovlivňuje střední a nízké proudové hustoty.
MSL-3	Pouze pro nasazení - zajišťuje jednolitou distribuci kovů při pokovování.
RS-1	Doplňovací přísada obsahující MSL-1 a MSL. Průměrná spotřeba: 3l/10kAh.
RS-2	Doplňovací přísada obsahující MSL-3. Průměrná spotřeba: 4l/10kAh.

Složení elektrolytu:

	Optimum	Rozmezí
Zinek	25g/l	22-40g/l
Nikl	22g/l	20-30g/l
Chloridy	170g/l	170-220g/l
MSL-1	60ml/l	40-90ml/l
MSL-2	15ml/l	5-30ml/l
MSL-3	100ml/l	60-150ml/l
RS-1 (doplňovací přísada)	Spotřeba: 3l/10kAh	
RS-2 (doplňovací přísada)	Spotřeba: 4l/10kAh	

Provozní parametry:

	Optimum	Rozmezí
pH	5,1	4,8-5,3
Teplota	35°C	32-38°C
Proudová hustota	2A/dm ²	0,5-3A/dm ²
Pohyb/míchání	Čeření vzduchem (nezbytný); vzduchem s pohybem anodové tyče, nebo ejetory s pohybem anodové tyče	

Kontrola v Hullově komůrce:

1,5 Amper, 10min, 35°C, míchání 400 ot/min

Potřebná zařízení:Všeobecně:

Proces může být aplikován ve stávajícím zařízení vhodném pro kyselé zinkování. Je však potřebné zabezpečit samostatný napájecí zdroj pro zinkové a niklové anody. Na pokovení litiny (brzdových třmenů) je potřebné zabezpečit dostatečnou vzdálenost mezi anodami a katodou. Doporučená vzdálenost je přibližně 30 – 40 cm. To si vyžaduje vany s dostatečnou šířkou. Pro ZINCROLYTE® Ni V není možné převést ze stávající lázně kyselého zinku a niklu. Je zapotřebí nové nasazení.

Vyhřívání a chlazení:

Doporučená provozní teplota je 35°C. Pro udržení stálého složení zinko-niklové vrstvy a správného provozu elektrolytu je potřebné přesné nastavení teploty. Je nezbytné zabezpečit termostatické ovládání s přesností $\pm 1^\circ\text{C}$. PTEF, grafit a křemenný křišťál jsou vhodné materiály na vyhřívání a chlazení lázně.

Míchání/pohyb:

Rovnoměrný a intenzivní pohyb/míchání lázně je pro provoz nezbytné. Doporučujeme pohyb katodové tyče v kombinaci s rovnoměrným a intenzivním jemným čeráním vzduchem. Je možné použít i míchání Venturyho trysek s přihlédnutím na místní podmínky a pokovované výrobky.

Filtrace:

Je potřebná průběžná filtrace minimálně dvou objemů lázně za 1 hodinu. Doporučujeme použít filtrační vložky, nebo tkaniny z PP a poretitou o velikosti 30 μm .

Udržování pH:

Hodnota pH musí být udržovaná v úzkém rozsahu, nejlépe mezi 4,8 – 5,3. Zároveň doporučujeme průběžné automatické měření hodnoty pH a dávkování kyseliny. Během provozu lázně dochází ke zvyšování hodnoty pH. Na snížení hodnoty pH je potřebná kyselina chlorovodíková HCl, v případě nízkého pH použijeme pro zvýšení rozředěný hydroxid draselný KOH.

52. celostátní aktiv galvanizérů Jihlava

Odsávání:

Doporučujeme instalovat odsávání van.

Napájení:

Je potřeba samostatné napájení elektrickým proudem pro zinkové a niklové anody. Přibližně 15-20 % z celkového proudu pro pokovení musí být dodáno prostřednictvím niklových anod. Zvlnění na usměrňovačích nesmí přesáhnout 5% celkového rozsahu.

Anody:

V elektrolytu se používají Zn anody (čistý Zn v kvalitě 99,99%) a niklové anody z elektrolytického niklu (bez obsahu síry) poměr anod je přibližně 4 - 5:1 se samostatnými zdroji. Na zinkové a niklové anody potřebujeme PP anodové sáčky. Jako Zn anody doporučujeme použít tyčové anody na titanových háčích, koule v titanových koších nejsou pro provoz vhodné. Jako Ni anody je možné použít lité desky, nebo Ni ovály. Doporučujeme pravidelně čistit kontakty všech anod. Při delší přestávce v produkci je nutné Zn anody vyjmout z lázně, nebo přečerpat lázeň do zásobní vany. Roztok by neměl přijít do kontaktu s měděnými anodovými tyčemi.

Pasivace vyloučené slitinové vrstvy:

PERMAPASS® ULTRA IV je transparentní trojmocná pasivace určená pro tento povlak s vysokou korozní odolností.

Utěsnění:

ENSEAL 4BK® je určený přímo pro brzdové komponenty jako utěsňovací lak, který nezanechává obávanou koncovou kapku, a který snižuje lokálně korozní odolnost.

Závěr:

ZINCROLYTE® Ni V je nejnovější špičková technologie, která umožňuje dosáhnout nejlepších korozních odolností a požadavků automobilového průmyslu. Splňuje veškeré aktuální požadavky zákazníků jako je například elektrolyt bez kyseliny borité, požadavky REACH, vysokou efektivitu s nízkými provozními náklady. Elektrolyt se vyznačuje minimálním pěněním a není potřeba používat odpěňovače, neznečišťuje a nezanáší krystalizací a kalem vany a zařízení, a vyznačuje se výrazně nižší náročností na údržbu ve srovnání s podobnými elektrolyty. Lázeň je nenáročná na likvidaci odpadních vod a je šetrná k životnímu prostředí. Zákazníkovi umožňuje vysoký efektivní provoz s nízkými náklady a stabilním provozem.

MEMBRÁNOVÉ PROCESY PRO REGENERACI ROZTOKŮ Z GALVANICKÝCH PROCESŮ

Marek Bobák*, David Malý*, Martin Kout*, Natálie Václavíková*

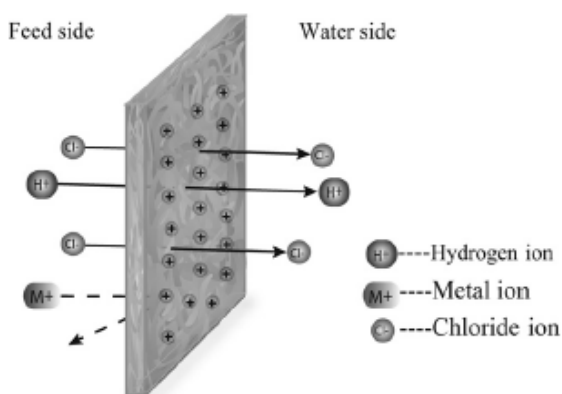
* MemBrain s.r.o., Pod Vinicí 87, 471 27 Stráž pod Ralskem, Czech Republic
(marek.bobak@membrain.cz)

Úvod

Jedním z využitelných separačních procesů pro snížení odpadů produkovaných při galvanické úpravě povrchů je difúzní dialýza. Difúzní dialýza (DD) je membránový separační proces využíváný především pro regeneraci a čištění volných kyselin a zásad z vodných roztoků, které dále mohou a většinou obsahují soli přítomných kyselin. Dochází tak k oddělení kyselin od jejich solí neboli snížení koncentrace kationtů. Hlavní komponentou procesu zajišťující samotnou separaci je iontovýmenná membrána. Naším cílem je vyvinout iontovýmennou membránu a dále membránové moduly, které budou zaručovat regeneraci volných kyselin především z procesů moření vysocelegovaných ocelí, ale i z jiných typů provozů, které produkují odpadní roztoky principiálně podobného složení. Jedná se především o HNO₃, HF, H₂SO₄ a HCl.

Princip separace difúzní dialýzou

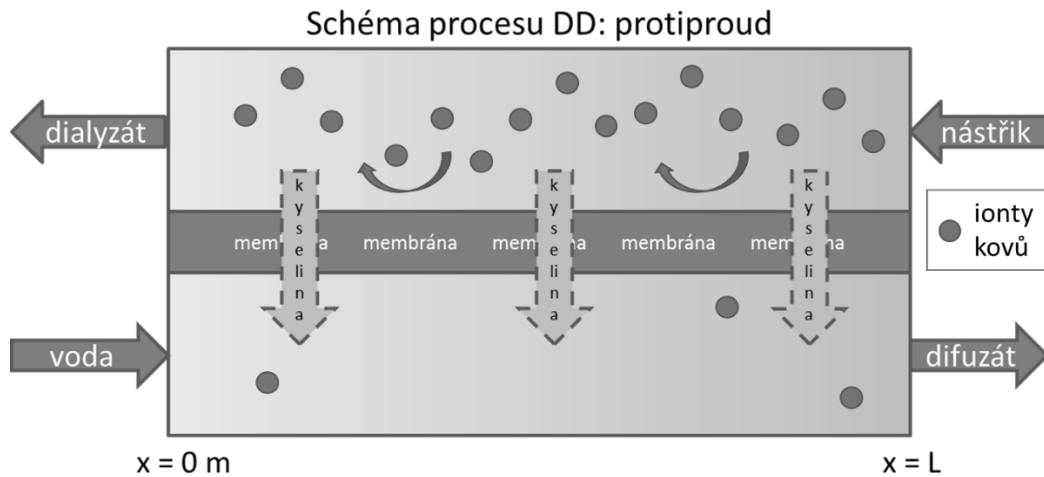
Difúzní dialýza je separační proces, který za pomoci iontovýmenných membrán (IM) separuje ze zpracovávaného roztoku (dialyzátu) vybrané ionty do roztoku na druhé straně membrány (difuzátu), kterým je nejčastěji voda. Hnací silou tohoto procesu je koncentrační gradient mezi roztoky na obou stranách membrány. V membránovém modulu pro regeneraci kyseliny jsou odděleny komory iontovýmennou membránou propouštějící pouze záporně nabitě ionty, tzv. aniontově výměnnou membránou (AEM). Kladně nabitě ionty jsou membránou odpuzovány (Obr. 1). Do jedné z komor je přiváděn nástřík obsahující kyselinu a sole (dialyzátová komora) a do druhé komory je přiváděna čistá voda, např. demineralizovaná voda (difuzátová komora), viz. Obr. 2. Kvůli rozdílným koncentracím kyseliny v komorách vzniká koncentrační gradient, jež je hnací silou procesu difúzní dialýzy. Anionty difundují skrz membránu do difuzátu. Kationty jsou sice odpuzovány, ale vodíkové kationty mají oproti všem ostatním iontům velmi vysokou mobilitu a jsou schopné migrovat skrz membránu spolu s anionty. Skrz membránu tak prochází preferenčně kyselina. Kationty kovů procházejí díky neidealitě membrán také, ale podstatně pomaleji. Tím dochází k čištění kyseliny. Vyčištěná kyselina odchází jako difuzát, odpadní proud obsahující většinu iontů kovů jako dialyzát.



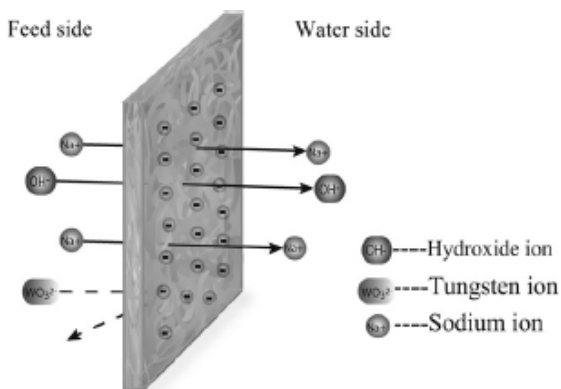
Obr. 1 Princip DD s AEM vysvětlený na příkladu separace HCl od kovových nečistot [2]

Obr. 2 Uspořádání membránového modulu a materiálové toky.

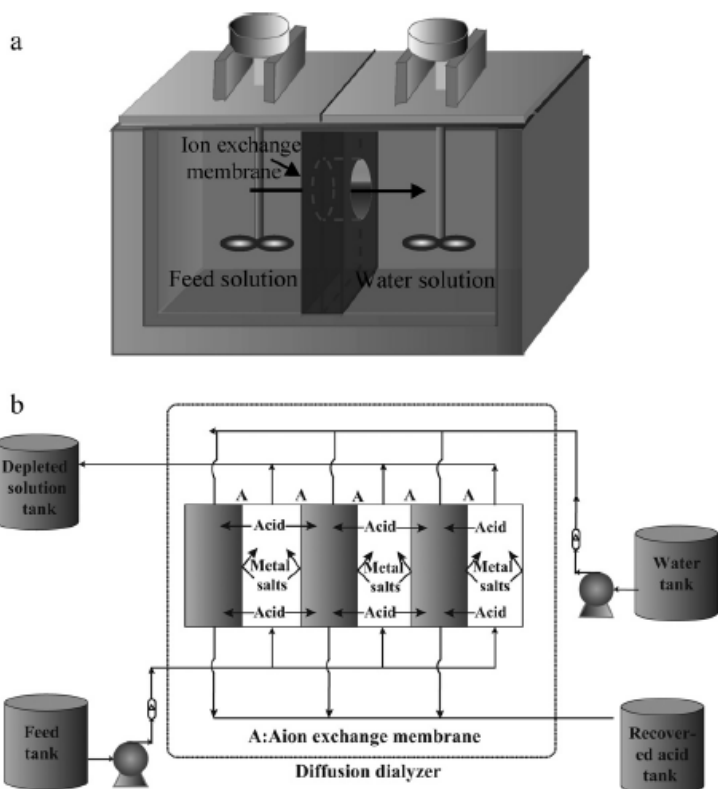
DD s aniontově výměnnými membránami (CEM) je známá již řadu let a je nejčastěji využívána pro získávání kyselin z různých typů kyselých odpadních roztoků znečištěných kovovými ionty. DD s kationtově výměnnými membránami je novější záležitost a její hlavní potenciál je v čištění zásaditých roztoků (Obr. 3). Mezi výhody DD patří nízká spotřeba energie (pouze na čerpání roztoků), relativně malé instalační a provozní náklady a jednoduchá manipulace a údržba. Nevýhodou však je poměrně nízká výrobní kapacita,



spotřeba vody a nutnost filtrace zpracovávaných roztoků kvůli zamezení zanášení membrán. DD je možné provozovat vsádkově nebo kontinuálně (Obr. 4). Vsádkové uspořádání je typické zejména pro malé laboratorní zařízení. Kontinuální dialyzéry jsou nejčastěji protiproudé (pro dosažení maximálního koncentračního gradientu) a jsou pro ně charakteristické nízké lineární rychlosti proudění. Detailně jsou principy difuzní dialýzy popsány v literatuře [1], [2].



Obr. 3 Princip DD s CEM vysvětlený na příkladu separace NaOH od Na_2WO_4 [2]



Obr. 4 Schéma (a) vsádkové a (b) kontinuální DD [2]

Iontovyměnné membrány pro difuzní dialýzu

Ve vědecké literatuře bylo již popsáno mnoho potenciálních aplikací DD, bohužel experimenty byly provozovány často s malými laboratorními zařízeními a mnohdy pouze s modelovými roztoky. Byly použity vsádkové i kontinuální dialyzéry, a v případě kontinuálních testů šlo ve velké většině o moduly deskového typu. Pouze jedna skupina čínských vědců se zabývala také spirálně vinutým modulem a modulem s dutými vlákny. Vlastnosti nejčastěji používaných iontovýměnných membrán jsou shrnuty v Tab. 1 vypracované autory Luo a kol. 2011.

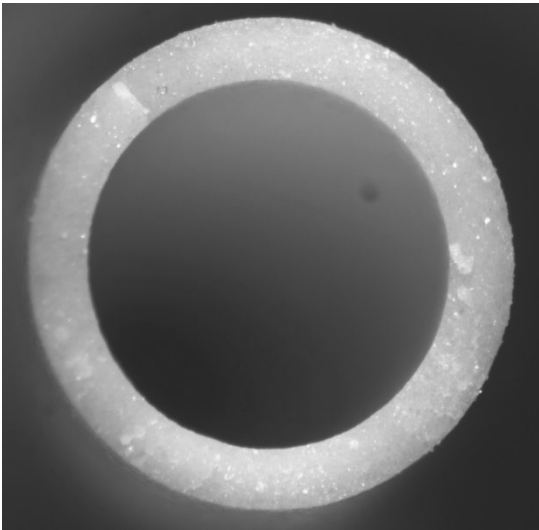
Tab. 1 Vlastnosti nejčastěji používaných komerčně dostupných iontovýměnných membrán pro DD [2]

Membrane	Type	Thickness [mm]	IEC [meq/g]	Area resistance [$\Omega \text{ cm}^2$]	Materials	Manufacturer
Seleimion DSV	AEM	0.12–2.5	4.5–5.5	–	Aminated polysulfone	Asahi Glass, Tokyo, Japan
Neosepta AFN	AEM	0.15–0.18	2.0–3.5	0.2–1.0	Polystyrene crosslinking and amination	Tokuyama Co., Japan
Neosepta AFX	AEM	0.14–0.17	1.5–2.0	0.7–1.5	Poly-styrene-co-divinylbenzene, aminated	Tokuyama Co., Japan
Neosepta AMH	AEM	2.25–0.26	1.3–1.5	11.0–13.0	Poly-styrene-co-divinylbenzene, aminated	Tokuyama Co., Japan
SB-6407	AEM	0.152	2.15	0.3–1.2	Aminated polysulfone	Gelman Sciences
DF120-I	AEM	0.23–0.32	1.9–2.2	1.5–2.1	BPPO amination	Shandong Tianwei Membrane Technology Co., China
DF120-III	AEM	0.20–0.23	1.7–1.9	3.5–4.0	BPPO amination and crosslinking	Shandong Tianwei Membrane Technology Co., China
DC120	CEM	0.20–0.25	1.5–2.0	1.5–2.0	Sulphonated PPO	Shandong Tianwei Membrane Technology Co., China

K uvedeným typům IM je nutné přidat ještě membrány výrobce Fumatech typ Fumasep FAD-PET-75 s tloušťkou 60 - 80 μm a iontovýměnnou kapacitou 2,0 – 2,3 meq/g. Všechny zmíněné používané typy membrán jsou fóliového typu a vyžadují použití nejčastěji plochých membránových modulů rámové konstrukce nebo nověji spirálně vinutých modulů, které jsou levnější na výrobu. Dále používané membrány jsou homogenního typu, což umožňuje dosáhnout malých tlouštěk. Naším cílem je vyvinout heterogenní iontovýměnné duté vlákno pro difuzní dialýzu. Heterogenní povaha dutého vlákna je dána kompozitní směsí iontoměničové pryskyřice a polymerního pojiva. Tato unikátní forma iontovýměnné membrány přinese především snížení ceny za 1 m^2 membrány při zachování celkových rozměrů zařízení i v případě heterogenní membrány, která má z principu větší tloušťku a tím nižší tok kyselin.

52. celostátní aktiv galvanizérů Jihlava

V průběhu řešení projektu se podařilo vyvinout anionvýměnné duté vlákno s optimalizovaným složením pro proces DD. Byly pečlivě vybrány výchozí suroviny a následně nalezen a ověřen postup reprodukovatelné výroby vlákna. Výrobní postup zahrnuje operace promývání, mletí, homogenizace a extruze. Výsledkem je duté vlákno s označením AHF-P-60-1 na Obr. 5 s vlastnostmi uvedenými v tabulce Tab. 2.



Obr. 5 Anionvýměnné duté vlákno typu AHF-P-60-1

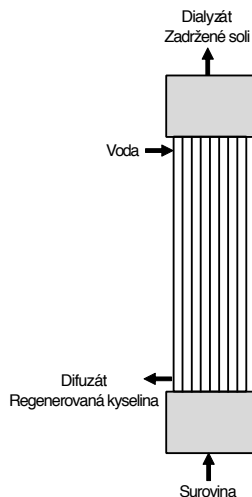
Tab. 2 Vlastnosti AHF-P-60-1

		Jednotka	AHF-P-60-1
Fyzikální vlastnosti			
Vnější průměr v suchém stavu		OD [mm]	2,1
Vnější průměr ve zbotnalém stavu		OD [mm]	2,2
Tloušťka stěny v suchém stavu		WT [mm]	0,28
Tloušťka stěny ve zbotnalém stavu		WT [mm]	0,35
Lineární hustota v suchém stavu		T [g km ⁻¹]	1340
Mechanické vlastnosti ve zbotnalém stavu	Síla	F [N]	7,1 ± 0,9
	Youngův modul	E [MPa]	76 ± 6
	Prodloužení	ε [%]	34,6 ± 4,5
Maximální tlak kapaliny uvnitř vlákna		p_{\max} [bar]	2
Elektrochemické a separační vlastnosti			
Iontovýmienná kapacita		IEC [eq km ⁻¹]	2,63
Výtěžek kyseliny 2M HNO ₃ + 1M Fe(NO ₃) ₃		v [%]	93,0
Rejekce solí 2M HNO ₃ + 1M Fe(NO ₃) ₃		R [%]	90,2

52. celostátní aktiv galvanizérů Jihlava

Výsledky separačních testů difúzní dialýzy s dutými vlákny

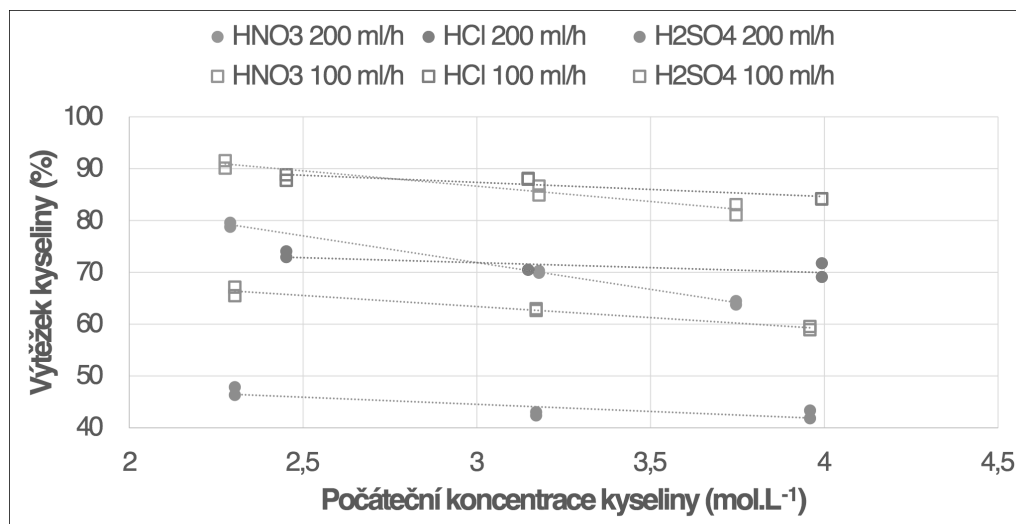
Byly provedeny testy DD s vyvinutými membránami AHF-P-60-1 za pomoci membránových modulů s dvaceti vlákny o celkové membránové ploše 0.14 m². Experimentální zapojení membránového modulu bylo v protiproudém režimu. Průtok suroviny a vody byly nastaveny vždy na stejnou hodnotu. Experimenty byly provedeny při dvou zvolených průtocích 200 mL.h⁻¹ and 100 mL.h⁻¹. Proud suroviny byl přiveden vždy dovnitř dutých vláken a tak regenerovaná kyselina tekla zevnitř ven. Schéma zapojení membránového modulu je uvedeno na Obr. 6.



Obr. 6 Zapojení membránového modulu pro testy DD.

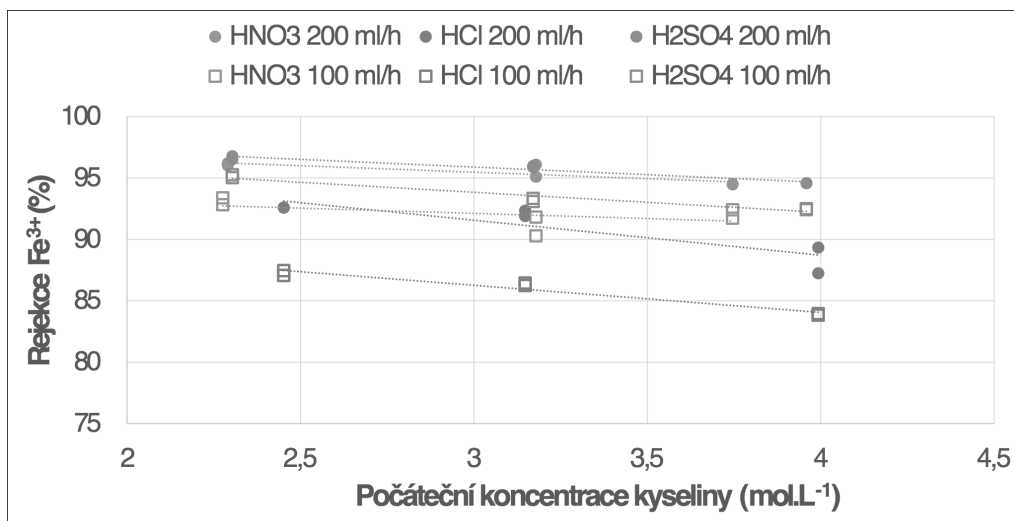
Experimentální výsledky ukazují, že zvyšování průtoku kyseliny snižuje její výtěžek, což je očekávaný efekt (Obr. 7). Pro každou měřenou kyselinu bylo snížení výtěžku o 10 až 20 % při zvýšeném průtoku. Výtěžky HCl a HNO₃ byly o 20 až 25 % vyšší než v případě H₂SO₄. To je dáno především tím, že jednomocné anionty jsou transportovány rychleji membránou. Závislost výtěžku na koncentraci není příliš výrazná. Při dvojnásobné koncentraci poklesne výtěžek maximálně o 10 %.

Obr. 8 ukazuje, že pronikání iontů Fe³⁺ vyjádřené jako tzv. rejekce (podíl iontů v dialyzátu ku celkovému množství iontů v surovině) nezávisí tak silně na zvoleném průtoku jako výtěžek kyselin. Největší rozdíl v rejekci mezi průtokem 100 a 200 ml/h je 5 %. Navíc je patrné, že rejekce iontů Fe³⁺ není ovlivněna koncentrací protiiontů.



Obr. 7 Výtěžek kyselin pro různé koncentrace a průtoky.

52. celostátní aktiv galvanizérů Jihlava



Obr. 8 Rejekce iontů Fe³⁺ pro různé koncentrace a průtoky.

Závěr

Byla vyvinuta unikátní heterogenní iontovýmenná membrána ve formě dutého vlákna primárně určená pro regeneraci HNO₃ a směsi HNO₃+HF pomocí procesu difúzní dialýzy. Dále byl nalezen způsob výroby pro produkci tohoto dutého vlákna a podmínky provozu jednotlivých výrobních operací. Mechanické, fyzikální i chemické vlastnosti výsledného vlákna byly změřeny a bylo potvrzeno, že dutá vlákna mají dostatečnou chemickou odolnost pro zamýšlenou aplikaci, dostatečnou mechanickou odolnost pro jejich implementaci do membránového modulu a dostatečné transportní vlastnosti umožňující dosahovat výtěžku kyseliny HNO₃ přes 90 % při rejekci iontů Fe³⁺ přes 90%.

Literatura

- [1] T. A. Davis, "Diffusion Dialysis," in *Encyclopedia of desalination*, New York, USA: Academic Press, 2000, pp. 1694 - 1701.
- [2] J. Luo, C. Wu, T. Xu and Y. Wu, "Diffusion dialysis - concept, principle and applications," *Journal of Membrane Science*, vol. 366, pp. 1 - 16, 2011.
- [3] M. Regel-Rosocka, "A review on methods of regeneration of spent pickling solutions from steel processing," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 177, pp. 57 - 69, 2010.
- [4] J. Jeong, M.-S. Kim, B.-S. Kim, S.-K. Kim, W.-B. Kim and J.-C. Lee, "Recovery of H₂SO₄ from waste acid solution by a diffusion dialysis method," *Journal of Hazardous Materials*, vol. B124, pp. 230 - 235, 2005.

PŘÍPRAVA POVRCHU DÍLŮ Z TITANU A NEREZOVÝCH MATERIÁLŮ, JAKO JEDNA Z ETAP KONTROLY KVALITY NEDESTRUKTIVNÍ ZKOUŠKOU.

Pavel Vodehnal

ESA plating s.r.o., Komenského 240, 582 91 Světlá nad Sázavou, Česká republika

Abstrakt

Speciální žáruvzdorné oceli a titanové slitiny mají stále nezastupitelné místo zejména v leteckém průmyslu, konkrétně například u dílců leteckých motorů. Na výrobu těchto dílců jsou kladeny vysoké kvalitativní požadavky, jejichž součástí je i mezioperační kontrola, která průběžně sleduje výrobu každého dílce. Kromě standardní kontroly rozměrů a všech konstrukčně předepsaných parametrů je průběžně sledován stav základního materiálu některou z metod NDT.

Například penetrační kontrolu přítomnosti povrchových vad je však možno provést v mnoha případech teprve po příslušných chemických úpravách povrchu dílce, které se provádějí v automatických mořicích a leptacích linkách.

*Firma **ESA plating s.r.o.** mimo jiné tyto linky navrhuje a rovněž realizuje finální dodávky přímo k zákazníkovi.*

...

Letecký průmysl se odlišuje vysokými požadavky na výrobu jednotlivých komponentů s odpovídajícími vysokými požadavky na kontrolní procesy, které prověřují kvalitu základních materiálů od počátečního, mezioperačního až po konečné zpracování.

Při výrobě leteckých dílů se používají vysoce specifické materiály, jako jsou vysokolegované žáruvzdorné oceli, korozivzdorné oceli nebo slitiny titanu. Kromě standardní, mezioperační a konečné výrobní kontroly, která je spojena s přísnými požadavky na dodržení předepsaných rozměrů a na kvalitu povrchu po mechanickém obrábění, je také zahrnuta nezávislá nedestruktivní defektoskopická kontrola vad – FPI, která má za cíl nalézt povrchové vady základního materiálu, nebo nalézt vady těsně pod povrchem.

Normy leteckého průmyslu, které se vztahují k oblasti této kontroly, vyžadují před provedením tohoto kapilárního testu (FPI) provedení speciálního procesu povrchové úpravy, který zajistí odhalení vad, které byly například následkem obrábění uzavřeny bezprostředně pod povrchem. To znamená, že touto chemickou povrchovou úpravou je zapotřebí odstranit mikroskopickou vrstvu materiálu z povrchu dílu za účelem zjištění skrytých vad, jako jsou například trhliny nebo praskliny. Jako proces, který odhaluje závady po zpracování, byla vybrána chemická úprava dílů krátkodobým mořením povrchu. Krátkodobé, protože během moření dochází k chemickému odstranění materiálu, což ve výsledku ovlivňuje rozměr dílu. Proto je nutné vypočítat rychlost moření, na základě čehož je stanovena doba moření, která ještě nepříznivě neovlivní konečné přípustné rozměry dílu. U obrobených dílců se jedná například pouze o několik desítek vteřin.

Delší doba moření se používá při přípravě dílců ke kontrole nedestruktivní metodou, které jsou ve formě polotovarů – například odlitky, výkovky. Zde je nejdříve nutné zařadit operace pro odstranění povrchových vrstev ať už opalů, nebo materiálově nestabilních povrchových vrstev.

Technologie moření pro dílce ze slitin titanu – upravované dílce odlitky; odstranění povrchové alfa vrstvy vzniklé při tepelném zpracování odlitků, moření a odvodňování.

52. celostátní aktiv galvanizérů Jihlava

Odstranění alfa vrstvy:

Operace	Roztok	Teplota (°C)	Čas (min)
Odstranění ukují	NaOH - 500-700 g/l NaNO ₂ - 150-250 g/l	20-120	130-145
Teplý oplach	voda	2-3	60-90
Studený oplach	voda	2-3	t.m.
Odmaštění	Na ₃ PO ₄ 30 70 g/l NaOH - (5-50) g/l Vodní sklo - (10-20) g/l	10-15	50-90
Horký oplach	voda	2-3	70-90
Studený oplach	voda	2-3	t.m.

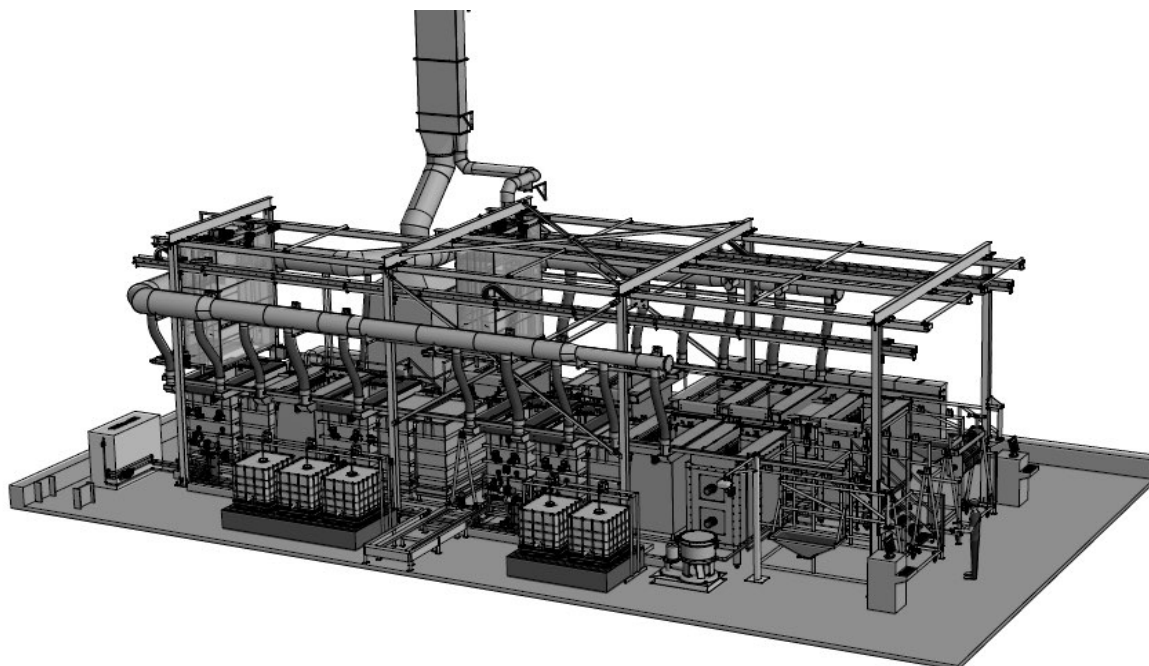
Moření – odhalení povrchových vad, odvodíkování:

Operace	Roztok	Teplota (°C)	Čas (min)
Moření - GE	HNO ₃ -298-342 g/l HF -20,5-23,5 g/l Ti max. 0,3-1 g/l voda	5-15	15 - 35
Studený oplach	voda	2-3	t.m.
Horký oplach	Demi voda	2-3	70-100
Moření GOST – do 500 μm	H ₂ SO ₄ – 98-100 g/l HF -27-32 g/l voda	5-15	≥55
Studený oplach	voda	2-3	t.m.
Odvodíkování	HNO ₃ 563-750 HF 80-100 Demi voda	3-10	25-28
Studený oplach	voda	2-3	t.m.
Horký oplach	Demi voda	2-3	60-90

Technologie moření nerezových a žáruvzdorných ocelí – například dílce proudových leteckých motorů.

Operace	Roztok	Teplota (°C)	Čas (min)
Vstupní pracoviště			

52. celostátní aktiv galvanizérů Jihlava



Operace	Roztok	Teplota (°C)	Čas (min)
Odmaštění	Na ₃ PO ₄ 30 – 70 g/l NaOH 5 – 15 g/l Na ₂ CO ₃ 20 – 25 g/l a voda Na ₂ SiO ₃ 10 – 20 г/л	40–90	10-15
Horký oplach	voda	70-90	2-3
Studená oplach	voda	15 - 39	3-5
Moření - nerez	82,5 % FeCl ₃ 10 % HCl a voda	60–80	5-30
Studený oplach	voda	15 - 39	3-5
Moření - Ni (INCOLOY, INCONEL ...)	HCl 80% HNO ₃ 2% a voda	60–70	10-30
Studený oplach s ultrazvukem	voda	15 - 39	3-5
Studený oplach	voda	15 - 39	3-5
Vyjasnění	HNO ₃ voda	15-39	3-5
Horký oplach	demi voda	60-80	3-5

Obrázek 1 – linka moření

Firma **ESA plating s.r.o.** v minulém roce dokončila a uvedla do provozu další automatickou linku pro chemické zpracování dílů z titanové slitiny, která je určena nejen pro hluboké moření titanových slitin, ale také pro chemické zpracování titanových opracovaných dílů před defektoskopickou kontrolou vad pro ruského výrobce části dílu letadlových motorů ruské konstrukce a nebo dílců vyráběných v kooperaci pro motory GE. Na obr. 1 je znázorněno navržené schéma linky pro požadované chemické operace.

ESA plating s.r.o. dodává své výrobky jak ruským konečným výrobcům letadel, tak i jiným zahraničním výrobcům letadel. Z tohoto důvodu je při povrchové úpravě i pro nedestruktivním testování nutné zajistit

52. celostátní aktiv galvanizérů Jihlava

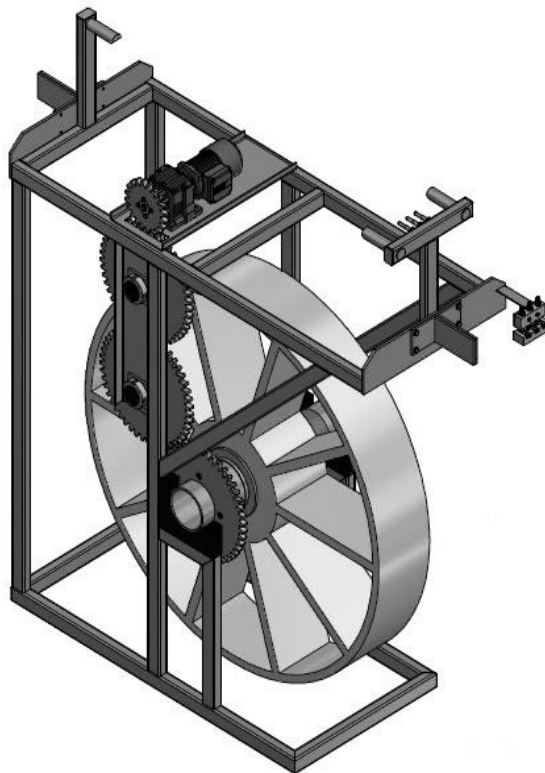
dodržování všech příslušných předpisů a norem, které splňují požadavky GOST a nebo mezinárodní certifikace NADCAP.

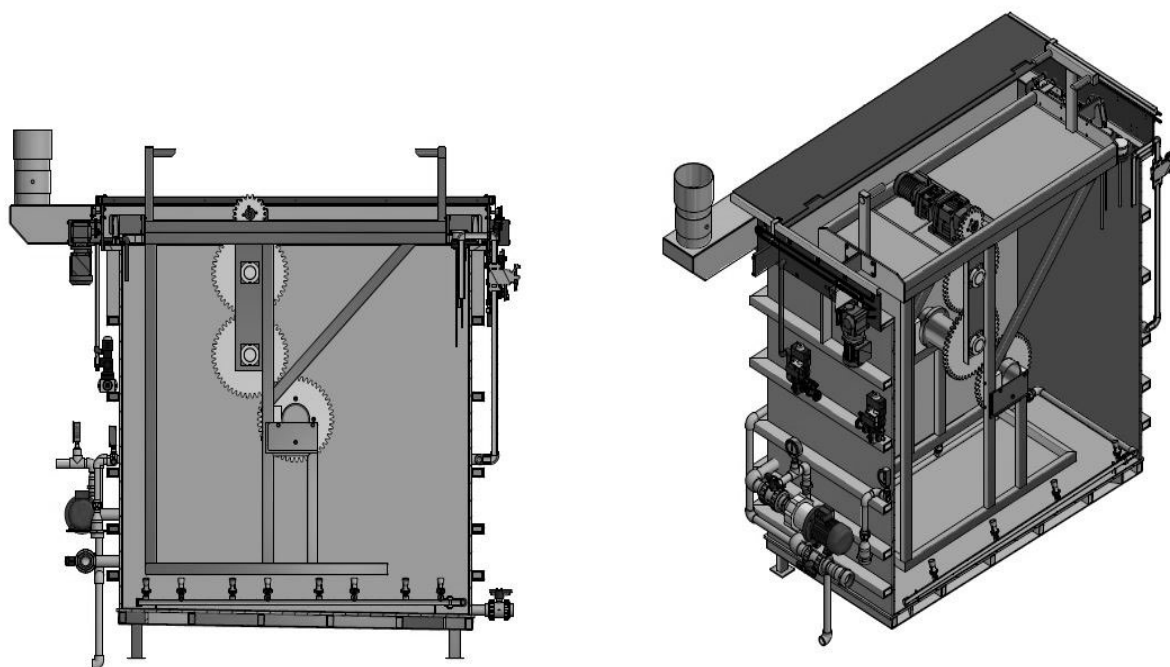
Automatická linka pro chemickou povrchovou úpravu dodaná firmou ESA plating s.r.o., představuje svojí speciální dvouřadou linku s různými požadavky na vstupu a výstupu linky. Dílce se upravují podle zadaného specifického technologického procesu, při čemž prochází pouze jednou z dvou řád, nebo oběma řadami s pomocí přejezdu z řády do řady. Díly jsou umístěny na závěsech, speciálních přípravcích, koších nebo bubnech.

Pro vybrané titanové výrobky byly konstrukčně vyřešeny speciální přípravky, které zajišťují rotaci těchto výrobků v mořčících lázních. Rychlost otáčení je průběžně monitorována a regulována řídicím systémem.

Největším problémem při navrhování tohoto přípravku byla správná volba materiálů. Materiály musí odolat vysokým koncentracím agresivních kyselin a zároveň musí mít některé části přípravku vynikající kluzné vlastnosti. V souladu s výše uvedenými požadavky, přípravek je sestaven z kombinace materiálů PVDF, PTFE a AISI 316 L.

Obrázek 2 – Speciální přípravek pro otáčení dílců s usazeným dílcem





Obrázek 3 - Speciální přípravek pro otáčení dílců v operační vaně

Samotný proces moření se provádí ve dvou mořících vanách ve směsi kyseliny dusičné a kyseliny fluorovodíkové a ve směsi kyselin sírové a fluorovodíkové.



Obrázek 4 – Vstupní úsek automatické linky

52. celostátní aktiv galvanizérů Jihlava

Základní vnitřní rozměry vanového zařízení linky jsou 2 000 x 800 x 1 900 mm. Vstupní pracovní úsek se skládá z aretačních rámců a převážecích vozíků.

Přeprava dílů v lince je pomocí podvěsných manipulátorů. Manipulátory jsou vybaveny průsvitným plastovým krytem, odsáváním, postřikovým a ofukovým rámem, okapovou vaničkou, která brání přenášení lázní z jedné pozice do druhé.

Nedílnou součástí linky je zařízení pro přípravu roztoků s automatickými přečerpávacími a dávkovacími čerpadly. Pro přípravu demineralizované vody byla dodána demistanice na bázi reverzní osmózy.

Řídicí systém linky kromě standardního řízení a kontroly všech přístrojů a zařízení linky zajišťuje i řízení dopravy při dodržení předepsaných technologických postupů. Současně automaticky upravuje dobu mořicích procesů v důsledku měnících se podmínek v mořicích lázních v důsledku měnící se koncentrace lázně a jejího znečištění základním materiálem, který se moří.

VLASTNOSTI A SPECIFIKA KONSTRUKČNÍHO NÁVRHU POVRCHOVÝCH ÚPRAV

Ing. Xenie Ševčíková, Ph.D.
HYDRAX s.r.o.

Příspěvek je stručným náhledem a popisem charakteristik skupiny obecně nejpoužívanějších povrchových úprav, vyloučených povrchových úprav v rámci EU a obvyklých variant kombinací anorganických povlaků kovů, konverzní a dokončující úpravy. Prezentované povrchové úpravy budou voleny dle specifických vlastností, funkčních, korozně ochranných a dekorativních. Účelem je vizualizace a přiřazení konkrétních poznatků k mnohdy jen automaticky užívaným normativním odkazům bez flexibilního přístupu k širokému spektru alternativní varianty povrchové úpravy.

Požadavky kladené na zvýšení kvalitativní úrovně fyzikálně – mechanických vlastností galvanicky vyloučených povlaků a značný tlak vyvíjený na provozovatele povrchových úprav z hlediska automatizace, regulace ekologického a ekonomického vedení provozoven zásadně ovlivňují rozvoj stávajících technologií a následný vývoj nových alternativ povlakových systémů. Galvanicky vylučované systémy na bázi Zn povlaků, legovaných Zn povlaků a jejich konverzních úprav umožňují v prvotním konstrukčním návrhu čerpat ze široké škály korozně ochranných a dekorativních systémů v návaznosti na požadované vlastnosti povlaku.

V měřítku širokospektrálního rozvoje automatizace, požadavků kladených na ekonomickou výhodnost povrchových úprav, v návaznosti na realizovatelnost inovačních metodik zvyšování kvality fyzikálně – mechanických vlastností povrchových úprav, v rámci ekologických hledisek výrobně provozních vlivů a alternativ různorodých aplikací, dle nejnovějších trendů s přímou vazbou na legislativní a technologicko – provozní aspekty provozoven povrchových úprav, je zvyšování kvality povrchových vlastností (fyzikálních, chemických, mechanických atd.), převážně strojních součástí a strojírenských výrobků povlaky korozně ochrannými, funkčními a dekorativními.

Rešeršní zpracování příspěvku skupiny povrchových úprav elektrochemických (galvanických), orientovaných na automobilový průmysl se zaměřuje na dokumentaci obecných fyzikálně – mechanických vlastností katodicky vyloučených tenkovrstvých Zn povlaků, slitinových (legovaných) povlaků ZnFe, ZnNi a jejich následných konverzních úprav.

Tenkovrstvé povlaky se řadí do skupiny korozně ochranných, dekorativních a jsou převážně vylučovány v maximální tloušťce 35 μm v systémech konverzních povlaků, pasivací a následných dokončujících úprav. Hlavní skupina galvanických povlaků je rozšířená o jejich následné systémové kombinace identifikuje a specifikuje tyto povlaky jako jednotlivé složky.

Následná interference charakteristik povlaků určuje technologický směr kombinací těchto složek v rámci systémů a stává se určujícím parametrem rozsahu použití alternativ povrchových úprav v maximálním rozsahu omezení a eliminace degradačních procesů. Uspořádání výsledných variant, parametrů vlastností jednotlivých povlaků, podporuje orientaci v problematice volby vhodných povrchových úprav, jak v rámci minulých a aktuálních trendů technologických návrhů, tak budoucího informačního základu. Výsledná srovnání a hodnocení jsou zaměřena na usnadnění orientace při volbě vhodné alternativy povrchové úpravy v součinnosti s provozně technologickými požadavky. Měření tvrdosti (nanoindentace) doplňuje informace o fyzikálně - mechanických vlastnostech jednotlivých složek povlakových systémů ve smyslu základní galvanické vrstvy, konverzního povlaku a dokončující úpravy.

52. celostátní aktiv galvanizérů Jihlava

Tab. 1 Specifikace základní vrstvy galvanicky vyloučeného povlak

Zn. vz.	Základní povlak	Barva	Tloušťka [μm]	Korozní odolnost NSS [h.]	
				Bílá Zn	Červená Fe
I.	Zn slabě kyselá lázeň	Stříbrná	15 - 35	6	96
II.	ZnFe alkalická lázeň	Šedo-stříbrná	8 - 25	48	192
III.	ZnNi alkalická lázeň	Šedo-stříbrná	8 - 25	96	480

Tab. 2 Povrchové úpravy na bázi Cr^{VI}

Zn. vz.	Značení dle VW 137 50	Barva	Tloušťka [μm]	Korozní odolnost NSS [h.]	
				Bílá Zn	Červená Fe
I.A	C650	Žlutě-irizující	15 - 35	96	360
I.B	C651	Žlutá	15 - 35	96	360
II.A	R620	Černá	8 - 25	168	360

Tab. 3 Povrchové úpravy na bázi Cr^{VI}

Zn. vz.	Značení dle VW 137 50	Předpis	Konverzní úprava	Dokončující úprava
I.A	C650	TL217	chromátováno	bez utěsnění
I.B	C651	TL217	chromátováno	utěsněno
II.A	R620	TL153	chromátováno	bez utěsnění

Tab. 4 Popis a charakteristika povrchových úprav bez obsahu Cr^{VI}

Zn. vz	Značení VW 137 50	Předpis	Barva	Tloušťka [μm]	Korozní odolnost NSS [h.]	
					Bílá Zn	Červená Fe
I.a	C640	TL217	stříbrná	15 - 35	12	168
I.b	C641	TL217	stříbrná	15 - 35	72	240
I.c	C642	TL217	stříbrná	15 - 35	96	240
I.d	C642 + DC	TL217	stříbrná	15 - 35	168	700-1000
I.e	C643	TL217	stříbrná	15 - 35	168	360
II.a	R302	TL153	černá	8 - 25	168	360
III.a	R642	TL244	šedo-stříbrná	8 - 25	144	720
III.b	R643	TL244	šedo-stříbrná	8 - 25	240	720
III.c	R673	TL244	černá	8 - 25	240	720
Pozn.	C642 + DC: Utěsnění organického charakteru, lak DELTACOLL, pouze hromadné nanášení, doporučuje se provádět 2x.					

52. celostátní aktiv galvanizérů Jihlava

Tab. 5 Popis a charakteristika povrchových úprav bez obsahu Cr^{VI}

Zn. vz	Značení VW 137 50	Předpis	Konverzní úprava	Dokončující úprava
I.a	C640	TL217	*pasivace	bez utěsnění
I.b	C641	TL217	*pasivace	utěsněno
I.c	C642	TL217	**pasivace	bez utěsnění
I.d	C642 + DC	TL217	**pasivace	utěsněno lak org.
I.e	C643	TL217	**pasivace	utěsněno
II.a	R302	TL217	**pasivace	utěsněno
III.a	R642	TL153	**pasivace	bez utěsnění
III.b	R643	TL244	**pasivace	utěsněno
III.c	R673	TL244	**pasivace	utěsněno
Pozn:	* tenkovrstvá pasivace ** silnovrstvá pasivace			

Specifikace uvedené v (tab. 1 – tab. 5) jsou stanoveny na základě normativního předpisu automobilky

VW 137 50 a podmíněny dodatečnými požadavky uvedenými v TL153, TL217, TL244. Zkušební specifikace PV1210 udává podmínky a nastavení korozních zkoušek povlaků, pro korozní prohlídky, vzorkování sériových zkoušek karosérií, plechů, konstrukčních skupin a dílů s rozdílnými antikorozními povlaky. Norma TL153 stanovuje požadavky pro pasivační povlaky ZnFe pro železné a ocelové díly, aplikované v oblasti střední korozní zátěže bez trvalého termického namáhání. Norma TL217 stanovuje požadavky na elektrolyticky vyloučené povlaky zinku

na ocelových a žárově pozinkovaných materiálech. Norma TL244 stanovuje požadavky kladené na slitinové povlaky ZnNi používané jako těžká antikorozi ochrana. Povlaky byly vyloučeny rovnoměrně a souvisle po celé ploše vzorku. V rámci makroskopického hodnocení nebyly detekovány vady vzhledu, trhliny, póry, puchýře, případně nepokovená místa.

Měření tvrdosti - nanoindentace

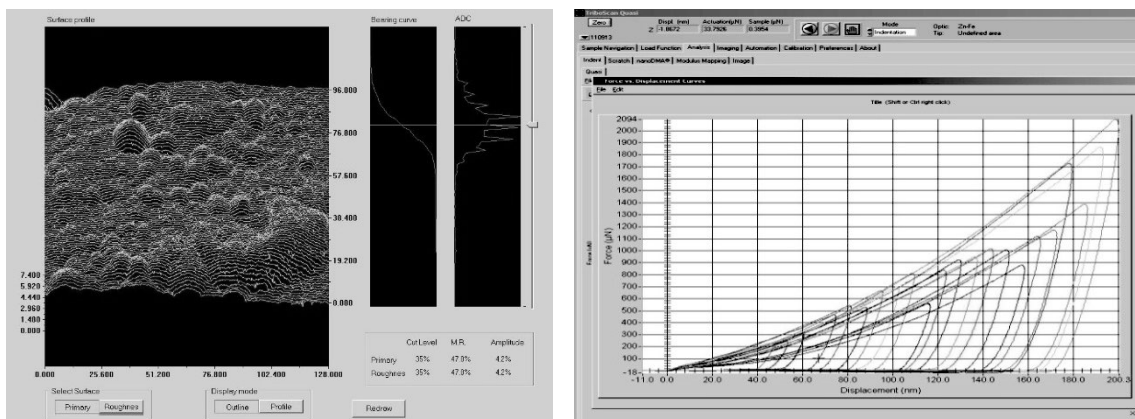
Nanoindentace je jednou z technik charakterizace lokálních mechanických vlastností materiálů. Využívá ostrý diamantový hrot, který provádí indentaci ve směru kolmém k povrchu testovaného materiálu pomocí předem definované síly. Měření probíhá na základě monitorování závislosti zatěžující síly na hloubce vpichu. Z naměřených hodnot lze získat údaje o tvrdosti materiálu, Youngově modulu pružnosti, nebo o viskoelastických vlastnostech zkoumaného základu. Rozsah sil používaných při nanoindentaci se pohybuje v nN až mN v návaznosti na hloubce indentace, která je v řádu nanometrů.

Tato metoda zkoumání tvrdosti jednotlivých vrstev povlaků a dokončujících úprav utěsněním. Byla aplikována vzhledem k velmi malým tloušťkám těchto vrstev. Hodnoty měření uvádí tvrdosti metodou nanoindentace jsou zpracovány v grafické podobě viz obr. 1 – obr. 5. Koeficienty determinace, hodnocení kvality experimentu, který byl na úrovni $R^2 = 0,2$ vypovídá o nízké přesnosti metody měření kolem 20 %. Tato metoda je vzhledem ke své orientaci měření v nm rozměrech, ovlivněna značným množstvím faktorů. Prachové částice, trhliny, póry a heterogenity povlaků způsobené znečištěním těžkými kovy a procesními nečistotami úroveň míry vypovídající hodnoty zkreslují. O zkreslených informacích vypovídá již samotný souhrn šetření základu obr. 2, kde základní povlak Zn dosahoval vyšších hodnot tvrdosti než legovaný povlak ZnFe.

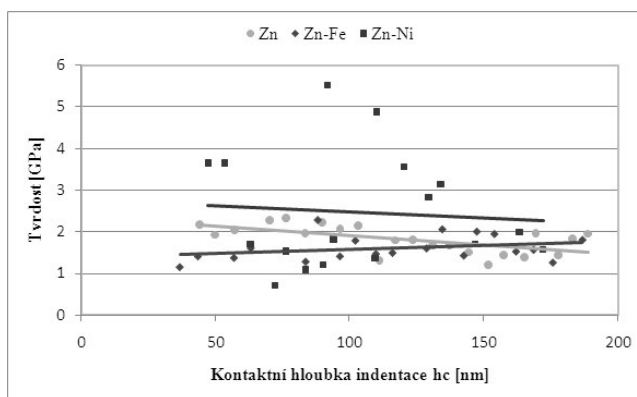
- Metoda nanoindentace zkoumá lokální mechanické charakteristiky. Realizace pomocí přístroje Nanoindetor Hysitron TI950. Zařízení je vybaveno transducerem pro nanoindentaci, nanoscratchingem a optickým mikroskopem s možností dynamické mechanické analýzy povrchu. Akustická a tepelná komora umožňuje testování za stabilních podmínek dle ISO 14577. Instrumentovaná nanoindentace je prováděna v rozsahu zátěžových sil 100 nN – 10 mN s frekvencí indexace 0,1 – 300 Hz. Indentaci lze provádět Berkovichovým nebo kubickým indentorem.

52. celostátní aktiv galvanizérů Jihlava

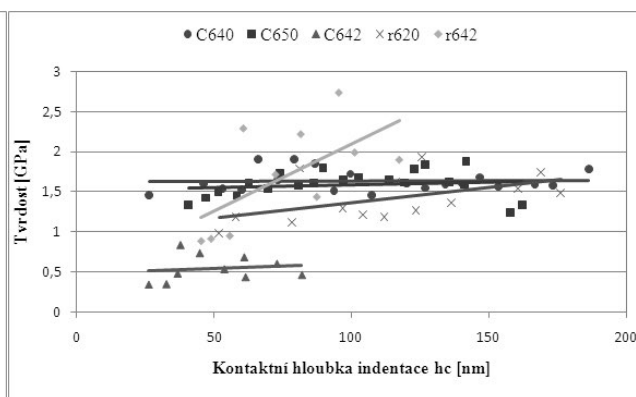
Základní zkouškou hodnocení adheze je vrypová indentační zkouška (scratch test). Metoda je založena na plynulém zatížení indentoru pohybujícího se rovnoběžně s rozhraním vrstva povlak. Zatížení indentoru je konstantní, nebo se plynule zvyšuje a následně vytváří vryp. Mírou adheze vrstvy je hodnota zatížení, při níž dojde k poškození povlaku. Zkouška je vhodná rovněž pro hodnocení abrazivního opotřebení.



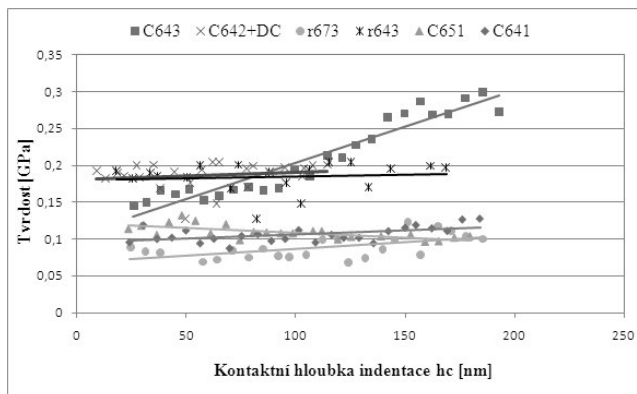
Obr. 1 Vlevo: metoda hodnocení drsnosti povrch, vpravo: křivky lokálních mechanických charakteristik měření nanoindentace



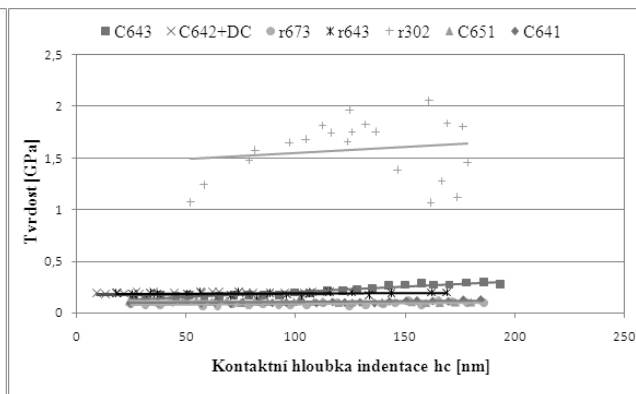
Obr. 2 Aproximace průměrných hodnot měření tvrdosti základních povlaků



Obr. 3 Aproximace průměrných hodnot měření tvrdosti konverzních úprav



Obr. 4 Aproximace průměrných hodnot měření tvrdosti dokončujících úprav



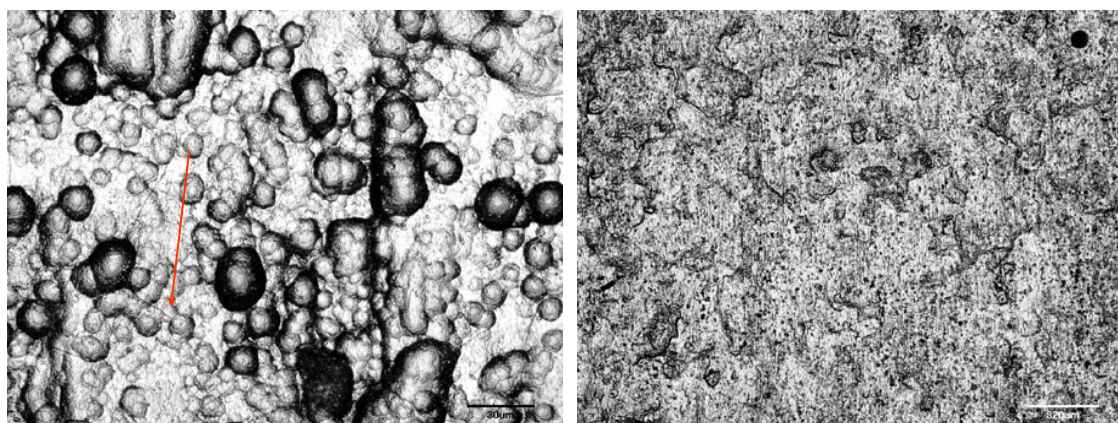
Obr. 5 Aproximace průměrných hodnot měření tvrdosti dokončujících úprav

52. celostátní aktiv galvanizérů Jihlava

Nejmenší tvrdosti dosahoval povlak C642, silnovrstvá pasivace. Nejvyšší tvrdosti, i když se značným rozptylem naměřených hodnot dosahoval povlak R642. Povlaky C650, chromát na bázi Cr^{VI} a C640, tenkovrstvá pasivace bez obsahu Cr^{VI} dosahovaly srovnatelných výsledků. Chromátová úprava povlaku R620 měla hodnoty tvrdosti nižší než pasivační vrstva.

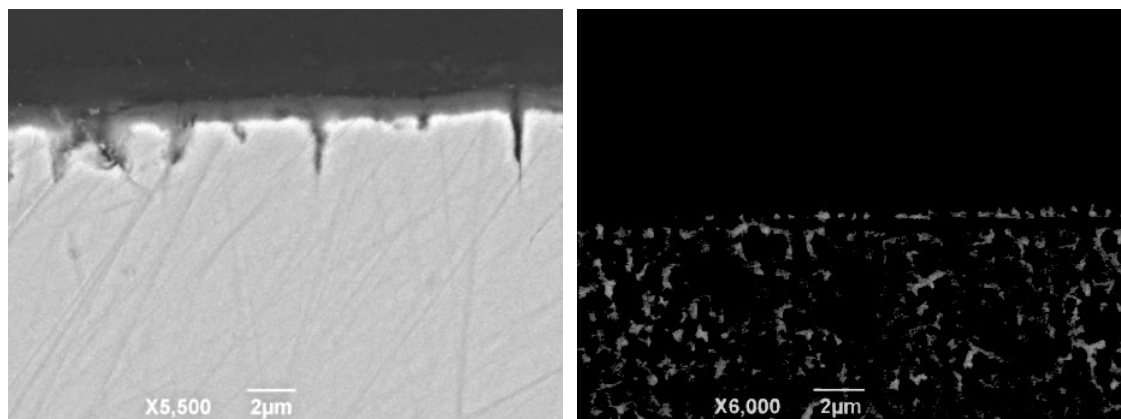
Hodnocení dokončujících úprav je zásadní ve smyslu porovnání s povlakem R302, který značně překračoval úroveň tvrdosti všech dokončujících úprav a dosahoval srovnatelných hodnot konverzních úprav. Nejnižší tvrdost byla naměřena u povlaku R673. Povlaky C651 a C641 opět dosahovaly téměř shodných výsledků. Vyšší tvrdost byla naměřena u povlaku R642 a u povlaku C642+DC. Charakteristika měření u povlaku C642+DC vykazovala znaky značné elasticity na jejichž základě byly naměřené hodnoty zkresleny.

Rozšíření o mikroskopickou dokumentaci vzhledu povrchu vybraných úprav v rámci metalografického vymezení, metodou kolmého řezu na základní povlak, konverzní a dokončující úprava, uvádí (Obr. 6 – Obr. 7). Zde je možné podrobněji hodnotit stav povrchové struktury jednotlivých povlaků v rámci vymezení mikroskopických defektů a ve smyslu vizualizace rozdílnosti povrchové struktury.



Obr. 6 Vlevo: povrch pasivační vrstvy povlaku R642, trhliny, puchýře
vpravo: mikrostruktura pasivační vrstvy R302

Mikroskopické šetření povrchu prokázalo degradaci vrstvy povlaku vzorku II.a (R302). Povrch byl viditelně poškozen síťovými trhlinami, které se šířily napříč utěsněním a pasivační vrstvou k základnímu ZnFe povlaku. Další z povlaků, který vykazoval podobné známky degradace byl povlak vzorku III.c (R673). Na základě dokumentace kolmého řezu je zřejmé, že trhlinkovitost povrchu pasivační vrstvy je v tomto případě potlačena následným utěsněním a nedochází k dalšímu šíření směrem k základnímu ZnNi povlaku ani k povrchu tohoto vzorku, je zřejmé, že k trhlinkovitosti povrchu je náchylná pasivace. Jednalo se pravděpodobně o způsob ukotvení pasivace na povrchu základního povlaku ve formě viskoelastických řetězců. Naopak nejlépe se z mikroskopického hlediska jevil povlak vzorku I.c (C642) – základní Zn povlak silnovrstvě pasivovaný.



Obr. 7 Vlevo: trhliny pasivace a utěsnění povlaku R673,
vlevo: praskání, trhliny, ztráta přilnavosti povlaku R302
(M 3,500 : 1)

52. celostátní aktiv galvanizérů Jihlava

Základní povlaky byly vyloučeny ze slabě kyselých elektrolytů. Kvalita lázní byla během provozu průběžně kontrolována laboratorní zkouškou v Hullově cele. Na základě vyhodnocení vzhledu vyloučeného povlaku byly sledovány koncentrace leskutvorných, korekčních přísad, zinku a nečistot, které vedly k regeneračním postupům a zachování dlouhodobé standardní úrovně kvality vyloučeného povlaku.

1. Obr, L. Vstup do technologie povrchových úprav. In: *Protikorozní ochrana a její provázanost v průmyslu*, listopad 2012, Jihlava. ISBN 978-80-903709-7-5.
2. ČSN EN 1403. *Ochrana kovů proti korozi – Elektrolyticky vyloučené povlaky – Metoda specifikace všeobecných požadavků*. Praha: Český normalizační institut, 1999.

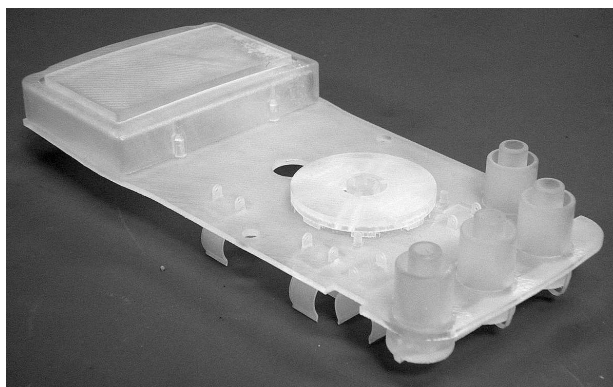
VYUŽITÍ 3D TISKU VE VÝVOJI A PROVOZU GALVANICKÝCH PROCESŮ

Doc. Ing. Martin Paidar, Ph.D., Ing. Jakub Mališ, Ph.D.
VŠCHT Praha, Ústav anorganické technologie, paidarm@vscht.cz

Neustále klesající cena 3D tiskáren a široké spektrum materiálů pro tisk přináší nové možnosti i pro procesy povrchových úprav. 3D tiskárny využívají různé techniky tisku, což předurčuje jejich potenciální využití. Obecně je základním principem 3D tisku rychlá tvorba funkčního výrobku (nástroje, součástky atp.), který většinou slouží jako prototyp nebo se jedná o jednorázový výrobek. Je třeba zdůraznit, že pro sériovou výrobu ve stovkách kusů není technika 3D tisku příliš vhodná jak z důvodu časové náročnosti, tak i po finanční stránce. Ve všech případech tisku je třeba mít technický výkres výrobku v 3D grafickém formátu (CAD/CAM) jež je následně pomocí tiskárny vytisknut obdobně, jako probíhá například obrábění na CNC strojích.

Jak již bylo zmíněno, v současné době je rozšířeno více technik 3D tisku:

Stereolitografie (SLA) je historicky nejstarší technika založená na fotopolymeraci tekutého prekurzoru pomocí osvětlení světelným paprskem (UV světlem). Tisk probíhá postupně po jednotlivých vrstvách na hladině roztoku fotopolymeru. Následně se výrobek zanoří hlouběji a probíhá tisk další vrstvy. Vytisknutý výrobek je po omytí v alkoholu (ethanol, isopropanol...) ještě nutné vytvrdit pod UV světlem. SLA je dodnes široce používaná technika z důvodu vysoké přesnosti. Vhodná pro tisk mikrostrukturovaných výrobků, medicínálních výrobků ale i modelů jako například finálního tvaru osazeného plošného spoje, jak ukazuje Obrázek 1.



Obrázek 1: Ukázka modelu osazeného plošného spoje vytisknutého technikou SLA (CC BY-SA 4.0, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=44954606>)

Hlavní nevýhodou tisku SLA je poměrně vysoká cena roztoků fotopolymerů. V závislosti na požadované kvalitě tisku a velikosti výrobku se cena 3D tiskáren pro techniku SLA pohybuje již od cca 10 000 Kč.

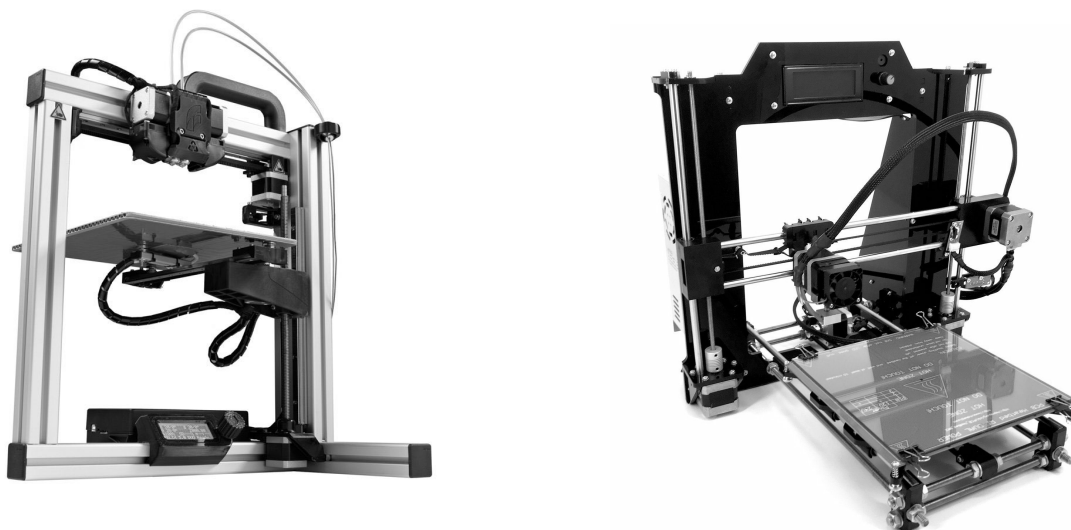
Extruze roztaveného polymeru tiskovou hlavou (FFF nebo FDM) je dnes nejvíce rozšířeným typem 3D tiku. Při této technice je vstupní materiál dávkován do tiskové hlavy ve formě struny (filamentu). Tisková hlava je vyhřátá nad teplotu tání použitého materiálu a tekutý polymer je vytlačován skrz trysku, kdy postupně tvoří jednotlivé vrstvy výrobku. Hlavním důvodem popularity FFF tisku je především nízká cena jak 3D tiskáren (od 5000 Kč), tak i nízká cena filamentů. Naopak nevýhodou může být vyšší zmetkovitost a malá přesnost tisku ve srovnání s SLA technikou. Nicméně široké spektrum materiálů pro tisk a jednoduchost obsluhy dělá z FFF tisku nejsnáze dosažitelnou techniku pro běžné použití. Samostatnou technikou je tzv. 3D pero, kdy tisková hlava s tryskou má tvar pera, jež uživatel drží v ruce a vytváří model bez pomoci počítače.

Obě uvedené techniky nejsou schopné tisknout kovové materiály. Ty je možné tisknout pomocí práškových technik. Ve vrstvě naneseného prášku (plast, kov, keramika) je tavením pomocí laseru nebo dávkováním pojiva z trysky slinována vrstva finálního výrobku. Pro zamezení oxidace se často využívá ochranná atmosféra. Následně je nanesena další vrstva práškového materiálu a proces se opakuje. Tato forma 3D tisku již představuje technicky náročnější proces, což se projevuje především na ceně tiskárny i vstupních materiálů.

52. celostátní aktiv galvanizérů Jihlava

Vedle již zmíněných technik existuje celá řada jejich modifikací, ale i další zcela odlišné způsoby 3D tisku. Nicméně výše popisované techniky představují dnes nejvíce rozšířené způsoby 3D tisku.

Pro využití tisku mimo specializovaná pracoviště je tak nejvíce dostupným způsobem FFF tisk pomocí extruze. S nároky na kvalitu tisku, velikost a složitost výrobku je pak třeba zvolit konkrétní typ tiskárny. Nabídka tiskáren je velmi široká včetně cenové relace (viz. Obrázek 2). Dvě hlavní kritéria představuje požadavek na použité tiskové materiály a počet použitých materiálů v jednom tisku. Při požadavku tisku z fluorovaných materiálů je již třeba použít tiskovou hlavu pro vyšší teplotu. V případě tisku složitějších struktur (případně vícebarevných výrobků) je vhodné použít tiskárnu s více tiskovými hlavami. U náročnějších výrobků jsou podpůrné struktury tisknuty z rozpustného polymeru a hlavní výrobek z požadovaného materiálu.



Obrázek 2: příklad 3D tiskáren využívajících extruzi polymeru (FFF) (www.amazon.com)

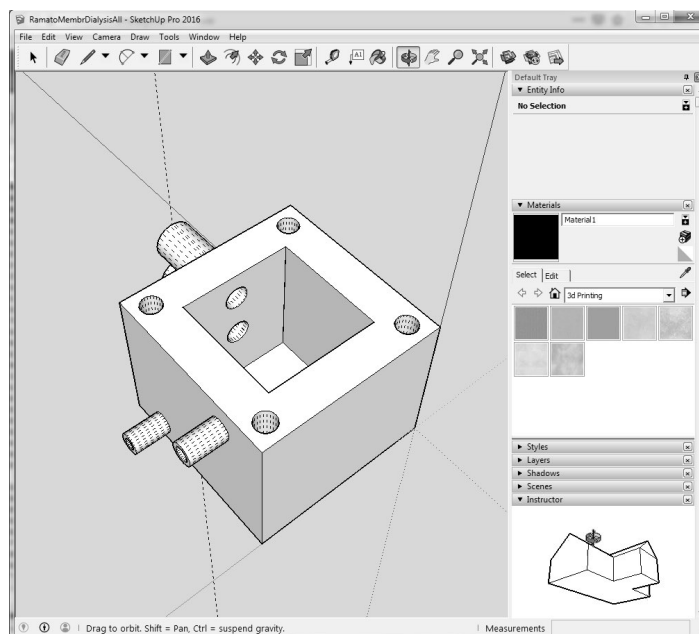


Obrázek 3: Vstupní materiál „filament“ pro 3D tiskárny využívající extruzi polymeru (FFF) (www.amazon.com)

Pro vlastnosti výrobku je klíčová volba materiálu pro extruzní 3D tiskárny se dodává ve formě struny „filamentu“ (Obrázek 3) z požadovaného plastu v barevné úpravě. Na filament jsou kladeny značné nároky s ohledem na přesnost průřezu, což způsobuje značné rozdíly v ceně od různých dodavatelů. Pro praktické využití v průmyslové praxi je však rozhodující především samotný materiál filamentu a jeho chemická i mechanická odolnost. Nejběžnější typy polymerů představují PLA, ABS a PETG. Materiálové možnosti jsou mnohem širší včetně např. pružných materiálů, Nylonu, Polykarbonátů a Fluorovaných polymerů (FEP). Specializovaná pracoviště často disponují vlastní extruzní jednotkou pro výrobu filamentu z libovolných termoplastů i jejich kompozitů. PLA biodegradabilní polymer z hlediska nejsnazší na použití. Bohužel jeho chemická odolnost je velmi malá. Na druhou stranu ABS a PET představují chemicky i mechanicky velmi odolné polymery, jejichž vlastností lze úspěšně využít nejen v galvanickém průmyslu.

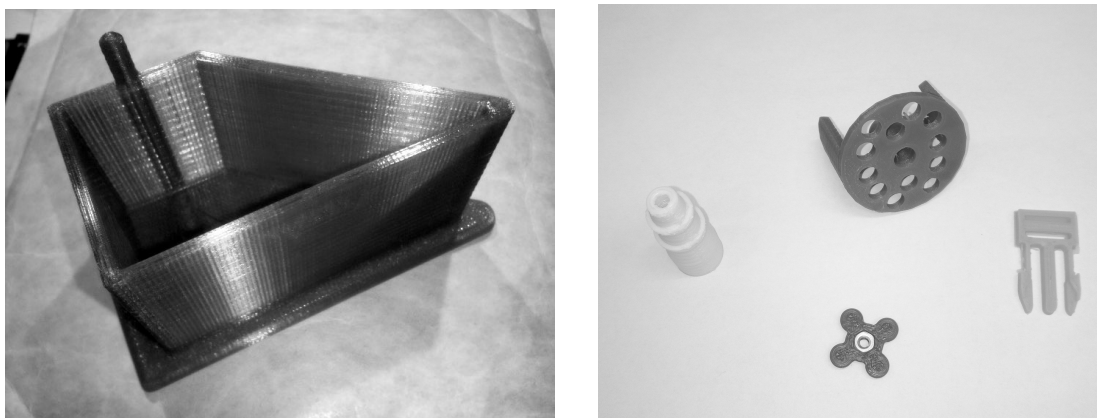
Vedle samotné 3D tiskárny je důležitý rovněž návrh tisknutého výrobku. Všechny tiskárny jsou kompatibilní s CAD/CAM programy. Nicméně pokud uživatel nemá s technickými návrhy zkušenost, může použít i jednoduché freeware programy, kde lze návrh výrobku s jednoduchou konstrukcí snadno vytvořit (Obrázek 4)

52. celostátní aktiv galvanizérů Jihlava



Obrázek 4: Návrh experimentální cely pro 3D tisk v programu SketchUp

Pro práci v galvanickém provozu tak 3D tisk představuje snadnou a rychlou možnost při prototypování a kusové výrobě držáků pomocných anod, stoperů, stínících mřížek a jiných výrobků, jež je třeba operativně připravit pro povrchovou úpravu složitějších výrobků. Vytvořením prototypu a jeho snadné zhotovení v krátkém čase bez nutnosti strojového obrábění nebo vytváření formy a lisování tak umožňuje snadno provádět optimalizaci upořádání galvanického procesu. Samostatnou kapitolu představují pomocné plastové díly, jako jsou olivky, adaptéry na matice, chrániče závěsů atp., které se v provozu využijí pro běžné opravy (Obrázek 5)



Obrázek 5: Hullová vanička z PETG a konstrukční prvky z ABS vytvořené pomocí 3D tisku.

Rychlý vývoj techniky 3D tisku se již dnes projevuje v řadě průmyslových odvětví včetně povrchových úprav. S rostoucí přesností tisku a nabídkou materiálů se objevují stále nové možnosti. Většinou se však jedná o použití speciálních materiálů i zařízení například je možná výroba vícevrstvého plošného spoje včetně vodivých součástí pouze pomocí 3D tisku. Stále však 3D tisk nepředstavuje konkurenci pro sériovou výrobu. Naopak jej lze výhodně použít při její optimalizaci.

Použité zdroje:

Ambrosi, A., Pumera M., 3D-printing technologies for electrochemical Applications Chem. Soc. Rev., 2016, 45, 2740

Perinova, L. Překvapivé možnosti 3D tisku ve výrobě. <https://www.mmspektrum.com/clanek/prekvapive-moznosti-3d-tisku-ve-vyrobe.html> (accessed Jan 10, 2019).

Kozlov, N. TECHNOLOGIE 3D TISKU V PROCESNÍ TECHNICE. Bakalářská práce, ČVUT FS, 2017.

Chemical Resistance. <https://www.curbellplastics.com/Research-Solutions/Technical-Resources/Technical-Resources/Chemical-Resistance-Chart> (accessed Jan 10, 2019).

Fried, S. Process Worldwide, 2018. Why Additive Manufacturing and 3D-Printing May Also be the Key to Future Electronics Design. <https://www.process-worldwide.com/why-additive-manufacturing-and-3d-printing-may-also-be-the-key-to-future-electronics-design-a-776567/> (accessed Jan 10, 2018).

52. celostátní aktiv galvanizérů Jihlava

POVRCHOVÉ ÚPRAVY Z POHLEDU VÝVOJOVÝCH ETAP A POTŘEB

doc. Ing. Viktor Kreibich, CSc., Ing. Jan Kudláček, Ph.D. -
FS ČVUT v Praze

Výšku našich hor a hladinu našich řek zvýšíme jen stěží. Neméně těžký úkol zvýšit potenciál a výkony naší ekonomiky z důvodu udržitelného rozvoje společnosti, průmyslu a každého z nás, musíme pomoci řešit všichni.

Soutěž s technicky vyspělou konkurencí z hlediska kvality, ekologických kritérií i direktivní legislativy naše firmy, a především naši lidé úspěšně zvládají. Důkazem je nejen úspěšná certifikace a akreditace výrobků a firem, ale i řízení kvality dle platných světových norem. Především však úspěšný export na nejvyspělejší světové trhy.

Při pohledu do nezbytně nutné úspěšné budoucnosti našeho průmyslu, a především strojírenství, je nezbytné vycházet z kvalitních vědomostí a informací, z odborných dovedností, a především z technické vyspělosti a samostatnosti našich lidí.

Bez patřičných znalostí, zodpovědnosti, ale i rizik, není pokroku. Určitý stupeň zodpovědnosti i rizik, podle pracovního zařazení a postavení, musíme podstoupit každý z nás, chceme-li cokoliv vyrábět, prodávat, řídit či vyučovat a rozvíjet. Přitom všem vždy platí, že největším rizikem je nedělat vůbec nic!

S ohledem na technologický ale i bezpečnostní vývoj v celém světě, a tím stoupajícími nároky na ochranu celé společnosti i každého jednotlivce, je nezbytné změnit a opustit letité „analogové“ zvyklosti institucí, firem i každého z nás. Uvědomit si nezbytnost zcela nových přístupů s rychle přicházejícími změnami ve výrobě, ale i občanském životě v nové, skutečně „digitální“ etapě rozvoje v globálním světě, se všemi pozitivními, ale i těmi ostatními změnami.

Poznání a vývojové změny

Zkrátili jsme vzdálenosti v čase, za poznáním i k uzdravení. Slunci a počasí stále ještě neumíme úplně poroučet, ale díky zástupům pracovitých a nadaných, jsme se k tomu značně přiblížili.

Poznání a znalosti nepřicházejí k lidstvu ani k jednomu každému v konečné podobě.

James Watt nevymyslel parní stroj, ale pouze jej vylepšil natolik, že umožnil jeho praktické využití a vytvořil tak první průmyslově využívaný zdroj energie, který přetváří hmotu v práci v řadě aplikací stále.

Alessandro Volta pochopil až po čase skutečnou podstatu Galvaniho objevů a cíleně vytvořil z galvanického článku první baterii, na jejímž zdokonalení se stále intenzivně pracuje, neboť na ní závisí do budoucna mnohé.

Michaiel Faraday dokázal, že elektřina a magnetismus jsou pouze dva různé projevy jediného jevu, elektromagnetismu, který umožnil následně výrobu elektrické energie.

Albert Einstein svými objevy pozměnil fyzikální teorii známým vzorcem o vztahu hmoty a v ní uzavřené energii, ale i tím, že popsal vliv fotonů na elektrony a položil tak základ solárnímu článku.

Galileo Galilei porozuměl principu kyvadla při pozorování kývajících se kostelní lampy, Issac Newton si uvědomil spojitost síly držící měsíc na obloze s tou, co způsobila pád jablka ze stromu, když pod ním přemýšlel. Toma Alva Edison, Tomáš Baťa, František Křižík, Laurin i Klement, František Janeček.....

Tito všichni a tisíce dalších změnili způsob, jakým dnes nahlížíme na svět. Přitom, po vyslovení myšlenky, se zdá být vždy vše tak jasné a snadné. Stejně to bývá někdy i po vyslovení odpovědi na otázku, jak se co dělá?

Předávání myšlenek a jejich aplikace je bezesporu jedinou z hlavních cest pokroku, bez ohledu na skutečnost, koho to napadlo.

Vždyť, když si dva vymění své myšlenky, mají rázem oba myšlenky dvě. A co teprve, když se těch přemýšlivých sejde více!

52. celostátní aktiv galvanizérů Jihlava

Třeba na setkání na Aktivu galvanizérů v Jihlavě.

Vývojové etapy průmyslu

V posledním desetiletí se intenzivně mluví a píše o digitální budoucnosti v souvislostech s termíny „Průmysl 4.0“ až dokonce značně nadčasově o čtvrté průmyslové revoluci. Vzhledem k vývojovým evolučním změnám a rozporu termínů Evoluce a Revoluce je tuto etapu průmyslové rEvoluce brát zcela vážně a zodpovědně, a to i v terminologii. Je nutné si uvědomit, že „Průmysl 4.0“ není pouze určitý stav, jehož bychom chtěli nebo měli dosáhnout. Je to evoluční proces, do něhož je potřeba se zapojit a pomáhat jej ve vlastním zájmu spoluvytvářet, pokud chceme udržet vysokou úroveň technologické úrovně a prostředí pro hospodářský rozvoj a efektivnost výroby.

Zároveň je třeba však také nezapomínat, že pokročilá průmyslová automatizace, nejenom digitalizace v průmyslové výrobě, byla v našich zemích do strojírenství implementována už v druhé polovině minulého století. Snadno můžeme uvést řadu příkladů, které potvrzují, že jsme vždy drželi krok s vyspělými průmyslovými státy v technickém i technologickém vývoji a výrobě.

Přispěl k tomu i široký potenciál výzkumné základny jak ve firmách, tak ve státem financovaných výzkumných ústavech a vyspělé odborné školství, které produkovalo potřebné množství kvalitních absolventů pro průmyslově vyspělou zemi, kterou jsme vždy byly bez ohledu, ve které etapě vývoje či společenského zřízení jsme se nacházeli.

Pro upřesnění a zopakování. Rozvoj průmyslu v historii významně ovlivnilo několik zásadních vynálezů a jejich aplikace do prostředí průmyslové výroby a společnosti.

Jako první průmyslovou revoluci, na přelomu 18. a 19. století, označujeme využití vynálezu parního stroje a jeho zavedení do průmyslové výroby.

Druhá průmyslová revoluce, na přelomu 19. a 20. století, je spojována s využitím elektrických strojů a zařízení v průmyslu i společnosti.

Další v pořadí, třetí etapa převratného vývoje, datovaná do 70. let minulého století, souvisí se zaváděním automatizace, robotizace a počátků rozvoje výpočetní techniky a elektroniky vůbec.

Myšlenka „Průmyslu 4.0“, datovaná do začátku druhého desetiletí 21. století, přináší projekty využití kyberneticko-fyzikálních systémů, podle nichž vzniknou „chytré továrny“ či „chytré budovy“ na základě „internetu věcí“ či „internetu služeb“ s využitím propojování fyzických systémů s virtuálními modely pomocí simulačních nástrojů a rychlých sítí na základě automatizačního rozpoznávání a predikce situací. Tyto systémy tak převezmou opakující se jednoduché činnosti, které zatím vykonávají lidé.

Udržitelný rozvoj povrchových úprav

Cíle povrchových úprav, jako neoddělitelné součásti všech strojírenských technologií, jsou v souladu s požadavky výroby a udržitelného rozvoje strojírenství a ostatních výrobních oborů.

Jde především o zvyšování provozní spolehlivosti a životnosti, snižování výrobních nákladů, zlepšování kvality, ale i omezování znečišťování životní prostředí. Zaváděním nových technologií a provozů, i rekonstrukcemi a certifikacemi stávajících pracovišť povrchových úprav, postupně dochází k vyrovnání technicko-ekonomických ukazatelů s průmyslově vyspělými zeměmi v tomto oboru.

Vlivem pokroku ve vědě a technice i vzhledem k mnoha praktickým zkušenostem, dosáhl obor povrchových úprav značných kvalitativních změn, nabyl širšího rozsahu a zasahuje svým významem do všech oborů lidské činnosti.

Nejde již jen o ochranu povrchů, ale o nové technologie, materiály a vlastnosti povrchů, které pro svůj další rozvoj vyžaduje strojírenství, elektrotechnika, stavebnictví, energetika, ale i zcela nové obory mikroelektroniky, biomedicíny, nanotechnologií a elektroniky.

Aplikace povrchových úprav prokazatelně dokazují svůj význam na výrobcích všude kolem nás. Pozitivní směry rozvoje povrchových úprav je možno spatřovat v řadě oblastí. Především při zvyšování objemu prací

52. celostátní aktiv galvanizérů Jihlava

prováděných při výrobě polotovarů a ve větších provozech povrchových úprav, čímž dochází k efektivnějšímu využívání materiálů, snižování energetické náročnosti a snížení celkových nákladů.

Využitím nových poznatků z chemie, fyziky, elektroniky, nových materiálů a technologií, mimo jiné především na principu plasmu, vakua, laseru a nanomateriálů, je rozvoj úprav povrchů velice výrazný, přičemž z pohledu svého vývoje téměř na počátku svého vývoje.

Důležitá data ve vývoji technologií povrchových úprav ve 20. století.

- 2000 Nanotechnologická iniciativa vlády USA
- 1985 Povlaky PVD, CVD
- 1981 Skenující tunelový mikroskop G. Binning, H. Rohver
- 1980 Laserové zpracování plechů
- 1974 Termín „Nanotechnologie“ Novio Tanaguči
- 1970 Kompozitní a slitinové povlaky
- 1960 Plazmové nástřiky kovů a keramiky
- 1959 První zmínka o nanotechnologiích – „Tam dole je spousta místa“ R. Feynman
- 1955 Difúzní procesy (Inchromování, Alumetování, Sherardizování)
- 1953 Elektrostatické nabíjení částic E. Gemmer
- 1931 Elektronový mikroskop M. Knoll, E. Ruska
- 1921 Princip fluidisace F. Winkler
- 1916 Wattsův elektrolyt pro niklování
- 1906 Žárové stříkání kovů G. Schopp

Možnosti rozvoje oboru úzce souvisí s technicko-ekonomickými podmínkami v místě i čase, a především s technickými a technologickými vědomostmi.

Povlaky se zcela novými vlastnostmi, s vysokými parametry kvality, dlouhou životností, otěruvzdorné povlaky, povlaky samomazné s tichým chodem a bezúdržbovým provozem, žáruvzdorné povlaky odolávající extrémním teplotám při vysokém stupni bezpečnosti, povlaky zabraňující vzniku zápalné jiskry, povrchy s elektrickými a magnetickými parametry pro zpracování a uchování informací, to jsou jen některé z běžně aplikovaných technologií funkčních povlaků a vrstev o parametrech a rozměrech potřebných a požadovaných pro další obory.

Svémi novými výsledky, a především záměry vývoje v nových dimenzích i oblastech, přitahují technologie povrchových úprav zájem o jejich využitelné výsledky konstruktéry i projektanty všech oborů.

Galvanické pokovení a směry jeho rozvoje

Principy technického využití elektrolyzy k vylučování kovů patří k jedněm z nejstarších technicky poznanych a následně i průmyslově využívaných povrchových úprav. Pro svoji univerzálnost, technickou i cenovou nenáročnost, především rozměrovou přesnost, je galvanotechnika a galvanické pokovení stále nejčastější způsob pokovení ve strojírenství.

Elektrolytické vylučování kovů je předmětem zájmu řady autorů, publikací, a především podnikatelů již od druhé poloviny 19. století. Řešení problémů související s galvanickým vylučováním kovů se objevuje ve 20. letech dvacátého století, přičemž intenzivnější teoretický výzkum v této oblasti je patrný od 50. let. Pozornost byla věnována z počátku především povlakům ozdobně ochranným. Obrat k funkční galvanotechnice je patrný později, především až v 70. a 80. letech. Potřeba galvanických povlaků vyplynula z rozvoje elektroniky, elektrotechniky a následně celého průmyslu, především na základě vývoje galvanotechniky v oblasti slitinových a kompozitních povlaků. V souvislosti s vývojem funkčních galvanických povlaků nastává i rozvoj bezproudově vylučovaných povlaků. Odborné práce se zabývají nejen problémy vývoje nových lázní, ale také technologickými problémy a poznatky z aplikací povlaků. Souběžně s rozvojem

52. celostátní aktiv galvanizérů Jihlava

slitinových lázní je věnována pozornost i problematice povlaků vhodných pro elektroformování a další funkční povlaky o velkých tloušťkách.

Galvanotechnika, jako výrobní technologie, orientuje své úkoly i nezbytný výzkum a vývoj tak, aby byly zohledněny všechny aspekty prudkého rozvoje průmyslu vyvolaného a umožněného nasazením mikroelektroniky. Vývoj je postupně věnován galvanickému pokovení nových materiálů, především plastů, polovodičů a keramiky. Vedle otázek adheze je pozornost věnována i otázkám kvality povlaků, a to především způsobu měření tlouštěk, porezity, pnutí v povlacích a složení povlaků.

Značná pozornost je obecně i v tomto oboru věnována negativním aspektům, což jsou problémy ekologické. Především jde o vývoj nových lázní, omezování kovů, např. kadmia a chromu, úsporám energií a snižováním spotřeby vody.

Protikorozní, ale i ozdobně ochranné povlaky se postupně orientují na využití povlaků zinku a slitinových, resp. kompozitních povlaků zinku. Funkční galvanické povlaky se rozvíjejí především na bázi niklu a slitinových, resp. kompozitních povlaků na bázi niklu, neboť tyto kovy mají řadu vhodných vlastností, ale i široké aplikační možnosti.

Vzdělávání v oboru povrchových úprav

Po nezodpovědném a cíleném rozpadu výzkumné základny a odborného školství v našich zemích je více než potřebné prohlubovat vzájemnou spolupráci firem na bázi vzájemné informovanosti o technických a technologických možnostech v rámci celoživotního vzdělávání a sdružovat prostředky a kapacity na výzkumná pracoviště.

Vzhledem ke kritickému nedostatku technicky vyspělých a vzdělaných absolventů, je potřeba podpořit myšlenku obnovy odborného technického školství a podporovat celoživotní formy vzdělávání vlastních zaměstnanců za podpory vedení a majitelů firem.

Nepochopení nebezpečí technologického zaostávání a ztráty motivace zaměstnanců je vážným nebezpečím v soutěži s technicky vyspělými a nezadluženými zeměmi, především i mimo Evropu.

Cílem vzdělávání i formou odborných setkání není jen získání nových informací, ale především navázání spolupráce a získání kontaktů se specialisty v jednotlivých oblastech.

A tak podle hesla „vlastní silou“ F. J. Gerstnera, který se v našich zemích přičinil jako stavitel železnic o naplnění a realizaci té prvé průmyslové revoluce, je na nás na všech přičinit se o rozvoj té příští.

Použitá literatura

Kreibich, V.: *Teorie a technologie povrchových úprav*. FS ČVUT v Praze. 1999

Kreibich, V., Kudláček J.: *Povrchové úpravy ve strojírenství*. FS ČVUT v Praze. 2018

Szelag, P.: *Galvanické povrchové úpravy*. Kurz galvanického pokovení. FS ČVUT v Praze. 2018

**In z e r t n í
p ř í l o h a**