



**ČESKÁ  
SPOLEČNOST  
PRO POVRCHOVÉ  
ÚPRAVY**

**53.**

**CELOSTÁTNÍ  
AKTIV  
GALVANIZÉRŮ**

**SBORNÍK  
PŘEDNÁŠEK**

**JIHLAVA | 4. - 5. 2. 2020**



# Česká společnost pro povrchové úpravy

**www.cspu.cz**, zde najdete veškeré aktuální informace a novinky z našeho oboru



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

## Hlavní cíle společnosti jsou :

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

## Vedení společnosti ČSPÚ

### Prezident společnosti

Ing. Ladislav Obr, CSc., ČSPÚ, Lesní 2946/5, 586 03 Jihlava  
Mob.: +420 602 494 900, E-mail : [ladislav.obr@seznam.cz](mailto:ladislav.obr@seznam.cz)

### Výkonný výbor společnosti

Ing. Tomáš Fuka, CSc., Techneco Praha  
Ing. Kateřina Kreislová, SVÚOM, s.r.o., Praha  
Doc. Ing. Vladimír Mejta, CSc., VŠCHT ÚAT Praha  
Doc. Ing. Martin Páidar, Ph.D., VŠCHT ÚAT Praha  
**Ing. Petr Szelag, viceprezident**, Pragochema, s.r.o., Praha – Uhřetěves  
Lubomír Šubert, MacDermid Enthone, s.r.o., Brno  
Ing. Petr Goliáš, Schlötter Galvanotechnik, Praha,  
Ing. Miroslav Valeš, VZLÚ test a.s. Praha  
Mgr. Vojtěch Řezníček, Ph.D., PSB a.s., V. Bíteš

### Tajemnice, sekretariát

PhDr. Drahomíra Majerová, Lesní 2946/5, 586 03 Jihlava  
mob.: + 420 737 346 857 E-mail : [cspu@seznam.cz](mailto:cspu@seznam.cz)

### Hlavní mediální partneři

„**Povrchové úpravy**“ odborný časopis pro průmysl, stavebnictví a řemeslníků  
[www.povrchoveupravy.cz](http://www.povrchoveupravy.cz)

„**Tribotechnika**“ odborný časopis pro odborníky v České a Slovenské republice  
Email : [tretinikova@techpark.sk](mailto:tretinikova@techpark.sk)

„**Strojárstvo-Strojírenství**“ – odborný časopis pro strojírenství v České a Slovenské republice  
[www.engeneering.sk](http://www.engeneering.sk)

„**Koroze a ochrana materiálu**“ – odborný bulletin AKI  
[www.casopis-koroze.cz](http://www.casopis-koroze.cz)

„**SSPÚ**“ – Slovenská odborná společnost pro povrchové úpravy  
E-mail: [prezident@sspu.sk](mailto:prezident@sspu.sk)

---

vydala: Česká společnost pro povrchové úpravy, Lesní 2946/5, Jihlava  
v rámci 53. celostátního aktivu galvanizérů v Jihlavě.

Vyšlo v nákladu 200 ks. Tisk: ETIS s.r.o., Žižkova 10, Jihlava  
- únor 2020 -

ISBN 978-80-905648-6-2



**ČESKÁ  
SPOLEČNOST  
PRO POVRCHOVÉ  
ÚPRAVY**

**53.**

**CELOSTÁTNÍ  
AKTIV  
GALVANIZÉRŮ**

**SBORNÍK  
PŘEDNÁŠEK**

**JIHLAVA | 4. - 5. 2. 2020**



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

čas skutečně letí a nám odrostlejší se v posledních letech zdá, že nejenom rychle ale přímo kosmickou rychlostí. Už je zde opět dnes první pracovní úterý měsíce února 2020 a budeme otevírat již 53. 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 průmyslovou revoluci a povrchové úpravy, na snižování nákladů, spotřeby materiálu, vody a energií. Byla přednesena řada zajímavých příspěvků a námětů, jak tyto vize naplňovat. Pro letošní jednání 53. Aktivu galvanizérů vypsala přípravný výbor nosné téma

### **Vliv ekonomické situace na vývoj povrchových úprav**

Záměrem je rozšíření tématu a jeho širším pokračování z minulých let. 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. V letošním roce bychom rádi do odborného tématu a jeho rozvoje začlenili i oblast ekonomiky. S ohledem na předpokládané snížení HDP a současnou nasycenost trhu, je nutné i tuto oblast zařadit mezi důležité, ne-li hlavní oblasti dalšího rozvoje povrchových úprav.

Na letošní Aktiv je přihlášeno 26 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 letech, byla vyhlášena sekce posterů, aby noví autoři z řad studentů a doktorandů měli dostatek prostoru pro svoji prezentaci. Cílem přípravného výboru bylo a stále zůstává, všechny prezentované příspěvky a přednášky otisknout ve sborníku, který má evidenci ISBN a je tak součástí materiálů řady knihoven a institucí i mimo ČR.

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

**Dr.Ing. Milan Pražák, Petr Skovajsa a Jan Vaňura.**

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

V Jihlavě, 4.2.2020



## PŘEHLED PŘEDNÁŠEK:

Dopady chemické legislativy na provozy povrchových úprav	Ing. Jiřina Taitlová	<b>9</b>
Nové, jednoduché inovace v čištění a řízení nejen chromovacích elektrolytů	Ing. Ladislav Obr, CSc.	<b>15</b>
Modifikace kompozitních materiálů uhlíkovými plnivy a jejich povrchová úprava	Jiří Bárta, <sup>1</sup> Lenka Hýlová	<b>21</b>
Procesy slitinového pokovování zinek-nikl MacDermid Enthone	Ing. David Popelka, Jaromír Vrbata	<b>27</b>
Odolnosť anodicky oxidovaných hliníkových zliatin utesnených na báze zirkónia v alkalickom prostredí	J. Záchenská, P. Szelag, M. Zemanová	<b>31</b>
Prevedenie a pravidla prevádzky zdrojov v koróznom prostredí galvanizovní	Ing. Maroš Ďurík	<b>35</b>
Těžké kovy v říčních sedimentech	Ing. Jaroslav Růžička	<b>39</b>
Alternativní zdroje oplachových vod	Tomáš Fuka, Lukáš Fuka	<b>43</b>
The Global Galvanizing Awards 2018	Ing. Petr Strzyž	<b>47</b>
Cínové povlaky	Ing. Petr Goliáš, Ing. Vladislav Vomáčka	<b>53</b>
SurTec 883 XT - Jediná trivalentní dekorativní chromovací technologie se vzhledem identickým k chromování na bázi šestivalentního chromu	Peter Böttcher, Roman Konvalinka	<b>57</b>
Budoucnost silniční dopravy v Evropě	Doc. Ing. Martin Paidar, Ph.D.	<b>61</b>
Je možná náhrada tvrdého chrómu?	Ján Híveš	<b>65</b>
Ultrazvukové odmašťovací stroje a chemie pro povrchové úpravy-nejúčinnější a ekologický způsob pro přesné čištění v průmyslu	Ing. Jozef Šiška	<b>69</b>
Korozní odolnost stříbra	K. Kreislová, D. Durilová, P. Fialová	<b>73</b>
Korozní zkoušky chromových povlaků	Zdeněk Barták, Markéta Paráková	<b>83</b>
Regenerace kyselin z roztoků elektrolytu pomocí difúzní dialýzy	Ing. Filip Bubník	<b>89</b>
Inzertní příloha		<b>91</b>





# Dopady chemické legislativy na provozy povrchových úprav

Ing. Jiřina Taitlová, Medistyl, spol. s r.o.

## Působnost ECHA

Evropskou chemickou legislativu zastřešuje Evropská agentura pro chemické látky ECHA se sídlem v Helsinkách. V současné době koordinuje 5 základních evropských nařízení z oblasti chemie, která jsou propojená vzájemnými odkazy a odkazují se na ně i národní předpisy.

REACH - Nařízení (ES) 1907/2006 Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals Regulation (Nařízení o registraci, hodnocení, autorizaci a omezení chemických látek)

CLP - Nařízení (ES) 1272/2008 Classification, Labelling and Packaging (Nařízení o klasifikaci, označování a balení)

BPR - Nařízení (EU) 528/2012 Biocidal Products Regulation (Nařízení o dodávání biocidních přípravků na trh a jejich používání)

PIC - Nařízení (EU) 649/2012 Prior Informed Consent Regulation (Nařízení o vývozu a dovozu nebezpečných chemických látek) – nařízení vychází z Rotterdamské úmluvy

POPs - Nařízení (EU) 2019/1021 Persistent Organic Pollutants Regulation (Nařízení o perzistentních organických znečišťujících látkách) - nařízení vychází ze Stockholmské úmluvy

České zákony v oblasti chemie např. zákon č. 350/2011 Sb. „Zákon o chemických látkách a chemických směsích“ nebo zákon č. 324/2016 Sb. „Zákon o biocidních přípravcích a účinných látkách“, zpracovávají příslušné předpisy Evropské unie, stanovují působnost správních orgánů a definují nápravná opatření a přestupky.

Dopad těchto evropských i českých nařízení už není jen na výrobce a dovozce chemických látek a směsí, ale prostřednictvím různých omezení je regulována mnohem širší oblast v průmyslové a spotřebitelské sféře.

Kromě nařízení PIC a POPs, které jsou nástrojem k regulaci obchodování a k omezení nebo úplnému zákazu výroby a používání vybraných látek jako např. DDT, polychlorované bifenyly apod., využívá ECHA k omezení používání chemických látek a směsí přílohy XIV a XVII nařízení REACH a kandidátní seznam SVHC látek (Substances of Very High Concern).

## SVHC látky

SVHC látky jsou látky vzbuzující mimořádné obavy a zahrnují:

CMR látky kategorie 1A či 1B (karcinogenní, mutagenní a látky toxické pro reprodukci)

PBT(perzistentní, bioakumulativní a toxické) a vPvB (vysoce perzistentní a vysoce bioakumulativní) látky dle přílohy XIII nařízení REACH

Látky, pro které existuje vědecký důkaz o možných vážných účincích na lidské zdraví či životní prostředí, jež vzbuzují stejné obavy jako účinky jiných látek uvedených v předchozích bodech, např. látky s vlastnostmi vyvolávajícími endokrinní činnosti

Kandidátní seznam SVHC látek je vypracován podle článku 59 nařízení REACH a je pravidelně doplňován. Ke dni 31.12. 2019 obsahuje tento seznam 201 látek nebo skupin látek.

Aktuální seznam SVHC látek naleznete na: <https://echa.europa.eu/cs/candidate-list-table>

Jedná se o seznam kandidátních látek pro zařazení do přílohy XIV nařízení REACH – „SEZNAM LÁTEK PODLÉHAJÍCÍCH POVOLENÍ“

Ze zařazení látky na seznam látek (pro případné zahrnutí do přílohy XIV) mohou pro společnosti vyplývat určité zákonné povinnosti. Tyto povinnosti, jež nabývají účinnosti dnem zařazení na seznam, se týkají nejen

těchto látek samotných nebo ve směsích, ale také jejich přítomnosti v předmětech.

Společnosti, které jsou v EU nebo EHP dodavatelé předmětů obsahujících látky zařazené na seznam látek (pro případné zahrnutí do přílohy XIV) v koncentracích převyšujících 0,1 % hmot., jsou povinny poskytnout svým zákazníkům dostatečné informace umožňující bezpečné používání příslušného předmětu.

Výrobci a dovozci předmětů v EU a v EHP jsou povinni uvědomit agenturu ECHA, pokud jejich předmět obsahuje látku zařazenou na seznam látek (pro případné zahrnutí do přílohy XIV). Tato povinnost platí v případě, že je látka v daných předmětech přítomna v celkovém množství větším než 1 tuna na výrobce nebo dovozce za rok a že je koncentrace látky v těchto předmětech vyšší než 0,1 % hmot.

Společnosti, které jsou v EU a EHP dodavateli látek zařazených na seznam látek (pro případné zahrnutí do přílohy XIV), ať již samotných nebo ve směsích, jsou povinny dodat svým zákazníkům bezpečnostní list s informací, že látka nebo složka směsi je uvedena na kandidátním seznamu.

#### Povolování

V případě, že Evropská komise zařadí SVHC látku do přílohy XIV nařízení REACH, stanoví také datum zániku (sun set date), to je datum, od kterého je uvádění látky na trh nebo její používání zakázáno, pokud není uděleno povolení. Například pro oxid chromový bylo stanoveno datum zániku 21.9.2017.

Pokud chce výrobce nebo následný uživatel látku uvádět na trh nebo ji používat i po datech zániku, musí podat žádost o povolení pro konkrétní použití této látky a to nejméně 18 měsíců před datem zániku. Tato pokračující použití (použití, pro která byla podána žádost o povolení) jsou možná po datu zániku až do vydání rozhodnutí k žádosti o povolení.

Po udělení povolení musí dodavatel látky uvést na štítku číslo povolení a následný uživatel pod tímto číslem oznámí ECHA do 3 měsíců od první dodávky svoje použití včetně jeho popisu. Použití látky musí být v souladu s podmínkami uvedenými v rozhodnutí o povolení. Povolení je vydáváno na dobu určitou.

Aktuální seznam látek zařazených do přílohy XIV nařízení REACH naleznete na: <https://echa.europa.eu/cs/authorisation-list>

Seznam povolení a žádostí o povolení pro jednotlivá užití naleznete na: <https://ec.europa.eu/docsroom/documents/38024>

#### Omezování

V příloze XVII nařízení REACH „OMEZENÍ VÝROBY, UVÁDĚNÍ NA TRH A POUŽÍVÁNÍ NĚKTERÝCH NEBEZPEČNÝCH LÁTEK, SMĚSÍ A PŘEDMĚTŮ“ je v současné době 73 záznamů k látkám nebo skupinám látek, ve kterých jsou stanoveny podmínky omezující jejich použití v průmyslu, ale především ve spotřebitelské sféře a v předmětech denního života. Např. v záznamu č. 23 „Kadmium a jeho sloučeniny“ je v odstavci 5 uvedeno omezení pro pokovování kadmiiem a v záznamu č. 27 „Nikl a jeho sloučeniny“ je uvedeno, pro které předměty se nesmí nikl používat.

Budoucnost v evropské chemické legislativě:

Nařízením EU 2017/542 je zavedena příloha VIII k nařízení CPL, která zavádí povinnost oznamovat směsi do jednotného evropského systému (Poison Centres). Tato povinnost vstoupí v platnost pro směsi pro spotřebitelské a profesionální užití od 1.1.2021 a pro směsi určené k průmyslovému použití od 1.1.2024. Pro tento účel musí výrobci a dodavatelé směsí uvádět na štítku jedinečný identifikátor směsi tzv. UFI kód - Unique Formula Identifier.

ECHA připravuje aktualizaci směrnice o odpadech WFD - Waste Framework Directive, která zavede povinnost identifikovat odpady obsahující SVHC látky. Od 5. ledna 2021 mají společnosti dodávající na trh EU předměty obsahující látky uvedené na kandidátním seznamu SVHC v koncentraci nad 0,1 hmotnostního % povinnost předkládat informace o těchto výrobcích agentuře ECHA prostřednictvím databáze SCIP.

V souladu s nařízením REACH skončila v roce 2018 třetí vlna registrací látek, ale ECHA nařizuje přezkum registračních dokumentací, zejména u látek, které byly registrovány v první vlně. U těchto látek můžeme očekávat doplnění nebo změny klasifikací nebezpečnosti.

Agentura ECHA za účelem identifikovat možná rizika spravuje oblasti CAD a CMD (Chemical Agents Directive and Carcinogens and Mutagens Directive). Výbor ECHA pro posuzování rizik (RAC) poskytuje stanoviska k mezním hodnotám expozice na pracovišti podle Směrnice o karcinogenech a mutagenech (2004/37 ES) a Směrnice o chemických látkách (98/24 ES) k ochraně pracovníků před riziky spojenými s expozicí zjištěným látkám na pracovišti.

#### Ochrana zaměstnanců

Působnost ECHA v oblasti opatření k minimalizaci expozice pracovníků nebezpečným látkám na pracovišti a

stanovení hygienických expozičních a biologických limitů má za cíl sjednotit v EU hodnoty expozičních limitů, které jsou v současné době upraveny národními předpisy, jejichž částečný přehled je uveden níže:

ČR- Příloha č. 2 Nařízení vlády č. 361/2007 Sb. (ve znění Nařízení vlády č. 246/2018 Sb.), kterým se stanoví podmínky ochrany zdraví při práci - Seznam chemických látek a jejich přípustné expoziční limity a nejvyšší přípustné koncentrace

ČR - Příloha č.2 k Vyhlášce č. 432/2003 Sb. (ve znění Vyhlášky č. 107/2013 Sb.), kterou se stanoví podmínky pro zařazování prací do kategorií, limitní hodnoty ukazatelů biologických expozičních testů, podmínky odběru biologického materiálu pro provádění biologických expozičních testů a náležitosti hlášení prací s azbestem a biologickými činiteli - Limitní hodnoty ukazatelů biologických expozičních testů

SR - Příloha č. 1 Nariadenia vlády č. 355/2006 Z. z (v znení Nariadenia vlády Slovenskej republiky č. 33/2018 Z. z.) o ochrane zamestnancov pred rizikami súvisiacimi s expozíciou chemickým faktorom pri práci - Najvyššie prípustné expozičné limity chemických faktorov v pracovnom ovzduší

SR - Příloha č. 2 k Nariadeniu vlády č. 355/2006 Z. z. (v znení Nariadenia vlády Slovenskej republiky č. 471/2011 Z. z.) o ochrane zamestnancov pred rizikami súvisiacimi s expozíciou chemickým faktorom pri práci - Biologické medzné hodnoty

PL - Nařízení ministra práce a sociální politiky Polské republiky ze dne 6. června 2014 ve věci nejvyšších přípustných koncentrací a intenzit zdraví škodlivých faktorů v pracovním prostředí (Dz.U. 2014 poz. 817) stanovuje hygienické limity chemických látek.

PL - Nařízení ministra zdravotnictví týkající se bezpečnosti a zdraví související s existencí chemických látek (Dz.U. 2005 nr 11 poz. 86) stanovuje biologické limity.

EU - Směrnice Rady č. 98/24/ES, o bezpečnosti a ochraně zdraví zaměstnanců před riziky spojenými s chemickými činiteli používanými při práci (ve znění Směrnice č. 2014/27/EU), která stanovuje závazné limitní hodnoty expozice na pracovišti a závazné biologické limity pro anorganické olovo a jeho sloučeniny.

EU - Směrnice Evropského parlamentu a Rady č. 2004/37/ES o ochraně zaměstnanců před riziky spojenými s expozicí karcinogenům nebo mutagenům při práci.

EU - Směrnice Komise 2000/39/ES o stanovení prvního seznamu směrných limitních hodnot expozice na pracovišti.

EU - Směrnice Komise 2006/15/ES o stanovení druhého seznamu směrných limitních hodnot expozice na pracovišti.

EU - Směrnice Komise 2009/161/ES, kterou se stanoví třetí seznam směrných limitních hodnot expozice na pracovišti.

EU - Směrnice Komise EU 2017/164, kterou se stanoví čtvrtý seznam směrných limitních hodnot expozice na pracovišti.

Údaje o českých expozičních limitech NPK-P (nejvyšší přípustná koncentrace, krátkodobý limit) a PEL (přípustný expoziční limit, dlouhodobý - 8 hod) a biologických limitech k chemickým látkám samotným nebo obsaženým ve směsi musí být uvedeny v Odd. 8 bezpečnostního listu podle čl.31 nařízení REACH. V tomto oddíle rovněž musí být uvedeny i evropské limitní hodnoty expozice, pokud jsou stanoveny.

Pojď jsou překračovány limitní hodnoty ukazatelů biologických expozičních testů, musí být práce, při kterých k tomu dochází, zařazeny do třetí nebo čtvrté kategorie rizikovitosti dle §39 zákona č. 258/2000 Sb. (Zákon o ochraně veřejného zdraví).

Povinnosti dle Zákona o ochraně veřejného zdraví

V souvislosti s rizikovou prací (§39) s chemickými karcinogeny nebo mutageny, má zaměstnavatel povinnost vést evidenci (§ 40 zákona č. 258/2000 Sb.) po dobu 10 let od ukončení expozice.

Zákon o ochraně veřejného zdraví v §44a ukládá povinnosti pro nakládání s vybranými chemickými látkami a směsmi, přičemž „nakládáním s nebezpečnými chemickými látkami a chemickými směsmi (NCHLS) je jejich výroba, dovoz, distribuce, prodej, používání, skladování, balení, označování a vnitropodniková doprava“.

§44 odst.3) Nikdo nesmí nabízet, darovat, prodávat ani jinak dodat chemické látky a chemické směsi klasifikované Acute Tox. 1 nebo 2 jiným osobám, nejsou-li tyto osoby oprávněny k nakládání s nimi podle odstavce 6.

§44 odst.6) Právnícké osoby a podnikající fyzické osoby smějí nakládat s NCHLS klasifikovanými jako Acute Tox. 1 nebo 2 jen tehdy, jestliže nakládání s těmito chemickými látkami a chemickými směsmi mají

zabezpečeno fyzickou osobou odborně způsobilou. Jednotlivé činnosti v rámci nakládání s těmito chemickými látkami a chemickými směsmi může vykonávat i zaměstnanec, kterého fyzická osoba odborně způsobilá prokazatelně zaškolila. Opakované proškolení se provádí nejméně jedenkrát za 2 roky. O školení a proškolení musí být pořízen písemný záznam, který je právnická osoba nebo podnikající fyzická osoba povinna uchovávat po dobu 3 let

§44 odst.7) Právnická osoba nebo podnikající fyzická osoba je povinna vydat pro pracoviště, na němž se nakládá s NCHLS klasifikovanými jako Acute Tox. 1, 2, 3 a Skin Corr. 1, 1A, 1B, 1C a Carc.1A, 1B, 2 a Muta 1A, 1B, 2 a Repr. 1A, 1B, 2, písemná pravidla o bezpečnosti, ochraně zdraví a ochraně životního prostředí při práci s nimi. Text pravidel je povinna projednat s orgánem ochrany veřejného zdraví (KHS – Krajská hygienická stanice).

§44 odst.8) Právnické osoby a podnikající fyzické osoby jsou povinny skladovat NCHLS klasifikované Acute Tox. 1, 2 v prostorách, které jsou uzamykatelné, zabezpečené proti vloupání a vstupu nepovolaných osob.

§44 odst. 9) Právnické osoby a podnikající fyzické osoby, které nakládají s NCHLS klasifikované Acute Tox. 1, 2, jsou povinny vést evidenci těchto chemických látek a chemických směsí.

Povinnosti dle Zákona o prevenci závažných havárií č. 224/2015 Sb.

Provozovatel nebo uživatel objektu:

§3 odst.2a) zpracuje seznam, ve kterém uvede druh, množství, klasifikaci a fyzikální formu všech nebezpečných látek/směsí umístěných v objektu

§3 odst.2b) na základě seznamu provede součet poměrných množství nebezpečných látek/směsí umístěných v objektu k tomuto zákonu a podle vzorce a za podmínek uvedených v příloze č. 1.

§3 odst.2c) na základě seznamu a součtu poměrných množství nebezpečných látek/směsí umístěných v objektu zpracuje protokol uvedený v § 4 odst. 1, nebo navrhne zařazení objektu do skupiny A nebo do skupiny B.

§4 odst.1) zpracuje protokol, ve kterém zaznamená skutečnost, že množství NCHLS umístěné v objektu je menší, než množství uvedené v příloze č. 1 (sloupec 2) a součet poměrných množství nebezpečné látky/látek (směsí) provedený podle vzorce a za podmínek uvedených v příloze č. 1 k tomuto zákonu je menší než 1. Tento protokol i o nezařazení uchová pro účely kontroly.

§4 odst.3) předloží protokol o nezařazení krajskému úřadu do 1 měsíce ode dne, kdy množství nebezpečné látky/směsí umístěné v objektu přesáhne 2 % množství uvedeného v příloze č. 1 (sloupec 2) k tomuto zákonu.

§5 odst.1) navrhne zařazení objektu do skupiny A, pokud množství nebezpečné látky umístěné v objektu je stejné nebo větší, než je množství uvedené v příloze č. 1 v sloupci 2 tabulky I nebo II anebo součet poměrných množství nebezpečných látek umístěných v objektu je roven nebo větší než 1 (vztaženo ke sloupci 2).

§5 odst.2) navrhne zařazení objektu do skupiny B, pokud množství nebezpečné látky umístěné v objektu je stejné nebo větší, než je množství uvedené v příloze č. 1 k tomuto zákonu v sloupci 3 tabulky I nebo II, anebo součet poměrných množství nebezpečných látek umístěných v objektu je roven nebo větší než 1 (vztaženo ke sloupci 3).

§5 odst.3) předloží návrh na zařazení objektu do skupiny A nebo do skupiny B krajskému úřadu do 1 měsíce ode dne, kdy množství nebezpečné látky umístěné v objektu dosáhne nejméně množství uvedeného v příloze č. 1 k tomuto zákonu v sloupci 2 tabulky I nebo II nebo součet poměrných množství nebezpečných látek umístěných v objektu dosáhne hodnoty 1.

Další povinnosti a doporučení

Uživatelé nebezpečných chemických látek a směsí by měli od svých dodavatelů pravidelně vyžadovat aktuální bezpečnostní listy, kontrolovat v nich odd. 8 s údaji o expozičních limitech a také sledovat stále se rozšiřující kandidátní seznam SVHC látek. Další povinností je vést aktuální seznam látek s aktuální toxicitou kat. 1 a 2 a CMR látek a v souvislosti s nimi plnit povinnosti dle Zákona o ochraně veřejného zdraví. Pravidelně aktualizovat seznam NCHLS s ohledem na vypravování protokolu o zařazení/nezařazení objektu dle Zákona o prevenci závažných havárií. Sledovat změny v klasifikacích NCHLS, s kterými se ve firmě nakládá a zajistit správnou klasifikaci a označení pracovních lázní.

Následní uživatelé NCHLS mají mnoho povinností, které z chemické legislativy vyplývají, a ne vždy se dokáží správně orientovat v obrovském množství předpisů, ale mají možnost se obrátit na poradenské firmy,

které nabízejí odborné služby v této oblasti.

#### Poradenství v chemické legislativě

Medistyl, spol. s r.o. je firma s téměř 30 letou tradicí s působností v oblasti farmacie a chemie. Od roku 2013 je členem Svazu chemického průmyslu české republiky a v roce 2015 poprvé obhájila právo používat logo Responsible Care, což je dobrovolná iniciativa celosvětového chemického průmyslu v oblasti zdraví, bezpečnosti a životního prostředí. Hlavní činností chemického odboru společnosti Medistyl jsou rešeršní služby a poradenství v chemické legislativě včetně tvorby a revize bezpečnostních listů, zařazování objektů dle zákona PZH, provádění chemických auditů a školení zaměstnanců pro nakládání s NCHLS.

<https://www.medistyl.info/index.php/cz/podpora-chemie>

Ing. Jiřina Taitlová, ředitelka odboru chemie





# Nové, jednoduché inovace v čištění a řízení nejen chromovacích elektrolytů

Ing. Ladislav Obr, CSc., ČSPÚ Jihlava

## 1. Úvod

Povlaky chromu patří mezi rozšířené galvanické povlaky, které jsou často vylučovány pro strojírenské účely. Používají se jak pro ozdobně ochranné pokovení, kde spolu s povlaky mědi a niklu tvoří nejrozšířenější kombinace, tak i pro funkční pokovení, kde v oblasti tvrdých otěruvzdorných povlaků stojí na špičce všech skutečně užívaných povlaků pro tyto účely techniky. Významnou vlastností elektrolyticky vyloučených povlaků chromu je jejich tvrdost. Zatímco chrom vyrobený hutnickým způsobem má tvrdost okolo 300 HV, má elektrolyticky vyloučený chrom tvrdost 700 - 1200 HV. Souběžně s tvrdostí má vysoké parametry i otěruvzdornost chromových povlaků. Odolávají otěru daleko lépe, než jakékoliv jiné galvanické povlaky. Při abrazivním otěru, který probíhá při tření pohybujících se součástek jedna o druhou, má dvojice kovů tvrdý chrom – ocel, jedny z nejmenších dlouhodobých úbytků

### 1. Funkční chromování

Funkční chromování, nebo-li ve zkratce, tvrdochromování, tvoří velmi širokou a rozšířenou oblast chromování, při které jsou vylučovány tvrdé a otěruvzdorné povlaky chromu. Většinou se jedná o technické vrstvy tloušťky od několika  $\mu$  do několika set  $\mu$  a jejich vyloučení trvá i řadu hodin. Od prvního průmyslového zavedení chromování uplynulo již téměř 100 let, vždyť jeho počátky se datují k roku 1920. Nosnou a základní složkou chromovacích lázní je doposud stále oxid chromový. U funkčního chromování se jeho koncentrace pohybuje v rozmezí 200 – 300 g/l. Optimální koncentrace je 250 g/l, neboť při této koncentraci je nejvyšší katodový proudový výtěžek.

Nedílnou součástí chromovacích elektrolytů 1. a 2. generace, jsou chromité ionty. Při chromování se 10 – 30% z celkově dodaného proudu spotřebuje na redukci šestivalentního chromu na kov. Jde o katodický proudový výtěžek, který v porovnání s jinými galvanickými lázněmi, je velice nízký. Další cca 30% proudu se spotřebuje na redukci šestivalentního chromu na trivalentní, který se již dále na kovový chrom neredukuje a zůstává rozpuštěn v elektrolytu. Zbytek dodaného proudu se spotřebuje na vývoj vodíku. Důležité ale pro proces je, že trivalentní chrom v roztoku je zpětně na anodách a to cca s 30% účinností, opět oxidován na chrom šestivalentní. V elektrolytu se ustaví rovnováha mezi redukcí a oxidací při koncentraci okolo 5 g/l oxidu chromitého. Toto množství je považováno v lázních těchto generací, za optimální pro průběh chromování. Jeho nedostatek, či případně přebytek, působí negativně a značně snižuje tvorbu povlaku chromu ve stíněných místech, tj. v místech s nízkou proudovou hustotou.

**Jaké jsou důležité aspekty skutečně efektivní technologie funkčního chromování? Na co se zaměřit a co řídit, koordinovat a sledovat? Co můžeme nebo nemůžeme ovlivnit?**

**Prvním** a důležitým krokem je volba zařízení a jeho pravidelná údržba. U volby zařízení se jedná především o správnou dimenzi kabelových přívodů, dostatečnou dimenzi katodových a anodových tyčí a volba vhodných anod s dostatečnou plochou. Neméně důležitá je pak skutečně pravidelná údržba a čištění zařízení. Důležitou částí zařízení pro chromování jsou závěsy a závěsová technika. Funkční chromování vyžaduje obzvláště dostatečně dimenzované závěsy, které jsou schopné převést požadovaný proud. Velmi často se v provozech stává, že závěsy jsou elektricky poddimenzované, nepřevědou požadované množství proudu, ten se z části mění v teplo a výsledkem je rozčarování, že použitá technologie nesplňuje avizované parametry a následně avizovaný výkon.

**Druhým**, důležitým krokem je volba použitého typu pracovního elektrolytu a udržování výrobcem doporučených koncentrací jednotlivých složek lázně. Jedná se především o majoritní složky, mezi něž počítáme oxid chromový ( $\text{CrO}_3$ ) a kyselinu sírovou ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). U elektrolytů 1. generace pak ještě přistupuje obsah trivalentního chromu ( $\text{Cr}^{3+}$ ).

**Třetím** a neméně důležitým krokem, je udržování čistoty elektrolytu a zamezení jeho zbytečnému znečištění. Jedná se především o znečištění železem, těžkými kovy, ale také zbytečně vysokým obsahem trivalentního chromu. Lze se tomuto znečištění vyvarovat? Odpověď je jednoznačná, lze. Je třeba znát příčiny znečištění a omezit je na možné minimum. Především je nutné zajistit správné podmínky leptání (zdrsňování) před vlastním chromováním podle použitého základního materiálu. Zbytečně nepřeleptávat a tím nadměrně nezvyšovat rozpouštění kovů do funkčního elektrolytu. Pokud je to technologicky možné,

použit na leptání zvláštní elektrolyt s nízkým obsahem kyseliny sírové. Části povrchu dílů, které nemají být chromovány je nutné zabalit a zamezit jeho kontaktu s chromovací lázní. Ta je sama o sobě značně kyselá a silně oxidační, což urychluje rozpouštění kovů (chemicky i elektrolyticky). S narůstající koncentrací kyseliny chromové se rozpouštěcí účinek zvyšuje. Velmi důležité je také co v nejkratší době odstranit z lázně případné napadané díly, které by se jinak v lázni rychle rozpouštěly. Další znečišťující látky se mohou do chromovací lázně dostat z nevhodně použité, např. pitné vody a přenosem, po nedostatečném oplachu, z odmašťovacích lázní.

Chromovací lázně pro funkční chromování v průběhu chromování „stárnou“, což se projevuje jednak změnou jejich barevného vzhledu a jednak jsou postupně také znečišťovány. Toto znečištění je v podstatě dvojího charakteru.

S ohledem na značnou kyselost chromovacího elektrolytu a jeho silný oxidační charakter, dochází při kontaktu s řadou kovů ( např. základní materiál chromovaných dílů a pod. ) k jejich rozpouštění a tím k postupnému znehodnocování pracovního elektrolytu. Tomuto znečišťování nelze stoprocentně zabránit, ale dodržováním předepsaných technologických postupů, ho lze výrazně omezit a snížit.

Druhým typem znečišťování je vznik nerozpuštěných pevných složek. Jedná se především o anodový kal, který se díky své vyšší specifické hustotě velmi dobře usazuje na dně pracovní vany. Ten se ve stanovených časových intervalech ( 1 – 2 x za rok ) pravidelně mechanicky odstraňuje. Dalším druhem mechanického znečištění jsou drobné kovové piliny a otřepy, které se po vložení dílů do chromovací lázně uvolní z jeho povrchu a dutin do chromovacího elektrolytu. Tyto kovové částice se v elektrolytu neusazují jako anodový kal, nýbrž sedimentují velice pomalu a dlouhou dobu se vznášejí v pracovní vaně. Jejich pohyb prostorem zvyšuje i vodík, který vzniká při procesu chromování a který elektrolytem víří a míchá. Část těchto částic se v průběhu chromování dostane do těsné blízkosti chromovaného dílu, do jeho difuzní vrstvy, kdy pak následně dojde k zachycení na povrchu výrobku a jeho zachromování do vytvářeného povlaku chromu. Současně dochází i k elektroindukci těchto částic vlivem indukčního pole mezi anodami a pokovovaným dílem, který zde tvoří katodu. Tento pochod elektroindukce značně zvyšuje proces zachromování nečistot. Tyto zachromované částice pak výrazně znehodnocují kvalitu vyloučené vrstvy chromu.

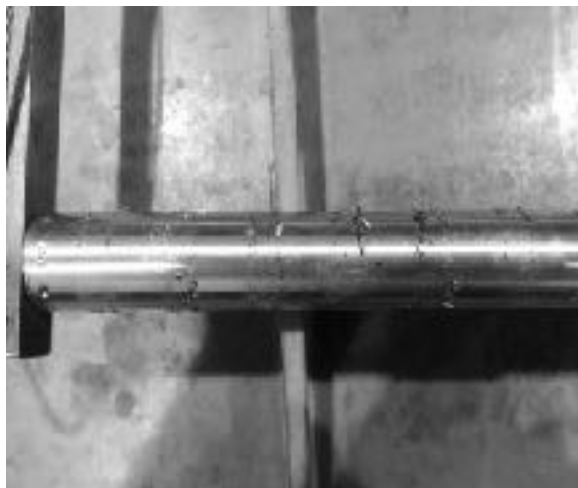
Odstranit tyto částice z elektrolytu je v současné době možné pouze dokonalou filtrací pracovního chromovacího elektrolytu. S ohledem na vysokou reaktivnost elektrolytu ( vysoká kyselost a vysoký oxidační účinek ) by bylo nasazení filtrace značně nákladné a prakticky se v provozech neprovádí. Současně by bylo při provozování filtrace značné riziko pracovního úrazu obsluhy při potřísnění. Dalším nebezpečím je, v případě vzniku nějaké netěsnosti, únik elektrolytu a vznik ekologické havárie.

Tyto výše uvedené nedostatky a rizika eliminuje nová moderní technologie za použití speciálních supermagnetů na bázi neodymu. Doposud tento systém není v technologiích funkčního chromování běžně zavedený.

Neodym se řadí do skupiny lanthanoidů, chemických prvků s protonovým číslem 57 až 71. Veškeré lanthanoidy patří mezi kovy, jsou stříbrolesklé, velmi měkké a spolu se skandiem a yttriem tvoří skupinu prvků vzácných zemin. Ze slitin a sloučenin neodymu popř. samaria se zhotovují mimořádně silné permanentní magnety. Neodymové magnety (NdFeB) se vyrábějí spékáním (sintrováním) vzácných zemin (neodym-železo-bor) ve vakuu a řadí se právem mezi technologicky nejpokrokovější výrobky na trhu. Tyto super silné magnety způsobily revoluci v moderní technice a zásadním způsobem ovlivnily aplikační možnosti magnetů a není se čemu divit, vždyť neodymový magnet je schopen unést více než tisícinásobek vlastní hmotnosti.

Na vyrobeném prototypu na této bázi, bylo odzkoušeno čištění chromovacích lázní pro funkční chromování. Testy proběhly v několika chromovnách a vždy s velice pozitivním výsledkem. Na magnetech bylo zachyceno značné množství nečistot. Po aplikaci čištění došlo ke značnému snížení povrchových defektů na vylučované vrstvě chromu a tím k podstatnému zvýšení kvality povlaku. Vlastní čištění se sestává z ponoření magnetů do spodní poloviny chromovací vany a cca deseti minutovým pohybem těchto magnetů v uvedeném prostoru vany. Po vyjmutí magnetů z funkční lázně byl proveden oplach magnetů ve vodě a následně setření zachycených nečistot vlhkým hadříkem (viz Obr. 1 – 2). Zařízení tak bylo znovu připraveno k použití.

**Obr. 1 Zachycené částice na neodymovém magnetu**



**Obr. 2 Zachycené částice na neodymovém magnetu**



Zavedení této technologie znamená **výrazné zvýšení kvality** vyloučené chromové vrstvy ( podstatné snížení počtu zakovených kovových částic v povlaku ) a ve své podstatě i vyloučení možnosti ekologické havárie a pracovních úrazů obsluhy při použití filtrace. Současně se sníží i proces rozpouštění těchto částic do lázně a tím jeho znečišťování. Odstranění kovových nečistot je možné provádět při servisní údržbě přímo v pracovní vaně, bez jakéhokoliv přečerpávání elektrolytu za minimálních nákladů oproti doposud možné filtraci.

V současné době je toto jednoduché zařízení s použitím neodymových magnetů průmyslově vyráběno a lze si ho již objednat (viz. Obr. 3). V prvotních testech bylo navrženo pro čištění chromovacích elektrolytů, ale jak se ukazuje, je jeho využití daleko širší a lze ho použít i do jiných funkčních elektrolytů v galvanotechnice k odstranění vnesených feromagnetických částic.

**Obr. 3 Průmyslově vyráběné čisticí zařízení**



V současném stavu technologie funkčního chromování je sledování koncentrace majoritních i minoritních složek chromovacích lázní spolehlivě řešitelné, bez nároků na speciální a drahé vybavení provozní laboratoře. Obsah oxidu chromového je jednoduše stanovitelný jodometrickou titrací. Změřením hustoty elektrolytu si jeho koncentraci ověříme, ale ihned zjistíme množství znečišťujících kovů. Zda se jedná opravdu o znečišťující kovy si ověříme změřením vodivosti lázně. Jelikož se jedná o nestandardní rozsah (100 - 500 mS/cm), je nutné použít kapesní nebo laboratorní přístroje, nikoli však tužkové. Podmínkou je sonda určená přímo pro galvaniku. Vodivost nového elektrolytu o koncentraci 250 g CrO<sub>3</sub>/l činí 500 mS/cm. Každý rozpuštěný přítomný gram/litr znečišťujících kovů snižuje vodivost o předem známou a tabelovanou hodnotu. Kritická hodnota vodivosti chromovacích lázní se pohybuje v rozmezí 300 – 350 mS/cm. Při snižování vodivosti lázně dochází ke zvyšování svorkového napětí na lázni, a to většinou bývá prvním ukazatelem, že se s chromovacím elektrolytem něco děje. Jednou z posledních otázek bývá stanovení obsahu kyseliny sírové. Doporučená koncentrace kyseliny sírové je v lázních 3. generace 2,8 až 3,5 g/l. Klasické vážkové stanovení síranů je náročné jednak časově a jednak již vyžaduje slušně vybavenou laboratoř se zapracovanou obsluhou. Rychlá metoda pomocí iontové chromatografie vyžaduje drahé zařízení a perfektně znalou obsluhu. I zde však již existuje jednoduchá a rychlá metoda, nevyžadující nákladného zařízení. Jedná se o spojení klasické srážecí metody a použití malé laboratorní odstředivky. Ve speciální skleněné kyvetě se pak v její kalibrované části odečte objem usazené sraženiny síranu a z kalibračního grafu pak obsah přítomné kyseliny sírové. Celé stanovení dvou vzorků a dvou „slepých“ stanovení netrvá déle než 15 až 20 minut.

V průběhu chromování dochází ke značnému vývinu a úletu aerosolu, obsahujícího mikrokapičky chromovací lázně. Ty se jednak dostávají do odsávání a způsobují po kondenzaci korozi zařízení, ale hlavně se aerosol usazuje na funkčním zařízení, spojích, kontaktech a po odpaření vody vytváří na těchto místech „krustu“ solí, která snižuje kvalitu kontaktů, či-li, zvyšuje odpor, snižuje vodivost. Proto je nutná pravidelná údržba a čištění zařízení. Ke snížení množství vznikajícího aerosolu se používají speciální tenzidy. Tenzidy starší generace vytvářely na hladině chromovací lázně nízku, ale hutnou vrstvičku pěny, která tvořila „mechanickou přepážku“ ve které se mikrokapičky lázně zachycovaly. Nová generace tenzidu nyní pracuje na jiném principu. Vytváří jen mírnou pěnu na části povrchu elektrolytu. Tím nedochází k zachytu mikrokapiček ani vodíku, ale také není tato pěna strhávána do odsávání. Hlavní funkce totiž spočívá ve změně povrchového napětí lázně a podstatně nižším výnosu aerosolu na povrchu bublinek vodíku. Číselná hodnota povrchového napětí chromovací lázně bez použití tenzidu se pohybuje okolo 70 - 75 dyn/cm ( nebo mN/m ) a s použitím nového typu tenzidu se snižuje na rozmezí 30 – 40 dyn/cm.

Posun v aplikaci měření povrchového a mezifázového napětí není již jen doménou precizně vybavených laboratoří a umožňuje toto stanovení rychle a jednoduše provádět v běžných provozních laboratořích. Lze využít metodu stalagmometrického stanovení, která je založena na vážení kapek. Spočívá ve zjištění hmotnosti kapky, která se utvoří na konci svisle umístěné kapiláry, a v okamžiku odtržení kapky od kapiláry je váha kapky rovna síle povrchového napětí působícího na obvodu kapiláry. Z hodnot váhy kapky destilované vody a tabelované hodnoty jejího povrchového napětí za dané teploty a váhy kapky měřené kapalinou, lze zjistit povrchové napětí měřené kapaliny, v našem případě chromovací lázně (1). Velmi důležité je použít stalagmometr s vhodnou odpovídající kapilárou, která umožňuje pravidelný odkap a odečtení počtu kapek. Pro chromovací lázně je vhodná přesná kapilára o vnějším průměru cca 5 mm a vnitřním do 0,5 mm. Podle zjištěných hodnot povrchového napětí lze pak poměrně přesně stanovit dávkování tenzidu, a tak zajistit minimální úlet aerosolu chromovacího elektrolytu. ( viz.Obr. 4 ).

**Obr. 4 Stalagmometr**





$$m/m_{ref.} = \gamma/\gamma_{ref.} \quad (1)$$

m - hmotnost kapky ( g )    m<sub>ref.</sub> - hmotnost kapky ref. kapal.  
 γ - povrchové napětí ( mN/m, dyn/cm )                          γ<sub>ref.</sub> - povrch. napětí ref. kapal.

Problematictější je stanovení obsahu Cr<sup>3+</sup>. Často používaná rozdílová metoda stanovení, zakládající se na jodometrickém stanovení obsahu celkového chromu od kterého se odečte hodnota šestivalentního chromu, je značně nepřesná a získané výsledky jsou často zkreslené a obtížně reprodukovatelné. To je jednak způsobeno velkým koncentračním rozdílem obou oxidačních forem chromu a jednak nepřesností klasického jodometrického titračního stanovení. Velmi přesné výsledky však dává stanovení Cr<sup>3+</sup> titrační metodou v silně alkalickém prostředí roztokem hexakynoželezitanu draselného, ovšem za použití potenciometrické indikace bodu ekvivalence s platinovou a kalomelovou elektrodou. Přesnost stanovení je 0,2 g/l a shodnost 0,3 g/l. Výhodné je použití automatického titrátoru se záznamem titrační křivky. Ostatní znečišťující těžké kovy je pak vhodné stanovit atomovou adsorpční spektrofotometrií (AAS).

Jedině, co je nutné si nechat odborně stanovit, je koncentrace přítomného katalyzátoru. Při řádném dávkování katalyzátoru v doporučeném množství, obvykle 1,5 litrů katalyzátoru na doplněných 10 kg oxidu chromového, vyžaduje stanovení cca 1 až 2x za rok. Toto stanovení je běžnou součástí servisu dodavatele lázně. Kompletní, výše popsání, rozbor chromovací lázně lze tak pohodlně stihnout zaučenou obsluhou, s minimálním vybavením laboratoře, do jedné hodiny.

Pochopením podstaty technologie funkčního chromování a hlavně pravidelným a stálým dodržováním výše uvedených aspektů této poměrně velmi "staré" technologie, můžeme dosáhnout vyloučení kvalitních povlaků chromu, za výhodně přijatelných ekonomických nákladů.

Bez nadsázky lze konstatovat, že technologie funkčního chromování je jedním z nejlevnějších a nejjednodušších procesů galvanického pokovování, který poskytuje povlaky s vynikajícími fyzikálními vlastnostmi. **Ale jak dlouho ? Jaká je budoucnost této technologie ?**

## 2. Výhled do budoucna

V blízké budoucnosti se očekávají velmi silné restriky ke sloučeninám obsahující šestivalentní chrom z důvodu svých toxických vlastností. Nařízení CLP v příloze VI klasifikuje oxid chromový jako karcinogen kategorii 1A (s H350) a mutagen kategorii 1B (s H340). Kromě toho přeloženo do „češtiny“ také je například značně akutně toxický jak při požití, při styku s kůží, ale i při vdechování, dále může způsobit podráždění kůže, očí a trávicího traktu (nařízení uvádí i poleptání). Způsobuje senzibilizaci kůže, tj. například ekzémy. Může způsobit také senzibilizaci při vdechování, tj. vyvolat astma, jako nemoc z povolání apod. A v neposlední řadě je zde určité podezření na poškození reprodukční schopnosti nebo možný účinek na specifický cílový orgán. Zpráva o posouzení rizik **I.05.16 ECHA** zmiňuje významný počet rizik negativního dopadu sloučenin šestivalentního chromu na lidské zdraví.

Jako u většiny problémů i zde je několik směrů řešení. Jako zásadní jsou považovány dva následující :

- Navrhnout a zavést jinou technologii funkčního chromování a to bez solí šestivalentního chromu
- Navrhnout a realizovat ve výrobě taková technická opatření, aby nedocházelo ke kontaktu lidského organismu se sloučeninami šestivalentního chromu

K řešení se může nabízet zavedení funkčního chromování z roztoků solí třívalentního chromu, jako tomu je u dekorativního chromování. Na rozdíl od dekorativní technologie, má technologie funkčního chromování, celou řadu výrazně odlišných potřeb a požadavků na vyloučenou vrstvu chromu. Kovový chrom nelze přímo vylučovat z vodných roztoků solí Cr<sup>3+</sup>. Je nezbytnou nutností použití komplexotvorných činidel. V těchto roztocích nelze anodicky leptat a je nutno zvolit jiný způsob předúpravy. Na olověných anodách dochází k oxidaci Cr<sup>3+</sup> na Cr<sup>6+</sup> a nelze tudíž tento typ anod použít. Vylučovaný povlak neobsahuje mikrotrhliny, jak je běžné u klasické technologie, nýbrž makrotrhliny a je nutné k požadované korozní odolnosti použít navíc jiný protikorozní povlak. Životnost nových elektrolytů na rozdíl od klasických je velice nízká a je nutné je často vyměňovat.

**Při porovnání obou technologií vychází složení jednotlivých typů :**

<b>Klasická s Cr<sup>6+</sup></b>	<b>„Nová“ s Cr<sup>3+</sup></b>
Kyselina chromová	Chromitá sůl

Kyselina sírová (sekundární katalyzátor)	Komplexní činidlo Pufr Přísady
Olověné anody	Inertní anody

### V současné době jsou známy dvě varianty nové technologie s použitím Cr<sup>3+</sup>

„Cr <sup>3+</sup> “, chromování - varianta 1 Technologický postup	„Cr <sup>3+</sup> “, chromování - varianta 2 Technologický postup
Odmaštění	Odmaštění
Moření	Elektrolytické odmaštění
Elektrolytické odmaštění A/K	Moření ( HCl )  Chemické niklování(3–30 min., 1–10 μ, 90°C)
Předniklování	Chromování
Pololesklý nikl	Tepelné vytvrzení ( 700 °C, 30 min. )  Aktivace niklu
Chromování	Leštění ( Ra < 0,2, sjednocení bar. Odstínu )

Porovnáme-li obě výše uvedené varianty se stávajícími technologiemi funkčního chromování, lze zcela jednoznačně konstatovat :

#### **Technologie „Cr<sup>3+</sup>“ tvrdochromování ( v obou variantách )**

- - je ve vývojové fázi
- - žádná z variant není zatím v ČR ani zkušebně zavedena
- - technologie vyžaduje mezivrstvu niklu
- - vyžaduje složitější provozní zařízení
- - technologicky je náročnější na obsluhu
- - vyžaduje automatizaci ( dávkování, regulaci technologických parametrů )
- - technologie není vhodná pro kusovou výrobu
- - technologie je oproti stávající výrazně nákladnější

### **3. Závěr**

Závěrem se tudíž naskytá otázka, zda možný, výše uvedený druhý směr řešení, tj. „odstínění“ lidského organismu od sloučenin šestivalentního chromu, není tou **výhodnější variantou**, zvláště v období průmyslové revoluce a zavádění automatizace a robotizace na pracovištích ? Již dnes v řadě podniků a provozů pracují chromovací linky v automatické režimu v plně uzavřeném prostoru. Není jednodušší a nákladově přijatelnější použít stávající klasickou technologii funkčního chromování, která je za 100 let existence téměř dokonale propracovaná a praxí ověřená, s dotažením zásad ochrany zdraví obsluhy, než vymýšlet náročnější, složitější, méně kvalitní a hlavně mnohem nákladnější technologie, které nás zbavují konkurenceschopnosti ve světovém měřítku ? **Co na to vzít „selský rozum“ ?**

# Modifikace kompozitních materiálů uhlíkovými plnivými a jejich povrchová úprava

<sup>1</sup>Jiří Bárta, <sup>1</sup>Lenka Hýlová

<sup>1</sup>Výzkumný a zkušební letecký ústav, a. s., Praha, Česká republika,  
[jiri.barta@vzlu.cz](mailto:jiri.barta@vzlu.cz), [hylova@vzlu.cz](mailto:hylova@vzlu.cz),

## Abstrakt

Článek pojednává o vyztužení epoxidové pryskyřice pomocí různých uhlíkových částic využitých jako plniva. Plniva byla aplikována ve škále koncentrací a jejich vliv byl vyhodnocen srovnáním elektrické vodivosti, tvrdosti a také schopnosti podstoupit chemické a následně elektrochemické pokovení. Ze srovnání vyplývá, že na všechny sledované parametry má pozitivní vliv přítomnost především vícečetných uhlíkových nanočástic v řádu procent.

**Klíčová slova:** Epoxidová pryskyřice, uhlíková plniva, elektrická vodivost, modifikace povrchu

## Úvod

Epoxidové pryskyřice patří do rodiny nízkomolekulárních látek s více než jednou epoxidovou skupinou. Jako polymery jsou označovány sloučeniny s opakující se strukturou tvořenou jedním nebo více monomery – základními stavebními jednotkami polymerů. Polymery se dělí na termoplasty a termosety. Termoplasty mohou být vlivem tepla opakovaně tvářeny do nových tvarů, kdežto termosety jsou po zesíťování vytvářeny do finální podoby. Epoxidové pryskyřice byly objeveny v roce 1909 panem Prilecschjewem. Mohou být snadno vytvrzeny pomocí variace tvrdidel, jejichž vhodnou kombinací lze dosáhnout požadovaných vlastností výsledného materiálu. Epoxidové pryskyřice vykazují velmi dobré materiálové parametry jako jsou výborná tuhost, chemická a tepelná odolnost, přilnavost k mnoha povrchům, nízkou roztažnost a toxicitu, funkce elektrického izolantu atd. Např. mez únavy je vyšší než u běžných hliníkových slitin. Tyto vlastnosti pryskyřice předurčily k širokému využití jako matrice pro vlákna vyztužené kompozity, povlaky proti silnému opotřebení a obecná adhesiva, navíc snesou teplotu až 175 °C. Dále je nutné zmínit i jejich výbornou kompatibilitu s dlouhou řadou běžně používaných plniv. Jistou nevýhodou epoxidových pryskyřic je delaminace spolu s vnitřní křehkostí a nízkou lomovou houževnatostí. [1,2] Jak bylo zmíněno výše, pryskyřice se často vyztužují plnivými, jejich vhodná kombinace s matricí vede k novým materiálům s unikátními vlastnostmi. V případě použití nanočástic a vláken jako plniv vznikají nanostruktury využívané jak v průmyslu, tak ve výzkumu pro svoje široké pole a potenciál aplikací. Nanoplňiva (obvykle 1-100 nm) díky kvantovým omezením, která se v této velikostní kategorii projevují, ovlivňují optické, teplotní, a elektrické vlastnosti. Mezi další důležité parametry nanomateriálů patří velké třecí síly mezi atomy na povrchu, indukující asymetrické povrchové napětí, které způsobuje změny vazebných vzdáleností v krystalových mřížkách vedoucí k dalšímu ovlivnění teplotních, elektrických a mechanických vlastností. [3] Jelikož jsou pryskyřice reálnými izolanty a zároveň vykazují výborné mechanické vlastnosti, snaže o jejich zvodivostnění se věnuje velká pozornost. Např. přidání 0,5 – 1 w % grafenových částic sníží významně jejich rezistivitu bez ovlivnění pevnosti v tahu výsledného materiálu. Rezistivita se takto sníží o více než dva řády. [4] V případě studií zabírajících se epoxy-grafenovými a epoxy-uhlíkovými-vláknitými kompozity je vliv na mez stlačitelnosti zanedbatelný.[5] Významný vliv na vodivost, a to až o 13 řádů v porovnání s čistou pryskyřicí, měl uhlíkovou pěnou plněný a grafenem obalený nanokompozit. [6] V rámci porovnání byla vyzkoušena uhlíková vlákna a nanočástice jako plniva pro epoxidovou pryskyřici, kde pro dispergaci nanočástic byly využity různé techniky míchání, nebo aplikace ultrazvuku. Vliv těchto plniv byl sledován především pomocí elektrické vodivosti, respektive rezistivity. Obsah plniv se pohyboval od 0,03 do 0,5 %. Bylo zjištěno, že práh vodivosti se snižuje s obsahem nanočástic, v tomto případě byl nejnižší stanoven na 0,05 %. [7] Další článek se soustředil na ovlivnění elektrické vodivosti pomocí grafenových nanočástic jako plniva pro pryskyřici. I zde se při koncentraci částic 1,38 % (objemových) vodivost zvýšila o 7 řádů oproti čisté pryskyřici. [8] Tato studie pojednává o vlivu uhlíkových vláken a nanočástic jako plniv na elektrickou vodivost kompozitů z epoxidové pryskyřice. Tyto pryskyřice následně prošly procesem metalizace.

## Experimentální část

Jako pryskyřice byla využita tekutá směs Araldite® LY5052 a tvrdidlo Aradur® 5052 (oba Huntsman Advanced Materials GmbH, Švýcarsko). Plniva zastupovala dvě volby: komerčně dostupná uhlíková vlákna, CARBOBYK-9810 (BYK-Chemie GmbH, Německo), a vícečetné uhlíkové nanotrubic (MWCN) NANOCYL® NC7000™ (Nanocyl SA, Belgie, připravené procesem napařování - Catalytic Chemical Vapor Deposition (CCVD)). Různé typy míchání byly porovnány pro dosažení optimální disperze částic v pryskyřici a

také co nejvyšší vodivosti. Částice Nanocyl byly dispergovány ultrazvukem (ponorná Ti sonda s výkonem 300W, 2 minuty, 4 opakování pulsní sekvence), Thinky mixer (Thinky Mixer ARE-310, dvakrát při 2000 rpm 20 s + odpěnění 1000 rpm 10 s, ultrazvuk 2 minuty), a dispergátor (Dispermat CA60-M1, 9600 rpm 30 min, chlazený vodou na 7 °C, odpěnění). 2, nebo 3 mm pláty o rozměru 10x10 cm byly připraveny nalitím směsí do forem a odpěněním pomocí vakuové pumpy. Po 24 h byly vzorky vytvrzeny při 70 °C po dobu 5 h. Plniva byla aplikována se stoupající koncentrací od 0,5 do 2 %. V textu jsou vzorky označeny jako MCF (mletá uhlíková vlákna), MWCN (vícestěnné uhlíkové nanotrubičky), techniky dispergace: S-ultrazvuk, TM-thinky mixer, D-dispergátor. Číslo za označením symbolizuje koncentraci plniva, např. D 0,5 znamená disperze MWCN s 0,5 % plniva.

Hodnoty rezistivity byly změřeny pomocí přístroje Keysight B2980A s rezistivní celou N1424A (Keysight Technologies, USA). Přístroj byl naprogramován, aby měřil hodnoty rezistivity v jednotkách  $\Omega \cdot \text{cm}$  přepočítaných podle rozměrů elektrod. Všechny vzorky byly v rezistivní cele fixovány přitlakem 3 kg. Měření byla opakována alespoň 30 ×.



Přístroj Keysight B2980A s rezistivní celou N1424A



Shore D tvrdoměr

**Obr. 1** Ilustrační obrázky měřících zařízení.

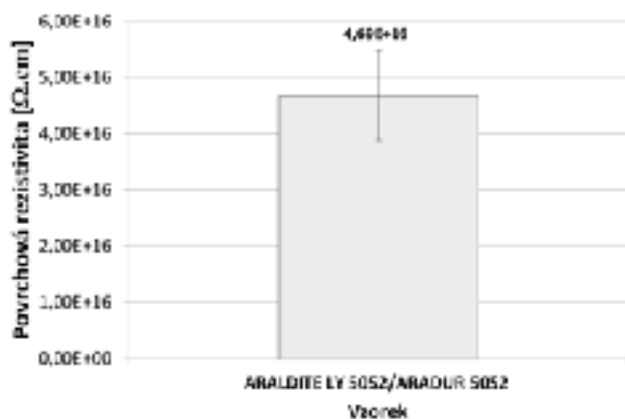
Tvrдость vzorků byla testována pomocí tvrdoměru Shore D (TQC, Německo) podle ISO 868. Měření byly provedena alespoň 30 ×.

Vzorky byly aktivovány jak je popsáno v tzv. Shipleyho procesu. Jako první krok se vzorky odmastí během 1 minuty v lehkém kyselém roztoku detergentu. V druhém kroku se aktivují kyselým leptáním v kyselině sírové fluorovodíkové, v každé při laboratorní teplotě po dobu 1 minuty. V každém kroku se vzorky důkladně opláchnou deionizovanou vodou. Následuje aktivace roztokem  $\text{PdCl}_2$  s přídavkem redukčního činidla  $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{NaCl}$  a okyseleného  $\text{HCl}$  po dobu 3 minut. Naočkované vzorky byly chemicky povlakovány v lázni  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , EDTA,  $\text{NaOH}$  (pH 8-10) s přídavkem  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  po dobu 20 minut. Po oplachu byly vzorky upevněny do galvanické lázně  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  s  $\text{NaCl}$  po dobu 20 min. Jako anody byly využity nerezové pláty a celý galvanický proces byl proveden při  $1,8 \text{ A/dm}^2$ .

## Výsledky a diskuze

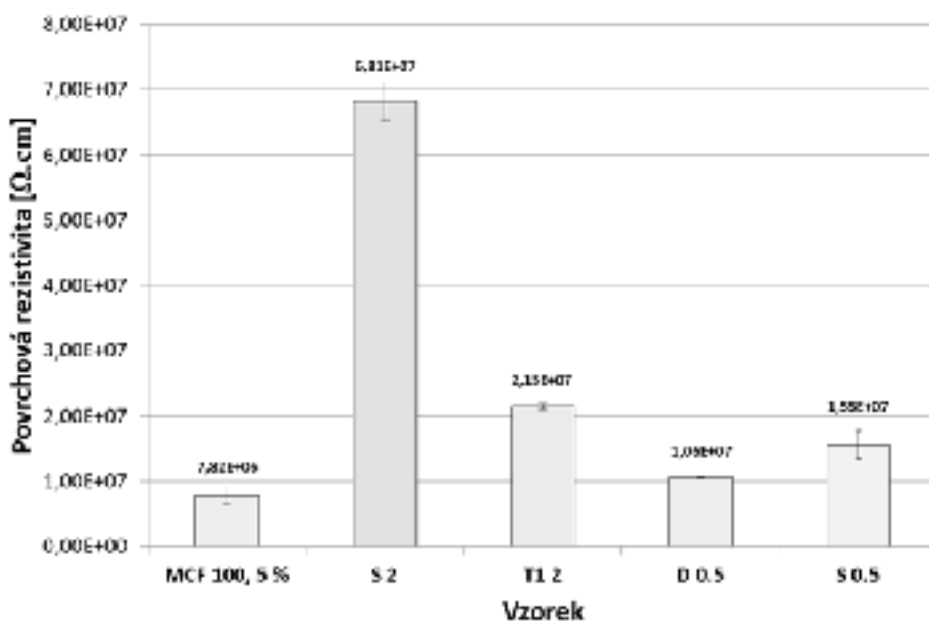
### Povrchová rezistivita

Po změření povrchové rezistivity byly porovnány výsledky pro čistou pryskyřici a pryskyřici vyztuženou několika typy uhlíkových plniv ve zvoleném rozsahu koncentrací.



**Obr. 2** Povrchová rezistivita čisté epoxidové pryskyřice a vzorku MCF 100, 2 %

Obrázek 2 porovnává povrchovou rezistivitu čisté epoxidové pryskyřice, jejíž hodnota je  $4,69 \cdot 10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$  – nejvyšší a referenční pro ostatní, se vzorkem vyztuženým 2 % mletých uhlíkových vláken, u kterého rezistivita klesla o signifikantních 7 řádů.

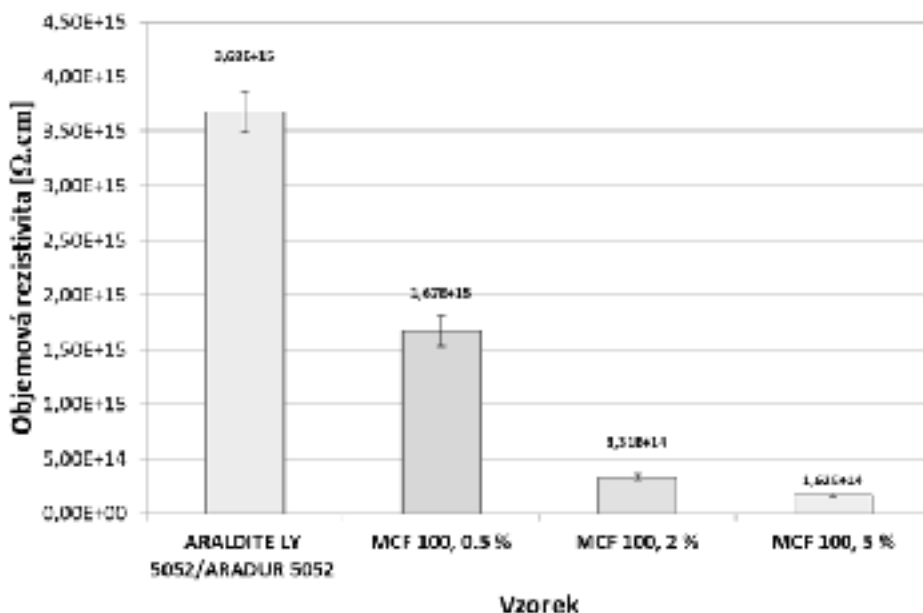


**Obr. 3** Povrchová rezistivita vzorků MCF 100, 5 %; S 2; T1 2; D 0,5; a S 0,5

Z obrázku 3 je patrné, že vyšší přídavek plniv ve formě mletých uhlíkových vláken, nebo víceštěnných nanotrubic v koncentracích od 0,5 do 5 % vedl k snížení povrchové rezistivity k hodnotám v řádu M $\Omega$ , což je oproti čisté pryskyřici hodnota o 9 řádů nižší (P $\Omega$ ). Jako nejlepší se z námi srovnávaných vzorků jeví MCF 100 s 5 % mletých uhlíkových vláken, který vykazuje rezistivitu  $7,82 \cdot 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ .

### Objemová rezistivita

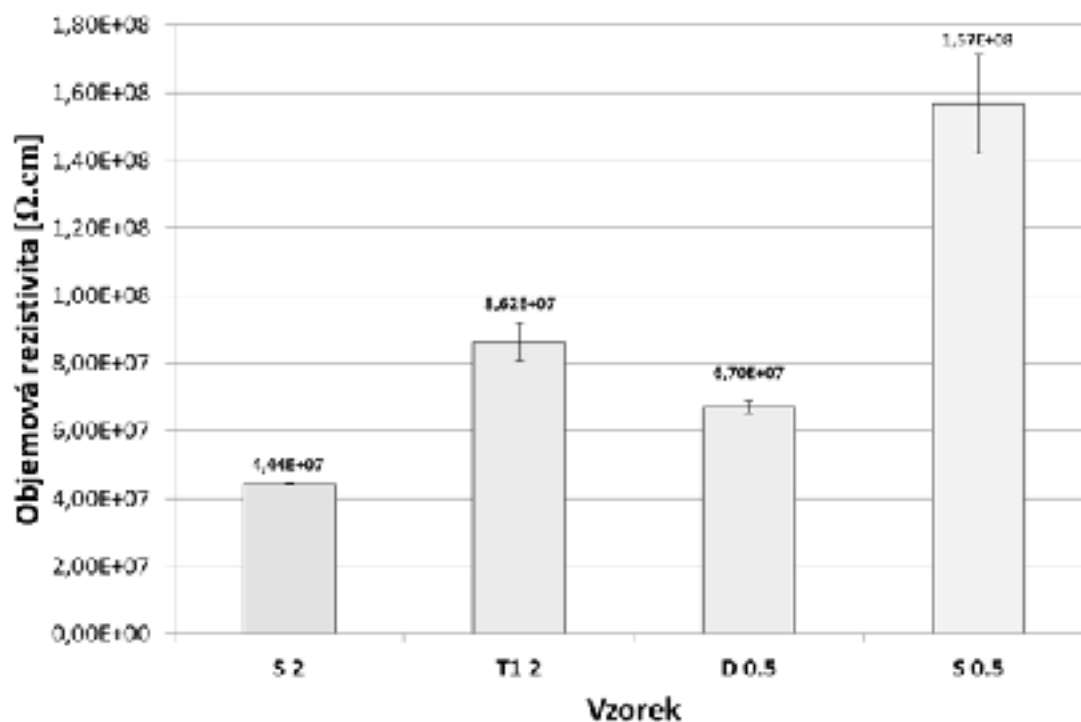
Z měření tzv. skrze vzorky byly určeny hodnoty objemové rezistivity.



**Obr. 4** Objemová rezistivita čisté pryskyřice, MCF 100, 0,5 %; MCF 100, 2 %; a MCF 100 5 %

Hodnoty objemové rezistivity čisté pryskyřice v obrázku 4 odpovídají materiálu čistého izolantu. Pokud se do matrice vloží plniva ve formě uhlíkových vláken, hodnoty rezistivity se řádově blíží těm pro čistou pryskyřici a nedochází tedy k signifikantnímu ovlivnění objemové rezistivity na rozdíl od povrchové rezistivity.



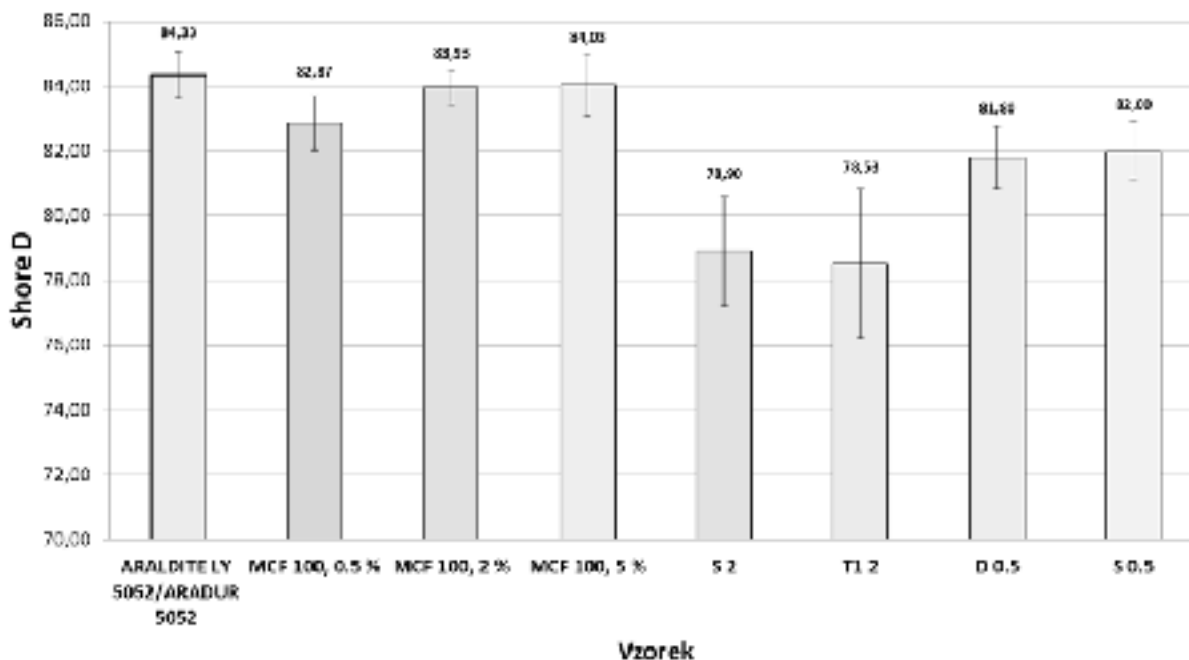


Obr. 5 Objemová rezistivita vzorků S2; T1 2; D 0,5; a S 0,5

Z obrázku 5, kde je zobrazeno srovnání objemově rezistivity dalších vzorků, vyplývá, že pro dosažení nejnižší možné rezistivity je nutné jako plnivo použít víceštěnné nanotrubičky v koncentraci 2 %, kde bylo dosaženo poklesu rezistivity o 7 řádů oproti čisté pryskyřici.

#### Tvrdość Shore D

Testy tvrdosti vzorků mohou snadno určit, jakým způsobem plniva ovlivňují vnitřní strukturu a mechanické vlastnosti.



Obr. 6 Tvrdość Shore D vzorků čisté pryskyřice, MCF 100 0,5 %; MCF 100, 2 %; MCF 100, 5 %; S 2; T1 2; D 0,5; S 0,5

Z obrázku 6 je patrné, že vyztužení epoxidové pryskyřice vícečetnými uhlíkovými nanotrubicemi uděluje vzniklému kompozitu nejnižší tvrdost z námi zkoumaných vzorků. U vzorků, kde bylo jako plniva využito mletých uhlíkových vláken, byly dosaženy vyšších hodnot tvrdosti.

## **Závěr**

Z našich pozorování vyplývá, že koncentrace nanočástic jako plniv nebyla v našem případě dostatečná pro přímé galvanické pokovení. Z měření vychází, že 0,5 % přídavek MWCN při správné dispergaci částic (D – dispergace ultrazvukem) je dostatečné pro saturaci vodivosti a zároveň pro zvýšení tvrdosti. Takto připravené vzorky vykazovaly jak vhodnou vodivost, vyšší tvrdost, tak jistou jednoduchost výroby vzorků, která byla často u vyšších koncentrací obtížná.

## **Poděkování**

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

## **Literatura**

- [1] BELLO, Sefiu A., AGUNSOYE, Johnson O., HASSAN, Suleiman B., ZEBASE KANA, Martiale M. and RAHEEM, A. Isiaka. Epoxy Resin Based Composites, Mechanical and Tribological Properties: A Review. *Tribology in Industry*. 2015. vol. 37, no. 4, pp. 500-524.
- [2] JIN, Fan-long, LI, Xiang and PARK, Soo-Jin. Synthesis and application of epoxy resins: A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2015. vol. 29, pp. 1-11.
- [3] LIU, Shan, CHEVALI S. Venkata, XU, Zhiguang, HUI, David and WANG Hao. A review of extending performance of epoxy resins using carbon materials. *Composites Part B*. 2018. vol. 136, pp. 197-214.
- [4] WENTZEL, Daniel, MILLER, Sandi and SEVOSTIANOV, Igor. Dependence of the electrical conductivity of graphene reinforced epoxy resin on the stress level. *International Journal of Engineering Science*. 2017. vol. 120, pp. 63-70.
- [5] GOVOROV, Alexey, WENTZEL, Daniel, MILLER, Sandi, KANAAN, Ahmed and SEVOSTIANOV, Igor. Electrical conductivity of epoxy-graphene and epoxy-carbon nanofibers composites subjected to compressive loading. *International Journal of Engineering Science*. 2018. vol. 123, pp. 174-180.
- [6] LI, Shuang, HAN, Xiao, ZHAO, Xiaoran and ZHAO, Yan. High-efficiency enhancement on thermal and electrical properties of epoxy nanocomposites with core-shell carbon foam template-coated graphene. *Composites Part A*. 2019. vol. 120, pp. 95-105.
- [7] ZHANG, Yuxuan, LI, He, LIU, Peng and PENG, Zongren. Study on Electrical Properties and Thermal Conductivity of Carbon Nanotube/Epoxy Resin Nanocomposites with Different Filler Aspect Ratios. 2016 IEEE International Conference on High Voltage Engineering and Application (ICHVE) [online]. 2016. [viewed 2019-04-05]. Available from: DOI: 10.1109/ICHVE.2016.7800771
- [8] ZHENG, Wankun, CHEN, Wen'ge, ZHAO, Maiqun, REN, Shuxin and FU R. Yongqing. Interfacial structure and mechanism for strengthening and enhanced conductivity of graphene/epoxy nanocomposites. *Polymer*. 2019. vol. 163, pp. 171-177.



# Procesy slitinového pokovování zinek-nikl MacDermid Enthone

Ing. David Popelka, Jaromír Vrbata, MacDermidEnthone s.r.o.

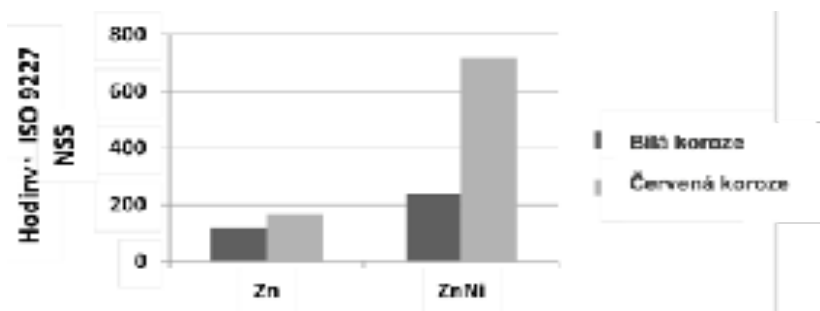
## 1. Úvod

Dnešní požadavky automobilového průmyslu, i ostatních odvětví s sebou přináší neustále rostoucí požadavky na zvyšování a stálost kvality výroby. V oblasti protikorozních povrchových úprav je automobilový průmysl zastoupen téměř z 50 %. Díky tomu se výrazně podílí na trendech a vývoji v tomto odvětví.

V posledních několika letech se výrazně zvyšuje tlak na snižování emisí CO<sub>2</sub> a NO<sub>x</sub> u automobilů. Jedním z kroků je vývoj nových pohonných spalovacích, hybridních a elektrických jednotek. Druhým krokem je snižování hmotnosti automobilů používáním vysokopevnostních ocelí, hliníku, karbonu, plastů. Tato opatření znamenají nové výzvy i v oblasti protikorozních povrchových úprav. Se zvyšujícími se požadavky dochází ke zvyšování poptávky po povrchové úpravě zinek-nikl.

## 2. Výhody slitinových povlaků zinek-nikl

- **Výrazně vyšší korozní odolnost povlaků ZnNi ve srovnání s povlakem Zn**



- **Vysoká tvrdost povlaků ZnNi ve srovnání s jinými procesy**, ochrana pokovené vrstvy před poškozením. Galvanické vrstvy zinku, a dokonce i zinkové lamely jsou často nahrazovány povlakem ZnNi z důvodu vyšší korozní odolnosti při mechanickém namáhání.

Tvrdost povlaků:

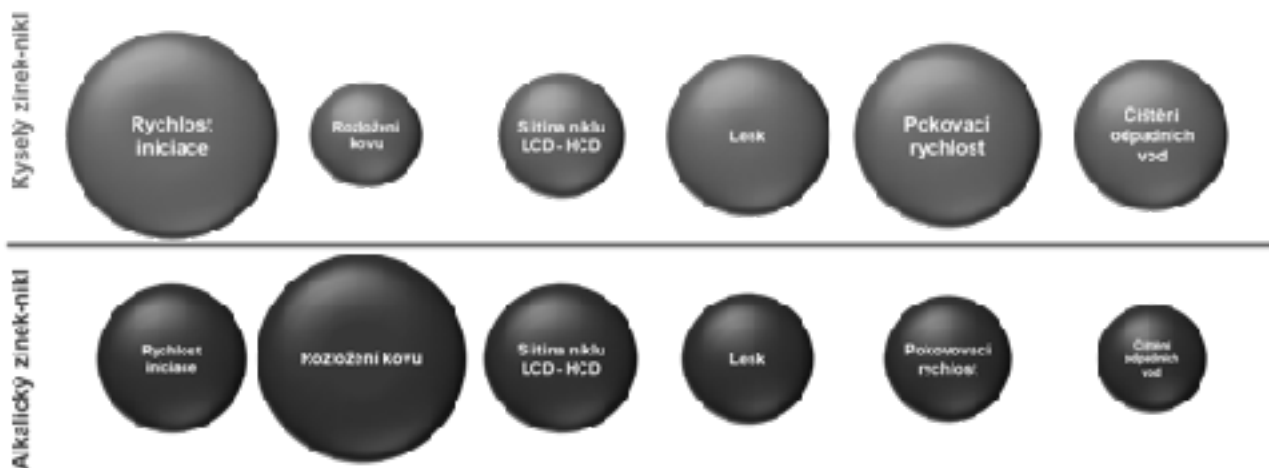
- Zinkové lamely: ≤100 HV
- Zinek: ≥100 HV
- Zinek-železo (0,8%): 200 HV
- Zinek-nikl (14% Ni): 500 – 550 HV

- **Výrazné snížení výskytu kontaktní koroze** při používání hliníkových materiálů ve srovnání s povlakem Zn, vlivem tvorby ochranného povlaku na vrstvách ZnNi

## 3. Druhy procesů zinek-nikl

**Alkalické procesy ZnNi** se dělí na procesy na základě bázi hydroxidu sodného a hydroxidu draselného, kdy se procesy na bázi hydroxidu draselného mimo jiné vyznačují výrazně vyšší proudovou účinností a jemnější krystalickou strukturou povlaků.

**Slabě kyselé procesy ZnNi** se obecně vyznačují nejvyšší proudovou účinností, vyšší iniciační schopností a leskem povlaku. Nejčastější použití pro pokovení litinových dílů a pro hromadné pokovení.



**Specifika zařízení:**

Alkalický ZnNi	Slabě kyselý ZnNi
Nerozpustné anody: Ocel, austenitická ocel, nikl	Rozpustné anody zinek a nikl
Vymrazovací zařízení (mimo KOH)	Separátní anodové okruhy (Ni a Zn)
Generátor (rozpouštěcí vana) na Zn	Membránový anodový systém (volitelně)
Pohyb katodové tyče, míchání pomocí venturiho trysek	Pohyb katodové tyče, míchání vzduchem a pomocí venturiho trysek

**4. Slitinné procesy zinek-nikl MacDermid Enthone**

Enviralloy NiFlex 12		alkalický závěsový proces s tažnými povlaky pro následné tváření
Enviralloy NiSpeed		Alkalický proces s nejvyšší odolností proti napalování
Enviralloy 12-15 (G2)		Robustní vysoce výkonný proces pro hromadné aplikace
Zincrolite Sprint		Alkalický proces s nejvyšší produktivitou
ZINCROLYTE KCL NI IV ZINCROLYTE NI V		Kyselé procesy s nejvyšší účinností pro závěsové a hromadné aplikace

**Alkalické procesy:**

**Enviralloy NiFlex 12**

- Závěsové aplikace



- Stejnomořný pololesklý vzhled
- Tažné povlaky
- Výborné rozložení vrstev a stabilní složení slitiny
- Ocelové anody bez nutnosti použití membránové technologie
- Vysoká účinnost

#### ***Enviralloy NiSpeed***

- Závěsové aplikace
- Lesklé povlaky, bez napalování ve vysokých proudových hustotách
- Ocelové anody bez nutnosti použití membránové technologie
- Výborné rozložení vrstev a stabilní složení slitiny
- Vysoká účinnost

#### ***Enviralloy 12-15 (G2)***

- Bubnové aplikace
- Vysoká proudová účinnost a pokovovací rychlost
- Robustní proces s výborným rozložením slitiny a vrstev
- Ocelové anody bez nutnosti použití membránové technologie

#### ***Zincrolyte Sprint***

- Závěsové a hromadné aplikace
- Nevyšší proudová účinnost z alkalických procesů, zaručující vysokou produktivitu
- Jemnozrnná krystalická struktura
- Vysoká vodivost
- Výborné rozložení vrstev a stabilní složení slitiny
- Žádné sedimenty na anodách, vanách a v potrubí
- Bez vymražování

#### **Slabě kyselé procesy:**

##### ***ZINCROLYTE KCI Ni IV***

- Vysoká účinnost a pokovovací rychlost
- Pololesklé povlaky bez tvorby nárůstků
- Dobrá hloubková účinnost a rozložení niklu ve slitině
- Slabé komplexy, bez obsahu **amoniaku**

##### ***ZINCROLYTE Ni V***

- Jednotný vzhled
- Vylepšená hloubková účinnost, rozložení vrstev a niklu ve slitině
- Méně přísad, jednodušší obsluha
- Bez kyseliny **borité** a **amoniaku**

## 5. Předúprava před procesy zinek-nikl

Požadavky na předúpravy v galvanických linkách s procesy zinek-nikl se kromě operace moření nijak zásadně neliší od předúprav pro zinkování, nebo dekorativní pokovení a jsou nastaveny pro konkrétní galvanický provoz a jeho sortiment.

U procesu moření je nezbytné dokonalé stažení povlaků zinek-nikl z kontaktů a opravovaných dílů. V případě nedokonalého stažení zůstává na povrchu amorfní, nevodivá vrstva niklu, která způsobuje specifické vady pokovení.

Pro tento účel vyvinula firma MacDermid Enthone přísady s inhibitory, které urychlují rozpouštění niklu, ale zároveň chrání základní materiál proti přemoření a navodíkování.

Vysokopevnostní oceli: **ACTANE ST + ACTANE 4000**

Běžná ocel: **ACTANE ST + ACTANE 4200**

## 6. Poupravy povlaků zinek-nikl

**Pasivační přípravky TriPass** jsou kyselé roztoky, které se skládají z trojmocného chrómu a dalších pomocných látek. Reagují se zinkovanými nebo zinko-niklovými povrchy a vytvářejí konverzní vrstvu. Hlavním účelem použití pasivace je další zvýšení korozní odolnosti. Hlavní typy pasivací jsou modrá nebo transparentní, silnovrstvá a černá. Každý typ pasivace vykazuje odlišné charakteristické rysy. Na výběr jsou pasivace s kobaltem, i bez kobaltu.

Kromě zajištění barvy a další odolnosti proti korozi působí pasivace také jako adhézní vrstva k anorganickým / organickým typům utěšňovacích přípravků / post dipů. U modré a silnovrstvé pasivace je utěsnění volitelné. Při aplikaci změni barvu z duhově modré na jednotně stříbrné. U černých pasivací je použití utěsnění / post dipu nezbytné, z důvodu získání požadovaného vzhledu a korozní odolnosti.

**Modrá**, tenký film, hladká vrstva a dobrý základ pro utěšňovací přípravky. Při vhodném nastavení transparentní, bezbarvý vzhled.

**Silnovrstvá**, silnější vrstva s prasklinami, lze získat výrazné duhové barvy.

**Černá**, silná vrstva se strukturou kvěťáku vyžaduje aplikaci utěsnění (sealerů), nebo post dipů, kvůli vzhledu a korozní odolnosti.

**Utěšňovací přípravky ENSEAL a Torque'N'Tension** pomáhají splňovat různé konečné požadavky. Vlastnosti sealeru jsou silně určovány jejich složením a mohou být organické, anorganické nebo jejich směsi. Utěšňovací přípravky pomáhají zajistit:

- vyšší odolnost proti korozi
- Odolnost proti opotřebení
- Odolnost proti chemikáliím / brzdovým kapalinám
- Odolnost proti otiskům prstu
- Vzhled
- Definovaný koeficient tření

Roztoky **post dipů** jsou určeny speciálně pro černé aplikace. Výrazně zlepšují vzhled, korozní odolnost, otěruvzdornost a zpoždění tvorby bílého závoje.

**Lubrikanty** neposkytují dodatečnou korozní odolnost, poskytují kluzné vlastnosti a možnost detekce UV zářením.

## 7. Závěr

Neustále rostoucí požadavky na povrchovou úpravu vytváří tlak na vývoj nových specifických procesů, nebo úpravu procesů stávajících. Často je nutný výběr konkrétního procesu, nebo jeho nastavení dle podmínek a způsobu užívání.

Široké portfolio produktů a zkušenosti specialistů technického týmu MacDermid Enthone umožňuje stanovit nejlepší řešení, která dokáží splnit specifické podmínky konkrétního galvanického provozu a požadavky konečného zákazníka.

# Odolnosť anodicky oxidovaných hliníkových zliatin utesnených na báze zirkónia v alkalickom prostredí

J. Záchenská, P. Szelag, M. Zemanová, SSPÚ, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovensko

## Úvod

Korózia hliníka a jeho zliatin závisí od stálosti vytvorenej ochrannej oxidovej vrstvy. Princípom je reakcia kovového povrchu a príslušného prostredia. Hliník má amfotérny charakter a je rozpustný v kyslej aj zásaditej oblasti a nerozpustný v oblasti neutrálnej. V kyslých roztokoch vznikajú rozpustné soli, pričom v zásaditých vznikajú hlinitaný a rôzne komplexné zlúčeniny. Korózne napadnutie preto rastie od neutrálnej oblasti ku kyslej alebo zásaditej; minimálne napadnutie je v rozmedzí pH od 5,5 do 8,5. Prostredie môže na hliník a jeho zliatiný pôsobiť trojako:

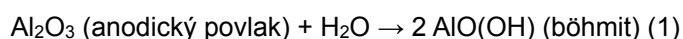
1) Základný kov nie je výrazne napadnutý; evidentný je rovnomerný rast oxidovej vrstvy potlačujúcej ďalšiu koróziu. 2) Na porušených miestach oxidovej vrstvy alebo na hraniciach zŕn vzniká lokálne napadnutie, ktoré môže postupovať smerom do hĺbky materiálu. 3) Agresívne pôsobenie korózneho prostredia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

Anodickou oxidáciou sa na povrchu hliníkoveho predmetu vytvára vrstva oxidu hlinitého. Ide o konverzný povlak (je tvorený produktmi reakcie medzi kovom a prostredím). Konverzné povlaky sa vyznačujú dobrou príľnavosťou k základnému kovu, nerozpustnosťou vo vode a organických rozpúšťadlách a najmä vysokým elektrickým odporom, ktorý zvyšuje koróznou odolnosť spomaľovaním priebehu anódovej polreakcie [1]. Používa sa jednosmerný alebo striedavý prúd, pričom upravovaný predmet je anódou a katódou je elektróda zhotovená z hliníka, titánu, olova alebo nehrdzavejúcej ocele. Na proces vplýva viacero faktorov: čas trvania procesu, typ prúdu, prúdová hustota, pracovné napätie, zloženie kúpeľa, pracovná teplota a zloženie upravovaného predmetu. Zmenou ktoréhokoľvek z nich dochádza k zmene vlastností vrstvy (tvrdosť, hrúbka, farba, pórovitosť, možnosti dodatočných úprav) [1]. Vytvorená vrstva má charakter anorganického nekovového povlaku, ktorý v zmysle definície konverzných povlakov [1] obsahuje zložku upravovaného kovu a jednu alebo viacero zložiek daného kúpeľa. Celková povrchová vrstva predmetu sa sumárne skladá z troch po sebe idúcich vrstiev:

- a) kovová vrstva – Al
- b) pasívna (bezpórovitá) kompaktná oxidová vrstva - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- c) pórovitá oxidová vrstva - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Konečná kvalita filmu do značnej miery závisí od typu použitého elektrolytu. Z tohto dôvodu sú vyvíjané rôzne procesy a techniky utesňovania za účelom zosilnenia korózne odolnosti spomínaných povlakov.

Utesňovanie anodických vrstiev na hliníku vedie k uzavretiu medzikryštálových oblastí a zvýšeniu obsahu viazanej vody a hydroxidov v povlakoch. Dochádza k tvorbe viacerých foriem hydratovaného oxidu hlinitého, spomedzi ktorých je najviac zastúpenou formou böhmit - chemicky sa jedná o hydroxid-oxid hlinitý AlO(OH). Termodynamická štúdia tvrdí, že pri nižších teplotách vzniká hydrargilit Al(OH)<sub>3</sub>; böhmit naopak vzniká až pri teplotách nad 80 °C. Je chemicky stabilnejší a menej rozpustný ako hydrargilit a jeho tvorba je popísaná reakciou utesnenia [2]:



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

Cieľom práce bolo študovať nový typ utesnenia anodicky oxidovanej (AAO) hliníkovej zliatin v roztoku na báze zirkónia (Zr) a porovnať ho so štandardom, ktorý predstavovala hydrotermálne (HS) utesnená AAO hliníková zliatina. Pripravené materiály sa testovali v alkalickom prostredí, hlavným dôvodom je používanie detergentov alkalického povahy v automobilovom a leteckom priemysle.

## **Experiment**

Hliníková zliatina AA 1070 s rozmermi 7 cm x 3 cm x 0.1 cm sa chemicky upravila a následne elektrochemicky oxidovala v elektrolyte kyseliny sírovej. Chemická úprava vzoriek pozostávala z odmastenia, morenia a vyjasňovania, časy jednotlivých typov úprav boli 3 min pri teplote 75°C s 3 min oplachom medzi jednotlivými operáciami. Proces elektrolýzy prebiehal za použitia jednosmerného prúdu s prúdovou hustotou  $j_A = 1,6 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$  resp. napätia 16 V a teplotou elektrolytu 16 – 22 °C. V priebehu elektrolýzy sa elektrolyt miešal stlačeným vzduchom. Čas anodickej oxidácie bol 20 min s následným oplachom v rovnakom čase ako čas trvania anodickej oxidácie. Po oplachu nasledovalo utesňovanie vzoriek, ktoré sa realizovalo tzv. hydrotermálnym spôsobom a v komerčnom roztoku fluorozirkoničitanu amónneho (Pragokor BP, Pragochema, Czech Republic). Skúmala sa odolnosť materiálu v alkalickom prostredí. Vzorky utesnené hydrotermálne sa ponorili do vriacej destilovanej vody počas 30 minút. Vzorky utesnené spôsobom Zr sa ponorili do pripraveného roztoku po dobu 10 minút pri teplote 60 °C. Po vytiahnutí z roztoku bola dobre prepláchnutá v tečúcej a následne destilovanej vode a potom sa nechala vysušiť pred teplovzdušným ventilátorom po dobu 3 min. Hodnotenie kvality utesnenia sa vykonalo podľa normy ISO 3210. Pripravené vzorky vyhovovali kritériu kvalitného utesnenia.

Pripravil sa roztok NaOH s pH=8 a 11. Vzorky sa ponorili do roztokov a v určených časových intervaloch vytiahli, opláchli destilovanou vodou, vložili do exikátora a zväžili. Pripravené a exponované materiály sa skúmali viacerými metódami (vizuálne, IR spektroskopiou prístrojom NIKOLET 5700 od firmy Thermo Electron Corporation). Korózne správanie pripravených materiálov sa zisťovalo s použitím softvéru GPES (PP). Pracovalo sa v trojelektrodovom systéme, pričom referenčnou bola kalomelová elektróda, pracovnou elektródou bola vzorka a protielektrodou grafitová elektróda. Na určenie koróznej rýchlosti v Tafelovej oblasti sa vzorky polarizovali rýchlosťou 1 mV s<sup>-1</sup> v intervale -0.1 až 0.1 V od OCP.

## **Výsledky a merania**

Testovalo sa korózne správanie rôznym spôsobom utesnenej anodicky oxidovanej hliníkovej zliatiny v alkalickom prostredí. Utesnenie sa realizovalo hydrotermálne a na báze roztoku fluorozirkoničitanu amónneho. Korózne správanie sa skúmalo v roztoku NaOH s pH = 8 a pH = 11. Korózna odolnosť sa vyhodnocovala metódou merania zmeny hmotnosti v čase a elektrochemicky. Korózne produkty sa analyzovali IČ spektroskopiou.

Zaznamenávali sa zmeny hmotnosti vzoriek v závislosti od času ponoru v roztokoch s rozdielnym pH. Vzorky AO+HS a AO+Zr ponorené do roztoku s pH = 8 vykazujú mierny nárast hmotnosti. V prípade vzoriek, ktoré boli ponorené do roztoku s pH = 11 je zmena hmotnosti výraznejšia. Hmotnosť hydrotermálne utesnenej vzorky na začiatku prudko stúpa a po 210 h času expozície sa výrazne nemení. Na vzorke AO+Zr v prostredí roztoku s pH = 11 sa počas expozície hmotnosť znižuje. Vizualna zmena pre vzorky testované v roztoku s pH = 8 pre oba typy utesnenia nie je výrazná. V prípade testovaných materiálov ponorených do roztoku s pH = 11 je po ukončení expozície vizualna zmena na povrchu vzoriek výrazná pre oba typy utesnení. Na Obr. 1 je zaznamenaný utesnený anodicky oxidovaný materiál a po expozícii 720 h v roztoku NaOH s pH = 11. Na povrchu testovaného materiálu pre oba typy utesnenia je viditeľná zmena povrchu po dlhodobej expozícii v alkalickom roztoku.

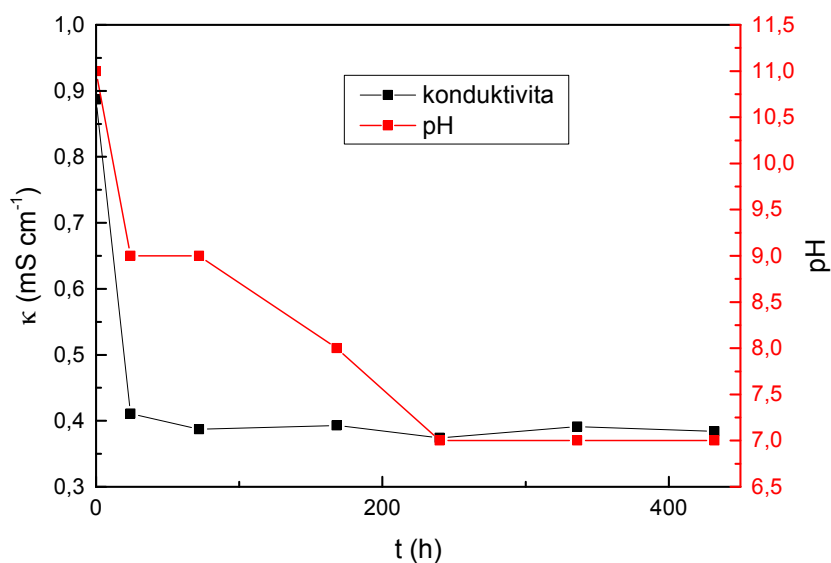
a (0h)

b (720h)

c (0h)

d (720h)

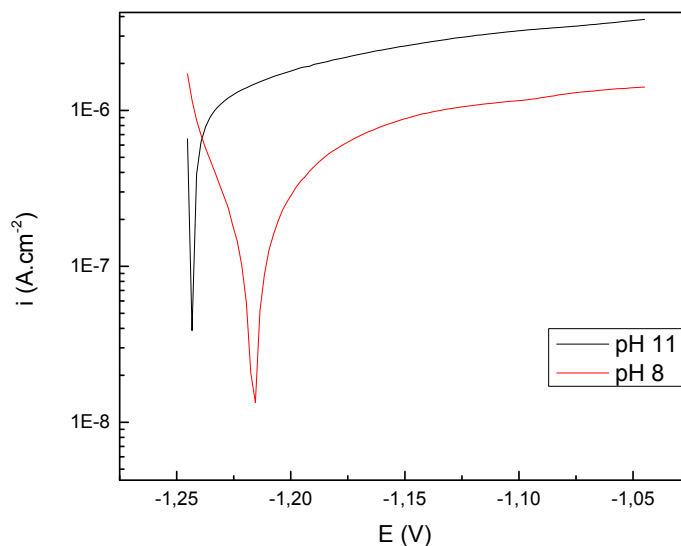
**Obr. 1** Zobrazenie povrchov vzorky AO+HS (a, b) a AO+Zr (c, d) v roztoku s pH = 11



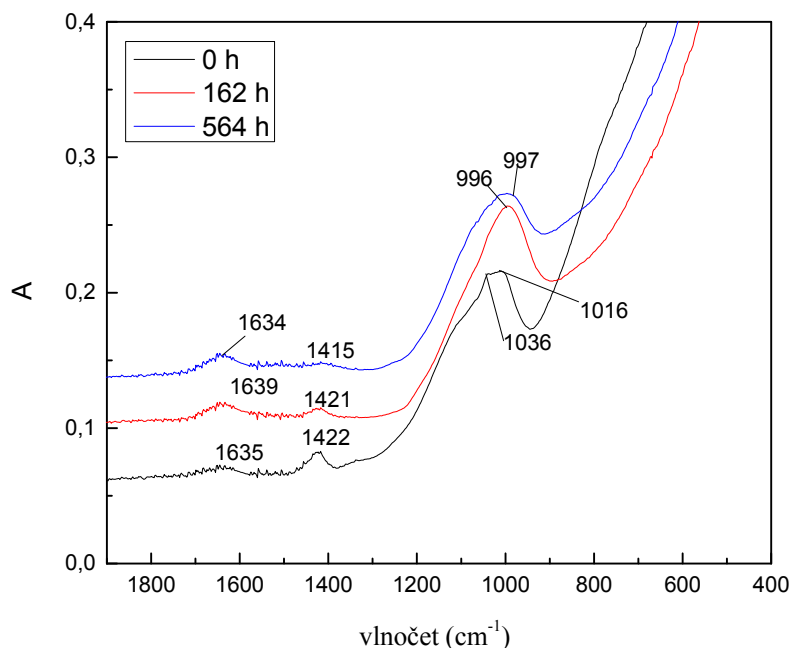
**Obr. 2** Závislosť mernej vodivosti a pH roztoku s ponorenou vzorkou AO+Zr od času

Zaznamenávali sa zmeny mernej vodivosti a pH testovaného roztoku od času (Obr. 2). Po 24 h došlo ku zmene vodivosti a následnej stabilizácii. Významná zmena pH nastala po 24 h a 240 h, následne už sa pH skúmaného roztoku nezmenilo. Zmena charakteristík roztoku a zároveň vizuálna zmena povrchu potvrdzujú reakciu medzi testovaným materiálom v roztoku.

Na obrázku 3 sú polarizačné kivky materiálu AO+Zr bezprostredne po utesnení. Záznamy potvrdzujú výbornú odolnosť v alkalickom prostredí (hodnoty prúdovej hustoty a korózných potenciálov) a nižšiu agresivitu prostredia s pH = 8.



**Obr. 3** Porovnanie polarizačných kriviek vzoriek utesnených na báze zirkoničitých katiónov v roztokoch s rôznym pH



**Obr. 4** IČ spektrum vzorky AO+Zr ponorenej v roztoku NaOH s pH = 11 v oblasti vlnočťov od 2000  $\text{cm}^{-1}$  do 400  $\text{cm}^{-1}$

Infračervenou spektroskopiou sa analyzovali povrchy vzoriek v rôznych časových intervaloch: na začiatku v čase 0 h, po 336 h a po ukončení expozície IČ spektrá vzoriek boli kvôli prehľadnosti rozdelené na dve časti: oblasť vlnočťov od 4000  $\text{cm}^{-1}$  do 2000  $\text{cm}^{-1}$  a oblasť od 2000  $\text{cm}^{-1}$  do 400  $\text{cm}^{-1}$ . IČ merania potvrdili na povrchu AO+Zr prítomnosť böhmitu  $\text{AlO}(\text{OH})$ . Po dlhodobom vystavení zásaditému prostrediu böhmit prechádza na bayerit, čo sa prejavilo v posune vlnočťov.

Porovnávala sa odolnosť utesnenej anodicky oxidovanej hliníkovej zliatiny v alkalickom prostredí. Utesnenie sa realizovalo hydrotermálne a v komerčnom roztoku na báze fluorozirkoničitanu amónneho. Pripravené vzorky sa dlhodobo exponovali v zásaditom prostredí s rôznym pH. Testovanie potvrdilo nepriaznivý vplyv alkalického prostredia na upravený hliník a jeho zliatiny bez ohľadu na typ utesnenia pre dlhodobú expozíciu.

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

## **Referencie**

1. Chovancová M., Fellner P., Špirk E., Hudec I., Zemanová M., Híveš J.: Základy korózie a povrchovej úpravy materiálov, 133 (2010)
2. Hao L., Cheng B. R.: Sealing Processes of Anodic Coatings – Past, Present, and Future, METALAST International Inc., Minden, Nev., Metal Finishing (2000)
3. Mason, R. B., Clark, S., Klingerberg, M., Berman, E., Voevodin, N.: An investigation of electrolytic colouring process of anodized aluminum coatings. Metal Finishing 109, 25 (2011).

# Prevedenie a pravidla prevádzky zdrojov v koróznom prostredí galvanizovní

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

V roku 2019 sme si povedali niečo o nových trendoch digitálneho riadenia napájacích zdrojov pre elektrochémiu. V tomto roku naviažeme na prednášku, kde si popíšeme a prakticky ukážeme prevedenie a pravidlá prevádzky napájacích zdrojov, aby sme zabezpečili ich dlhú životnosť, spoľahlivosť a dokonca aj nominálne parametre.

## I. Okolité prostredie

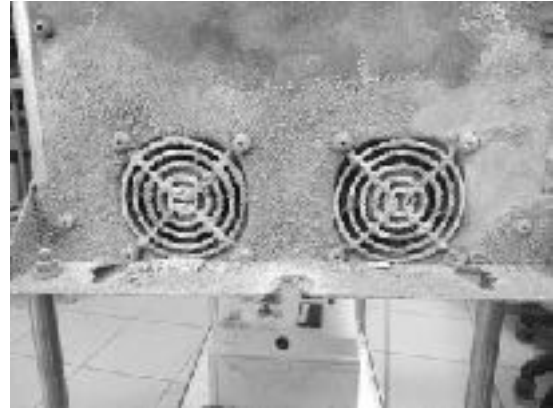
Nemusíme nijako rozvíjať, že prostredie galvanizovní je veľmi korozívne a to má neblahé následky jednak na ľudí, a jednak na technológiu v nej. Na obr.1 môžeme vidieť napájací zdroj, ktorý bol zapožičaný ako náhrada do nemenovanej prevádzky a vrátil sa po dvoch týždňoch. Zdroj je zrelý na kompletnú výmenu výkonových prvkov a medených pásníc.



Obr. 1 - Výkonový zdroj po 2 týždňoch v galvanizovní



Obr. 2 Výkonový zdroj po 1 roku prevádzky



Obr. 3 - Vykryštalizované soli na výkonovom zdroji po roku prevádzky

Umiestnenie zdroja bolo v rozpore s užívateľským manuálom, ktorý definuje okolité prostredie. Pre platnosť záruky a zákonného servisu je nutné, aby okrem iného zákazník zabezpečil prívod čistého vzduchu na chladenie zdrojov. Agresívne výpary účinkujú buď priamo, alebo vo forme kondenzátu. Kondenzát je okrem iného vysoko vodivý a tým môže dochádzať k skratom na primárnej strane zdroja, kde je vysoké napätie. Takýto skrat takmer pravidelne spôsobí poruchu zdroja a môže byť nebezpečný pre obsluhu. Náklady spojené s neustálym servisom môžu byť radšej investované do potrebnej vzduchotechniky.

Iné riešenie je použitie zdrojov s vodným chladením, ktoré sú voči pôsobeniu agresívnych výparov odolnejšie. Podmienka správneho fungovania je v kvalite prívodnej vody a samozrejme jej teplote a prietoku. Všetky tieto parametre sú špecifikované v užívateľských manuáloch, alebo priamou komunikáciou s obchodným oddelením firmy NES Nová Dubnica, s.r.o.



Obr. 4 - Detail technického riešenia zdroja s vodným chladením

## II. Umiestnenie zdrojov

Napájacie zdroje by nemali byť umiestnené priamo pri technológii. Dôvod prečo sa to robí je len finančný. Pre veľké prúdy je nutný veľký prierez vodiča a tým rastie jeho cena. Odpor medeného vodiča z hľadiska geometrických rozmerov môžeme definovať ako

$$R = 0.0175 \frac{l}{S} \quad (1),$$



kde  $R$  je odpor vodiča v  $\Omega$ ,  $l$  je dĺžka vodiča v m, a  $S$  je prierez vodiča v  $\text{mm}^2$ . Uvedme si názorný príklad.

Majme technológiu, ktorá potrebuje prúd o hodnote maximálne  $I_{\text{MAX}} = 2000\text{A}$  a napätie na elektródach  $U_{\text{ELE}} = 10\text{V}$ . Dodaný zdroj bol vyšpecifikovaný na parametre  $U_{\text{NOM}} = 15\text{V}$  a  $I_{\text{NOM}} = 2500\text{A}$ . Ak má byť na elektródach  $U_{\text{ELE}} = 10\text{V}$ , tak úbytok na prívodných vodičoch by mal byť maximálne  $U_{\text{LOST}} = 5\text{V}$  ( $U_{\text{LOST}} = U_{\text{NOM}} - U_{\text{ELE}} = 15\text{V} - 10\text{V} = 5\text{V}$ , berieme idealizovaný prípad, kde úbytok napätia bude len na prívodných vodičoch). Pri maximálnom prúde  $I_{\text{MAX}} = 2000\text{A}$ , musí byť maximálna hodnota odporu na prívodných vodičoch rovná  $R_{\text{MAX,Pair}} = 0.0025\Omega$  ( $R_{\text{MAX,Pair}} = U_{\text{LOST}} / I_{\text{MAX}} = 5\text{V}/2000\text{A}$ ), respektíve  $R_{\text{MAX,Single}} = 0.00125\Omega$  na jeden pól prívodného vodiča. Pri tomto odpore skúsime vyrátať požadovaný prierez vodiča pri dĺžke napr. 2m, úpravou vzorca 1 dostaneme:

$$S = 0.0175 \frac{l}{R} = 0.0175 * \frac{2}{0.00125} = 28\text{mm}^2$$

**V skutočnosti to musí byť ešte oveľa väčší prierez**, pretože stratový výkon by na jednom póle bol až **5kW** ( $P_{\text{HEAT}} = R_{\text{MAX}} * I_{\text{MAX}}^2$ )!!! V praxi sa požadovaný prierez vodiča počíta pomocou prúdovej hustoty  $J$ , ktorú napr. zvolíme  $J = 2.5\text{mm}^2/\text{A}$ .

$$S = I_{\text{max}} / J = 800\text{mm}^2$$

Vidíme, že oproti prvotnému návrhu  $28\text{mm}^2$  je to veľký rozdiel. Odpor takéhoto vodiča bude podľa vzorca 1

$$R = 0.0175 \frac{l}{S} = 0.0175 \frac{2}{800} = 0.00004375\Omega \quad (\text{pre } 2\text{m vodič})$$

$$R = 0.0175 \frac{l}{S} = 0.0175 \frac{20}{800} = 0.00043750\Omega \quad (\text{pre } 20\text{m vodič})$$

A výkonová strata na vodiči je rovná

$$P = R I^2 = 0.00004375 * 2000^2 = 175\text{W} \quad (\text{pre } 2\text{m vodič})$$

$$P = R I^2 = 0.00043750 * 2000^2 = 1750\text{W} \quad (\text{pre } 20\text{m vodič})$$

Ak umiestnime zdroj vedľa vane, povedzme 2m, tak potrebný prierez vodiča podľa vzťahu 1 bude  $800\text{mm}^2$  a viac. Objem takéhoto vodiča je daný jeho prierezom x dĺžkou, takže  $800\text{mm}^2 \times 2000\text{mm} = 1600000\text{mm}^3 = 1600\text{cm}^3$ . Hustota medi je  $8.96\text{g}/\text{cm}^3$ , takže hmotnosť medi je  $1600\text{cm}^3 \times 8.96\text{g}/\text{cm}^3 = 14336\text{g} = 14.33\text{kg}$ . Cena medených pásníc je v čase písania článku okolo  $7\text{€}$  za  $1\text{kg}$ , takže výsledná cena je **100€** za jeden pól, takže **200€** za obidva póly JEDNORAZOVO. Strata bude rovná  $0.35\text{kW}$ , teda  $0.35\text{kWh}$  energie. Povedzme, že technológia pracuje 8h denne počas celého roka. Množstvo premrhannej energie je  $0.35\text{kWh} * 8 * 365 = 1.02\text{MWh}$ . Pri sadzbe  $0.1\text{€} / \text{kWh}$  to činí **102€ / rok**.

Pri tejto prevádzke zdroja 2m od vane hrozí poškodenie vyobrazené na obr. 2 a 3 s servis, ktorý je takmer zbytočný a dodáva sa nový zdroj, kde je cena okolo  $5900\text{€}$ . Pri menej závažných poruchách je servis minimálne  $2000\text{€}$ . Ročná strata je teda **minimálne**  $2000\text{€} + 102\text{€} = 2102\text{€}$  ročne a **maximálne** pre daný zdroj **6002€ ročne!**

Ak umiestnime zdroj do bezpečnej vzdialenosti a vhodného ovzdušia povedzme 20m od vane, tak cena bude úmerne väčšia a to **1000€** za pól a **2000€** za oba póly JEDNORAZOVO. Strata bude rovná  $3.5\text{kW}$ , teda  $3.5\text{kWh}$  energie. Povedzme, že technológia pracuje 8h denne počas celého roka. Množstvo premrhannej energie je  $3.5\text{kWh} * 8 * 365 = 10.2\text{MWh}$ . Pri sadzbe  $0.1\text{€} / \text{kWh}$  to činí **1020€ / rok**.

Pri tejto prevádzke zdroja 20m od vane v dobre vetranej a čistej miestnosti nehrozí takmer žiadny servis a zdroje môžu fungovať správne roky.

Rozdiel v úspore teda je minimálne **1082€** a maximálne až **4982€ ročne**. Umiestniť napájacie zdroje v dobrom prostredí má teda zmysel.

### III. Teplota okolia

Teplota okolia je veľmi dôležitá z hľadiska životnosti zdrojov a je nutné ju v predpísaných hodnotách udržať. Vysoká okolitá teplota komplikuje chladenie výkonových komponentov, ktoré sú špeciálne v galvanotechnike počas procesu trvalo namáhané.

### IV. Kvalita rozvodnej sústavy

Výkonové zdroje sú navrhované tak, že svoje nominálne parametre dosiahnu pri istých vstupných podmienkach a to je 400V/50Hz s toleranciou +/- 10%, takže rozsah je od 360V do 440V. Ak vstupné napätie je mimo rozsah, tak už výkonový zdroj nemôže dosiahnuť svoje nominálne parametre resp. vyhlási chybu. Ak zákazník ma povedzme naprázdno združené napätie v sieti napríklad 380V, tak je pravdepodobnosť, že pri zaťažení siete nastane pokles pod túto hranicu a tým nastáva problém, že zdroj nedosiahne požadované napätie na výstupe a tým pádom aj požadovaný prúd do technológie.

Riešenia existujú v podstate dve:

- Zmena odbočky na distribučnom transformátore na vyššie napätie v sieti.
- Ak nám „chýba“ pomerne malé napätie na dosiahnutie požadovaného prúdu, tak zväčšenie prierezu prívodných vodičov do vane. Túto problematiku sme už načrtli v kapitole II. Toto má však zmysel len vtedy, ak je úbytok na prívodných vodičoch naozaj markantný (napríklad 1V na 1 pól).

### V. Účinnosť zdroja

Účinnosť má vplyv na ekonomickú stránku prevádzky zdroja a vyjadruje pomer medzi výstupným výkonom a vstupným príkonom. Mnoho prevádzok má ešte staré tyristorové zdroje, ktoré okrem hmotnosti majú pomerne nízku účinnosť, povedzme okolo 70% resp. 0.70. Moderné spínané zdroje dosahujú účinnosť okolo 90% resp. 0.9.

Majme technológiu, ktorá ide 365 dní po 8 hodín na 10V a 2000A. To je 20kW výkonu a za hodinu je to 20kWh dodanej energie do procesu, za celý deň to je 160kWh energie a za rok to činí 58.4MWh.

- Ak máme tyristorový zdroj, kde je účinnosť 0.70, tak sme do zdroja za rok „natlačili“ 58.4MWh / 0.70 = 83.4MWh energie. Pri sadzbe 0.1€ na 1kWh to ročne činí  $0.1€ * 83400kWh = 8340€ / rok$ .
- Pri spínanom zdroji je účinnosť 0.9, takže ročne sme dodali do zdroja 58.4MWh / 0.9 = 64.9MWh a to ročne pri rovnakej sadzbe činí **6490€ / rok**.

**Úspora energie za jeden rok je 13MWh a 1940€ (50440Kč).**

### VI. Strata za výluku prevádzky

Samozrejme, že v prípade akejkoľvek poruchy sa musí technologický proces zastaviť a jeho zastavenie neblaho vplyva na fungovanie firmy a jej zisk. Navyše, ak vznikne problém počas technologického procesu, kde nesmie prísť k prerušeniu dodávky elektrickej energie, tak zničíme aj povrchovo upravovaný kus, ktorý musíme uhradiť za vlastné peniaze.

### Záver

Zdanlivo veľké investičné náklady sa rozumným prístupom môžu vrátiť už prvé roky po vzniku danej investície. Úspora je nielen finančná, ale aj ekologická a to je v dnešnej dobe pomerne dôležité a žiadané.

# Těžké kovy v říčních sedimentech

Ing. Jaroslav Růžička, Praha

Těžké kovy jsou dominující ukazatel charakterizující zbytkové znečištění odpadních vod z galvanizoven. Vyskytují se zde ve formě nerozpuštěné a rozpuštěné, často ve formě komplexních iontů. Jejich dominující negativní vliv na vodní biocenózu je jedním z hlavních kritérií hodnocení míry přípustného znečištění. Jestliže je dostatečně propracován negativní vliv na povrchové vody, neplatí to zcela pro říční sedimenty. Obecně lze považovat za významné hodnocení znečištění těchto látek těžkými kovy. Kontaminované sedimenty se hromadí v místech s nízkou turbulencí (např. jezové zdrže) a během vyšších vodních stavů dochází k jejich posunu dále po toku. Rovněž změny ve složení povrchové vody mohou zvyšovat mobilitu těchto kovů ze sedimentu. Závažnost tohoto problému podtrhuje skutečnost, že ve vodních ekosystémech může být zachyceno v sedimentech až 90% zátěže toku.

Potřeba zabývat se kontaminací sedimentů těžkými kovy v provozech galvanizoven není většinou naléhavá, běžně se hodnotí stav čištění odpadních vod dle platných limitů, obsažených v rozhodnutí příslušného vodohospodářského orgánu. Případný význam tohoto hodnocení lze předpokládat v následujících případech:

Při zpracování podrobných ekologických auditů.

V případech závažných úniků těžkých kovů v důsledku havárií.

V případech podrobného hodnocení stavu znečištění toků (např. v rámci šetření správce povodí apod.).

Hodnocení přijatelné kontaminace říčních sedimentů těžkými kovy je v současnosti složitým problémem, protože původní limitní hodnoty (nadto jen pro některé kovy) byly novelou vládního nařízení č. 401/15 Sb. zrušeny a nahrazeny poněkud neurčitým požadavkem „nezhoršování původního stavu“. Na druhé straně správce toku v případě odtěžování říčních sedimentů a jejich jakostního zhoršení se může opřít o odpadovou legislativu.

V dalším bude probrán současný stav metod hodnocení nebezpečnosti pevných říčních materiálů těžkými kovy (říční sedimenty a bentos). Stručně k mechanismu vlastního pochodu záchytu těžkých kovů v říčních sedimentech. Sedimenty představují heterogenní systém, tvořený anorganickou i organickou složkou, jak živou, tak neživou ve formě hlubších i jemnějších částic, popřípadě i v koloidním stavu. Toxické kovy se váží, jak k organické složce, tak k jílovým materiálům. Mechanismus záchytu je dán sorpcí, srážením, spolusrážením nebo mohou být začleňovány do skupiny minerálů. Míra jejich schopnosti transportu, možnost jejich potenciálního uvolňování ze sedimentu a následná toxicita jsou odvislé především od chemismu vody, složení sedimentů (množství organické hmoty) a od vlastností konkrétního kovu a oxidačního stupně, ve kterém se nachází, dále dle druhu a stability vazeb, hodnot pH a oxidačně-redukčního potenciálu. Ten může ovlivnit zadržování kovů buď přímo nebo nepřímo změnou oxidačního stavu iontů, tvořících komplexy s kovy. Ve svrchních vrstvách sedimentu probíhá zejména sorpce na oxidy železa a manganu, popř. spolusrážení s hydroxidy a oxohydroxidy. Hlavním faktorem jsou zde převládající oxidační podmínky. Sedimenty jsou často anoxické již několik milimetrů pod povrchem a v tomto redukčním prostředí převažuje způsob fixace tvorbou sulfidů, vyznačující se nízkou rozpustností. Dojde-li ke kontaktu s kyslíkem, jsou oxidovány a dojde k rozkladu sulfidů.

Kontaminovaný sediment dle povahy věci prioritně ohrožuje bentické části vodních organismů (vodní živočichové, vodní rostliny, popř. ryby). V případě uvolnění těžkých kovů do rozpustné formy je struktura ohrožitelných vodních organismů podstatně širší. Při absenci závazně přijímaných norem v pevných říčních materiálech je důležité určit konkrétní míru rizika, kterou představují nebezpečné vazební formy těžkých kovů schopné jejich uvolnitelnosti. To se provádí pomocí tzv. *sekvenční analýzy*. Používaná stupnice této vazební síly vychází z vazebních forem těžkých kovů, zachycených v pevných materiálech. Rozlišuje se následující:

Ionto výměna

Karbonátová forma

Vazba na oxidy Fe a Mn

Vazba na organickou hmotu

Reziduální (tj. neuvolnitelná) forma

Hlavní ukazatelé hodnocení nebezpečnosti:

*Distribuční koeficient  $K_d$*  – podíl koncentrace kovu v sedimentu a jeho koncentrace ve vodě. Udává se zpravidla v logaritmické podobě a je-li jeho hodnota větší než pět, hodnocený polutant preferuje vazbu do pevné fáze, je-li hodnota nižší, než čtyři jde o látky, které se uvolňují snadno a jsou tudíž biologicky potenciálně více nebezpečné.

*Koeficient nebezpečnosti  $HQ$*  – určuje nebezpečí kovu pro vodní prostředí na základě porovnání koncentrace s tzv. ukazatelem EQS. Vyčísluje se podle vztahu  $HQ=c_s/EQS$ , kde  $c_s$  je monitorovaná koncentrace kovu v sedimentu. Protože hodnoty EQS nejsou zavedeny, používají se benchmarkery USEPA – koncentrace prahového účinku. Toxické nebezpečí je signalizováno v případě, že  $HQ$  je větší než jedna. Dostupné údaje hodnot TEC pro vybrané těžké kovy jsou uvedeny v tabulce.

Hodnoty TEC pro vybrané kovy

	As	Cd	Pb	Zn
TEC mg/kg	9,8	0,99	36	120

Pozn.: TEC (Threshold Effect Concentration)

Klasifikace účinku znečištění na bentické organismy je uvedena v následující tabulce:

HQ	<1	1-2	2-10	>10
lokalita	neznečištěná	nízká zátěž	střední zátěž	vysoká zátěž
účinek na vodní organismy	vratný	bez akutního nebezpečí	ztráta citlivých druhů	snížení diverzity společenstva

*Faktor mobility  $MF$*  – hodnotí biologickou dostupnost a nebezpečí kovů na základě vazebné síly v sedimentu podle vztahu  $MF= c_{1+2}/c_s \cdot 100(\%)$ , kde  $c_{1+2}$  je koncentrace škodliviny vázaná ve dvou nejvíce dostupných frakcích sedimentů (výměnné a karbonátové) a  $c_s$  celková koncentrace škodliviny v sedimentu. Tento ukazatel vyjadřuje schopnost sedimentu uvolňovat mobilní (nejtoxicičtější) formy těžkých kovů během změn podmínek vodního prostředí.

*Risk Assessment Code (RAC)* – na základě  $MF$  kvantifikuje nebezpečí prostředí takto:

RAC	1	2	3	4	5
	%	%	%	%	%
MF	<1	1-10	11-30	31-50	>50
nebezpečí	žádné	nízké	střední	vysoké	velmi vysoké

*Biota sediment akumulční faktor (BSAF)* – vyjadřuje schopnost bentických organismů kumulovat škodliviny ze sedimentu. Vyjadřuje se podílem koncentrace škodliviny v biomase bentosu a v sedimentu.

Z uvedeného vyplývá, že jde o velmi složitý a náročný postup, jak souhrnně vyjádřit míru biologické nebezpečnosti kontaminace říčních sedimentů jednotlivými těžkými kovy. Při akceptování požadavku „nehoršování“ současného stavu této kontaminace program výsledků podrobných průzkumů musí

v konkrétních lokalitách respektovat řadu okolností (který kov je z hlediska kontaminace aktuální, úroveň kontaminace nad posuzovaným úsekem, případná existence dalších zdrojů znečištění níže po toku). Proto se jeví v praxi účelné používat určitého zjednodušení popsané sekvenční analýzy s cílem odlišit souhrnně podíl uvolnitelných forem kovu od reziduálního zbytku.

**Závěr:**

Říční sedimenty jsou velmi citlivý indikátor kontaminace toků těžkými kovy. Akceptování „Zásady nezhoršování současného stavu“ pro případy vyšší zátěže je metodicky velmi náročné s ohledem na složité formy vazeb kovů na pevné materiály. V přednášce jsou uvedeny současné metody a kritéria hodnocení této kontaminace pomocí tzv. sekvenční analýzy, která bude v praxi potřebovat upřesnění, popř. zjednodušení.



# Alternativní zdroje oplachových vod

Tomáš Fuka, Lukáš Fuka, Techneco Praha, s.r.o.

Nakládání s vodami v provozech náročných na spotřebu vody, jimiž jsou i povrchové úpravy je dáno především dostupnými zdroji a kvalitou vody v nich a dále pak i možnostmi vypouštění odpadních vod do vhodného recipientu. Kvalitu vstupní vody je nutno v případě potřeby upravit dle požadavků jednotlivých procesů, což však souvisí mnohdy s dalšími emisemi znečišťujících látek v odpadních vodách. Převážně jsou používány procesy změkčování, odželeznění, odmanganování a dále pak procesy pro výrobu demivody různými postupy.

Proces čištění odpadních vod je pak určen druhem a mírou znečištění a především pak povolenými zbytkovými koncentracemi škodlivin. Situaci pak mnohdy komplikuje poměrně přísné limitování obsahu rozpuštěných anorganických solí, které mnohdy vede k používání větších objemů oplachové vody, než je technologicky nezbytné. To vede k dodržení limitů stanovených pro rozpuštěné anorganické soli, avšak vlivem násobného nárůstu objemu odpadní vody je pak konečný recipient rovněž násobně zatěžován zbytkovými koncentracemi kovů a konečně i rozpuštěnými anorganickými solemi, než je tomu u původně menšího objemu produkovaných vod. Proto je třeba využít dostupné techniky a technologie, které sníží produkci škodlivin z provozů nejen povrchových úprav, ale i z mnohdy opomíjených provozů vodního hospodářství. V této situaci mohou výrazně pomoci i dosud opomíjené zdroje vod.

Z uvedeného vyplývá, že provozy povrchových úprav jsou limitovány jak zdrojem provozních vod, tak vhodným recipientem s odpovídající kapacitou pro vypouštěné zbytkové škodliviny ve vyčištěné odpadní vodě. Podle místních poměrů v lokalitě provozu je nutno řešit zásahy do vodního hospodářství vždy individuálně. Z dosud opomíjených zdrojů procesní vody připadají v úvahu srážkové vody, dále pak v řadě lokalit jsou k dispozici vody z asanačních vrtů, které se po vyčištění zasakují opět do podloží a mnohdy svým složením jsou výhodnější pro použití, než dosud využívaný zdroj. To platí nejen pro oblast oplachových vod, ale i pro účely využití jako užitkové vody v sociálním vybavení. Obdobně pak lze využít i vyčištěné provozní oplachové vody. Pokud je provoz limitován objemem vod povoleným k vypouštění a obsahem  $RAS_{550}$  je vhodné použít uzavřené okruhy oplachových vod z operací povrchových úprav, mimo předúprav produkujících vysoké koncentrace  $RAS_{550}$ . Pro údržbu okruhu je možno použít jak membránové procesy, nebo iontoměničové techniky, obvykle doplněné odparkou pro zpracování koncentrátů. Samozřejmostí je kombinace těchto procesů s vhodným uspořádáním ekonomických oplachů a jejich začlenění do oplachového systému. Jen pro informaci uvádím stále opakované schéma vlivu uspořádání oplachového systému na spotřebu oplachové vody.

**Zásahy v oplachovém systému** – opatření v této oblasti musí respektovat požadavky na kvalitu oplachu v pořadí následném procesu povrchové úpravy, avšak i zde je možno provést smysluplné zásahy. Za procesy pracujícími za zvýšené teploty je možno instalovat ekonomický oplach, z něhož jsou doplňovány ztráty funkční lázně vzniklé odparem a výnosem. Na základě provedených provozních měření se ustaví rovnováha koncentrací v tomto systému tak, že ekonomický oplach dosahuje 10% funkční lázně. Z této bilance tedy plyne, že se takto podaří zachytit až 90 % vynášené lázně, což poskytuje jak ekonomický efekt, tak efekt v oblasti ekologické, kdy se o uvedené procento záchytu sníží produkce rozpuštěných anorganických solí v odpadních vodách. Toto platí i pro procesy předúprav, kde se buď lázeň využije, nebo se získá koncentrát ekonomického oplachu, který se zpracuje na odparce a tím se omezí výrazně emise  $RAS_{550}$  z dané operace. V případě lázní pracujících za studena obecně instalace ekonomického oplachu neposkytne tento efekt přímo, pokud není ekonomický oplach jinak využíván, či nejsou regenerovány jeho složky a nebo není zpracováván koncentračními postupy a jako koncentrát předáván ka zneškodnění. Další možností je využití koncentračních technik u některých procesů, kdy je ekonomický oplach zahuštěn na úroveň koncentrace lázně, či vyšší a je vrácen do funkční vany.

Instalací vícestupňových protiproudých oplachů se podstatně sníží objem produkované odpadní vody, ale pouze v kombinaci s ekonomickými oplachy se sníží i produkce škodlivin. Toto je možno posoudit z následujícího srovnání:

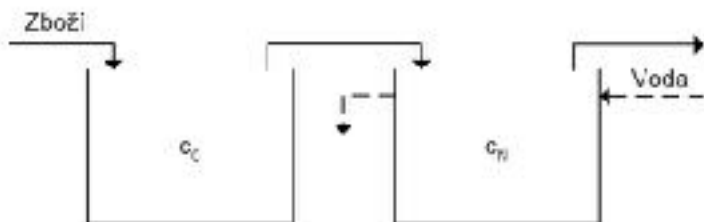
Při použití metodiky výpočtu oplachů dle Kuschnerova vzorce  $L = m \cdot (R)^{1/n}$  při běžném oplachovém kritériu  $R = C_0/C_n = 900$ , kdy  $C_0$  = koncentrace složky v lázni,  $C_n$  = koncentrace složky v posledním stupni oplachu V jedноступňovém oplachu ( $n=1$ ) při výnosu lázně  $0,1 \text{ l/m}^2$  činí spotřeba vody  $L = m \cdot (R)^{1/n} = 0,1 \cdot 900 = 90 \text{ l/m}^2$ . *Poznámka: při výpočtu je nutno dbát na zachování stejného rozměru jednotek všech objemových vstupů a vyjádření ploch*

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

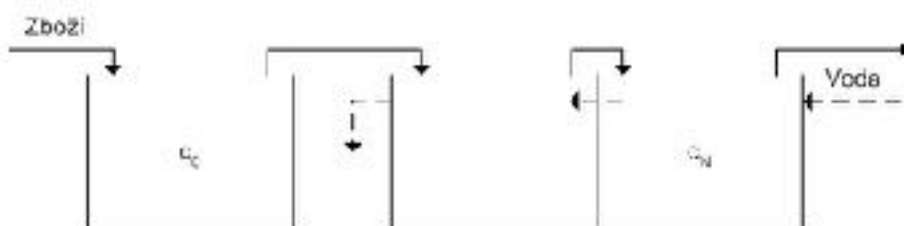
V systému dvoustupňového oplachu s zařazeným ekonomickým oplachem se při výpočtu vychází z koncentrace ekonomického oplachu, která je cca 10% oproti funkční lázni a oplachové kritérium pak má následující tvar:

$R = C_e/C_n = 90$ ,  $L = 0,1$ .  $(90)^{1/2} = 0,95 \text{ l/m}^2$ . V tomto objemu odpadních vod je však pouze 10 ml funkční lázně v cca 1 litru oplachové vody, což dává lepší předpoklady pro čištění a zejména pak pro násobné využití oplachové vody. V případě těchto systémů může být řazeno několik ekonomických oplachů za sebou (získané koncentráty se buď využijí, či zkoncentrují a předají se externímu zpracovateli). Schéma uvedeného uspořádání je uvedeno v následujícím obrázku č 1.

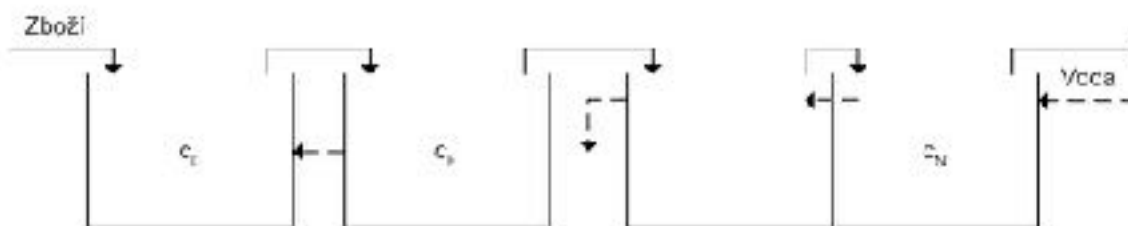
Jednostupňový protiproudý oplach



Dvoustupňový protiproudý oplach



Dvoustupňový protiproudý oplach s ekonomickým oplachem



Obr. č. 1 Schéma variant oplachového systému

Tento systém zachytu výnosu z lázní však řeší problém daného provozu, avšak z hlediska ekologického pouze přesouvá řešení zpracování a vypouštění upravených koncentrátů pouze na jiný subjekt, případně na jiný recipient za cenu zvýšených provozních nákladů. Oplachový systém tvořený okruhem oplachových vod s úpravou na iontoměničích v kombinaci s mechanickou a sorpční filtrací a následným stupněm zkoncentrování finálních odpadů dokáže redukovat množství vypouštěných vod na cca 20% původního množství s akceptovatelnými zbytkovými koncentracemi zbytkových škodlivin, avšak za cenu zvýšené produkce koncentrátů. Pokud však toto uspořádání umožní provoz výrobní jednotky, bývá mnohdy jediným řešením.

**Využití srážkových vod** – v tato oblast je doposud zanedbávána, i když využití srážkové vody je v oblastech s průměrnými srážkovými úhrny velice efektivní. Pokud se jako jímací plochy použijí střechy budov, je znečištění srážkových vod minimální, pokud se týká dalších zpevněných ploch, je nutno zvážit zátěž plynoucí z jejich způsobu využívání. Hlavně v zimním období, pokud jsou plochy ošetřovány solením. V případě parkovacích ploch při nátoky přes lapol jsou srážkové vody znečištěny podstatně méně, než by se předpokládalo a jsou použitelné. Výhodou srážkové vody je minimální obsah  $RAS_{550}$ , který obvykle činí 25 – 35 mg/l, tedy v mnohých případech řádově méně, než některé zdroje podzemních vod a minimálně 30% obvykle dostupné pitné vody. Z toho vyplývá nejen větší kapacita při použití v oplacích, ale ještě podstatnější úsporou je její použití v případě výroby demivody. Výroba demivody reverzně osmotickým modulem, pokud se provádí z pitné vody s výtěžkem cca 33% - 50%, tj. z odebrané vodovodní vody se pouze 1/3 až 1/2 využije jako demivoda a 1/2 - 2/3 objemu je vypouštěna, případně používána v oplacích z předúprav, případně jako užitková voda. Při využití srážkové vody se poměry radikálně mění v uvedeném poměru obsahu  $RAS_{550}$  a dále není nutno vodu před vstupem na modul změkčovat, či dávkovat sekvestrační činidlo,



nejčastěji bázi polyfosfonových kyselin. Koncentrát z reverzně osmotických modulů je pak nadále stejně využitelný jako v předešlém případě.

Pokud se demivoda připravuje pomocí iontoměníčů je efekt ještě výraznější, neboť prošlé objemy (objem připravené demivody) jsou opět v poměru uvedených obsahů RAS<sub>550</sub>. To znamená, že se interval regenerace iontoměníčových kolon úměrně prodlužuje 3 x až 10 x. To má rozhodující význam v produkci RAS<sub>550</sub> při regeneracích.

Z hlediska dostupnosti zdroje pak uvádím konkrétní příklad provozu s výměrou ploch střech u dílenských a skladovacích hal 3 000 metrů čtverečních a průměrným srážkovým úhrnem 600 mm ročně je k dispozici cca 1800 krychlových metrů vody, což v daném případě pokrývá 65% současné veškeré spotřeby vody. Vyčištěné odpadní z linky povrchových úprav jsou vypouštěny do řeky. Ekonomický přínos je nejen na vodném, při ceně 75Kč/m<sup>3</sup> (celkem 135 000 Kč ročně), ale především ve výrobě demivody z pitné vody, jejíž obsah RAS<sub>550</sub> v tomto případě činil 445 mg/l. Část srážkové vody se pak využívá i v oblasti spotřeby užitkové vody a snižuje tak obsah RAS<sub>550</sub> ve splaškových vodách. V případě přímého využití v opláších se zvyšuje kvalita oplachu a rovněž je možno snížit spotřebu oplachové vody v mezích odpovídajících limitům RAS<sub>550</sub> na výstupu z provozu.

Pro jímání srážkové vody lze použít jak otevřené, tak uzavřené nádrže, u kterých však musí být dodrženy aerobní podmínky. Mnohdy je možno využít zvětšených objemů požárních nádrží, při dodržení projektové kapacity požární zásoby. Rovněž je možno záchyt řešit odděleně u jednotlivých dešťových svodů, dle potřeb provozu a míry využití dostupné srážkové vody. Většinou zde jako předúprava postačuje mechanická filtrace, případně filtrace přes aktivní uhlí. Jímací objekty o větší kapacitě je možno vybavit vzduchováním, případně dezinfekcí s použitím oxidačních činidel na bázi kyslíku. Jako předúpravu lze použít i ultrafiltrační jednotku.

**Využití vod z asanačních vrtů** – v tomto případě se jedná o vody obvykle specificky znečištěné, které se čerpají z vrtů, přečistí se (nejčastěji odvětrání uhlovodíků) a vypouští se buď do povrchového toku, či se zasakují zpět do podloží. Zde opět záleží na složení vod při volbě jejich použití v technologickém procesu, či v sociálním zázemí. Podle toho se navrhuje i systém předúpravy těchto vod, počínaje mechanickou filtrací a případně hygienickým zabezpečením až po využití ultrafiltrace a případně sorpčních filtrů. Tyto vody opět řeší nedostatek provozních vod a případně i jejich kvalitu.

**Využití splaškových vod po průchodu biologickou čistírnou** – toto řešení přichází v úvahu při nedostatečném zdroji vod v místě výrobní kapacity a optimální způsob využití je v kombinaci s využitím srážkové vody. V tomto případě se obvykle používá biologického membránového reaktoru v biologickém stupni čištění (MBR), případně se vody z klasické biologické čistírny odebírají přes ultrafiltr. Filtrací na ultrafiltru se získává bakteriologicky nezávadná užitková voda, jejíž zatížení RAS<sub>550</sub> závisí na složení splaškové vody, obvykle se pohybuje do 1 g/l RAS<sub>550</sub>. Smísením se srážkovými vodami se pak dostává tato voda na běžné parametry. Pokud by tato kvalita nebyla dostačující lze tuto vodu použít pro výrobu demivody, čímž se řeší pouze nedostatek zdroje vody, nikoli výstupní hodnoty RAS<sub>550</sub> z provozu, které se zvyšují. Toto řešení je běžné v místech s nedostatkem zdrojů vody, kde není limitujícím prvkem cena vody, ale její dosažitelnost.

Z uvedených možností je zřejmé, že není možno řešení přijímat šablonovitě, ale je nutno se vždy přizpůsobit místním poměrům a to nejen ve zdrojích vod, ale i z hlediska možnosti jejich vypouštění. Proto je nutno při projekci nových kapacit zahájit projektovou přípravu nejprve získáním vyjádření vodoprávního úřadu k uvažovanému záměru dle paragrafu 18 Vodního zákona a teprve po schválení, případně zapracování podmínek limitujících vodní hospodářství pokračovat v dalších projektových pracích, které jsou investičně náročné. Stejně tak je nutno postupovat při uvažované koupi objektu pro realizaci výrobních záměrů, mnohdy levný objekt v dobrém stavu je právě limitován možnostmi zdrojů vstupních vod a limity pro vypouštění odpadních vod.



# The Global Galvanizing Awards 2018

Ing. Petr Strzyž – Asociace českých a slovenských zinkoven, z.s.

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

Hlavním posláním každé takové soutěže je zviditelnění a propagace staveb, u kterých je použita žárově pozinkovaná ocel. Některé národní nebo regionální asociace pořádají tento typ soutěží již několik desítek let. V roce 2009 se k nim přidalo také Evropské sdružení asociací žárových zinkoven (EGGA) a vyhlásilo 1. ročník soutěže o nejlepší evropskou stavbu s užitím žárově pozinkované oceli - European Galvanizing Award 2009. V roce 2012 (2. ročník) byla soutěž již celosvětová a z toho důvodu došlo k přejmenování na International Galvanizing Awards. Do 3. ročníku soutěže přihlásilo své projekty ještě více zemí a název byl změněn na The Global Galvanizing Awards 2015 a pro rok 2018 se název už nijak neměnil.

Jednotlivé národní a regionální asociace, z různých částí světa, přihlášily do 4. ročníku soutěže celkem 36 projektů. Projekty byly posuzovány ve dvou oddělených kategoriích a byly vyhlášeny 2 hlavní ceny:

„**Judges Award**“ (Cena odborníků) – projekty hodnotila porota odborníků ze světa architektury a designu.

„**Industry Award**“ (Cena průmyslu) – byla zvolena zástupci průmyslu žárového zinkování prostřednictvím jednotlivých účastníků se asociací.

Kromě těchto dvou hlavních cen porota odborníků vyzdvihla další dva projekty **Highly Commended** (Doporučený projekt) a následně vybrala **nejlepší stavbu z každé země** (Vybrané projekty), které přihlášily do soutěže své projekty prostřednictvím svých asociací.

Projekty byly hodnoceny z hlediska efektivního a inovativního využití zinkování v architektuře a stavebnictví, stejně jako i funkčnosti a estetiky příslušné stavby. Zvláštní pozornost byla věnována také prokazatelnému přispění zinkování k udržitelnosti výsledné stavby. Přístup účastníka k zinkování a jeho začlenění do jednotlivých fází projektu byl rovněž považován za důležitý faktor při hodnocení.

Vítězem **Ceny odborníků** (Judges Award) – se stal projekt **Silo** v dánské Kodani. Silo je součástí proměny kodaňského severního přístavu – rozsáhlé postindustriální zástavby, která se v současnosti transformuje na novou městskou čtvrť. Dle návrhu dánských architektů COBE pro klienty Klaus Kastbjerg a NRE Denmark se 17 podlažní stavba bývalého sila na obilí spolu s největší průmyslovou budovou v této oblasti proměnily na „Silo“ - budovu s byty i veřejnými funkcemi.

Aby bylo možné upravit průmyslovou betonovou fasádu sila dle současných standardů, vnější plášť se obložil, zatímco interiér byl zachován v jeho surové a nedotčené podobě. Hranatá venkovní fasáda, která je tvořena pozinkovanou ocelí, slouží jako klimatický štít. To umožnilo zachovat tvar budovy, především pak její charakteristickou výšku. (foto: Rasmus Hjortshøj – COAST)



Vítězem **Ceny průmyslu** (Industry Award) – se stal projekt **Arts West Building** v australské Melbourne. ARM a Architectus zahájily spolupráci s fakultou umění a filozofie při University of Melbourne. Jejich úkolem bylo přizpůsobit prostory budovy pro objektově orientované vzdělávání. Současné učebny tak musí být uzpůsobeny pro prezentaci předmětů z bohatých univerzitních sbírek.

Velmi osobitá fasáda budovy Arts West vznikla průlomovým a mimořádně inovativním použitím oceli. Fasádu zdobí výjevy vybraných objektů z celkem 23 kulturních sbírek univerzity. Fasáda je současně pasivním solárním prvkem a symbolickým ztvárněním architektonických a pedagogických ambicí fakulty umění a filozofie.

Pozinkování jako úprava ocelových rámu na vnějším plášti fasády bylo vybráno z několika důvodů. Žebrování fasády funguje jako protisluneční clona chránící celoskleněnou stěnu budovy pod ní a současně je nosným prvkem pro grafické ztvárnění objektů z unikátních univerzitních sbírek. Jednotlivé obrazy jsou doslova vlisovány do fasády a zvědavým kolemjdoucím se odhalují v různých denních dobách z různých úhlů pohledu. Architekti k tomu dodávají: „Zinkování je samozřejmě skvělý způsob, jak ochránit ocelovou konstrukci. Nám se ale líbí také skvrnitý a krystalický efekt, který technika zinkování přináší. Vzhled se postupem času mění – ze světlého reflexního materiálu se stává matný šedý povrch. Zinkování dalo fasádě surový vzhled, o který jsme usilovali. Velmi se nám také líbila nestálost výsledku kusového žárového zinkování 8mm oceli.“ (foto: Warrick Baker)



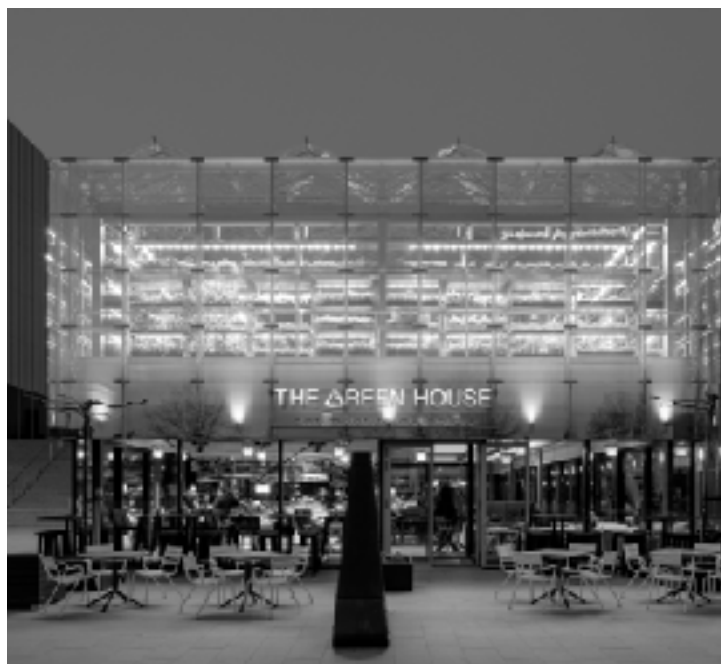
### **Doporučený projekt a oběhové hospodářství – Green House, Utrecht, Nizozemí**

Stavba Green House (skleník) je tvořena restaurací s vlastní městskou farmou a konferenčním centrem. V souladu s principy oběhového hospodářství je celou budovu možné rozebrat. Díky vysokému stupni přesnosti se jednotlivé ocelové komponenty snadno demontují a následně zase spojí dohromady. Zvláštností ocelového rámu této stavby je jeho čtvercová roštová struktura, umožňující různé konfigurace budovy s jednou a toutéž stavebnicí.

Za patnáct let může být celá budova rozebrána a znovu sestavena na úplně jiném místě. Možnost opakovaného použití hrála významnou roli také při výběru materiálu pro realizaci projektu.

Celý pavilon byl navržen jako generická stavebnice s demontovatelným ocelovým rámem, tvořená žárově zinkovanými ocelovými profily. Zinkování bylo použito také u mřížových nosníků pro fasádu, střechu (včetně střešní konstrukce malého skleníku), zábradlí a schodiště pavilonu.

Žárově zinkovaná ocel dokonale podtrhuje odvážný charakter této stavby a i záměru městského skleníkového zemědělství. Architekti také připouští, že právě žárově zinkování je skvělou volbou pro demontáž a následné opětovné sestavení budovy, protože při manipulaci nedochází k poškození ochranného povlaku. (foto: Pictures by cepezed / Lucas van der Wee)



### **Doporučený projekt: Architektonická památka - Saar-Polygon, Ensdorf, Německo**

V roce 2012 skončila v německém Sársku po více než 250 letech těžba uhlí. Jako pomník připomínající tuto hornickou oblast a vzdávající poctu všem horníkům, ale i jako symbol pohledu do budoucnosti, byl v Ensdorfu postaven unikátní Saar-Polygon.

Tento unikátní projekt v sobě snoubí minulost, období změn i budoucnost. Je tak připomínkou klíčové součásti historie tohoto regionu – těžby uhlí. Saar-Polygon je již nyní jednou z pozoruhodných památek Saarlouis, přičemž nabízí úchvatný výhled až do Francie nebo Lucemburska.

30 m vysoká stavba z zároveň zinkované oceli je průchozím monumentem, který je tvořen dvěma nakloněnými věžemi propojenými mostem. Podle toho, z jakého směru se na monument díváte, mění svůj tvar. Vidět tak můžete pravoúhlý oblouk, inverzní trojúhelník, obrácené písmeno V, přesýpací hodiny či písmeno T padající na bok. Tvar polygonu vzdáleně připomíná také nosné konstrukce, které byly používány při podzemní těžbě uhlí. (foto: Jan Siefke)



Vybíralo se z projektů realizovaných v letech 2015 – 2017 a vítězové byli ocenění v průběhu mezinárodní konference žárového zinkování INTERGALVA 2018 v Berlíně.

Českou a Slovenskou republiku reprezentovaly 4 nejlepší projekty soutěže Czech and Slovak Galvanizing Award 2018. Nejlépe hodnocenou stavbou za Českou a Slovenskou republiku byl Komenského most v Jaroměři (autoři: Vladimír Janata, Mirko Baum a David Baroš), jinak vítěz Czech and Slovak Galvanizing Award 2018. (foto: Tomáš Vojtíšek)



Všechny přihlášené stavby jsou vynikajícími příklady rostoucího používání zinkování v oblasti architektury a stavebnictví na celém světě. Doufáme, že budou sloužit jako inspirace pro ostatní.

#### **Vybrané projekty:**

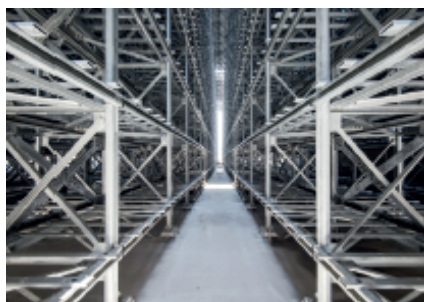
Altán pro kola - Hindenburger Platz, Mainz, Německo (foto: SYRA Schoyerer Architekten)



Hôtel des Communes - Les Herbiers, Francie (foto: Takuji Shimmura)



Magazzino Automatico Verticale - Ceramica Sant'Agostino, Ferrara, Itálie (foto: © Alex Filz – Stahlbau Pichler)



Sídlo ÖAMTC - Vídeň, Rakousko (foto: Toni Rappersberger)



Vodní tobogán Magicone - Land of Legends Aqua Park, Antalya, Turecko (foto: Polin Waterparks)



Petr Strzyž - AČSZ ([info@acsz.cz](mailto:info@acsz.cz))





# Cínové povlaky

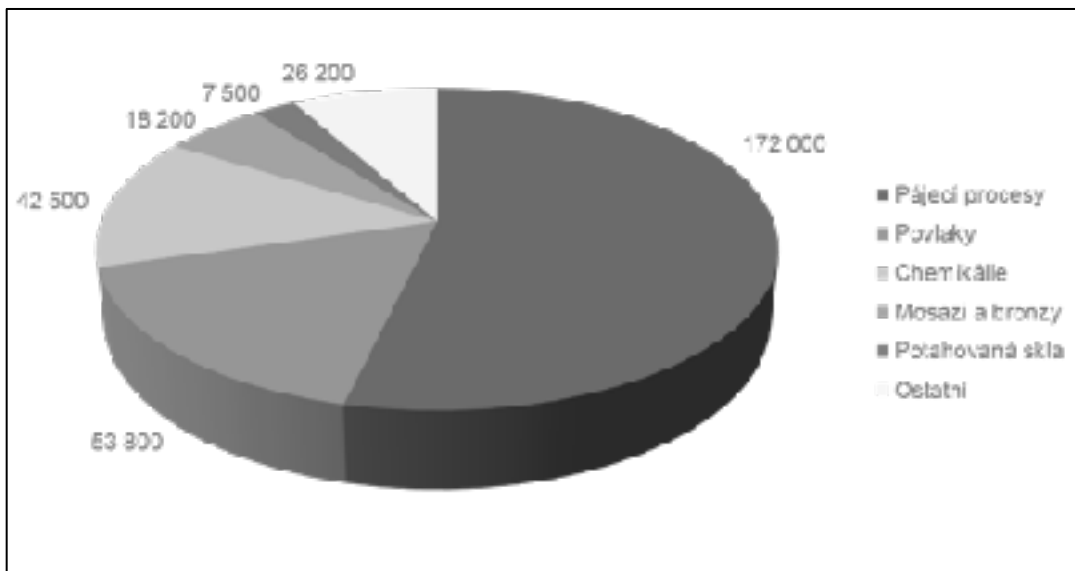
Ing. Petr Goliáš, Ing. Vladislav Vomáčka, Schlötter Galvanotechnik

## 1. ÚVOD

Cín je kov provázející lidstvo již od starověku. Je měkký a tažný, což jej předurčilo k různým způsobům použití. Odlévaly se z něj různé nádoby, svícný, liturgické potřeby a podobně. Používal se také k výrobě talířů, konvic, pohárů a jiného nádobí. Za normálních podmínek je na vzduchu i ve vodě stálý. V českých zemích je jako naleziště cínové rudy znám například Cínovec.

Současná spotřeba cínu v hlavních oblastech použití je znázorněna v následujícím grafu:

Obrázek č. 1 – světová spotřeba cínu v tunách, zdroj ITRI



Platí přitom, že v Evropě a Americe se cín využívá především pro povlaky, zatímco v Asii dominuje použití pro pájecí procesy.

## 2. GALVANICKÉ VYLUČOVÁNÍ CÍNU

Galvanický povlak cínu je možné získat ze silně alkalických, silně a slabě kyselých elektrolytů. Z alkalických roztoků se cín vylučuje ze své čtyřvalentní formy, z kyselých nebo silně kyselých elektrolytů se cín vylučuje z formy dvouvalentní. Galvanické vylučování cínu z alkalických roztoků je v současné době málo významné. Důvodem je, že pro vylučování z čtyřvalentní formy je ve srovnání s dvouvalentní formou potřebné dvojnásobné množství elektrické energie, a alkalické elektrolyty jsou provozovány při vyšší teplotě. To dále spotřebu energie zvyšuje. Další předností vylučování cínu z kyselých elektrolytů je to, že procesy mají téměř 100% proudový výtěžek.

Důležitým použitím cínu je výroba obalového cínovaného plechu. Hlavní funkcí cínu je zde korozní ochrana. Dříve se obalový plech cínoval žárově, nyní je tento postup nahrazen galvanickým vylučováním cínu. Postačující je ochranná vrstva 0,3  $\mu\text{m}$  cínu (cca. 2  $\text{g}/\text{m}^2$ ). Sloučeniny cínu jsou méně jedovaté, ale poškození cínové vrstvy vytváří lokální články, díky němuž koroduje nejdříve méně ušlechtilé železo a vznikají nezávadné soli železa. Vnitřní strany plechovek lze navíc chránit lakováním nebo foliováním. Cínovaný plech se hlavně využívá pro plechovky pro potraviny nebo krmiva pro zvířata, balení chemicko-technických výrobků a obaly sprejů, zátky a uzávěry a nápojové plechovky.

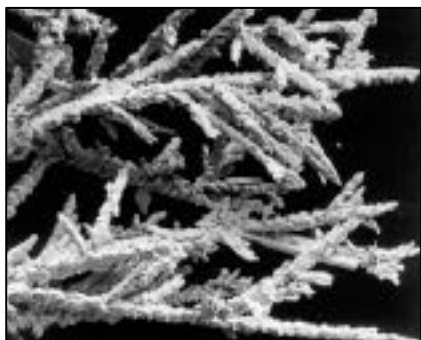
Důležité je také použití cínu pro všechny typy elektrických nebo elektronických dílů buď jako kovový rezist při výrobě desek plošných spojů, nebo cín tvoří povrch při měkkém pájení. V prvním případě tvoří cín

ochranu pod ním ležící mědi během procesu leptání, ve druhém případě zajišťuje pájitelnosti dílů. Povrch není pájitelný pouhou přítomností cínové vrstvy. Cín zabraňuje oxidaci podkladové vrstvy a zajišťuje dobrou smáčivost spojovaných povrchů. To je základní podmínkou pro měkké pájení.

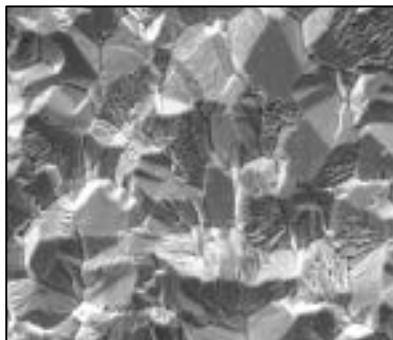
### 3. TYPY CÍNOVACÍCH LÁZŇÍ

Galvanicky vyloučené povlaky cínu mohou být matné, pololesklé i lesklé. Každá forma má své výhody i nevýhody. Určující pro volbu je následné použití cínovaných dílů. Nejčastěji se používají lázně vylučující matné a lesklé cínové povlaky.

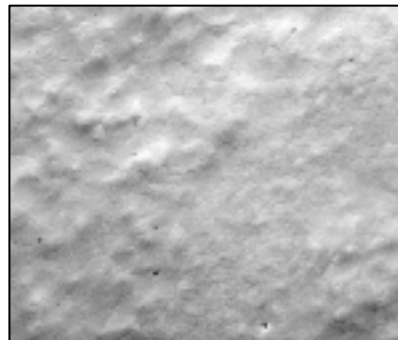
Obrázky č. 2a, 2b a 2c – různé formy cínu galvanicky vyloučeného ze síranové lázně



*bez přísad*



*s přísadou pro zjemnění zrna*



*s přísadami pro zjemnění zrna a lesk*

Oba systémy cínovacích lázní (matný a lesklý) lze provozovat buď na bázi kyseliny sírové nebo kyseliny metansulfonové.

#### 3.1 Přednosti a nedostatky matného cínu

přednosti:

- malé spoluvylučování organických přísad
- jednoduché vedení lázně
- malá citlivost vůči stoupající teplotě elektrolytu
- dobrá pájitelnost, také po delším skladování
- malá tvorba whiskerů

nedostatky:

- citlivost vůči otiskům prstů
- povrch je drsnější než u lesklého cínu
- povrch není dekorativní
- nízká tvrdost povrchu

#### 3.2 Přednosti a nedostatky lesklého cínu

přednosti:

- necitlivost vůči otiskům prstů
- příjemný, dekorativní povrch
- ve srovnání s matným cínem vyšší tvrdost
- menší slepování při bubnovém pokovení

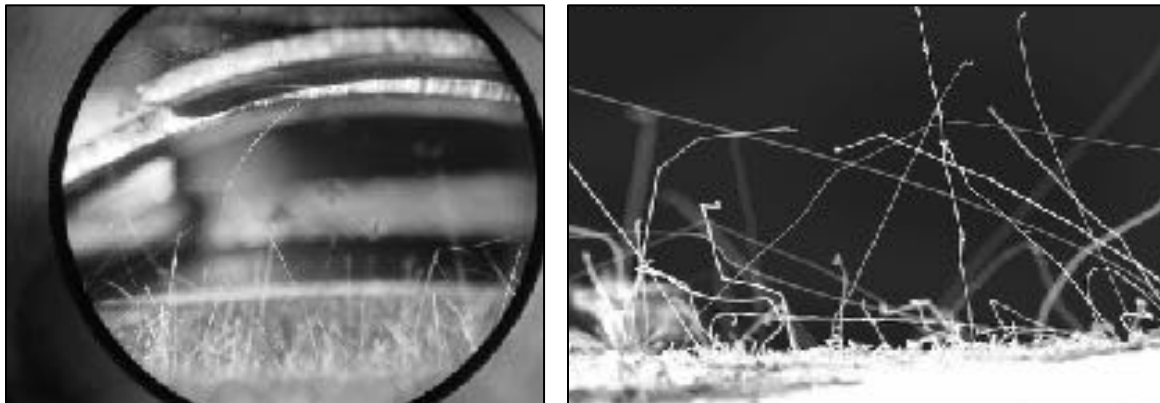
nedostatky:

- vyšší spoluvylučování organických přísad
- pájitelnost může být snížena, pokud elektrolyt není pečlivě kontrolován
- vzhledem ke spotřebě organických přísad jsou nutné vyšší náklady na provoz lázně
- větší sklon ke růstu whiskerů

#### 4. RŮST WHISKERŮ

Whiskery jsou jehlicovité krystaly o průměru několik mikrometrů, jejichž délka může být i více milimetrů. Nejznámější / nejčastější jsou cínové whiskery. Dalšími kovy, které jsou rovněž náchylné k růstu whiskerů, jsou zinek nebo kadmium. Whiskery mohou vznikat kdykoliv během skladování. Nesmí se zaměřovat s dendrity, které mohou vznikat již při pokovení.

Obrázky č. 3a a 3b – příklady whiskerů



Informace o růstu whiskerů na povlacích byly zveřejněny již v letech 1940/50. Současně bylo také nalezeno vhodné protiopatření – spoluvylučování olova. Lázně cín-olovo tvořily po desetiletí standard pro elektronické součástky. Z důvodu celosvětového zákazu olova z důvodu toxicity ale bylo nutné hledání alternativ.

Proto byly vyvinuty nové elektrolyty pro vylučování slitin cínu:

- cín-bismut
- cín-stříbro
- cín-měď
- cín-nikl

Nejlepší výsledky jsou dosahovány se slitinou cín-stříbro. Slitinové povlaky vyloučené z tohoto elektrolytu jsou již více let provozovány a zatím nebyl pozorován žádný růst whiskerů.

#### 5. ZÁVĚR

Cín je kov všestranně použitelný a vlastnosti galvanických vrstev cínu a jeho slitin lze snadno ovlivnit (barva, lesk, tvrdost, pájitelnost, ...). Výrobky obsahující cín jsou součástí každodenního života (např. balení potravin a elektronika). Aktuální zásoby jsou cca. 5,6 mil. tun. Vzhledem ke spotřebě je nutná jeho recyklace, a to nejen z ekologických důvodů, ale také z důvodu relativně malých celosvětových zdrojů. V roce 2011 bylo recyklováno více než 96% použitého cínovaného plechu.

#### LITERATURA

1. Materiály firmy SCHLÖTTER GALVANOTECHNIK, Geislingen, Německo



# SurTec 883 XT - Jediná trivalentní dekorativní chromovací technologie se vzhledem identickým k chromování na bázi šestivalentního chromu

**Peter Böttcher, SurTec Deutschland GmbH; Roman Konvalinka, SurTec ČR s.r.o.**

V souvislosti s evropskou direktivou REACH a omezením používání oxidu chromového je vysoce aktuální otázka budoucnosti technologie galvanického chromování. Oxid chromový je klasifikován jako karcinogenní a nebezpečný pro životní prostředí a jeho používání podléhá regulaci. V únoru 2019 byly Evropskou chemickou agenturou (ECHA) odsouhlaseny následující konečné termíny pro používání oxidu chromového: září 2023 pro galvanické dekorativní chromování a září 2024 pro leptání plastů. Jediná výjimka byla udělena v roce 2017 firmě Hans Grohe pro používání oxidu chromového pro galvanizaci a to na dobu 12 let (tj. do roku 2029).

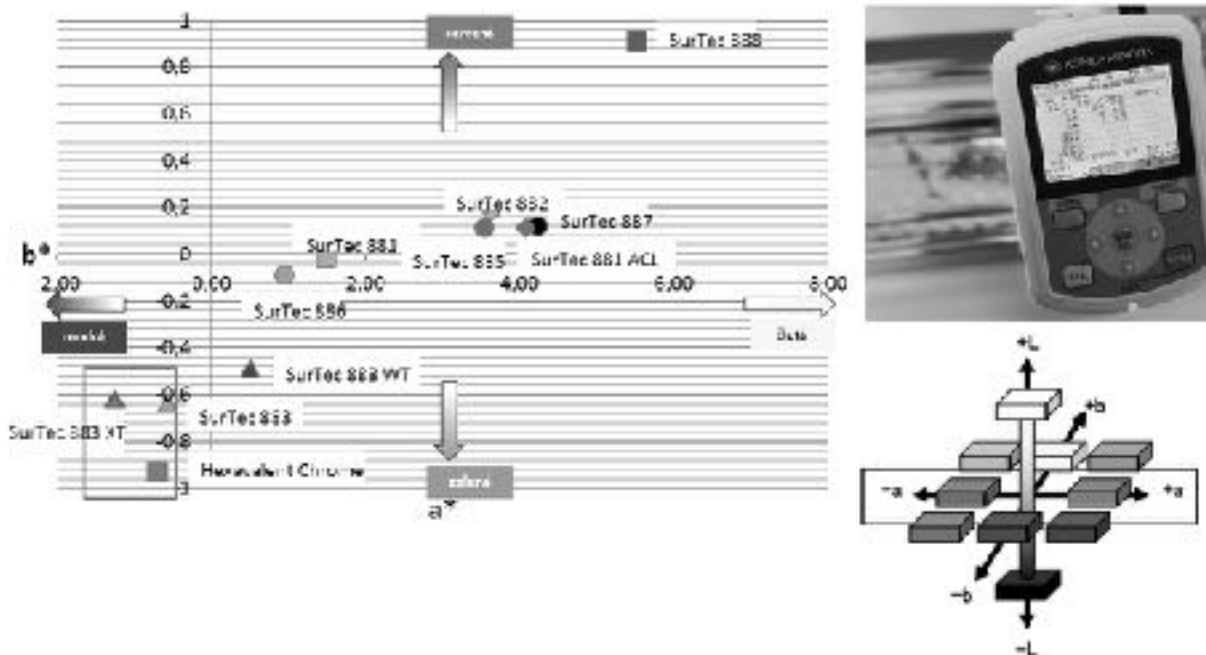
Vzhledem ke kvapně se blížícímu roku 2023 již dnes požadují automobilky při testování a schvalování všech nových projektů povlaky vyrobené technologií bez šestivalentního chromu (dále jen Cr6+). Chromovací technologie na bázi trivalentního chromu (dále jen Cr3+) nejsou žádným objevem posledních pár let, již dlouho představují alternativu díky bezpečnosti provozu, ale byly vždy považovány za drahé, obtížně technologicky říditelné a nepřiliš technicky vyspělé. Velkým problémem byl taky vždy vzhled. Vyloučený povlak totiž není čistý chrom, ale jeho slitina obsahující kromě chromu ještě kyslík, uhlík a síru, případně další legující prvky. Zejména odchylky barev povlaku směrem ke žlutému odstínu ve srovnání s technologiemi na bázi Cr6+ nebyly pro výrobce automobilů přijatelné. Až donedávna se proto mělo za to, že 100% nahrazení technologií na bázi Cr6+ není možné.

Firma SurTec úspěšně vyvinula technologii SurTec 883 založenou na síranu chromitém, která dokáže chromování na bázi Cr6+ plně nahradit. V roce 2019 byla uvedena na trh vylepšená technologie SurTec 883 XT (Extended technology), která je prakticky identická co do barvy a kvality povlaku, ale vyniká i srovnatelnými provozními náklady. Technologii lze také snadno integrovat do stávající galvanické linky.

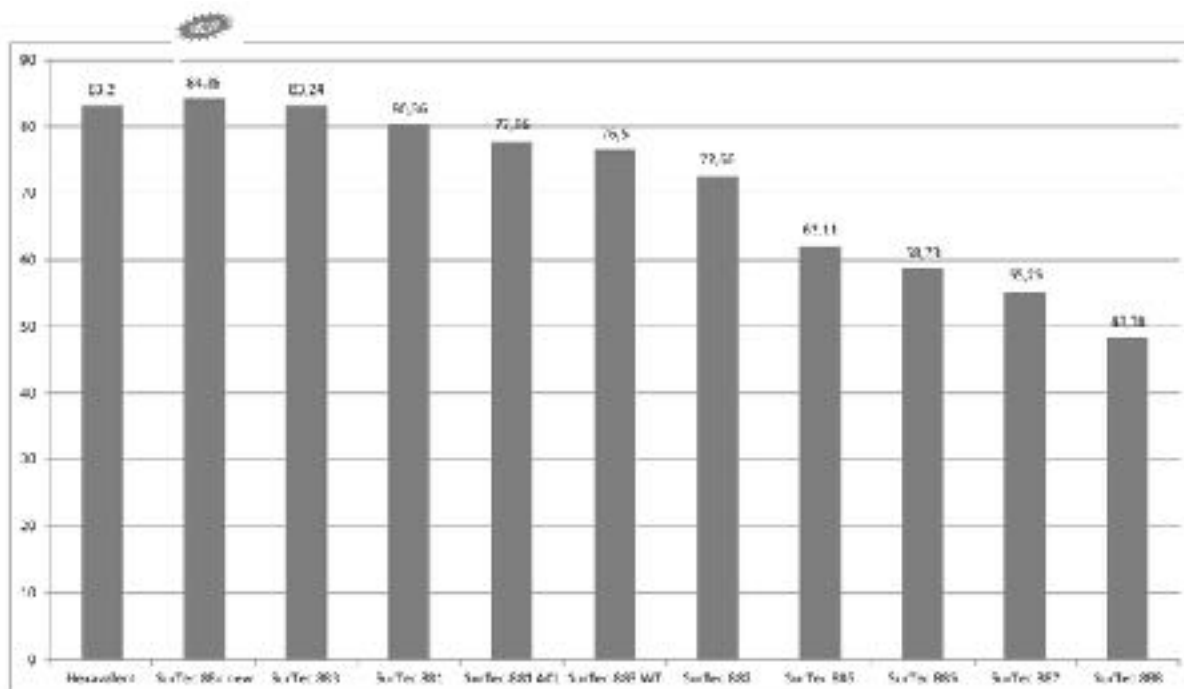
## Praktické zkušenosti

Technologie SurTec 883 XT je již v praxi delší dobu zavedená a provozní zkušenosti potvrzují dlouhodobě stabilní vynikající výsledky. Dílce pokovené v SurTec 883 XT mají vždy atraktivní bílo-modrou barvu, nerozeznatelnou od povlaku vyloučeném v tradiční lázni na bázi Cr6+. Tento odstín tak doplnil barevnou škálu povlaků SurTec 88x, který pokrývá rozsah od bílo-modré přes kouřově-šedé až tmavé povlaky.

Měření barevné škály **L,a,b** povlaku SurTec 883 XT spektrofotometrem Konica Minolta CM-700d dává stabilní hodnoty **L** od 83 do 85, **b** hodnoty od -0,5 do -1,5. Hodnota **a** je neustále mezi -0,5 a -0,8. Dosažená tvrdost povlaku je taktéž trvale v požadovaném rozmezí mezi 750 HV 0,05 a 830 HV 0,05. Tvrdost povlaku a odolnost proti oděru tedy odpovídají povlaku vyloučenému z lázně na bázi Cr6+. Korozní odolnost povlaku je závislá zejména na podkladových vrstvách pololesklého a lesklého niklu. Vyrobené interiérové autodíly nevykazují žádné nedostatky po 48 až 96 hodinách korozního testu solnou mlhou, a proto odpovídají úrovni 2 podle DIN EN 12540. Z hlediska korozní ochrany poskytuje technologie SurTec 883 XT srovnatelné výsledky jako technologie na bázi Cr6+.



Obr.1: Barevné složky a, b na škále L,a,b povlaků vyloučených lázněmi řady SurTec 88x.



Obr.2: Světlost povlaku (parametr L) na barevné škále L,a,b

### Vyšší energetická účinnost

Doba pokovu se pohybuje v rozmezí od 3 do 5 minut pro tloušťky mezi 0,2 $\mu$ m a 0,3  $\mu$ m. Díky lepší zabíhavosti a rovnoměrnějšímu nanášení může být navíc snížena katodická proudová hustota o 30 až 50%. Lázeň SurTec 883 XT vyžaduje proudovou hustotu 4–5 A/dm<sup>2</sup>, lázně na bázi Cr6+ pracují v průměru s proudovou hustotou 8-12 A/dm<sup>2</sup>. Lázeň SurTec pracuje optimálně při napětí 9 – 10V. Náklady na energii usměrňovače jsou tedy až o 50% nižší, díky tomu také není vyžadováno chlazení.

## **Snadný přechod na SurTec 883 XT z technologie na bázi Cr6+**

Další výhodou trivalentních chromovacích lázní SurTec 88x je, že nepoužívají olověné anody. Tím je eliminováno časově náročné a, z hlediska bezpečnosti práce, nepříjemné čištění olověných anod známé z technologií na bázi Cr6+. Lázně SurTec využívají patentovaných anod TCP ze směsných oxidů iridia od firmy Metakem. Tyto anody se vyznačují značně delší životností a menší spotřebou oxidů iridia ve srovnání s komerčně dostupnými anodami se směsným oxidem. Technologii SurTec 88x lze snadno integrovat do stávajících galvanizačních linek. Technologie nevyžaduje vyšší počet van než tradiční chromování a to včetně případné pasivace. Čištění odpadních vod je také velice snadné, není nutné provádět žádné dodatečné úpravy ČOV, pochopitelně až na vynechání redukce Cr6+.

## **Závěr**

Nahrazování tradičního chromování na bázi Cr6+ technologií na bázi Cr3+ naráželo dříve na řadu obtíží, kterými jsou zejména mírně odlišná barva povlaku, vylučovací rychlost alternativních elektrolytů a samozřejmě nutné modifikace výrobního zařízení. Nová technologie SurTec 883 XT splňuje všechny požadavky předních výrobců automobilů z hlediska funkce, ochrany proti korozi a barvy povlaku, která má trvale modro-bílý vzhled. Díly pokovené novou technologií tak lze bez problému instalovat k dílcům vyrobených na technologii s Cr6+. Technologie SurTec 883 XT je také naprosto srovnatelnou svou rychlostí pokovení, má výrazně lepší energetickou účinnost a díky používání méně nebezpečných chemikálií zapadá do konceptu udržitelné a ekologicky šetrné výroby. Díky novému procesu mohou dodavatelé nejen v automobilovém průmyslu vyrábět komponenty kompatibilní s REACH, aniž by tím vznikaly vyšší náklady na pokovení.

*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.*

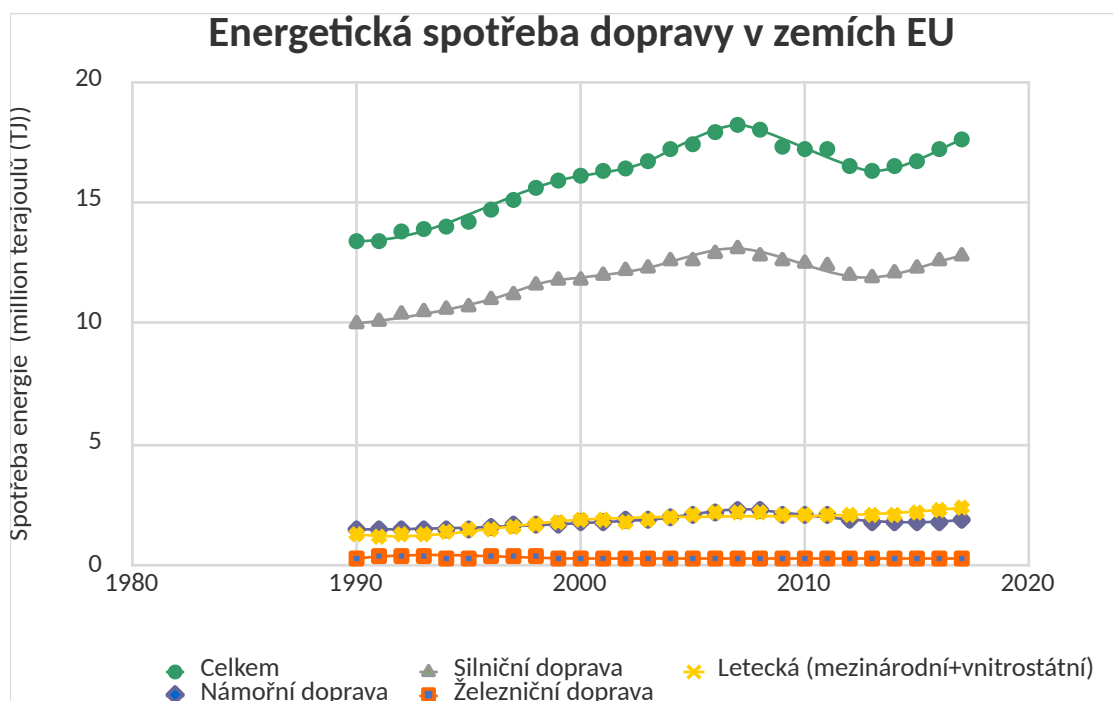




# Budoucnost silniční dopravy v Evropě

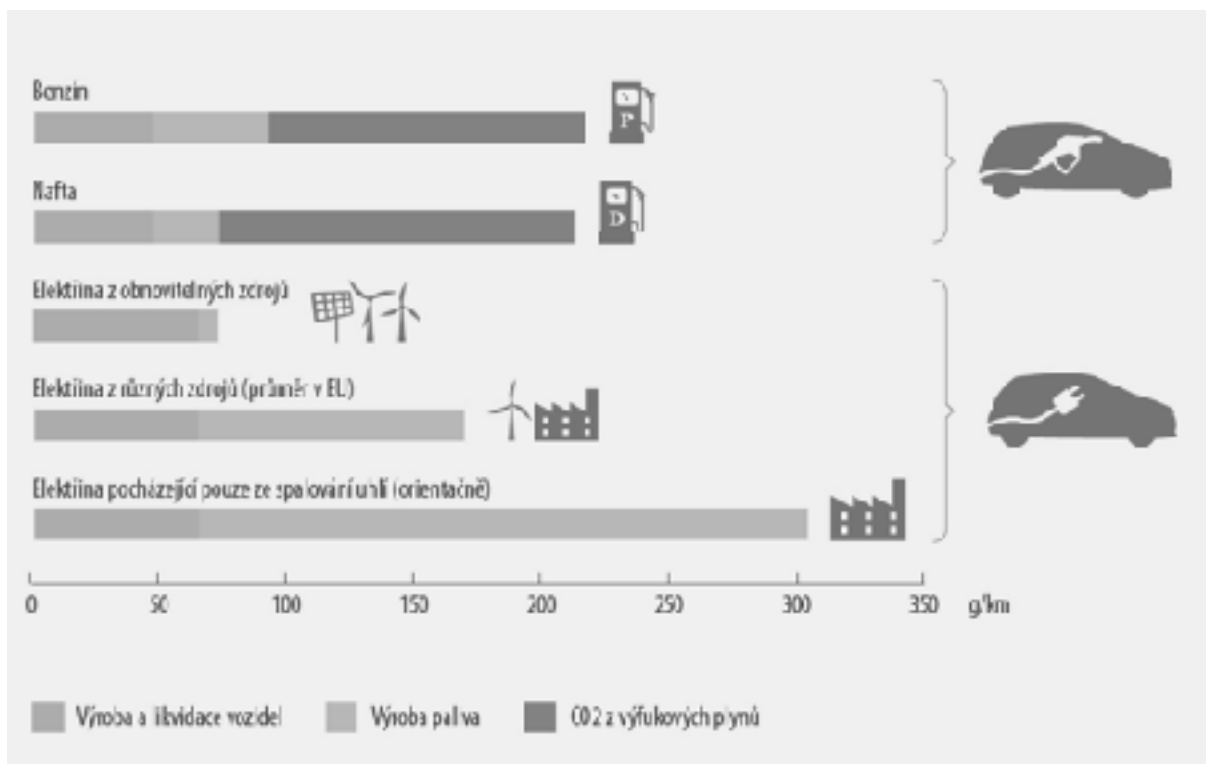
Doc. Ing. Martin Paidar, Ph.D.,  
VŠCHT Praha, Ústav anorganické technologie, paidarm@vscht.cz

V poslední době panuje ve státech EU značná nejistota ohledně budoucího vývoje dopravy. Děje se tak s ohledem na deklarované cíle snižování produkce emisí CO<sub>2</sub>. Díky zavádění nových účinnějších kotlů, zlepšení izolací i energetickým úsporám v průmyslové výrobě se daří produkci skleníkových plynů snižovat. Doprava je tak jediným odvětvím v EU, které od roku 1990 nezaznamenalo žádný výraznější pokles emisí skleníkových plynů. Naopak, jak ukazuje Obrázek 1, došlo k nárůstu spotřeby energie o více než 30% ve srovnání s rokem 1990. Zásadní měrou se na tomto nárůstu podílí silniční doprava. Dle údajů eurostatu produkuje silniční doprava 15% emisí CO<sub>2</sub> v rámci všech zdrojů v EU. To je sice méně než např. odvětví energetiky, ale právě rostoucí trend je vnímán, jako zásadní problém. Důsledkem toho je snaha evropské komise a následně i vlád členských států zavádět taková opatření, jež tuto situaci zlepší. Není proto překvapivé, že hlavní úsilí je namířeno právě do sektoru silniční dopravy.



Obrázek 1: Energetická spotřeba dopravy v zemích EU dle typu dopravy (eurostat)

Postup, jak dosáhnout snížení emisí v dopravě se dá rozdělit na dvě základní oblasti. První oblast je zaměřena na výrobce automobilů s požadavky na úsporný provoz, tj. vyšší využití paliva a zavádění nových technologií např. elektromobility. Tato opatření jsou velmi intenzivně diskutována v médiích i na sociálních sítích. Skutečnost, že automobil vypouští v místě provozu minimální emise CO<sub>2</sub> nebo vůbec žádné, ještě nemusí znamenat, že celkový provoz takového vozidla není ve skutečnosti zatížen výrazně vyšší emisní stopou než automobil s klasickým spalovacím motorem. Jak ukazuje Obrázek 2, při použití elektřiny pocházející z uhelných elektráren, je emisní stopa elektromobilu ve výsledku vyšší než u automobilu se spalovacím motorem. Proto je druhá oblast legislativních opatření zaměřena na původ paliva a sledování celého životního cyklu (Life Cycle Assessments, LCA), společně se snahou o využití paliv s nižší emisní stopou. Nejvíce je známé povinné přidávání biopaliv do pohonných hmot.



**Obrázek 2:** porovnání emisí CO<sub>2</sub> s ohledem na životní cyklus vozu a původ použitého paliva (Evropská agentura pro životní prostředí EEA, 2014)

Z uvedeného příkladu s elektromobilem jezdícím na elektřinu z uhelné elektrárny plyne, že pro snížení emisí v dopravě je třeba věnovat patřičnou pozornost oběma oblastem. Je zcela zřejmé, že opatření přijatá v obou zmíněných oblastech budou mít ve výsledku výrazný dopad na podobu silniční dopravy v EU.

Dopady první oblasti opatření, tj. tlak na snižování emisí samotných vozidel jsou již dnes velmi patrné. V tomto roce 2020 vstoupila v platnost norma Euro 7 nařizující emisní limity na flotilu 95g CO<sub>2</sub>/km. Pro splnění uvedeného limitu by musel vůz se spalovacím motorem mít spotřebu kolem 4,1 L benzínu/100km respektive 3,6 L nafty/100 km. Za emise nad uvedený limit jsou výrobci aut nuceni hradit „pokutu“, jež taková auta významně zdraží. Výrobci automobilů tak mají pouze omezené možnosti, jak na tento stav reagovat. Předně téměř všichni výrobci dlouhodobě investují do vývoje nízkoemisních motorů, ale s čistě spalovacím motorem jsou uvedené limity nedosažitelné. Výrobci tak mohou vyšší pokuty promítnout do ceny vozu. To se jistě ve značné míře bude dít, ale pokud vezmeme v úvahu navýšení ceny o 15-25% u levnějších modelů, tak se jejich prodejnost značně zhorší. Není tak překvapivé, že zástupci automobilek deklarují snížení výrobních kapacit právě menších levných vozů. U dražších vozů typu SUV může být pokuta i vyšší, ale vzhledem k celkové ceně není nárůst tak významný. Další možností, kterou budou výrobci využívat je zavádění alternativních pohonů. Bohužel vyšší cena těchto pohonů neumožní udržet současné prodejní ceny levných vozidel. Vedle čistě elektromobilů je řešením produkce plug-in hybridů a vozů na CNG. Samostatnou kapitolu, pak představují auta na vodík. V případě aut na CNG však pro uživatele nastává problém s nedostatečnou sítí plnicích stanic mimo ČR. V ČR existuje přes 200 plnicích stanic, ale např. ve Francii jich je cca 100 a v Polsku cca 20 (viz. <http://www.ngva.eu/stations-map/>). V případě aut na vodík pak chybí infrastruktura úplně. S výjimkou aut na CNG mají všechny úsporné technologie zásadní nedostatek ve výrazně vyšší ceně ve srovnání se spalovacím motorem. To nutí výrobce tyto technologie prodávat za téměř výrobní náklady. Na druhou stranu je to rovněž nutí investovat do výzkumu a vývoje, jež povede ke zlevnění těchto pohonů.

Jak již bylo uvedeno druhou momentálně médii spíše opomíjenou oblastí je snaha zajistit paliva s minimální emisní stopou. V praxi to znamená tlak na dodavatele pohonných hmot na zajištění podílu „obnovitelné“ složky. Vedle obecně známých biopaliv pocházejících tzv. energetických plodin jsou v současnosti podporovány i biopaliva 2. generace využívající odpadní tuky. Stranou nezůstává ani využití bioplynu k výrobě biomethanu resp bio-CNG. Nutnost zajistit nízkoemisní původ elektrické energie pro nabíjení elektromobilů již byla zmíněna. Vedle jisté nevole výrobců automobilů garantovat provozní záruky, při použití biopaliv je pro všechna nízkoemisní paliva společná vyšší výrobní cena proti klasickému benzínu a naftě. Daňovým zvýhodněním je možné tento rozdíl částečně kompenzovat, ale povinnost povinného obsahu biopaliv v pohonných hmotách bude pro dodavatele znamenat vyšší náklady, které se následně promítnou do konečné ceny. I v této oblasti probíhá intenzivní výzkum nových postupů, jež vedou k poklesu ceny biopaliv. Nicméně omezené zdroje surovin i potřebná zařízení nedávají velké šance na reálnou konkurenceschopnost s fosilními palivy.

Jak plyne z předchozího textu budoucnost silniční dopravy v EU bude podřízena plněním závazků na snižování emisí CO<sub>2</sub>. Je zřejmé, že to povede ke zmatelnému zdražení automobilů, a tudíž i jejich nedostupnosti pro chudší skupiny obyvatel. Zároveň zdržení pohonných hmot povede ke zdražení samotného provozu již existujících automobilů. To vše by mělo vést k zodpovědnějšímu užívání automobilů ze strany majitelů. Opět je zřejmé, že hlavní dopady pocítí především sociálně slabší vrstvy obyvatelstva. Je na státní správě i na zákonodárcích EU i ČR aby nastavili taková pravidla, jež nepovedou k prohloubení sociálních rozdílů ve společnosti. Jedním z často zmiňovaných rizik je urychlení vyliďňování venkova, kde je automobil zásadní prostředek pro udržení životní úrovně a dosažitelnosti služeb. Možným řešením je podpora vytváření flotil emisně úsporných vozů například u městské hromadné dopravy, kdy zajištění centrální plnicí/dobíjecí stanice zvládne zajistit dostatečný počet vozů, jež jsou intenzivně využívány.

Předmětem prezentovaného příspěvku není vést polemiku ohledně smysluplnosti boje se změnami klimatu, ale nastínit možný vývoj automobilové dopravy v EU. Je zřejmé, že ten je v současnosti výrazně podřízen legislativním nařízením. Na rozdíl od fyzikálně-chemických zákonů je platnost těchto nařízeních omezena pouze vůlí zvolených zástupců. Nelze zcela vyloučit zásadní změnu společenské poptávky, jakkoli se v této době zdá nepravděpodobná.



# Je možná náhrada tvrdého chrómu?

Ján Híveš

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

## ABSTRAKT

Príspevok sa venuje medzinárodnému projektu 7.rámcového programu „HardAlt – Nová generácia ochranných povlakov ako alternatíva tvrdého chrómu“. Cieľom projektu je príprava kompozitných povlakov na báze Ni-P povlakov s časticami  $Al_2O_3$ ,  $B_4C$ , SiC, MWCNT a grafitovými nano-časticami, ktoré by bolo možné vytvárať s existujúcou infraštruktúrou výrobcu. Nové typy povlakov, na rozdiel od iných riešení náhrady tvrdého chrómu, nevyžadujú značné investície do priemyselného vybavenia, a umožnia rast predaja zúčastneným producentom.

## ÚVOD

Projekt 7.RP – HardAlt začal v roku 2014 Kick-off stretnutím na Brunel University of London 9.-10. januára. Cieľom projektu je zníženie používania technológie tvrdého chrómovania pri povrchových úpravách materiálov a nahradenie takto získaných Cr povlakov nano-štruktúrovanými a kompozitnými povlakmi na báze Ni-P. Konzorcium tvorí dvanásť partnerov zo siedmich krajín EU, päť spoločností, dvaja producenti a päť výskumných inštitúcií.

## HardAlt

Hlavné úlohy projektu sú sumarizované v nasledujúcej tabuľke.

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

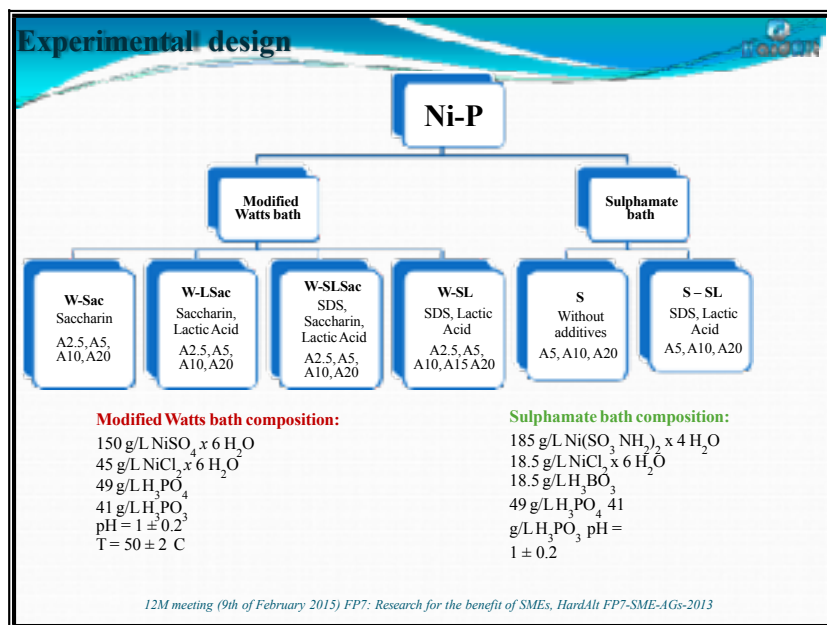
	Názov úlohy	Zodpovedný
1	Návrh špecifikácie a požiadaviek	UBrun
2	Tvorba Ni-P povlakov použitím <i>dc</i> prúdu	Polymi
3	Tvorba Ni-P kompozitných povlakov použitím <i>dc</i> prúdu	CERTH
4	Vývoj impulzového pokovovania Ni-P povlakov	Polymi
5	Vývoj impulzového pokovovania Ni-P kompozitných povlakov	CERTH
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

Druhé projektové stretnutie sa uskutočnilo 29.-30.5.2014 na Polytechnike v Miláne na oddelení chémie, materiálov a chemického inžinierstva. Súčasne sa organizovalo sympóziu organizované AIFM, kde bol prezentovaný projekt HardAlt projektovým koordinátorom a diskutovali sa spresnenia výskumu v oblasti WP 1-5.

Tretie projektové stretnutie bolo v Aténach 8.-9.2.2015 v Centre pre výskum a technológie. Diskutovali sa otázky prípravy Ni-P povlakov dc technikou (WP 2-6), ich štruktúry a vlastností (WP 3-6). Pripravili sa plány na ďalších 6 mesiacov pri príprave Ni-P povlakov a Ni-P kompozitných povlakov vylučovaných pulzným prúdom. Návrh experimentov je na nasledujúcom obrázku.

Brunel Univerzita sa sústredila na WP 2, 3 a 6. Realizovali testy tvrdosti na vzorkách dodaných z CERTH, a CETRI. Prezentovali morfológiu a zloženie pripravených povlakov.

Univerzita Southampton sa špecializuje na testovanie mechanických vlastností získaných povlakov – tvrdosť, odolnosť proti oteru, príľnavosť, atď..



Obrázok 1: Návrh experimentov realizovaných na CERTH

Partneri sa dohodli na ďalšom konaní projektového stretnutia, ktoré bolo na Brunel University of London 25.-26. mája 2015. Uzavreli sa pracovné balíky č. 4 až 6. Zodpovední partneri pre zvyšné úlohy predstavili koncepciu ich napĺňania. Zmenil sa opäť projektový komisár z Bruselu (už piaty v poradí). Záverečné projektové stretnutie je naplánované na koniec roku 2016. Prezentované výsledky z výskumnej činnosti R&D partnerov charakterizovali vlastnosti a metódy prípravy Ni-P povlakov. Z výsledkov je zrejmé, že pulzné pokovovanie zjemňuje štruktúru povlaku, tepelné spracovanie vytvorených povlakov zvyšuje ich tvrdosť. Podobný efekt majú aj častice viazané v matici pri kompozitných povlakoch.

Hlavné úlohy projektu a ich výsledky boli prezentované v záverečnej 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.
- Príľnavosť – vytvorené povlaky mali excelentnú pevnosť, príľnavosť 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 korozívnych podmienok. 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+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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 nanoštruktúrované 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 zrejmé, že môžu v **určitých** aplikáciách plne nahradiť povlaky z tvrdého chrómu.

#### POĎAKOVANIE

Táto práca vznikla vďaka podpore projektu 7.RP – HardAlt číslo 606110 a podpore MŠVVaŠ SR v rámci OP Výskum a vývoj pre projekt: Univerzitný vedecký park STU Bratislava (UVP STU Bratislava), ITMS 26240220084, spolufinancovaný zo zdrojov Európskeho fondu regionálneho rozvoja.





# Ultrazvukové odmašťovací stroje a chemie pro povrchové úpravy-nejúčinnější a ekologický způsob pro přesné čištění v průmyslu

Ing. Jozef Šiška, HIGHLUB s.r.o., Starý Plzenec, Czech Republic  
siska@highlub.cz, tel: +420 605 387 593

## 1 Úvod

Ultrazvukové čisticí procesy jsou v průmyslových odvětvích široce využívány pro různé aplikace, např. čištění elektroniky, automobilových součástí, pasivace, polovodiče, nástroje, příprava povrchu pro pokovování a nanášení, letecký, kosmický, lékařský, optický, zbrojařský sektor a další odvětví průmyslu.

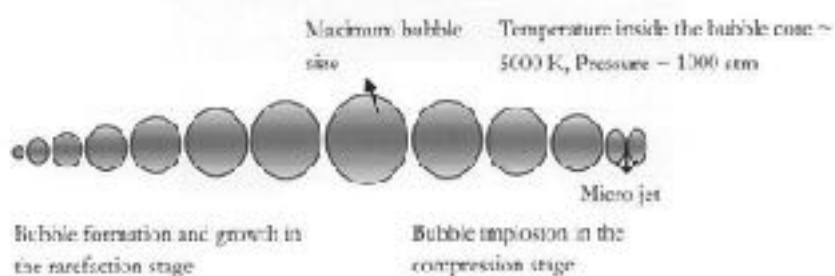
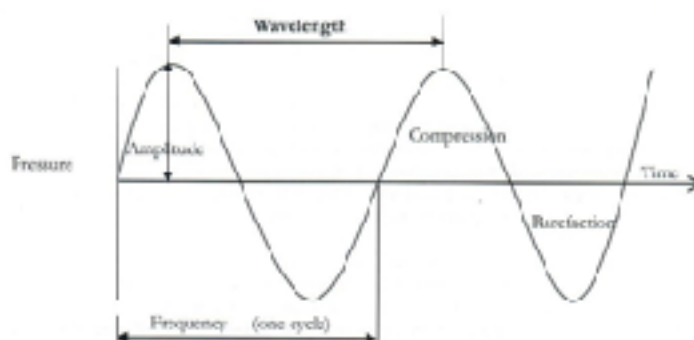
## 2 Co je ultrazvuk

Ultrazvuk je tlaková nebo zvuková vlna nad prahem lidského sluchu. Frekvence nad 18 kHz se obvykle považuje za ultrazvuk. Ultrazvukové frekvence jsou také známé jako radiální frekvence. Megasonické čištění se tradičně týká frekvence nad 800 kHz, ale frekvence >280 kHz také vykazuje prakticky všechny vlastnosti konvenční megasoniky.

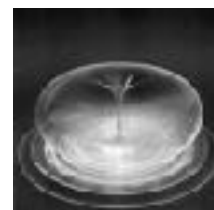
### 2.1 Jaký je hlavní mechanismus ultrazvukového čištění

V procesu čištění ultrazukem jsou zavedeny dva mechanismy – kavitační a akustické proudění. První je spojen s explozí kavitačních bublin a výslednou rázovou vlnou, která vychází všesměrově, zatímco druhá je charakterizována jednosměrným tokem => tlakový gradient kolmý k měnič. Tyto akce vytvoří miliony bublin v kapalině. Imploze bublin a akustické proudění způsobené zvukovými vlnami uvolňují nečistoty účinněji z různých povrchů.

Obr. 1 - Stlačení a kavitace



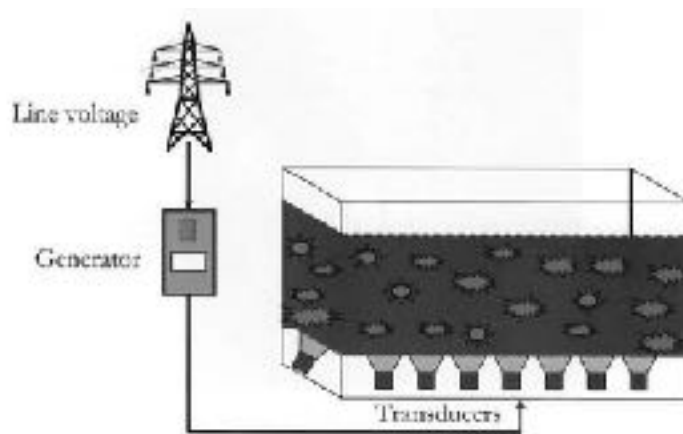
Obr. 2 - Tvorba, rast a zánik kavitační bublin



Obr. 3 - Micro jet

## 3 Jak funguje ultrazvuk

Jednoduchý diagram ultrazvukového čisticího systému je znázorněn na obr. 4. Ultrazvukový čisticí systém se skládá ze tří základních součástí, tj. ultrazvukového generátoru, převodníku a nádrže.



Obr. 4 - Ultrazvukový čisticí systém

- síťové napětí je vedeno do vysokofrekvenčního generátoru
- ultrazvukový generátor transformuje síťové napětí na požadovaný vysokofrekvenční elektrický signál
- vysokofrekvenční elektrická energie je převedena na mechanické zvukové vlny pomocí převodníků
- v kapalině se vytvoří miliony mikroskopických bublin (dutin)
- tyto bubliny rostou a prudce implodují na čištěné povrchy
- jev nazývaný kavitace, způsobuje silné stříhové působení pro čištění.

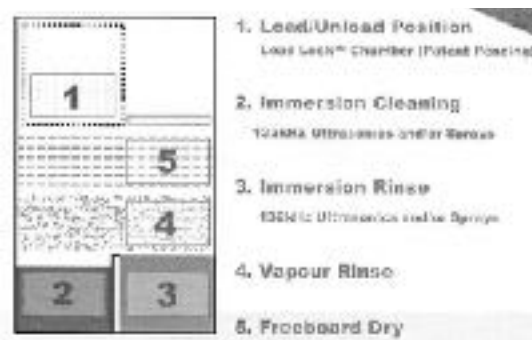
#### 4 Výhody čištění ultrazvukem

- efektivní čištění v zapuštěných oblastech a slepých otvorech
- efektivní odstraňování mikro, sub-mikro a nano rozměrných kontaminantů
- schopnost čištění sestavy nebo zařízení
- správná chemie => výjimečné a důsledné čištění
- komponenty čištěné ultrazvukem jsou spolehlivější
- velmi malé nebo žádné poškození povrchu
- reprodukovatelné (konzistentní čištění)
- kratší doba zpracování

#### 5 Rozpouštědlové čisticí systémy

##### 5.1. Co je odmašťování v páře (parami)

Odmašťování parami je čisticí proces, který používá specializované, nehořlavé „nízkovroucí“ kapaliny k rozpuštění kontaminantů z čištěných dílů. Má schopnost rychle odstranit organické látky, jako jsou oleje, tuky, maziva a pryskyřice v jediném kroku. Při okolní teplotě je čištěný díl ponořen do páry rozpouštědel. Pára, která je teplejší než čištěný díl, kondenzuje na jeho povrchu a rozpouští organické látky. Čištěný díl se poté odvede do oblasti chlazení, kde se rozpouštědlo z části odpaří a ponechá díl čistý, bez skvrn a suchý. Jde o nepřetržitý a automatický recyklační proces, který udržuje rozpouštědlo čerstvé a účinné. Kromě tohoto základního postupu se často používá řada dalších čisticích operací, včetně ponoření a ultrazvukového čištění.



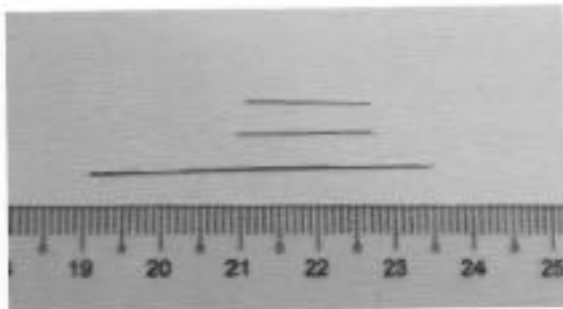
Obr.5 - Schéma procesu ultrazvukové parní čisticí linky

### 5.1.1 Výhody procesu odmašťování v páře (parami)

- díly jsou čištěny rychle, snadno, důsledně a levně
- spolehlivá technologie
- velmi jednoduchý proces
- nízká spotřeba energie
- není zapojena žádná voda
- možnost dodat linku na míru požadavek, tj. od malých po velké
- nominální odpad
- recyklace je součástí procesu

### 5.2. Proč používat odmašťování v páře

- některé části (viz obr. 6 a obr. 7) vyžadují kroky praní a oplachování s nízkým povrchovým napětím
- systémy pro čištění rozpouštědel obecně vyžadují méně prostoru než vodní systémy
- čištění rozpouštědlem dosahuje čistějších částí efektivněji tím, že se nezavádějí povrchově aktivní látky
- nekorozivní
- vytváří sušení bez skvrn



Obr. 6 - Jehly (průměr 0.15 mm)



Obr. 7 - Součástky se slepými dírami

## 6 Jak vybrat správné rozpouštědlo a čisticí systém

Při výběru správného systému je třeba vzít v úvahu několik faktorů:

- povaha vybraného rozpouštědla a procesu
- množství zpracovávaných dílů

- požadovaná úroveň čistoty dílů
- k dispozici podlahová plocha
- musí obsahovat a uchovávat rozpouštědlo
- snadná obsluha systému
- flexibilita procesu
- spolehlivost systému, udržovatelnost, opravitelnost
- dostupný rozpočet na nákup systému

### 6.1 Kauri-Butanolové číslo (KB hodnoty)

Rozpouštěcí sílu rozpouštědla lze měřit různými způsoby. Odvětví průmyslového čištění, stejně jako někteří uživatelé, přijali systém KB za účelem standardizace.

Účinnost rozpouštědla, vyjádřená hodnotou KB je množství rozpouštědla přidaného ke standardnímu roztoku kaurové pryskyřice v butanolu. Jak je stanoveno, je to počet mililitrů rozpouštědla, které musí být přidáno do 20 gramů standardního roztoku kauri při 25 ° C, aby se vytvořila dostatečná sraženina pryskyřice, takže potíštěný list papíru bude při pohledu přes baňku rozmazaný a nečitelný.

Ve většině případů vytvoří požadovaný stav - 100 ml benzenu. Číslo KB pro benzen je tedy 100. Jedná se o libovolně uznávaný standard. Čím vyšší je KB číslo, tím je rozpouštědlo účinnější.

Chemical Name	KB value	B. point (°C)	Vapor density	Surface Tension (Dynes/cm)	Vapor pressure mm Hg at 25 °C	Heat of vaporization cal/g
TCE	129	87	4.53	28.7	70	56.4
PCE	90	121	5.76	32.3	20	50.1
Methylene Chloride	136	39.8	2.93	27.2	350	78.7
n-PB	125	71	4.25	25.3	111	58.8
HCFC (AK-225 AES)	41	52	7	16.8	291	40.6
HFC (Vertrel XP)	9.4	52	7.86	15.1	253	31.0
HFE-71IPA	10	54.8	7.51	14.5	207	39.5
Acetone	NA	56	2	22.7	229	134.7
Cyclohexane	58	80.7	2.9	24.9	95	85
IPA	NA	82	2.1	21.7	40	166.1
NMP	350	204.3	3.4	40.7	0.24	127.3
Trans-1-2-Dichloroethylene	117	47.8	3.34	27.5	330	72

Tab. 1 - KB hodnoty vybraných rozpouštědel

### 7 Rozdělení rozpouštědel

Sloučeniny poškozující ozonovou vrstvu (ODC)	- 1,1,1 TCA
Halogenovaná rozpouštědla	- TCE, methylenchlorid
Hořlavá rozpouštědla	- IPA, aceton atd
Rozpouštědla s vysokou teplotou varu	- NMP
Vysoce toxická rozpouštědla	- TCE atd.
Azeotropické směsi rozpouštědel	- HFE směsi, IPA / cyklohexan
Technická rozpouštědla	- Vapourclean

Čistící systémy na vodní bázi jsou účinné v mnoha aplikacích, pro některé typy dílů jsou však nepraktické nebo nepoužitelné. Rozpouštědlové čistící systémy se používají k odstraňování oleje, maziva, vosku a jiných tvrdých nečistot rozpustných v rozpouštědlech. Téměř všechny typy výrobků mohou být vyčištěny v ultrazvukových čistících systémech s rozpouštědlem, bez obav o problémy s kontrolou kvality, např. částečné oxidace, účinné sušení a vodní skvrny. Je to právě proto, že se v procesu nepoužívá voda.

Zdroj textu: Vetricurugan, J. Michael Goodson „CREST Ultrasonics & Megasonics cleaning technology“

# Korozní odolnost stříbra

K. Kreislová, D. Durilová, P. Fialová, SVÚOM s.r.o., Praha

## Úvod

Stříbro se vyznačuje nejlepší elektrickou a tepelnou vodivostí ze všech známých kovů, proto je nenahraditelné jinými kovy. Až 85 % stříbra se používá v různých průmyslových odvětvích jako elektronika, a to i v automobilovém průmyslu, solární energie, elektrická energie apod., kde slouží jako součást různých slitiny, pájky a/nebo povlaky. Mezi další jedinečnou vlastnost stříbra patří odrazivost, proto se také využívá při výrobě zrcadel nebo solárních panelů. Stříbrné pájky se vyznačují vysokou elektrickou vodivostí, tvrdostí a relativně vysokým bodem tání. Slitiny stříbra slouží v elektrotechnice jako spojovací materiál pro konstrukci plošných spojů a další aplikace. Odolnost proti chemickým vlivům se využívá v chemickém průmyslu, kde stříbrné povlaky tvoří povrchovou ochranu u nejrůznějších přístrojů.



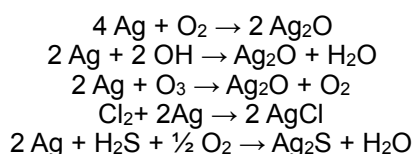
Obrázek 1: Příklad výrobků s povlakem stříbra

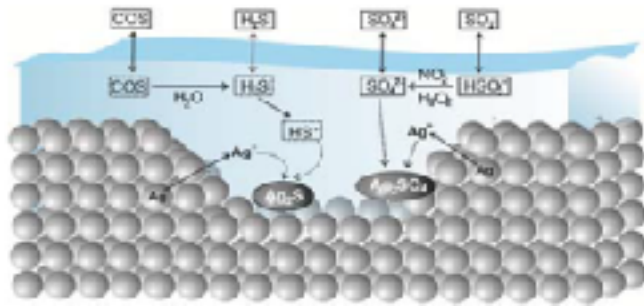
Stříbro se dnes nachází prakticky v každé elektronické součástce, a tedy i v celé řadě výrobků – počítače, televize, mobilní telefony, automobily, lednice... téměř každý elektrotechnický výrobek nemůže existovat bez většího či menšího dílu stříbra. Např. v jednom mobilním telefonu se ukrývá kolem 250 mg stříbra.

## Korozní mechanismus stříbra

Koroze elektrických a elektronických zařízení je závažný a komplexní problém, který dokáže způsobit poruchy a výpadky se závažnými technickými, ekonomickými, ale i bezpečnostními důsledky.

V běžných atmosférických prostředích není rychlost koroze stříbra technicky významná – 0,6 – 1  $\mu\text{m}\cdot\text{r}^{-1}$ . Korozní napadení stříbra je při normálních teplotách málo závislé na relativní vlhkosti prostředí, ale hygroskopické vlastnosti korozních produktů stříbra mají vliv na korozní proces stříbra. V některých případech může být korozní rychlost stříbra ve vnitřních prostředích vyšší (až 2,5  $\mu\text{m}\cdot\text{r}^{-1}$ ) než na volné atmosféře. Atmosférická koroze stříbra prakticky nezávisí na koncentraci  $\text{SO}_2$ , ale je závislá na koncentraci plynného znečištění  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{Cl}_2$  a  $\text{HCl}$  – Obrázek 2. Korozní napadení stříbra je také více ovlivňováno koncentrací  $\text{NO}_2$  než koncentrací  $\text{SO}_2$ . Hlavním korozně působícím znečištěním v běžných atmosférách je sulfan, který i v nízkých koncentracích způsobuje tmavnutí stříbra vznikající vrstvou sulfidů, která je nevodivá. Běžné městské a průmyslové atmosféry obsahují jen velmi malé množství  $\text{H}_2\text{S}$  - v ČR se byla naměřena průměrná roční koncentrace  $\text{H}_2\text{S} \sim 2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . Např. úroveň znečištění 10 ppb  $\text{H}_2\text{S}$  vede k nárůstu  $\text{Ag}_2\text{S}$  1  $\mu\text{m}\cdot\text{r}^{-1}$ . Vysoká koncentrace sulfanu se vyskytuje v průmyslových atmosférách v okolí provozů na výrobu kaučuku, umělého hedvábí, rafinérií ropy, apod. V prostředích se znečištěním siričnými sloučeninami má přítomnost oxidačních látek jako jsou  $\text{O}_3$  a  $\text{NO}_2$  vliv na zvýšení rychlosti vzniku  $\text{Ag}_2\text{S}$ .





Obrázek 2: Korozní mechanismus stříbra

Obdobně jako znečištění ovzduší sirmými sloučeninami působí i jiné materiály obsahující síru (pryže) a velký vliv na korozi stříbra mají i organické sloučeniny obsahující síru. Korozní napadení stříbra v prostředí s těmito sloučeninami se zvyšuje se zvyšující se délkou řetězce sloučenin a také se zvyšující se intenzitou UV záření o vlnové délce vyšší než 2900 Å.

První projevy korozního napadení stříbra je ztráta lesku a následně vznik velmi tenké vrstvy s výrazným zbarvením od žluté přes červenou a modrou až do černé (tarnishing). Odstín zbarvení závisí na chemickém složení a tloušťce vrstvy korozních produktů. Korozní produkty tvoří především tyto sloučeniny stříbra:

- Ag<sub>2</sub>O či AgOH     vytvářející na vlhkém vzduchu našedivělý nálet,
- AgCl                vytvářející za přítomnosti chloridového aerosolu nejprve bílý, později šedý až modrý povlak,
- Ag<sub>2</sub>S                vytváří účinkem sulfanu nebo sulfidů šedohnědý nálet, který do jisté míry povrch izoluje a tím brání další korozi; existují dvě formy Ag<sub>2</sub>S s odlišnou morfologií v závislosti na koncentraci H<sub>2</sub>S a vlhkosti - první typ pevně ulpívající na povrchu ve formě tenkého filmu se vytváří pomalu při nízkých koncentracích H<sub>2</sub>S a při nízké vlhkosti, druhá forma Ag<sub>2</sub>S je dendritická s typickým „stromčkovým“ charakterem a vytváří se při vyšších koncentracích H<sub>2</sub>S a při vyšší vlhkosti.

Změna zbarvení stříbrných výrobků nebo postříbřených výrobků se vlivem oxidace a působení sulfanu ovlivňuje nepříznivě elektrotechnické vlastnosti. Povlak stříbra vizuálně souvisle zbarvený je pokrytý vrstvou korozních produktů s tloušťkou ~ 150 Å a při tloušťce vrstvy korozních produktů na stříbře cca 200 Å dochází ke ztrátě elektrických vlastností. Při delším kontaktu se vzduchem se vytváří nevodivá vrstva Ag<sub>2</sub>S s vysokým přechodovým odporem (15 až 20 μΩ·cm<sup>-1</sup> pro Ag<sub>2</sub>S proti 1.6 × 10<sup>-4</sup> μΩ·cm<sup>-1</sup> pro Ag), kterou lze probít teprve při vyšších hodnotách napětí, a proto může docházet k selhání součástek při nízkonapěťových aplikacích.

Obalové materiály, jako např. papír a lepenka, často obsahují malá množství sloučenin síry, které mohou způsobit nadměrnou tvorbu sulfidových filmů na výrobcích s elektrolyticky vyloučenými povlaky stříbra a slitin stříbra. K balení výrobků elektrolyticky pokovených stříbrem a slitinami stříbra se mohou použít speciálně upravené pásy papíru, které reagují se sulfidy a s oxidy síry a zpomalují černání během lodní přepravy a skladování, aniž nepříznivě ovlivní povrchové vlastnosti povlaku. SVÚOM ověřil postup stanovení přítomnosti sloučenin síry v obalových materiálech [1].

Pro stříbro jako materiál elektrotechnických součástek existuje několik systémů klasifikace korozní agresivity prostředí:

- Pro vnitřní prostředí s nízkou korozní agresivitou, jako jsou prostory speciálně určené pro elektrotechnická zařízení, je normou ISO 11844 *Koroze kovů a slitin - Klasifikace vnitřních atmosfér s nízkou korozní agresivitou* vytvořena klasifikace, která rozděluje prostředí do stupňů IC1 až IC5 podle hmotnostního přírůstku a/nebo korozního úbytku – Tabulka 1.
- Norma ISA 71.04-1985 *Environmental Conditions for Process Measurement and Control Systems: Airborne Contaminants* zavedla klasifikační systém (5 tříd) pro hodnocení korozního napadení prostředí pro elektrotechnická zařízení a zahrnuje znečištění ovzduší a další vlivy – Tabulka 2. Norma uvádí nižší limity pro prostředí, ve kterých ještě nebude docházet ke koroznímu napadení: 4 μg.m<sup>-3</sup> H<sub>2</sub>S, 3 μg.m<sup>-3</sup> Cl<sub>2</sub> a 1 μg.m<sup>-3</sup> chloridů. Pro klasifikaci prostředí se zvolí ta složka znečištění, která se v prostředí vyskytuje v nejvyšší koncentraci.

- Norma IEC 60654-4 *Operating Conditions for Industrial-Process Measurement and Control Equipment. Part 4: Corrosive and Erosive Influences* zavedla klasifikaci prostředí průmyslových procesů do tříd C1 až C4 podle typu znečištění a vlivu na stříbrné materiály.

Tabulka 1 – Klasifikace prostředí podle ČSN ISO 11844-1 pro stříbro

stupeň korozní agresivity	rychlost korozního přírůstku $r_{mi}$ ( $mg.m^{-2}.r^{-1}$ )	korozní rychlost $r_{corr}$ ( $mg.m^{-2}.r^{-1}$ )
IC 1	$r_{mi} \leq 25$	$r_{corr} \leq 170$
IC 2	$25 < r_{mi} \leq 100$	$170 < r_{corr} \leq 670$
IC 3	$100 < r_{mi} \leq 450$	$670 < r_{corr} \leq 3\ 000$
IC 4	$450 < r_{mi} \leq 1\ 000$	$3\ 000 < r_{corr} \leq 6\ 700$
IC 5	$1\ 000 < r_{mi} \leq 2\ 500$	$6\ 700 < r_{corr} \leq 16\ 700$

Tabulka 2 - Klasifikace prostředí podle ISA 71.04-1985 pro stříbro

třída	úroveň prostředí	rychlost koroze (Å/30 dní)
S1	velmi čisté	< 40
S2	čisté	< 100
S3	střední	< 200
S4	znečištěné	< 300
S5	velmi znečištěné	≥ 300

- Norma IEC 60721 *Klasifikace podmínek prostředí* zavádí velmi širokou klasifikaci podmínek prostředí (klimatické, provozní).

Jednotlivé klasifikační systémy jsou rozdílné, ale některé lze vzájemně porovnat, ale data jsou k dispozici pouze pro měď.

SVÚOM v r. 2019 exponoval vzorky s povlakem stříbra na mědi v několika vnitřních lokalitách s velmi nízkým znečištěním po dobu 1 roku. Po expozici bylo provedeno vizuální a gravimetrické hodnocení, měření změn barevného odstínu a lesku a analýza povrchových vrstev. Detaily povrchu byly hodnoceny na 3D optickém mikroskopu Keyence VHX 5000 – Obrázky 3 a 4.

Hodnoty barevnosti  $L$ ,  $a$ ,  $b$  a lesku  $G$  byly měřeny spektrofotometricky přístrojem Specro Guide Gloss S, fy BYK-Gardner, USA. Naměřené hodnoty byly porovnány s hodnotami neexponovaných kupónů a byly vypočteny změny barevnosti ( $\Delta E$ ) a lesku ( $\Delta G$ ):

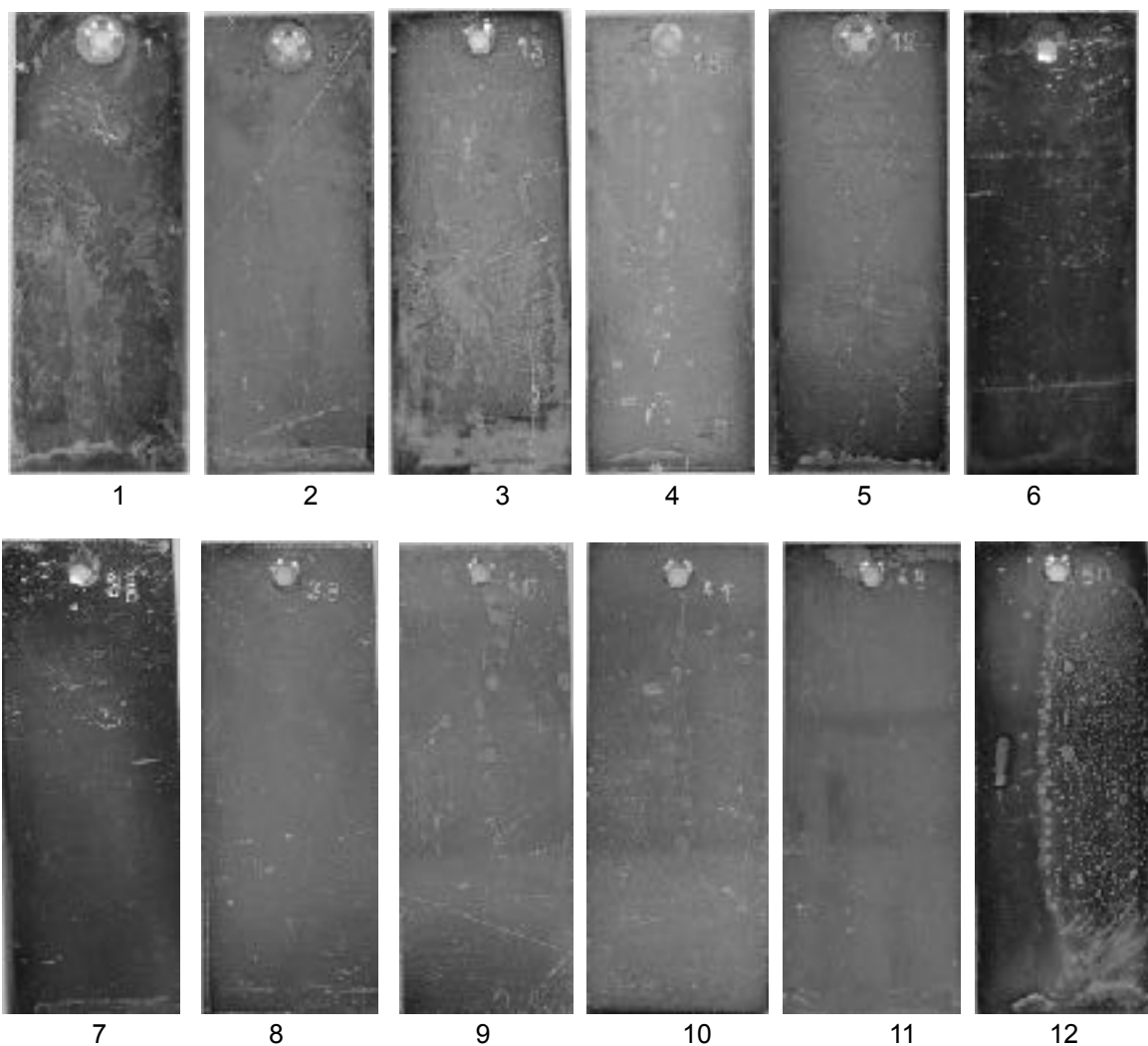
$$\Delta E = \sqrt{\Delta a^2 + \Delta b^2 + \Delta L^2}$$

Výsledky jsou uvedeny v Tabulce 3. U všech vzorků došlo ke snížení lesku. Změna barevnosti nemá souvislost s korozními úbytky stříbra. Metoda stanovení korozního přírůstku podle ČSN ISO 11844 není vhodná pro stanovení stupně korozní agresivity prostředí pro stříbro, protože ve většině případů došlo k úbytku hmotnosti. Rozdíly v ročních korozních úbytcích stříbra v jednotlivých lokalitách nebyly příliš vysoké – pohybovaly se od 50 do 220  $mg.m^{-2}.r^{-1}$ , tj. 0,005 až 0,02  $\mu m.r^{-1}$ , tj. prostředí odpovídalo pouze stupňům korozní agresivity IC1 a IC2 pro stříbro.

Změny zbarvení odpovídá koroznímu úbytku pouze v některých případech. V případech, kdy  $\Delta E > 30$  lze předpokládat korozní úbytek  $> 170 mg.m^{-2}.d^{-1}$ , tj. stupeň korozní agresivity IC2; ale vyšší korozní úbytek byl i na vzorcích, kde nedošlo k výrazné změně zbarvení povlaku stříbra.

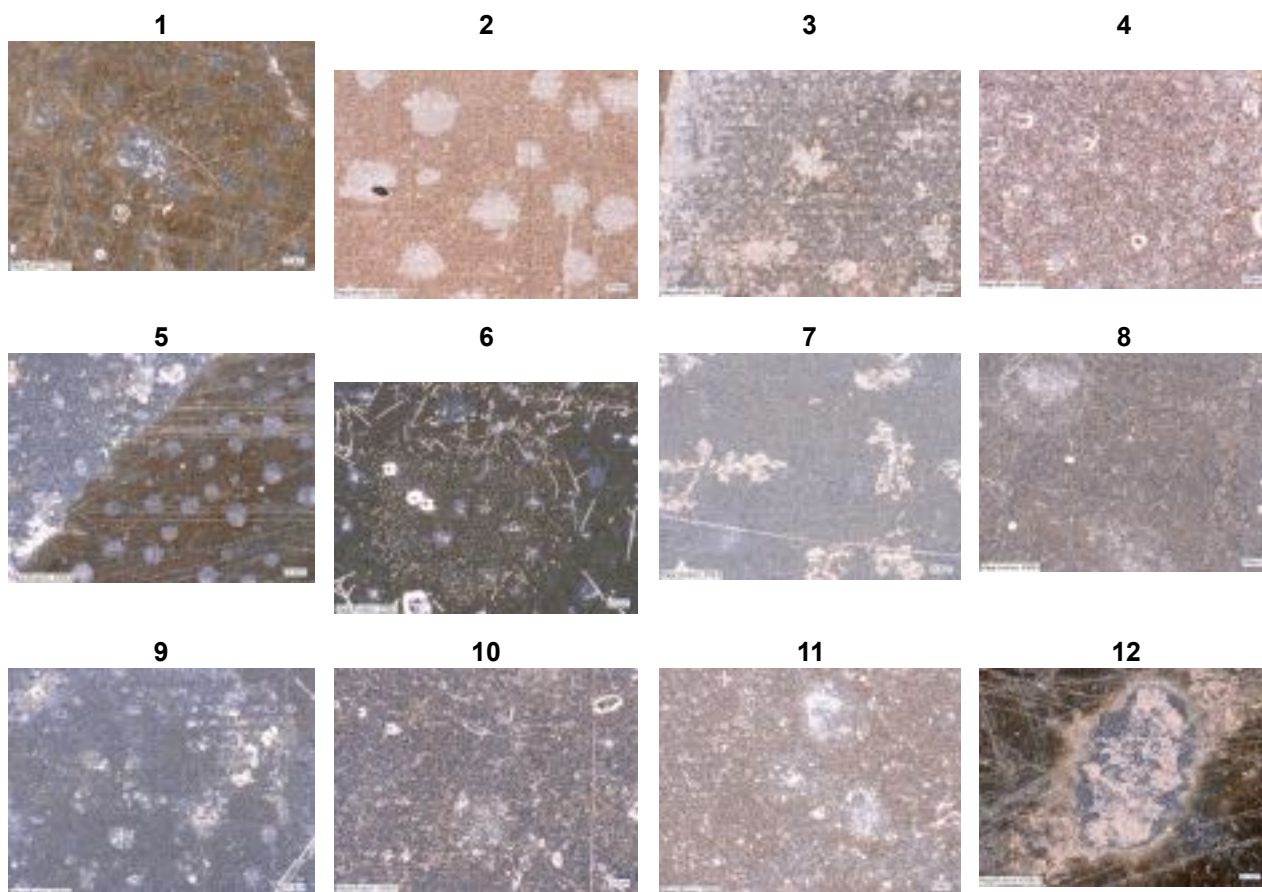
Tabulka 3 – Výsledky atmosférické expozice povlaku stříbra

lokality	vizuální změny		hmotnostní přírůstek		korozní úbytek	
	$\Delta E$	$\Delta G$	(mg.m <sup>-2</sup> r <sup>-1</sup> )	stupeň KA	(mg.m <sup>-2</sup> r <sup>-1</sup> )	stupeň KA
1	34,63	6,27	48,6	IC2	197,9	IC2
2	12,26	28,60	20,8	IC1	52,1	IC1
3	17,69	35,30	13,9	IC1	93,8	IC1
4	7,03	22,40	- 6,9	-	125,0	IC2
5	7,72	27,10	- 13,9	-	83,3	IC1
6	8,88	38,83	- 83,3	-	218,7	IC2
7	3,33	30,10	- 125,0	-	187,5	IC2
8	4,56	41,85	- 156,3	-	104,2	IC1
9	2,83	42,10	- 41,7	-	83,3	IC1
10	5,94	8,35	- 72,9	-	83,3	IC1
11	9,94	1,65	- 72,9	-	83,3	IC1
12	32,16	38,30	- 10,4	-	187,5	IC2



Obrázek 3: Vzhled exponovaných vzorků v jednotlivých lokalitách





Obrázek 4: Detaily povrchu stříbra po expozici (500x zvětšení)

### Povlaky stříbra

Povlaky stříbra se vytváří především elektrolyticky na podklady z mědi, mosazi, hliníku nebo na mezivrstvy niklu i na oceli, především pro jejich vynikající elektrickou vodivost, ale často se také u těchto povlaků používaných pro elektrotechnické, elektronické a jiné účely požaduje ochrana proti korozi.

Tloušťka povlaků se pohybuje od 0,2 do 255  $\mu\text{m}$  podle požadavků na vlastnosti:

- min. 7,6  $\mu\text{m}$  pro součástky, které budou pájeny,
- 12,7  $\mu\text{m}$  pro protikorozní ochranu barevných podkladových kovů a zvýšení elektrické vodivosti podkladových kovů,
- 2,7 až 255  $\mu\text{m}$  pro elektrické kontakty podle přítláčné síly, tření a elektrického napětí.

ČSN EN ISO 4521 *Kovové a jiné anorganické povlaky – Elektrolyticky vyloučené povlaky stříbra a slitin stříbra pro technické účely – Specifikace a metody zkoušek* uvádí řadu požadavků na tyto povlaky. Specifické pro povlaky stříbra je požadavek na čistotu kovu v povlaku, např. 98,8; 99,8; atd.. Norma dále určuje, že podle potřeby budou aplikovány vhodné úpravy, které zpomalují černání stříbra a jeho slitin. Mnohé úpravy proti černání zvyšují rezistivitu povlaků stříbra a jeho slitin a také zhoršují jejich pájitelnost.

Vzhled a provozuschopnost elektrolyticky vyloučených povlaků stříbra závisí i na stavu podkladového materiálu. Podkladový kov může významně ovlivnit i korozní odolnost povlaku stříbra. SVÚOM řešil problémy podkorodování a následné odlupování tenkých povlaků stříbra nanesených na hliníku a následně i na mezivrstvu niklu – Obrázek 5 [2].



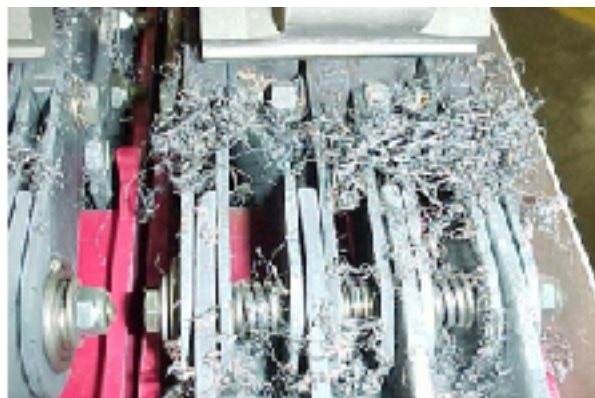
Obrázek 5: Podkorodování povlaku stříbra na hliníkovém materiálu

### Specifické korozní chování stříbrných povlaků

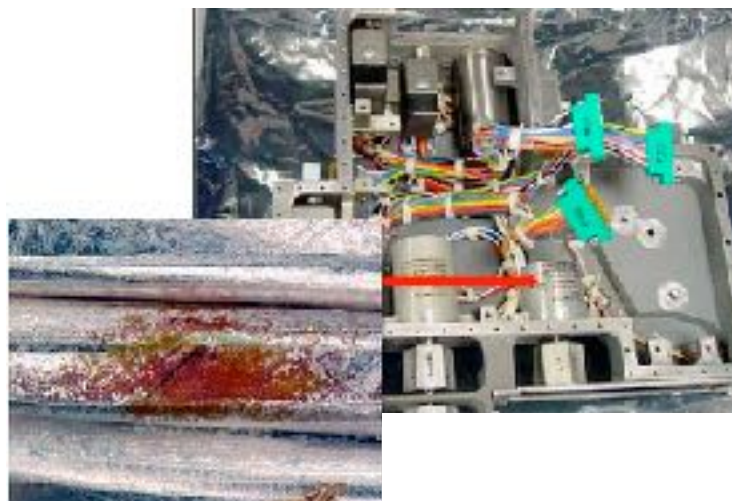
Povlaky stříbra mohou být vystaveny i velmi specifickým provozním podmínkám, kdy dochází k řadě typických degradačních mechanismů.

V korozně agresivních prostředích se mohou na stříbrných povlacích vytvářet sulfidické whiskery – Obrázek 6, které mohou dorůst až několika milimetrů. Protože  $\text{Ag}_2\text{S}$  je polovodivý, mohou whiskery způsobit zkraty. Vrstvy sulfidů s vyšší tloušťkou se mohou odlupovat a vytvářet vodivá propojení.

Červený mor (red plague) je urychlené korozní napadení mědi s povlakem stříbra. Při skladování ve prostředí s vyšší vlhkostí se na povrchu povlaku stříbra vytváří charakteristicky červenohnědě zbarvené skvrny oxidu měďného nebo černě zbarvené skvrny oxidu měďnatého – Obrázek 7. Korozní napadení je vyvolané galvanickým článkem mezi mědí a stříbrem v místech nespojitosti nebo jiných defektů v povlaku stříbra, kde působí vlhkost a kyslík na rozhraní Ag/Cu. V tomto článku je měď tzv. obětovanou anodou a koroduje přednostně. Korozní napadení může probíhat relativně rychle a může vést k úplnému selhání elektrosoučástí [4, 5]. Velký vliv na vznik tohoto typu korozního napadení má tloušťka povlaku stříbra. Korozní napadení mědi vede ke ztrátě mechanických vlastností materiálu, včetně pevnosti a tažnosti.



Obrázek 6: Příklad whiskerů na stříbrných povlacích [3]

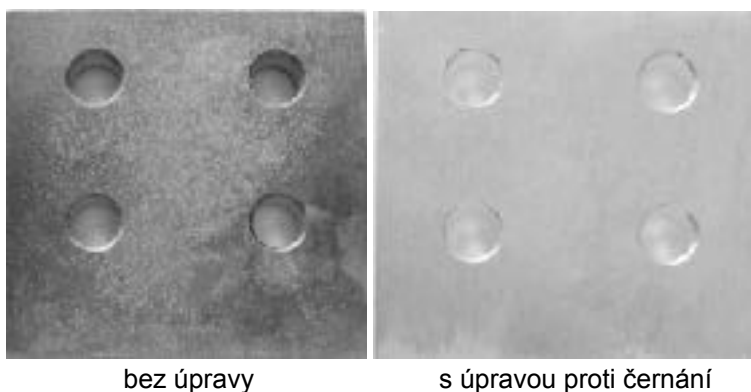


Obrázek 7: Projevy korozního napadení podkladové mědi pod povlakem stříbra

### Urychlené zkoušky korozní odolnosti stříbrných povlaků

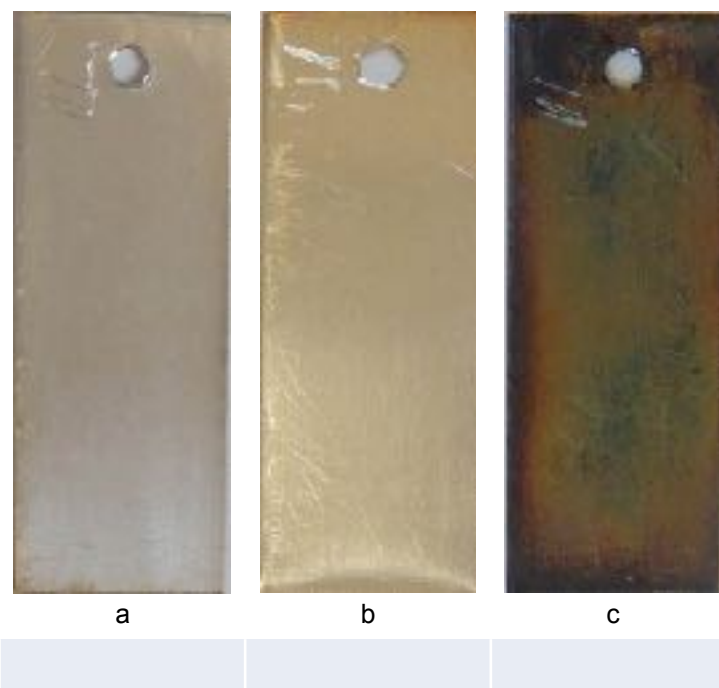
Norma ČSN E ISO 4521 nepředepisuje konkrétní zkoušky korozní odolnosti povlaků stříbra. Protože stříbro i povlaky stříbra jsou specificky citlivé na znečištění sloučeninami síry (sulfan, aktivní síra, atd.), provádí se zkouška podle ČSN ISO 4538 *Kovové povlaky. Korozní zkouška thioacetamidem (Zkouška TAA)* pro zjištění odolnosti stříbrných povlaků proti koroznímu napadení a černání, především pokud byly aplikovány úpravy povlaku stříbra proti černání – Obrázek 8. Zkouška se provádí za podmínek 75% relativní vlhkosti, laboratorní teploty  $+20 \pm 5^\circ\text{C}$  a 2 g thioacetamidu, který se za těchto podmínek rozkládá za vzniku  $\text{H}_2\text{S}$ . Norma ČSN ISO 4538 byla zrušena bez náhrady. Na povlaku stříbra dochází v průběhu zkoušky ke vzniku tmavých hnědočerných vrstev korozních produktů  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Pokud je povlak stříbra nanesen na mědi nebo niklu, mohou se na povrchu vyskytnout zeleně zbarvené korozní produkty těchto kovů.

Porovnání korozního napadení stříbrného povlaku v této zkoušce a v kondenzační zkoušce podle ČSN 03 8131 *Korozní zkouška v kondenzační komoře* je na Obrázku 9 a v Tabulce 4. I v urychlených korozních zkouškách došlo ke snížení hmotnosti vzorků po expozici. Korozní úbytky po 28 dnech v kondenzační zkoušce odpovídají cca ročním korozním úbytkům stříbra ve vnitřních prostředích se stupněm korozní agresivity IC1. Vizualní změna i korozní úbytky stříbra po 14 dnech expozice v TAA testu jsou cca 6x vyšší než roční korozní úbytky v reálných vnitřních prostředích bez významného znečištění, kde byl stanoven stupeň korozní agresivity IC2. Korozní úbytky z TAA testu odpovídají roční expozici v prostředí se stupněm korozní agresivity IC3 podle ČSN ISO 11844-1.



Obrázek 8: Příklad součástí po TAA testu





Obrázek 9: Vzorky stříbra před (a) a po expozici v kondenzačním (b) a v TAA testu (c) detaily 500x zvětšeno

Tabulka 4 – Porovnání expozice v urychlených korozních zkouškách

zkouška	expozice (dny)	vzhled povlaku		hmotnostní změny (mg.m <sup>-2</sup> )	
		$\Delta E$	$\Delta G$	korozní přírůstek	korozní úbytek
kondenzace	28	7,80	43,4	- 60,0	80,0
TAA	14	49,81	90,3	- 60,0	1 230,0

V poslední době jsou požadovány zkoušky stříbrných povlaků neutrální solnou mlhou podle ČSN EN ISO 9227. V závislosti na tloušťce povlaku stříbra nebo výskytu defektů ve vrstvě dochází v podmínkách této zkoušky k prokorodování povlaku a vznikům korozních produktů kovu mezivrstvy a/nebo podkladového kovu. V r. 2019 byly porovnávány povlaky stříbra zhotovené na jednom typu součástky v 6 českých galvanovnách. Doba expozice ve zkoušce byla 240 h s průběžným hodnocením po 72 a 144 h. Vzorky byly hodnoceny vizuálně podle normy ČSN EN ISO 10289 *Metody korozních zkoušek kovových a jiných anorganických povlaků na kovových podkladech. Hodnocení vzorků a výrobků podrobených korozním zkouškám*. Charakteristické projevy degradace povlaků byly vznik skvrn na povlaku stříbra, vrstev korozních produktů stříbra, důlků v povlaku stříbra nepronicajících k podkladovému kovu a prokorodování povlaku projevující se vznikem korozních produktů podkladového kovu (zelené zbarvení) buď pouze na hranách, nebo v ploše vzorků – Obrázek 11. V Tabulce 5 jsou uvedeny výsledky jednotlivých průběžných hodnocení jako procentuální podíl jednotlivých defektů na povrchu zkoušených dílů. Zkouška umožnila diferenciaci kvality povlaků stříbra od jednotlivých galvanoven. Je také zřejmé postupné rozšiřování jednotlivých defektů na ploše vzorků s dobou expozice ve zkoušce.



barevné skvrny na povlaku stříbra



korozní produkty podkladového kovu na hranách



korozní důlky v povlaku stříbra



černé korozní produkty stříbra

Obrázek 11: Příklady defektů v povlaku stříbra na vzorcích

Vznik korozních produktů podkladového kovu na povlaku stříbra, především niklu a/nebo mědi, je projevem nesouvislého povlaku stříbra v daném místě, ale rozsah defektu bývá obvykle výrazně menší, než lze posoudit podle plochy, na které se vyskytují korozní produkty podkladového kovu. Na Obrázku 12 je vzhled defektu na povrchu zkoušeného vzorku spolu s příčným výbrusem vrstev povrchové úpravy, ze kterého je zřejmé jak difundují korozní produkty podkladového kovu na povrch stříbra.

### Závěr

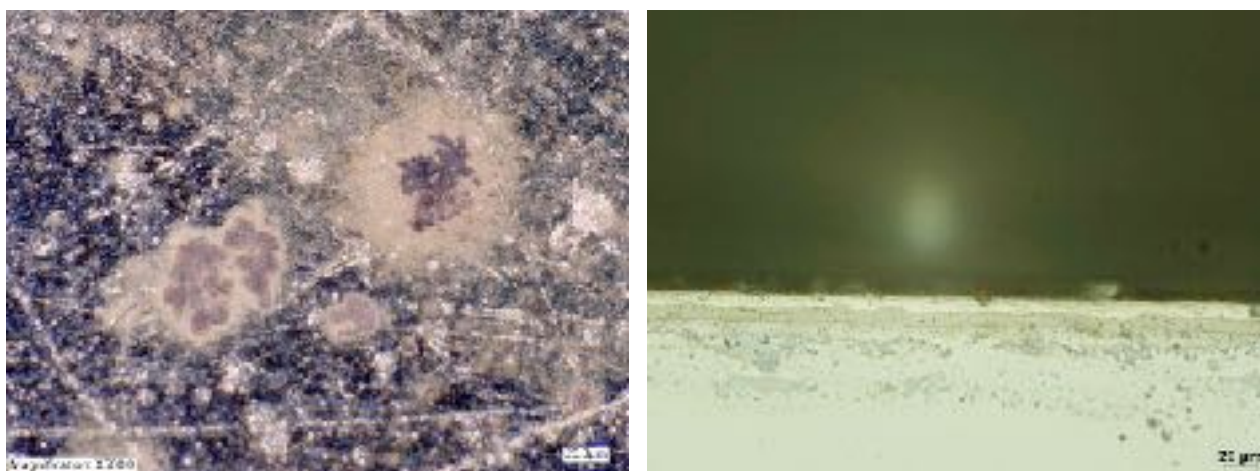
V prostředí s nízkou korozní agresivitou vnitřních prostředí pro stříbro dochází k výrazným barevným změnám a tvorbě tenkých korozních produktů, které mohou negativně ovlivnit požadované elektrické, optické nebo jiné vlastnosti stříbrných povlaků, i když korozní úbytky jsou zanedbatelné. Z ročních expozic povlaků stříbra v řadě vnitřních prostředí s nízkou korozní agresivitou byl zjištěn orientační vztah mezi změnou barevností a korozním napadením.

Urychlené korozní zkoušky povlaků stříbra vedou ve většině případů k odlišným mechanismům korozního napadení, než je zjištěn v reálných podmínkách. Je nutné zvolit vhodnou korozní zkoušku pro získání relevantních údajů o korozní odolnosti.

Tabulka 5 – Výsledky vizuálního hodnocení zkoušených povlaků stříbra

vzorek	72 h	144 h	240 h
1	skvrny na povlaku Ag 10% koroze podkladového kovu hrany korozní důlky v povlaku 1%	skvrny na povlaku Ag 10-15% koroze podkladového kovu hrany korozní důlky v povlaku 5%	skvrny na povlaku Ag 15% koroze podkladového kovu hrany korozní důlky v povlaku 5%
2	skvrny na povlaku Ag 15% koroze podkladového kovu 5%	skvrny na povlaku Ag 20% koroze podkladového kovu 5% korozní důlky v povlaku 5%	skvrny na povlaku Ag 35% koroze podkladového kovu 10% korozní důlky v povlaku 5%
3	skvrny na povlaku Ag 5% korozní důlky v povlaku 1%	skvrny na povlaku Ag 5-10 % korozní důlky v povlaku 5%	skvrny na povlaku Ag 15% korozní důlky v povlaku 5%

4	skvrny na povlaku Ag 10% koroze podkladového kovu hrany korozní zplodiny Ag 5% plochy	skvrny na povlaku Ag 20% koroze podkladového kovu hrany korozní zplodiny Ag 10-15%	skvrny na povlaku Ag 35% koroze podkladového kovu hrany korozní zplodiny Ag 20%
5	skvrny na povlaku Ag 1 % koroze podkladového kovu hrany korozní důlky v povlaku 1 % korozní zplodiny Ag 2 %	skvrny na povlaku Ag 5 % koroze podkladového kovu hrany korozní důlky v povlaku 5 % korozní zplodiny Ag 5 %	skvrny na povlaku Ag 5-10 % koroze podkladového kovu hrany korozní důlky v povlaku 5 % korozní zplodiny Ag 5-10 %
6	skvrny na povlaku Ag 1-5 % koroze podkladového kovu hrany korozní zplodiny Ag 1-5 % korozní důlky v povlaku 1-5 %	skvrny na povlaku Ag 5 % koroze podkladového kovu hrany korozní důlky v povlaku 5-10 % korozní zplodiny Ag 5 %	skvrny na povlaku Ag 10-15 % koroze podkladového kovu hrany korozní zplodiny Ag 5 % korozní důlky v povlaku 10-15 %



Obrázek 12: Korozní napadení povlaku stříbra po expozici v NSS (500x zvětšeno)

## Literatura

1. K. Kreislová, J. Mrázek, J. Kvapil, L. Turek, Rizika dočasné ochrany obalovými materiály, sborník přednášek 13. mezinárodního odborného semináře Progresivní a netradiční technologie povrchových úprav, 23.-24.11.2016, Brno, ISBN 978-80-87583-19-7, str. 58 – 62
2. K. Kreislová, M. Paráková, Specifické korozní projevy hliníku a jeho povrchových úprav, sborník 59. Mezinárodní galvanické konference, 21.-22.6.2017, Kočovce, Slovenská republika, ISBN 978-80-227-470-9, str. 68-77
3. B.H. Chudnovsky, Degradation of Power Contacts in Industrial Atmosphere: Silver Corrosion and Whiskers, Proceedings of the 48th IEEE Holm Conference on Electrical Contacts, 2002, p. 140-150
4. Anthony, Brown, Materials Protection Magazine, 1965
5. B.D. Dunn, A. de Rooij, D.S. Collins, Corrosion of Silver-Plated Copper Conductors, ESA Journal 1984, Vol. 8, pp. 307 - 335

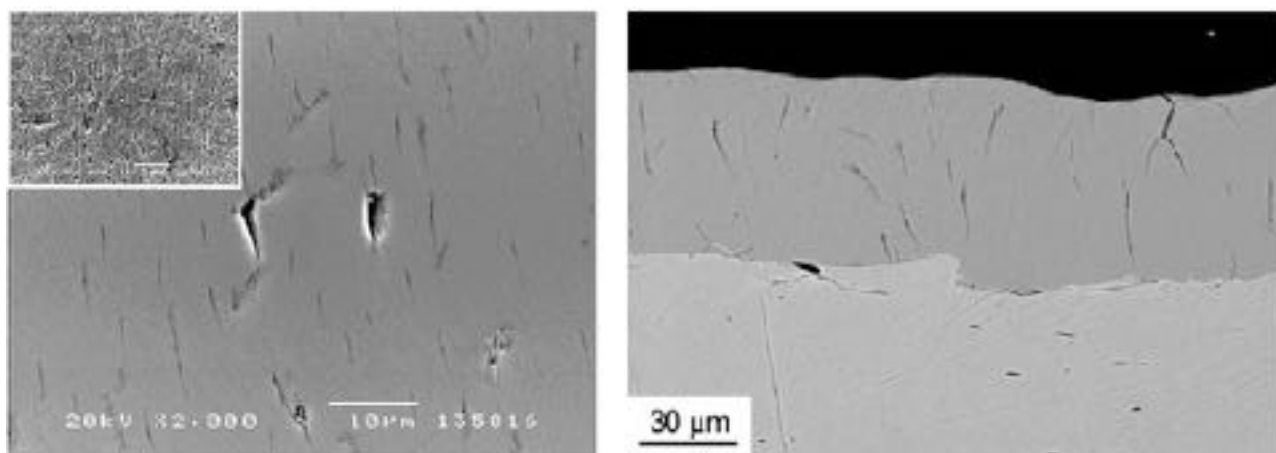
# Korozní zkoušky chromových povlaků

Zdeněk Barták, Markéta Paráková

SVÚOM s.r.o., U Měšťanského pivovaru 934/4, Praha 7 - Holešovice

## Úvod

Tvrdé chromování neboli tvrdochrom je elektrochemický proces nanášení chromového povlaku na kovový podkladový materiál, používaný zejména kvůli tvrdosti, otěruvzdornosti a korozní odolnosti tohoto typu povlaku [1]. Ve srovnání s dalšími způsoby povlakování je povlak z tvrdého chromu silný, levný a relativně snadno proveditelný. Tloušťka povlaku z tvrdého chromu je obvykle asi 10 až 500  $\mu\text{m}$ , mikrostruktura je velmi jemná a obsahuje velmi malé množství oxidových vměstků a mikrotrhlin. Chromové povlaky jsou charakteristické výskytem velmi malých svislých mikrotrhlin a velmi kompaktním rozhraním mezi povlakem a základním materiálem, téměř bez výskytu vad [2], jak je ukázáno na **Obr. 1**.



Obrázek 1. Mikrotrhlina (vlevo) a příčný výbrus (vpravo) chromového povlaku [2].

## Provedené zkoušky

Na vzorcích táhel springboxu s rozdílnými povlaky (tvrdý Cr a NiP) byla provedena korozní zkouška s oxidem siřičitým s povšechnou kondenzací vlhkosti podle DIN 50 018:2013 AHT 2.0 S *Sulfur Dioxide Corrosion*. Podmínky zkoušky zahrnovaly 2 l oxidu siřičitého, 100% RH a teplotu  $(40\pm 3)$  °C. Jako zkušební zařízení byla použita korozní komora K 300 fy.Liebisch a doba expozice provedené zkoušky činila 4 cykly. Vlastnosti testovaných vzorků jsou shrnuty v **Tab. 1** a vzhled vzorků před expozicemi je ukázán na **Obr. 2 - 5**. Korozní napadení vzorků po jednotlivých cyklech bylo hodnoceno vizuálně podle normy ČSN EN ISO 10289 *Metody korozních zkoušek kovových a jiných anorganických povlaků na kovových podkladech. Hodnocení vzorků a výrobků podrobených korozním zkouškám*. Na vybraných vzorcích bylo také provedeno hodnocení pomocí metalografických výbrusů povlaků.

Tabulka 1. Testované povlaky v prostředí  $\text{SO}_2$ .

Sada	Podkladový materiál	Předúprava povrchu	Povlak	Tloušťka povlaku ( $\mu\text{m}$ )
1	1.7227	NiP10-12%	Tvrký Cr	60
2	1.7227	NiP10-12%	Tvrký Cr	100
3	1.1221	odmaštění	NiP (10 - 12 %)	50
4	1.1221	odmaštění	NiP (10 - 12 %)	60





**Obrázek 2.** Vzhled vzorků před expozicemi - sada 1.



**Obrázek 3.** Vzhled vzorků před expozicemi - sada 2.

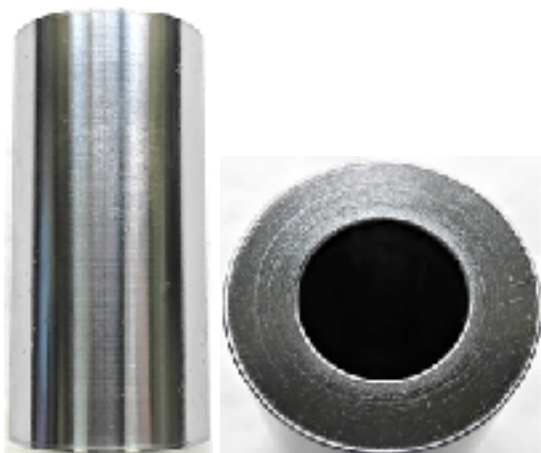


**Obrázek 4.** Vzhled vzorků před expozicemi - sada 3.



**Obrázek 5.** Vzhled vzorků před expozicemi - sada 4.

Dále byl testován rozdíl v korozní odolnosti leštěných a neleštěných chromových povlaků korozní zkouškou v neutrální solné mlze podle ČSN EN ISO 9227:2017 *Korozní zkoušky v umělých atmosférách - Zkoušky solnou mlhou*, metoda NSS. Podmínky zkoušky zahrnovaly mlhu 5% hm. roztoku chloridu sodného, 100% RH, teplotu  $(35\pm 2)$  °C a pH 6,5 - 7. Jako zkušební zařízení byla použita korozní komora SKBW 1000 A-TR fy. Liebsch, typ 42076211. Vzhled vzorků před expozicemi je ukázán na **Obr. 6 a 7**. Doba expozice činila 240 h a korozní napadení bylo vizuálně hodnoceno po 72, 144 a 240 h.



**Obrázek 6.** Vzhled vzorků před expozicemi - leštěný Cr.



**Obrázek 7.** Vzhled vzorků před expozicemi - neleštěný Cr.

## Výsledky zkoušek

Vizuální hodnocení vzorků exponovaných v prostředí  $\text{SO}_2$  je shrnuto v **Tab. 2**. a vzhled vzorků po ukončení expozice je ukázán na **Obr. 8 - 11**. Metalografické hodnocení pomocí metalografického mikroskopu Neophot 32 fy. Zeiss bylo prováděno po 2, 3 a 4 cyklech a vzhled povrchových vrstev po jednotlivých cyklech je ukázán na **Obr. 12 - 15**.

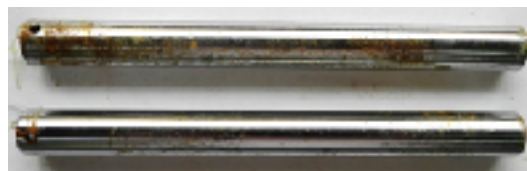


**Tabulka 2.** Vizuální hodnocení povlaků testovaných v prostředí SO<sub>2</sub>.

Doba expozice (cykly)	Sada	Vizuální hodnocení korozního napadení
1	1	0 – 5 % plochy vzorků koroze základního materiálu
	2	0 – 5 % plochy vzorků koroze základního materiálu
	3	60 % plochy vzorků koroze základního materiálu
	4	60 % plochy vzorků koroze základního materiálu
2	1	10 – 15 % plochy vzorků koroze základního materiálu
	2	5 – 10 % plochy vzorků koroze základního materiálu
	3	70 % plochy vzorků koroze základního materiálu
	4	80 % plochy vzorků koroze základního materiálu
3	1	70 % plochy vzorků koroze základního materiálu
	2	15 % plochy vzorků koroze základního materiálu
	3	90 % plochy vzorků koroze základního materiálu
	4	90 % plochy vzorků koroze základního materiálu
4	1	75 % plochy vzorků koroze základního materiálu
	2	20 % plochy vzorků koroze základního materiálu
	3	100 % plochy vzorků koroze základního materiálu
	4	100 % plochy vzorků koroze základního materiálu



**Obrázek 8.** Vzhled vzorků po expozici - sada 1.



**Obrázek 9.** Vzhled vzorků po expozici - sada 2.



**Obrázek 10.** Vzhled vzorků po expozici - sada 3.



**Obrázek 11.** Vzhled vzorků po expozici - sada 4.



**Obrázek 12.** Metalografické výbrusy vzorků po expozici v prostředí SO<sub>2</sub> postupně po 2, 3 a 4 cyklech - sada 1.



**Obrázek 13.** Metalografické výbrusy vzorků po expozici v prostředí SO<sub>2</sub> postupně po 2, 3 a 4 cyklech - sada 2.



**Obrázek 13.** Metalografické výbrusy vzorků po expozici v prostředí SO<sub>2</sub> postupně po 2, 3 a 4 cyklech - sada 3.



**Obrázek 14.** Metalografické výbrusy vzorků po expozici v prostředí SO<sub>2</sub> postupně po 2, 3 a 4 cyklech - sada 4.

Z vizuálního a metalografického hodnocení je patrné, že tloušťka Cr povlaku má významný vliv na korozní odolnost v prostředí SO<sub>2</sub>. Zatímco u vzorků s tloušťkou povlaku 60 μm docházelo ke koroznímu napadání podkladové oceli již od prvních cyklů zkoušení, povlak o tloušťce 100 μm chránil podkladovou ocel dostatečně i po ukončení expozice. U NiP povlaků docházelo k trhlinám v povlaku a aktivní korozi podkladové oceli již od prvních cyklů zkoušených vzorků.

Vzhled vzorků leštěných a neleštěných chromových povlaků exponovaných v prostředí neutrální solné mlhy po ukončení expozice je ukázán na **Obr. 15 a 16**. Po 72 hodinách se u leštěných vzorků začala projevovat koroze podkladového kovu na boční straně na hraně vzorku. Po 240 hodinách byl na ploše pozorován důlek a docházelo k odlupování a korozi podkladového kovu na hranách. Naproti tomu u neleštěných vzorků docházelo k mírným výskytům skvrn i na ploše vzorků ve velikosti od 5 do 20 %. Po ukončení expozice byly na neleštěných vzorcích pozorovány i puchýře na přibližně 1 % plochy.



**Obrázek 15.** Vzhled vzorků po expozici - leštěný Cr.



**Obrázek 16.** Vzhled vzorků po expozici - neleštěný Cr.

### Závěr

Provedené zkoušky ukázaly významný vliv tloušťky chromových povlaků na korozní odolnost a byl ukázán rozdíl v korozní odolnosti povlaků tvrdého Cr a NiP v prostředí  $\text{SO}_2$ , kdy chromový povlak chrání podkladovou ocel mnohem lépe než povlak NiP, u kterého docházelo k významným trhlinám v povlaku a aktivní korozi podkladového kovu. Zkouška v neutrální solné mlze ukázala mírně zvýšenou korozní odolnost leštěných chromových povlaků v porovnání s neleštěnými.

### Literatura

- [1] Mudroch, O. *Chromování, tvrdé a porositní povlaky*, 1st ed.; Státní nakladatelství technické literatury: Praha, 1959.
- [2] Bolelli, G.; et al. Corrosion resistance of HVOF-sprayed coatings for hard chrome replacement. *Corrosion Science* **2006**, *48* (11), 3375–3397.



# Regenerace kyselin z roztoků elektrolytu pomocí difúzní dialýzy

Ing. Filip Bubník, MemBrain s.r.o. Stráž pod Ralskem

Firma MEGA a.s. ve Stráži pod Ralskem (Česká republika) ve spolupráci s dceřinou společností MemBrain s.r.o. nově dodává membránovou technologii difúzní dialýzy, která je určena pro *regeneraci volné kyseliny z odpadních roztoků kyselin znečištěných jejími solemi*. Zaměřujeme se zejména na regeneraci kyseliny sírové, kyseliny chlorovodíkové a kyseliny dusičné. Vhodnými zájemci o technologii jsou firmy využívající značné množství kyselin k úpravám povrchů různých materiálů (moření kovů, povrchová úprava vláken z různých materiálů apod.) a firmy zabývající se anodickou oxidací hliníku.

Princip difúzní dialýzy spočívá v užití vhodné aniontovýmenné membrány pro selektivní transport kyseliny přes membránu. Do membránového modulu vstupuje nástřík (odpadní kyselina z procesu znečištěná solemi) a demineralizovaná voda v podobném množství. Kyselina je z nástříku přes membránu do vody převáděna prioritně. Kationty kovů jsou membránou odpuzovány, a proto sole membránou téměř neprocházejí. Volná kyselina je tak přečištěna od solí a může být znova použita ve výrobním procesu.

Přínos této technologie spočívá v následujících bodech:

- (1) spoří náklady na čerstvou kyselinu tím, že je nezreagovaná kyselina z procesu recyklována zpět do výroby;
- (2) sníží se náklady na neutralizační činidlo (typicky NaOH, Ca(OH)<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) ve stechiometrickém množství k regenerované kyselině;
- (3) sníží množství odpadních solí po neutralizaci a tím i zátěž životního prostředí. Tím může být pozitivně ovlivněna i výše poplatků za vypouštění solí do odpadních vod.

Stávající zařízení je vhodné pro regeneraci kyselin z roztoků obsahujících až 30 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 20 % HCl, 15 % HNO<sub>3</sub>, směs kyselin HNO<sub>3</sub> (max 20%) + HF (max 5%). Obsah solí se může měnit ve velmi širokém intervalu.

Množství volné kyseliny, které může být z roztoku regenerováno v jednom stupni dialýzy se pohybuje okolo 90 %. Rejekce solí (množství odstraněných solí) se pohybuje kolem 80 % u jednomocných iontů, 95 % u dvoumocných iontů a až 98 % (u třímocných iontů, např. hliník). Pokud je třeba výraznějšího přečištění, proces může být koncipován ve dvou stupních a může tak být dosaženo řádově lepšího přečištění kyseliny. Množství regenerované kyseliny i rejekce iontů kovů jsou ovlivněny koncentracemi kyseliny a solí i průtokem nástříku a vody.

Web:

<https://www.mega.cz/>

<https://www.membrain.cz/>



## **Inzertní příloha**









**připravuje**

## **KURZ OBSLUHOVATELŮ** **NEUTRALIZAČNÍCH STANIC**

**Základní kurz je určen pro přípravu obsluhovatелů těchto stanic ke zkoušce kvalifikační způsobilosti požadované ČSN 75 65 05. Vychází ze současné ekologické a zdravotnické legislativy, která se soustavně mění a doplňuje.**

**Osnova kurzu zahrnuje základní údaje o vodohospodářské legislativě, bezpečnosti a hygieně práce, přehled údajů o technologii zneškodňování odpadních vod z povrchových úprav kovů včetně používaných zařízení a o jejich správném provozu. Rozsah představuje základní míru poznatků nezbytných pro bezpečnou a efektivní obsluhu neutralizačních stanic jako jednoho z nejvýznamnějších druhů ekotechnického zařízení.**

**Na kurz navazují zkoušky, po jejich absolvování účastníci obdrží osvědčení o absolvování.**

**Kurz lze realizovat při dostatečném počtu zájemců!!!!**

**V případě zájmu nás obratem kontaktujte na níže uvedených kontaktech.**

---

**Bližší informace a přihlášky:**

**PhDr. Drahomíra Majerová**

**tel. 737 346 857, cspu@seznam.cz**

