

Vážení přátelé,

změny uskutečnivší se v posledních letech a měsících způsobené epidemií nemoci Covid 19, válkou na Ukrajině a z ní, a nejen z ní, vyplývající energetickou krizí stejně jako tlak na razantní omezování fosilních paliv a maximální využívání obnovitelných zdrojů energií, nás všechny uvedly do zcela nové situace a staví evropský, a tím i český průmysl, před nové výzvy. Povrchové úpravy a galvanotechniku nevyjímaje. Situace na trhu povrchových úprav doznala ve srovnání s předcovidovým obdobím zásadních změn především ve významně zvýšených nákladech na energie, dále pak na suroviny a dopravu. Nárůst mzdových požadavků pracovníků, jakož i jejich nedostatek na trhu práce, nelze rovněž opominout.

S obtížnou situací se firmy podnikající v oboru povrchových úprav vyrovnaly různě. Řada tradičních výrobců byla z výše uvedených důvodů nucena svou výrobu ukončit. Některé podniky omezily svou produkci, jiné naopak využily a pochopily změněnou situaci na trhu jako šanci pro svůj stávající rozvoj v oblasti své standardní produkce či strukturální změnu a zavedení nových technologií do praxe.

Změněný přístup vlastníků firem je patrný i v oblasti investic směřujících v energeticky náročných provozech povrchových úprav, především do optimalizace energetické bilance podniků, a dále pak do co možná nejvyššího stupně automatizace výroby. Společnosti budují solární elektrárny, zavádějí energeticky méně náročné technologie, snižují teploty v předpravách, stejně jako sušení, optimalizují technologii zpracování odpadních vod.

V souvislosti s tlakem na ceny roste i tlak na častější využívání hromadného pokovení na úkor pracnějšího závěsového pokovení. Instalace robotů pro svěšování a navěšování závěsových dílů bude v řadě provozů rovněž jen otázkou času.

Rozdílná je rovněž situace v oblasti nových investic. V řadě případů čekají na schválení již několik let. Zde se zřetelně se ukazuje větší pružnost firem s domácími vlastníky schopnými přijmout rozhodnutí i odpovědnost za investovaný kapitál a jeho využití.

Optimistické vyhlídky pro české firmy v oblasti stávajících technologií nabízí pokračující stěhování výroby ze západní Evropy dané snahou o snížení výrobních nákladů, jakož i nedostatkem kvalifikované pracovní síly. Velkou výzvou bude očekávané stahování výroby z Číny a její umístění do nových výrobních regionů výhodnějších z hlediska nižších mzdových, ale i dopravních nákladů a emisního zatížení. Důležitou oblastí bude rozvoj nových technologií spojený s rozvojem nových výrobních kapacit v oblasti energetiky, elektrotechniky a elektroniky.

Dynamická doba plná změn nám všem nabízí řadu nových možností. Věřím, že je správně uchopíme a povrchové úpravy a zejména galvanotechnika v Česku budou směřovat k upevnění stávajících pozic a dalšímu rozvoji.

Stalo se již nepsanou tradicí, že na tomto našem setkání morálně oceňujeme ty z nás, kteří se svou prací zasloužili o rozvoj oboru galvanotechniky. V letošním roce byli na ocenění navrženi pánové Augustin Cenkner, Jaroslav Kubáč a Ing. Miroslav Toman.

Váš
Petr Goliáš, prezident ČSPÚ

Přehled přednášek

Základní principy elektrochemických procesů	Doc. Ing. Martin Paidar	5
Tamponový pokov a jeho použití	Ing. Ladislav Obr, CSc.	9
Autokatalyticky vyloučený povlak niklu	Ing. Xenie Ševčíková, Ph.D	13
Chromatovací přípravky bez chromu	Ing. P. Szelag, J.Paidarová, Ing. Z. Kohoutek, CSc.	17
Přísada do moření SLOTOCLEAN BEF 1790 a vodíková křehkost (včetně zkušebního zařízení a permeační cely)	Ing. V. Lipp, Ing. P. Goliáš a Ing. V. Vomáčka	19
Povrchové úpravy hliníku - novinky a trendy	Ing. Roman Konvalinka	23
Moderní chemické niklování	Tomáš Zelený, PhD.	27
Vliv galvanické pokovené ocelové výztuže na soudržnost s betonem	Ing. Veronika Steinerová	31
Korozní poškození lakovaných cínových plechů v potravinářství	K. Kreislová, P. Fialová, A. Píšková, M. Vlachová	41
Slepé uličky úpravy vody	Doc. Ing. Luděk Jelínek, PhD.	49
Využití Ionexových a sorpčních technologií při odstraňování kontaminantů z vod	doc. Dr. Ing. Helena Parschová	53
Nové trendy v procesu utěšňování eloxovaných hliníkových dílů	Ing. David Jemelík	59
Experimentální hodnocení povrchové úpravy SLS PA12 pro přímé pokovení	Ing. Hana Krupová	63
Utesňovanie anodicky oxidovaného hliníka na báze fluorozirkoničitanov	Ing. Matilda Zemanová, Ph.D	73
Korozní komory LIEBISCH – 60 let výroby	Ing. Milan Pražák	77
Kyanidové havárie na tocích	Ing. Jaroslav Růžička	85
Příloha		89

Základní principy elektrochemických procesů

Doc. Ing. Martin Paidar, Ph.D.,

VŠCHT Praha, Ústav anorganické technologie, paidarm@vscht.cz

Elektrochemické procesy představují skupinu procesů, kde využívají konverzi chemické a elektrické energie. Elektrochemické reakce jsou reakce, které zahrnují přenos elektronů mezi elektrodou a elektrolytem. Tyto reakce jsou tedy z podstaty buď oxidační nebo redukční. To zahrnuje vedle velkých elektrochemických výrobních jako je výroba chloru, hydroxidu nebo hliníku i akumulaci energie akumulátorech a bateriích a také elektroanalytické metody. Významnou část elektrochemických procesů pak představují galvanické procesy. Všechny zmíněné elektrochemické děje se řídí stejnými principy, ale základní odlišností jsou podmínky a především cíl daného elektrochemického děje. Zatímco v případě výroby chemických látek je hlavním cílem maximální produkce za minimální spotřeby elektrické energie. U akumulace jde především o vysokou hustotu energie a maximální účinnost procesu nabíjení a vybíjení. U povrchových úprav je hlavním cílem dosažení povrchové úpravy s požadovanými vlastnostmi. Není tak kladen důraz na samotnou energetickou náročnost resp. množství vyloučené látky, ale na formu vyloučené vrstvy. To určuje značná specifika galvanických procesů z hlediska aplikace základních vztahů platných pro elektrochemické děje.

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

Pokovení tak probíhá v elektrolyzátoru, kde má anoda kladnou polaritu a katoda polaritu zápornou. Uspořádání elektrolyzátoru maximálně zohledňuje cíle daného elektrochemického procesu. To u galvanických procesů znamená, že volba tvaru a materiálu katody závisí na pokovovaném výrobku a je nutné tomu podřídit ostatní součásti elektrolyzátoru. Dalším specifickým je potřeba zajistit co nejlepší distribuci kovu po povrchu katody (výrobku).

Obecně v každý elektrochemický děj závisí na napětí a procházejícím proudu. Napětí určuje hnací sílu procesu a proud jeho intenzitu. Potřebné napětí elektrolyzy závisí na několika faktorech, jako jsou koncentrace iontů v elektrolytu, afinita elektrod k přítomným látkám a teplota. Především pak závisí na elektromotorickém napětí (EMN), které je definováno jako rozdíl v elektrochemického potenciálu mezi katodou a anodou. Čím vyšší je EMN, tím vyšší napětí je třeba při elektrolyze použít. Elektrochemický potenciál dané elektrody lze vypočítat pomocí Nernstovy rovnice:

$$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{red}^{vr}}{a_{ox}^{vox}} \quad [1]$$

kde

E je elektrodový potenciál (V)

E^0 je standardní elektrodový potenciál v redukčním směru (V)

R je univerzální plynová konstanta $8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

T je teplota (K)

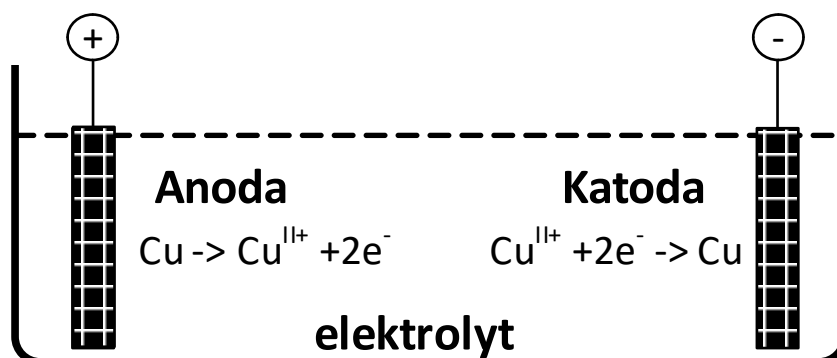
z je počet elektronů daný reakcí na elektrodě

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

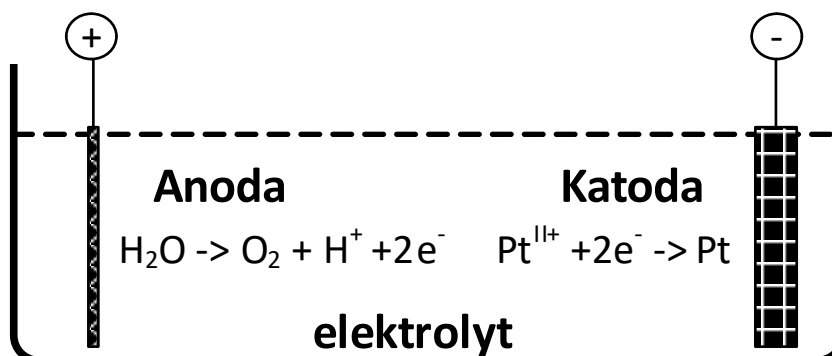
a_{red}^{vr} je aktivita redukováných látek umocněná stechiometrickým koeficientem

a_{ox}^{vox} je aktivita oxidovaných látek umocněná stechiometrickým koeficientem

Výsledné rovnovážné napětí pak představuje rozdíl mezi potenciálem katody a potenciálem anody. V galvanických pochodech je velmi časté, že na anodě probíhá rozpouštění kovu, který je vylučován na katodě. To znamená, že reakce na elektrodách jsou shodné, pouze se liší jejich směr. (Obr. 1) V tom případě je rozdíl elektrodových potenciálů prakticky nulový. Vkládané napětí na elektrolyzátor tak zohledňuje především kinetické ztráty elektrodových reakcí a ohmické odpory roztoku a elektrod. Druhý případ je, kdy není možné použít anodu ze stejného kovu, jaký se vylučuje a v tom případě dochází na anodě k rozkladu vody a na katodě k vylučování kovu (Obr. 2). Z důvodu odlišných reakcí bude elektromotorické napětí záviset na rozdílu potenciálu elektrod.



Obr. 1 elektrolyzér s rozpustnou anodou.



Obr. 2 elektrolyzér s rozměrově stálou anodou.

Druhým klíčovým vztahem v elektrochemii je Faradayův zákon, který říká, že množství látek uvolněných nebo vyloučených na elektrodě během elektrolytického procesu je přímo úměrné množství náboje, který prošel elektrodou. Zpravidla na elektrodě probíhají i další nežádoucí reakce, které tak snižují vyloučené množství kovu. Podíl skutečně vyloučeného kovu a teoreticky vyloučeným množstvím je pak proudová účinnost procesu. Proudovou účinnost lze vypočítat pomocí vztahu:

$$m_k = \frac{I t}{Z F} M r \eta \quad [2]$$

kde

η je proudová účinnost

F je Faradayova konstanta (96493 C mol⁻¹)

I je procházející elektrický proud (A)

m_k je hmotnost vyloučeného kovu (g)

$M r$ je molární hmotnost kovu (g mol⁻¹)

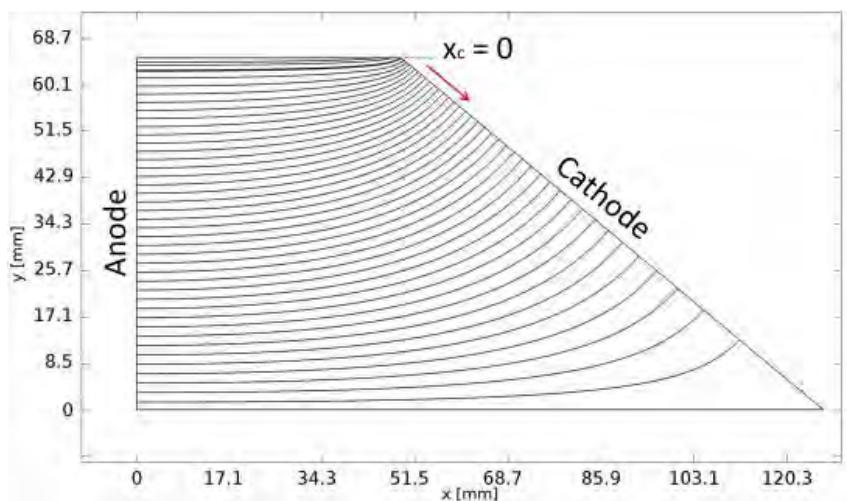
t je doba trvání elektrolyzy (s)

z je počet elektronů potřebný pro vyloučení jednoho atomu kovu na katodě

Na rozdíl od „klasických“ elektrochemických metod výroby chemikálií, tak v případě galvanického vylučování kovů je možné pracovat i za poměrně nízkých proudových účinností. Jako vedlejší reakce se zpravidla uplatňuje rozklad vody tj. vznik vodíku. Bubliny plyn představují riziko pro vyloučení nekvalitního povlaku a navodíkování materiálu. Na straně anody mohou vedlejší reakce způsobovat oxidaci přísad do lázně, což vede k zvýšené potřebě jejich doplňování.

Vedle provozního napětí a proudu má na galvanické vylučování zcela zásadní dopad rozložení proudové hustoty po povrchu elektrody tj. rovnoměrné pokovení. Distribuce proudu závisí na kinetice elektrodových reakcí, transportních vlastnostech elektroaktivních látek a ohmických odporech v lázni. Aditiva přidávaná do lázně mají jednu z funkcí zpomalit kinetiku vylučování kovu na exponovaných místech a docílit tak rovnoměrného povlaku i v méně dostupných částech katody. Dalším významným parametrem je geometrie celého uspořádání elektrod. Výhodou je větší vzdálenost mezi elektrodami. Případně je nutné použít stínící prvky a pomocné elektrody.

Základní představu o funkci galvanické lázně poskytuje Hullova cela, kdy je možné jednoduše zjistit kvalitu pokovování za různých proudových hustot (Obr. 3). V dnešní době je stále častěji využíváno matematické modelování, kdy je možné ze známých vlastností lázně vypočítat rozložení proudových hustot a následně i tloušťku vyloučené vrstvy v různých částech katody i pro komplikované tvary.



Obr. 3 Distribuce proudu v Hullově cele (http://www.comsol.com/paper/download/151665/liima_paper.pdf)

Příspěvek poskytne základní přehled principů elektrochemických pochodů se zohledněním specifik galvanických procesů. Zvláštní pozornost bude věnována možnostem matematického modelování, které se díky rostoucí kapacitě výpočetní techniky a softwarových nástrojů stává stále dostupnější.

Tamponový pokov a jeho použití

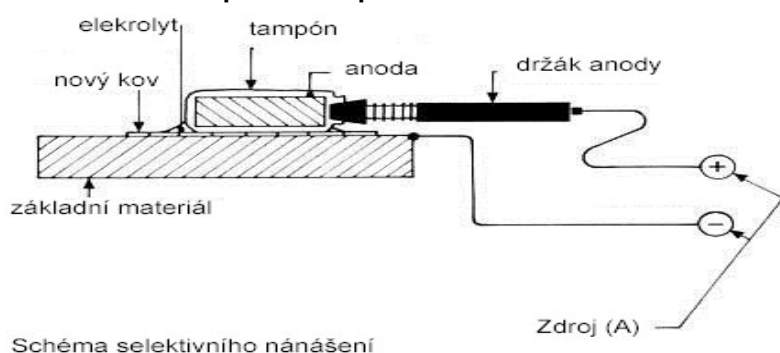
Ing. Ladislav Obr, CSc
Jablonec nad Nisou

1. Úvod

Ne vždy je v technologii galvanického pokovení žádoucí a potřebné vyloučit povlak na celém povrchu upravovaného dílu. Pak zde nastupují různé techniky maskování a krytí těch částí povrchu, které být pokoveny nemusí. V řadě případů, když jsou díly členité a tvarově složité, případně objemné a velké, je výhodnější použít techniky „lokálního pokovení“ neboli tamponového pokovu.

Technologie byla vyvinuta v první polovině minulého století a od té doby prošla řadou výrazného rozšíření a významného zdokonalení. Princip však zůstal zachován.

Obr. 1 Schema tamponového pokovu



Principem je vylučování různých kovů nebo jejich slitin na vodivé materiály pomocí stejnosměrného proudu, tamponu a elektrolytu. Jedná se o stejný proces jako v běžné galvanice. Jediným rozdílem je, že pokovovaný předmět, nebo jeho část, není ponořena do elektrolytu, ale vylučování povlaku je realizováno ručně, pomocí tamponů. Tak jak je z obrázku Obr. 1 patrné, je tampon vodivě propojen s +pólem a pokovovaný díl s -pólem stejnosměrného zdroje proudu.

Technologii lokálního, tamponového, pokovení dělíme podle velikosti tamponu a použití na :

- Dekorativní
- Funkčně-technickou

2. Dekorativní tamponový pokov

Dekorativní technologie nachází své uplatnění hlavně v bižuterním a ozdobnickém průmyslu. Své využití má také ve výrobě vícebarevných šperků. Vlastní tampon je ve formě „pera“ opatřeného vlhkým polopropustným hrotem vodivě propojeným s +pólem stejnosměrného zdroje. V průběhu procesu se hrot pravidelně zvlhčuje namáčením do pracovního roztoku, nebo je součástí pera kapsle naplněná opět pracovním roztokem, ze které je hrot průběžně zvlhčován.

Obr. 2 Souprava pro dekorativní tamponový pokov

V dekorativní technologii se většinou neklade význam na tloušťku vyloučeného povlaku. Hodnotí se vzhled, barevnost a reliéf povlaku. Vytváří se dvoubarevné či vícebarevné povlaky, které by jinou technologií nebylo možné docílit. Před vlastním tamponovým pokovem musí předcházet tak jako v běžném galvanickém procesu dokonalá předúprava. To je důkladné odmaštění povrchu a jeho aktivace. Předúprava se v těchto případech většinou provádí bez použití tamponů.

3. Funkčně technický tamponový pokov

Funkčně-technická technologie má své široké uplatnění v různé škále průmyslových odvětví. Základ tamponu tvoří grafitová anoda různých tvarů a velikostí uzpůsobených geometrii pokovovaného dílu. Na grafitovou anodu je navlečen speciální bavlněný tampon, který je zvlhčen pracovním roztokem. Anoda je opět vodivě propojena vodičem na +pól stejnosměrného zdroje. V průběhu pokovu je tampon pravidelně ručně namáčen do pracovního roztoku nebo může být kontinuálně pracovní roztok pomocí malého čerpadýlka přikapáván na tampon a odpadne pravidelné ruční namáčení.

Při vytváření funkčně technických povlaků je nutné také provést dokonalou předúpravu. V těchto případech se již realizuje pomocí tamponů. Pro každou operaci, tj. pro odmaštění, moření, aktivaci a pro každý povlak, pokud je více vrstvý, tak pro každou vrstvu, potřebujeme vždy nový tampon. To vyžaduje mít pro každý tvar dílu řadu tvarově stejných grafitových anod. Při výrobě většího počtu pokovovaných dílů dochází k opotřebení bavlněného tamponu navlečeného na grafitové anodě. Ten je nutné vyměnit za nový, grafitovou anodu lze opakovaně použít. Velice důležitou roli ve funkčním pokovení má zdroj stejnosměrného proudu. Jeho součástí musí být ukazatel a regulace napětí, ukazatel proudu a ampérhodinové počítadlo. Dále zdroj musí umožňovat přepínání polarity, či-li reverzaci proudu. Pro vyloučení předem zvolené tloušťky povlaku je nutné vypočítat požadované množství potřebných ampérhodin. K tomuto výpočtu slouží rovnice (1)

$$A_h = P \times f \times h \quad (1)$$

A_h - počet ampérhodin (Ahod)

P - plocha dílu (cm²)

f - faktor elektrolytu

h - tloušťka vrstvy povlaku (μ)

V současné době je na trhu k dispozici cca 250 druhů různých funkčních elektrolytů pro tuto technologii. Každý elektrolyt na svém štítku, mimo výrobních údajů, má také údaje o maximální možné použitelné proudové hustotě v A/cm² na anodě (J_{max}), maximální množství doporučené použití ampérhodin na 1 l funkčního elektrolytu a tzv. faktor elektrolytu (f). S použitím těchto údajů je nutné také spočítat maximální použitelný proud pro vlastní pokov viz. (2)

$$I_{\max} = j_{\max} \times P_{\text{anod.}} \quad (2)$$

I_{\max} - max. dovolený proud (A)

J_{\max} - max. dovolená proudová hustota (A/cm²)

$P_{\text{anod.}}$ - plocha anody (cm²)

Obr. 3 Zdroj stejnosměrného proudu



Legenda :

1 zapnutí / vypnutí

2 ukazatel nastaveného napětí (V) –
úprava ovladačem č.6

3 ukazatel aktuálního proudu (A)

4 ukazatel spotřebovaných
Ampérhodin

5 nulovač Ampérhodin

6 ovladač na nastavení napětí k
displeji č.2

7 připojení drátu KATODY - (zboží)

8 připojení drátu ANODY + (tampón)

9 přepínač pólů nanášení/leptání -
vždy nechávat na Normal (nanášení)

Obr. 4 Tampon pro funkčně technické pokovení



K dobrému výsledku tamponového pokovení je nutné dodržet určité zásady, která tato technologie vyžaduje. Ty lze shrnout do několika základních bodů :

- udržovat vše v čistotě
- tampon neodkládat na špinavou plochu - po ukončení práce vracet zpět do elektrolytu
- proces provádět při teplotě min. 16°C a vyšší
- mít vždy nastavené správné napětí
- provést správný výpočet Ahod. na požadovanou vrstvu
- jeden druh elektrolytu nesmí ani kápnout do druhého elektrolytu, pokud kápne s elektrolytem dále nepracovat a vyměnit ho
- nepřekračovat povolenou práci s elektrolytem - Ahod./litr
- na usměrňovači musí být v průběhu pokovu stálé, nekolísavé napětí
- při práci stále rovnoměrně pohybovat tamponem - nepřerušovat pohyb po povrchu dílu

Tamponová galvanizace není sice „všelékem“ , ale lze ji použít a také se používá v nejrůznějších odvětvích průmyslu. Jednak při poškození velkých nebo složitých sestav dílů, kdy je demontáž a klasická oprava téměř nemožná, či by byla enormě nákladná. Mezi typické způsoby použití patří opravy průměrů ložisek sacích válců, u sušících válců opravy průměrů ložisek hlavy, opravy povrchových vad způsobené údržbou, dále u čerpadel opravy pouzder ložisek, opravy otvorů oběžných kol, čepů ložisek hřídelů a těsnících ploch, u elektromotorů opravy pouzder ložisek, čepů rotorů, komutátorů a sběrnic.

Takřka výhradně se používá tamponová galvanizace na opravu válců tiskařských a papírenských strojů, kde se oprava provádí bez demontáže přímo na válcích těchto zařízení.

Další významné použití funkční tamponové galvanizace je při pokovu jednak velkých dílů u kterých se pokovuje jen malá část celkové plochy dílu a dále dílů, jejíž maskování před pokovením, by bylo velmi složité a nákladné. S úspěchem lze rovnoměrně pokovovat i rotující díly, kdy pouze k otáčejícímu dílu přiložíme pracovní tampon.

Obr. 5 Ukázky použití funkční tamponové galvanizace



4. Závěr

Závěrem lze konstatovat, že „stará „ a vyzkoušená, známá technologie tamponového pokovení, nachází i v nové době významné využití.

Autokatalyticky vyloučený povlak niklu

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

Hospodárnost výroby je podmíněna správnou volbou povrchové úpravy a procesu v návaznosti na využití, expozici, základním materiálu a požadovaných fyzikálně mechanických vlastnostech součástí. Při pokovování je pro daný kov možné volit mezi několika technologiemi, procesy a typy lázní, případně aplikovat kontinuální kombinace.

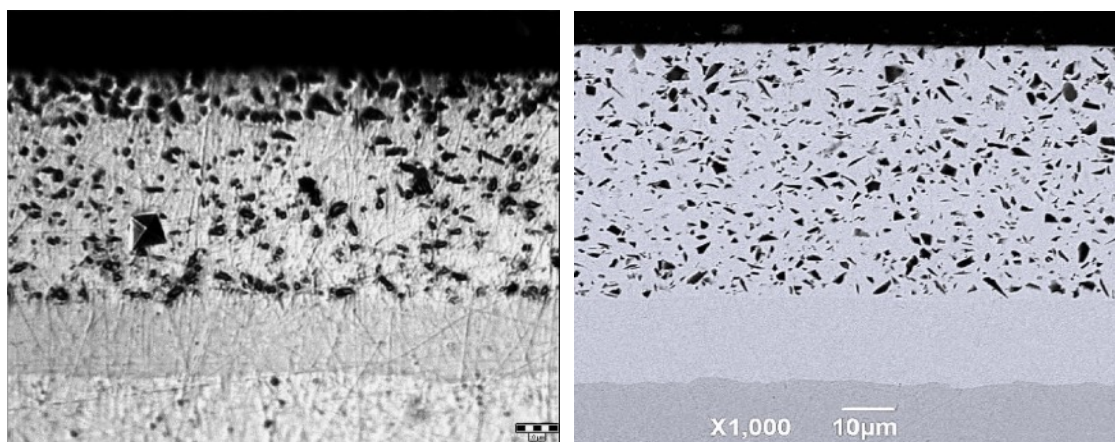
Úvod

Příspěvek je zaměřen na povlakování a hodnocení současného stavu preferenční varianty autokatalytického niklování. Povlaky niklu vylučované elektrochemickými a chemickými procesy se výrazně odlišují, jak ve svých fyzikálně mechanických vlastnostech, tak také ekonomickou provozně obslužnou náročností.

Elektrochemicky (galvanicky) vylučované tenké vrstvy Ni povlaků, lesklé, pololesklé a matné jsou prioritovány v oblastech vícevrstevných dekorativních povlakových systémů, jako korozně ochranná a dekorativní vrstva, dále pak jako nosná vrstva pro funkční povlaky chromu. Elektrochemický proces vylučování Ni umožňuje vytváření tlustých vrstev v řádu mm, kterého se využívá pro technické účely výroby průmyslových forem, dezénových povrchů uměleckých předmětů a děl. Povlaky dosahují tvrdosti v rozmezí 220–250 HV bez přidání leskutvorných přísad v případě galvanicky vyloučeného lesklého niklu 350–500 HV.

Chemicky (autokatalyticky) vylučované povlaky Ni považujeme za funkční úpravy povrchu. Povlaky nelze vylučovat v tlustých vrstvách. Nižší pórovitost souvisí s vyšší korozní odolností, odolností proti otěru

a tvrdostí vrstvy. Povlaky nové generace heterogenního charakteru Ni matrice a disperze mikročástic, např. kompozitní povlaky Ni-SiC, zvyšují tvrdost a ořezvzdornost povrchu, snižují tření a zvyšují adhezi na oceli, hliníku, slitinách mědi. Povlaky vyloučené na slitinách hořčíku se aplikují v automobilovém a leteckém průmyslu, také v oblastech pokovování skla, keramiky a polovodičů.



Obr. 1 vlevo: autokatalyticky vyloučený dvouvrstvý povlak NiP, NiP-SiC, dokumentace světelnou mikroskopií, měření HV 0,05
vpravo: EDS analysis INCA x-act NiP, dispergované částice SiC

Tabulka č. 1

NiP povlak s nízkým obsahem fosforu s dispergovanou částicí SiC	
Měření mikrotvrdosti	Ø HV 0,05
Bez tepelného zpracování	957
Tepelné zpracování do 4 hod.	1189
Tepelné zpracování po 48 hod. od vyloučení povlaku.	1002

Nejrozšířenější aplikací autokatalyticky vyloučených povlaků Ni je binární slitina NiP. Povlaky lze vylučovat z lázní kyselých a alkalických. Mechanické a chemické vlastnosti vyloučeného NiP povlaku jsou ovlivněny obsahem fosforu, bezproudá depozice termodynamicky přesyceného tuhého roztoku fosforu v niklu dosahuje úrovně 14 % hmotnostního podílu fosforu v povlaku. Povlaky s velmi nízkým obsahem fosforu, vylučované z kyselých lázní, 1–4 % se vyznačují vysokou tvrdostí, dále rozlišujeme povlaky se středním obsahem fosforu 5–9 % a vysoce-fosforové s 10–14 % hmotnostního podílu fosforu v povlaku. Alkalické niklovací lázně pracují při nižších teplotách využívají se na vytváření mezivrstvy u povlakových systémů. Korozní vlastnosti se zvyšují od <8 % P, poretita se nevyskytuje, tyto povlaky se stávají nemagnetickými.

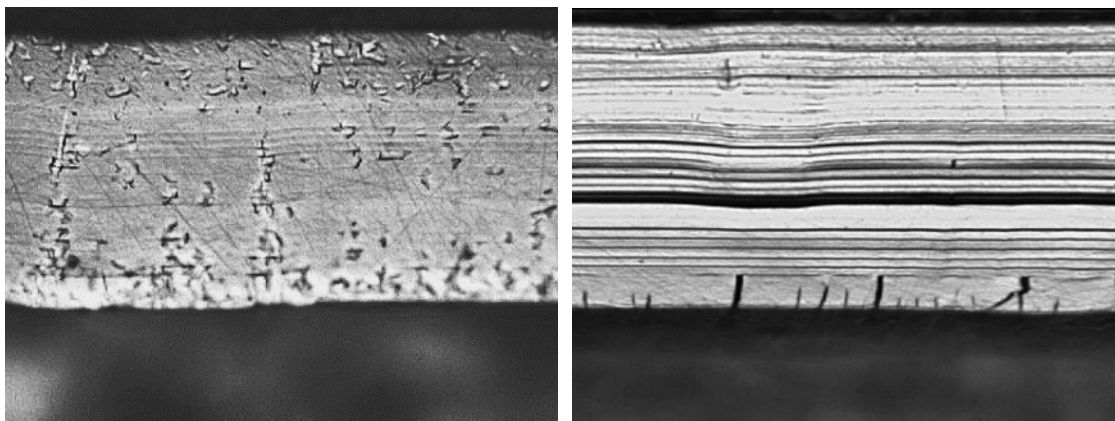
Tepelným zpracováním, lze dosáhnout tvrdostí srovnatelných s funkčními povlaky chromu (cca 900 HV). Tvrdost lze zvýšit z původních 500–750 HV na 850–1100 HV. Výhodou je úspěšné pokovování dutin. Nízkouhlíkové oceli budou náchylné v důsledku tepelného zpracování povlaku ke změnám fyzikálně mechanických vlastností základního materiálu, která se projeví ztrátou tvrdosti, difuzí atomů povlaků a základního materiálu, je tedy zřejmé že proces tepelného zpracování lze aplikovat pouze na základní materiál u kterého nebude probíhat překrytá.

Tepelná zpracování povlaku za účelem zvýšení tvrdosti a odolnosti proti otěru se doporučuje provádět před mechanickou úpravou povrchu při 350–400 °C, kdy dochází k fázové přeměně mikrostruktury povlaku po dobu min. 1hod. nejlépe bezprostředně do 1hod. od vyloučení vrstvy. Tvrdost po tepelném zpracování roste se snižujícím se množstvím obsahu fosforu. Změnu vzhledu projevující se barevnou iridescencí povlaku lze omezit volbou tepelného zpracování v inertní, redukční atmosféře případně vakuu.

Potřeby kooperace a související nezbytná manipulace s výrobky v některých případech znemožňuje výše uvedená doporučení akceptovat. Pro tyto případy bylo provedeno šetření vlivu časové prodlevy v rozsahu

4 – 48hod. tepelného zpracování po dobu min. 4 hod. při teplotní expozici 400°C. *Předpokladem pro návrh režimu bylo, že ke stabilizaci mikrostruktury povlaku dochází po 8 hodinách od vyloučení vrstvy.*

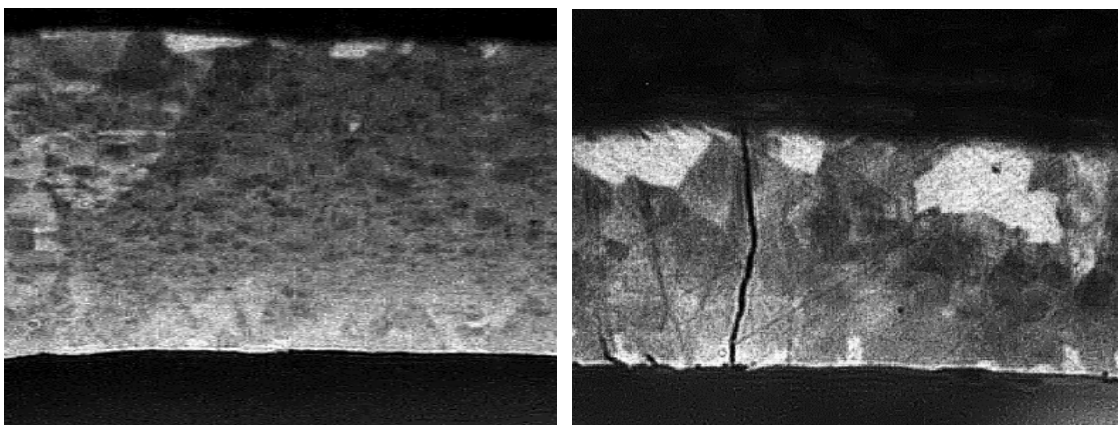
Vliv návrhu změny na mikrostrukturu slitinového povlaku NiP a související fyzikálně mechanické vlastnosti dokumentují obr. 1-3 a tab. 1-3.



Obr. 2 vlevo: mikrostruktura jemnozrná lupinkového charakteru, rekrytalizace základu, TZ do 4hod., vpravo: mikrostruktura lamelární, degradační trhliny, TZ po 48hodinách od vyloučení povlaku (M 200:1)

Tabulka č. 2

NiP povlak s nízkým obsahem fosforu <5 %	
Měření mikrotvrdosti	Ø HV 0,05
Bez tepelného zpracování	711
Tepelné zpracování do 4 hod.	1058
Tepelné zpracování po 48 hod. od vyloučení NiP vrstvy.	995



Obr. 3 vlevo: mikrostruktura lupinkového charakteru důsledek rekrystalizace, TZ do 4hod., vpravo: mikrostruktura hrubozrnná, degradační trhliny, TZ po 48hod. (M 500:1)

Tabulka č. 3

NiP povlak s obsahem fosforu >10 %	
Měření mikrotvrdosti	ØHV 0,05
Bez tepelného zpracování	548
Tepelné zpracování do 4 hod.	973
Tepelné zpracování po 48 hod. od vyloučení NiP vrstvy.	912

Závěr

Vzhled povrchu, mikrostruktura a fyzikálně mechanické vlastnosti povlaků, které byly testovány v režimu tepelného zpracování expozice do 4.hod. /400 °C/ TZ 4 hodiny, nevykazovaly známky degradace a významných abnormalit. Hodnoty tvrdosti byly v souladu s referenčními experimenty na vzorcích exponovaných do 1hod. /400 °C/ TZ 1 hodina. Referenční hodnoty tvrdosti, nízko-fosforové 1000-1050 HV_{0,05}, středně-fosforové 900-950 HV_{0,05}, vysoce-fosforové povlaky 850-900 HV_{0,05} a povlaky nové generace NiP-SiC 1100-1150 HV_{0,05}. V důsledku tepelného zpracování došlo ke tvorbě barevných oxidů na povrchu vzorku, změně vzhledu.

Vzorky exponované v režimu po 48hod./400 °C/ TZ 4 hodiny podlely degradačním vlivům povlaku, trhliny ztráta přilnavosti, jako důsledek vnitřních napětí základního materiálu a povlaku. U těchto vzorků již byla stabilizovaná mikrostruktura téměř shodného vzhledu se vzorky před tepelným zpracováním, vyšší hodnoty tvrdosti jsou tedy zavádějící, příčina nebyla dále šetřena.

- [1] Nové poznatky v technologii chemického niklování. In: OBR, Ladislav. *Nové poznatky v technologii chemického niklování* [online]. [2010] [cit. 2013-02-24]. Dostupné z: http://www.atotech.com/data/cz/chemicky_nikl.pdf
- [2] MOLLA, H. R., H. MODARRESS a M. ABDOUSS. Electroless nickel–phosphorus deposition on carbon steel CK-75 and study of the effects of some parameters on properties of the deposits. *Journal of Coatings Technology and Research*. 2012, 9(2), 183- 188. DOI: 10.1007/s11998-009-9231-z. ISSN 1547-0091. Dostupné také z: <http://link.springer.com/10.1007/s11998-009-9231-z>

Chromátovací přípravky bez chromanů

Petr Szelag, vyzkum@pragochema.cz, Jana Paidarová, Zdeněk Kohoutek,
Pragochema spol. s r.o.

Protimluv v názvu příspěvku vyžaduje vysvětlení. Zákony Evropské Unie zakazují používání sloučenin šestivalentního chromu v povrchových úpravách. Pro řadu aplikací původních chromanových přípravků byly úspěšně vyvinuty bezchromanové alternativy a bylo zavedeno jejich používání v praxi. Platí to i pro klasické chromátovací pasivace zinku, kadmia, hliníku a slitin zinku. Společně s následným utěsněním konverzních vrstev dosahují stejné nebo i lepší korozní odolnosti ve zrychlených korozních zkouškách. To umožnilo relativně rychlé rozšíření bezchromanových pasivací do mnoha strojírenských oblastí.

Existují však obory strojírenství, kde jsou stále vyžadovány klasické konverzní úpravy s obsahem šestivalentního chromu. Jedná se zejména o aplikace ve vojenství a letectví, kde je pro konkrétní výrobky a technologie konečným uživatelem technologie stále vyžadována pasivace s obsahem sloučenin šestivalentního chromu. Požadavky na takovou úpravu jsou zakotveny v závazných normách a předpisech, které není možno ignorovat nebo obejít. Změny takových předpisů a norem jsou často nemožné nebo vyžadují značné komplikace a náklady při prokazování funkčnosti alternativní bezchromanové technologie. V řadě případů již neexistují původní instituce, které předpisy a normy vytvořily, nejsou známy ani požadavky a výsledky zkoušek, na základě kterých předpisy vznikly. Zcela nemožné je to pro konkrétní galvanovnu, která s tvorbou předpisů a norem nemá nic společného. Proto je nejjednodušší vyjednat si výjimku ze zákonů EU a pokračovat v chromátování v klasických přípravcích.

Pragochema byla už několikrát nucena omezit nebo přeformulovat složení oblíbených chromátovacích přípravků podle požadavků momentální legislativy. U žlutého chromátování zinkových povlaků to bylo:

- snížení obsahu chromanů v lázních i konverzních vrstvách
- opuštění formulací na základě chromanu sodného
- přeformulování přípravků na základní surovinu - oxid chromový
- převedení tuhých chromátovacích přípravků na kapalné, aby se omezila možnost vdechování prachových částic při nasazování lázně

Konečným výsledkem byly kapalné přípravky Pragokor Zn 32 K (na bázi síranů) a Pragokor Zn 35 K (na bázi chloridů). Do konce roku 2022 Pragochema ještě mohla doprodávat již vyrobené přípravky pro chromanové konverzní úpravy. Od letošního roku takové přípravky již nesmíme vyrábět. Stále ještě můžeme nakupovat a přeprodávat oxid chromový, i když už nesmíme nakoupený sud (50 kg) oxidu chromového ani otevřít.

Pro zákazníky, kteří chtějí a můžou dále používat chromátovací přípravky jsme provedli další modifikaci dvou oblíbených žlutých chromátovacích přípravků. Naformulovali jsme kapalné koncentráty těchto přípravků tak, že obsahují vše co bylo v původních složení Pragokor Zn 32 K a Pragokor Zn 35 K, kromě obsahu sloučenin šestivalentního chromu. Ten si musí zákazník při nasazení pracovní lázně do lázně doplnit sám ve formě oxidu chromového, buď tuhé nebo kapalné formě. Nové komplexní přípravky bez šestivalentního chromu jsme nazvali:

Pragokor Zn 32 K díl I.
Pragokor Zn 35 K díl II.

Nasazení 100 l lázně Pragokor Zn 32 K

Složky	množství
Pragokor Zn 32 K Díl I. na 100 l lázně	2,6 kg (2 litry)
Oxid chromový CrO ₃ na 100 l lázně	0,65 kg

Nasazení 100 l lázně Pragokor Zn 35 K

Složky	množství
Pragokor Zn 35 K Díl I. na 100 l lázně	0,8 – 2,0 kg (0,8 – 2 litry)
Oxid chromový CrO ₃ na 100 l lázně	0,17 – 0,43 kg

Pracovní podmínky, analýzy lázní a jejich údržba zůstávají stejné jako původní přípravky.

Přísada do moření SLOTOCLEAN BEF 1790 a vodíková křehkost

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

1. ÚVOD

Požadavky na snížení spotřeby energií při provozu různých strojů a zařízení přímo souvisí s jejich hmotností. Aby bylo možné hmotnost snižovat, je potřebné používat lehčí materiály s odpovídající pevností. Vysokopevnostní oceli nejsou žádnou neznámou, při jejich povrchové úpravě je však potřebné dodržovat určitá pravidla, aby nebyly degradovány jejich výhody. Zde máme na mysli především vodíkovou křehkost.

2. VODÍKOVÁ KŘEHKOST JAKO VLASTNOST SYSTÉMU

Riziko vzniku křehkého lomu způsobeného vodíkem je závislé na následujících vlastnostech:

- citlivost materiálu
 - složení
 - mikrostruktura
 - stav povrchu
 - mechanické vlastnosti
- mechanické namáhání
 - zbytkové napětí
 - provozní tahové napětí
 - kolísání zatížení
- zdroj atomárního vodíku
 - vnitřní vodík (IHE)
 - environmentální vodík (EHE)

Materiál a typ jeho namáhání ve formě výrobku jsou již ve většině případu dány při konstrukci dílu. V praxi je proto potřebné zaměřit se na zdroje atomárního vodíku s cílem co nejvíce omezit jeho možnost pronikat do mřížky oceli a zde v tzv. vodíkových pastích (póry, nečistoty, hranice zrn) rekombinovat na vodík molekulární nebo reagovat s přítomným uhlíkem nebo karbidy.

3. ZDROJE ATOMÁRNÍHO VODÍKU PŘI POVRCHOVÝCH ÚPRAVÁCH

Pro dosažení čistého povrchu oceli před vlastním galvanickým pokovením je potřebné provést jeho předúpravu. K tomu účelu jsou k dispozici chemické a elektrochemické procesy probíhající ve vodném prostředí. Při některých z nich dochází na čistěném povrchu ke vzniku atomárního vodíku, který může buď ihned rekombinovat na vodík molekulární a ve formě bublinek unikat, nebo je rekombinace inhibována přítomnými nečistotami a atomární vodík pak může pronikat do mřížky kovu.

Mezi nejvýznamnější zdroje vodíku při předúpravě patří:

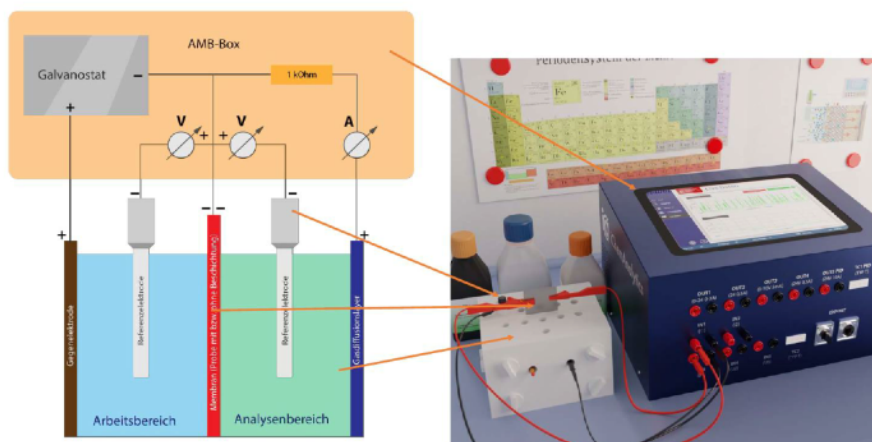
- moření
- katodické odmaštění

Při galvanickém pokovení se sníženým proudovým výtěžkem (alkalické pokovovací lázně) dochází také k vývinu vodíku na pokovovaném povrchu, a to v důsledku elektrolýzy vody.

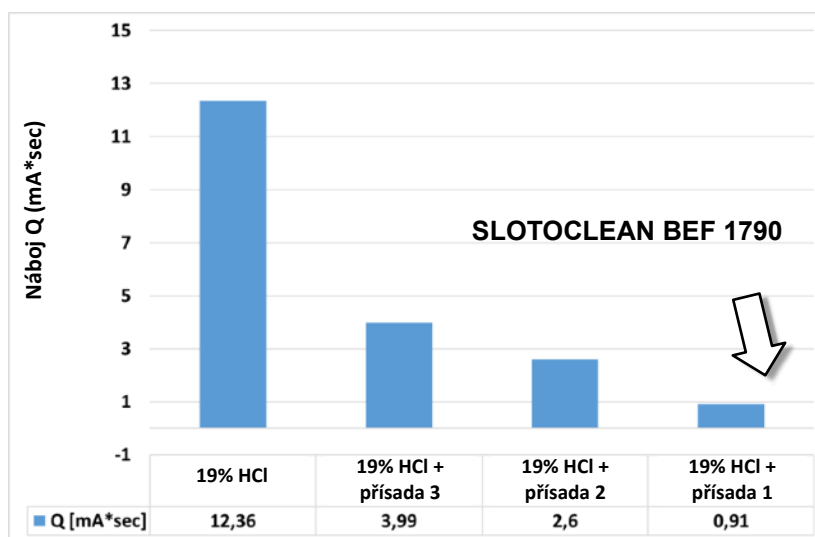
Ovlivnění jednotlivých procesů z hlediska množství vyvinutého vodíku s sebou obvykle přináší také snížení jejich účinnosti. S výjimkou moření. Zde se používají inhibitory moření, které jsou schopny blokovat čistý povrch oceli a významně tím omezit případné pronikání vodíku do mřížky. Účinnost těchto inhibitorů je v závislosti na jejich složení různá. Cílem je vývoj maximálně účinného inhibitoru a praktickou metodu pro ověření výsledků inhibice. Pro vývoj inhibitoru lze využít měření v permeační cele. Účinnost při moření stejně jako vliv jednotlivých operací technologického postupu lze ověřit zkouškou ohybem v tahu C-kroužku.

4. SLOTOCLEAN BEF 1790

SLOTOCLEAN BEF 1790 je nově vyvinutá mořicí a odmašťovací přísada, která je vzhledem ke své vysoké inhibiční hodnotě velmi vhodná pro moření vysokopevnostních ocelí. Její vývoj byl prováděn za pomoci měření v permeační cele.



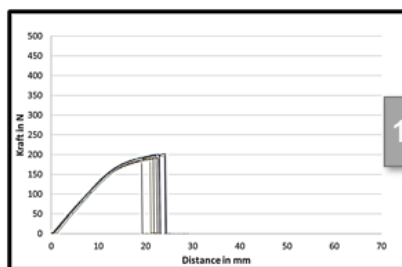
Přísada je koncipována jako „2 v 1“ pro moření a odmaštění dílů, kdy kromě inhibitoru moření je její součástí také tenzid. Proto kromě odstraňování rzi, okujů a oxidických vrstev odstraňuje také zbytky organických nečistot z předchozího odmaštění. Jejimi přednostmi jsou významné snížení pronikání vodíku do mořeného materiálu, velmi malé napadání již očištěných ploch a dlouhá životnost. Lze ji použít jak v lázních na bázi kyseliny chlorovodíkové, tak i sírové. Podle potřeby je používána v koncentracích od 25 do 50 ml/l a doba moření může být až 30 minut.



5. MĚŘENÍ ÚČINNOSTI INHIBICE MOŘENÍ

Pro měření účinnosti inhibice byla již v minulosti navržena metodika vycházející z měření průběhu síly potřebné k deformaci tzv. C-kroužků. Tyto kroužky jsou vyrobeny z vysokopevnostní oceli s vysokým obsahem martenzitu a pevností v tahu vyšší než 800 MPa. Jsou náchylné k vodíkové křehkosti. Mechanický test může být prováděn po každém kroku technologického postupu. To umožňuje přesně určit kritickou operaci pro navodíkování. Při testu jsou kroužky namáhány konstantní rychlostí 0,7 mm/s. Deformovatelnost materiálu je možným fyzikálním parametrem pro hodnocení citlivosti materiálu na vodíkovou křehkost. Lze ji definovat pomocí záznamu diagramu závislosti síly působící na C-kroužek v závislosti na vzdálenosti při roztahování kroužků. Měří se deformační energie a sleduje se, zda kroužky při testu prasknou. Platí, že deformovatelnost se působením vodíku snižuje. Po vyhodnocení lze stanovit, zda inhibiční hodnota použité mořicí přísady splňuje stanovené požadavky.

Deformační vlastnosti: křehký

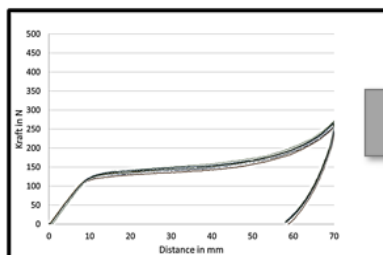


100 %



OBRAZEK 1

Deformační vlastnosti: tažný



0 %



Počet zlomených
C-kroužků v %

OBRAZEK 2

6. VYHODNOCENÍ

Výsledky měření v permeační cele nás opravňují k závěru, že mořicí a odmašťovací přísada SLOTOCLEAN BEF 1790:

- odstraňuje nežádoucí vrstvy a nečistoty z povrchu
- snižuje rychlost rozpouštění oceli při moření díky inhibičnímu účinku
- snižuje vstup vodíku do základního materiálu (v závislosti na dalších faktorech jako nečistoty v mořicí lázni, materiál, ...)
- je plně kompatibilní s následujícími kroky procesu
- umožňuje delší životnost mořicí lázně díky pomalejšímu rozpouštění základního materiálu

Zkouška ohybem v tahu C-kroužku umožňuje praktické ověření funkce inhibitoru v mořicí lázni.

LITERATURA

Firemní materiály:
SCHLÖTTER GALVANOTECHNIK, Geislingen, Německo
iChemAnalytics, Detmold, Německo

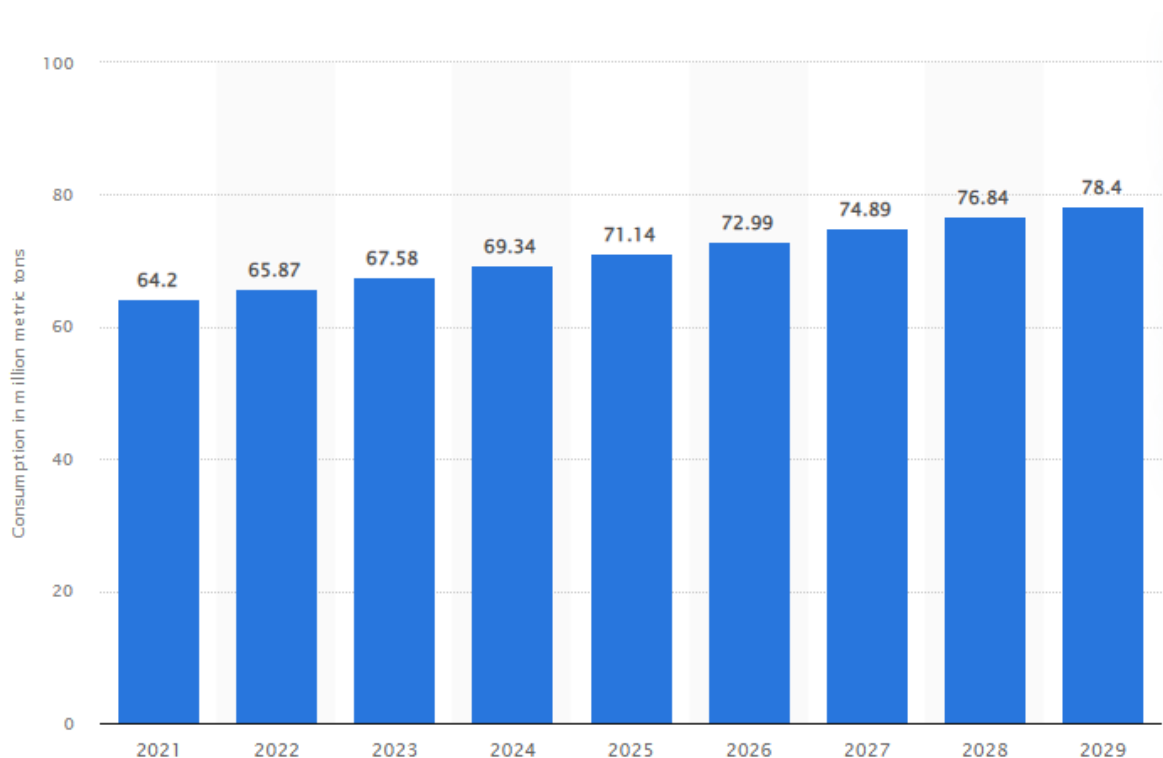
Povrchové úpravy hliníku – technologické novinky, moderní trendy a nové aplikace

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

Čistý hliník se velice rychle oxiduje na vzduchu, čímž vytváří na povrchu dílce přirozený pasivační povlak. Nicméně tento povlak není sám o sobě příliš korozně odolný. Zoxidovaný povrch je také elektricky nevodivý, což je pro některé aplikace problémem. Nejběžnějšími povrchovými úpravami hliníkových dílců jsou lakování, anodizace a pasivace. Tyto technologie by mohlo ještě doplnit chromátování, které je vzhledem k obsahu karcinogenního šestimocenného chromu na ústupu, a to i v jinak tradičně konzervativním leteckém průmyslu.

Současné trendy

Hliník má díky svým vlastnostem a široké dostupnosti a recyklovatelnosti stále širší použití. Ročně se spotřebuje kolem 65 milionů tun hliníku jako kovu (není zde zahrnuto použití sloučenin jakými je například oxid hlinitý).



Graf 1: Celosvětová roční spotřeba hliníku v milionech tun:

Zdroj: <https://www.statista.com/statistics/863681/global-aluminum-consumption/>

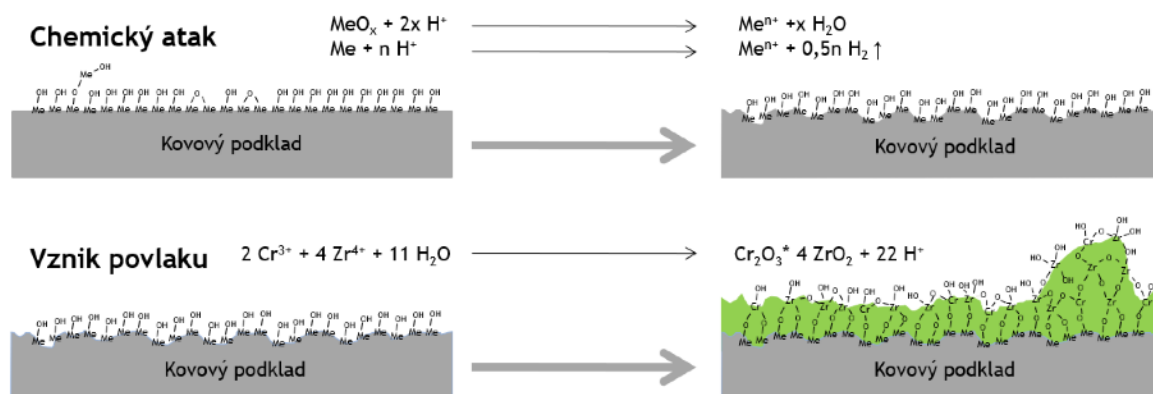
Díky zejména své nízké hustotě je určen pro všechny aplikace, kde je nutná vysoká mechanická pevnost, nízká hmotnost a relativně nízká cena. Typickým příkladem jsou dopravní prostředky ať již se jedná o osobní vozy, drážní vozidla nebo letadla. Použití hliníku umožňuje snížit hmotnost vozidla o cca 1/3 v porovnání s vozem vyrobeným z oceli. S postupným nuceným přechodem na elektrickou trakci u silničních vozidel je toto velice výhodné. Jedním z nových dílů, který se objevuje ve vozích s elektrickou trakcí, jsou pouzdra baterií. Dalšími novými výrobky, které se již nyní objevují i v českých provozech povrchových úprav jsou strukturální dílce a rámy pro solární systémy, dílce nabíječek EV, systémy řízení vozidel a další.

Ekologické a ekonomicky šetrné povrchové úpravy

Pro pasivaci hliníku se s výhodou používají přípravky s trivalentním chromem, zirkoniem nebo titanem, případně doplněné o vhodný polymer. Z povrchu dílce se na povrchu hliníku se po odmaštění a odmoření

zoxidovaného povrchu vytvoří konverzní povlak, který vytvoří korozně odolný povlak, který násobně zvětší kotvící plochu.

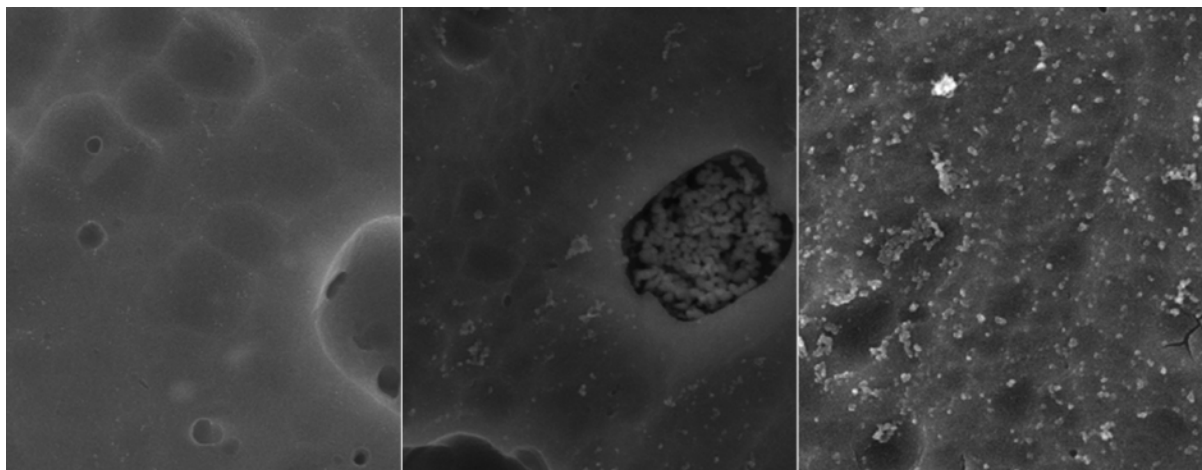
Pasivační povlak vzniká zjednodušeně tak, že na povrchu hliníku dochází k jeho rozpouštění. U povrchu dojde k lokálnímu zvýšení pH na povrchu se tak vysráží tenká vrstva oxidu (hydroxidu) chromitého a zirkoničitého. Při následném sušení dílce pak ještě následuje dehydratace vrstvy.



Obrázek 1: Mechanismus vzniku pasivačního povlaku na bázi třívalentního chromu a zirkonia

Pasivace hliníku jako konečná povrchová úprava

Využití zapasivovaného hliníku je zejména všude tam, kde je vyžadován elektricky vodivý povrch a dlouhodobá korozní odolnost takového povrchu. Dříve se pro tento účel využívalo zejména chromátování, nicméně z ekologických důvodů od něj bylo upuštěno. Jako náhrada za chromátování byl vyvinut již před 25 lety přípravek SurTec 650, který se stal průmyslovým standardem. Díky licenci NAVAIR je určen jako náhrada chromátování i pro letectví. Vzniklý povlak je elektricky vodivý, čímž je povrchová úprava určena například pro vysílače a antény, rámy baterií, desky pro montáž rozvaděčů nebo nabíječky elektrických vozidel. Tloušťka povlaku se pohybuje řádově kolem 0,1 mikronu (110–200 mg/m²), korozní odolnost povlaku silně záleží na slitině hliníku a pracovních podmínkách pasivační lázně.



Obrázek 2–4.: Povrch hliníkového dílce při různých provozních parametrech

	20 °C 2 min	20 °C 5 min	30 °C 4 min	40 °C 2 min	Žlutý chromát
Testovací plechy 3003, AlMnCu	200 h	300 – 500 h	> 500 h	> 500 h	> 500 h
Šrouby 6056, AlSi1MgCuMn	*	*	> 360 h	> 360 h	> 360 h
Šrouby 7075, AlZn5,5MgCu	*	*	> 360 h	> 360 h	> 360 h
Kované díly	*	*	240 h	> 360 h	> 360 h
Odlitek Si >9%	*	*	168 h	240 h	240 h

Tabulka 1: Korozní odolnosti dílů ošetřené pasivací SurTec 650

Obecně lze říci, že při vhodných pracovních podmínkách, je SurTec 650 naprosto srovnatelná technologie se žlutým chromátováním. Při optimálních pracovních podmínkách a použití na vhodné slitině hliníku například 6061 lze dosáhnout korozní odolnosti i kolem 720 hodin v testu neutrální solnou mlhou. Možnou nevýhodou je transparentní vzhled povlaku, který není snadno viditelný. Při detekci je tak nutné použít například kapkovou zkoušku.

Obtížně pasivovatelná slitina je například AL 2024, která se standardně používá v leteckém průmyslu. Při zpracování je vysoce důležité zvolit i správný čistící a desoxidací kroky před samotnou pasivací. Pro AL 2024 je určena nová verze SurTec 650 V, taktéž na bázi trivalentního chromu a zirkonia. Nová technologie má výrazně lepší korozní odolnost než starší verze, na AL 2024 lze při optimálním postupu dosáhnout korozní odolnosti 360 hodin a splnit tak požadavky MIL DTL 5541F a MIL DTL 81706B. Drobnou výhodou je i viditelnost povlaku (tmavě modro-šedý povlak).

Pasivace hliníku před lakováním, lepením a spojováním

Typickou aplikací pasivační technologie hliníku je stabilizace povrchu hliníku a zvětšení kotvící plochy pro následné spojení s práškovou barvou, KTL nebo lepidlem. Předúprava před pasivací může být podobná jako při předchozí aplikaci, tj. odmaštění – alkalické moření – desoxidace nebo zjednodušený postup kombinující sružené kyselé odmaštění s mořením a následná pasivace. Pro pasivaci povrchu lze využít buď přípravky na bázi trivalentního chromu a zirkonia (například SurTec 650), případně na bázi titanu (SurTec 640) nebo pouze zirkonia (SurTec 643). Všechny přípravky jsou schváleny dle normy Qualicoat / GSB což garantuje maximální odolnost proti korozi a podkorodování v řezu. Dna posledně zmíněné přípravky lze použít i pro bez oplachovou aplikaci. Rozdílem mezi pasivacemi na bázi titanu a zirkonia je odolnost vůči tzv. filliform korozi, pasivace na bázi zirkonia jsou o něco odolnější.

Tloušťka povlaku by měla být optimálně menší než v případě trvalé protikorozní pasivace, obvykle se pohybuje v řádu vyšších desítek nanometrů, což odpovídá 50-100 mg/m². Další výhodou použití technologie SurTec 650 je možnost předupravit dílce a lakovat je až po nějaké době. Optimálních výsledků je dosaženo při lakování do 72 hodin od provedení pasivace, při vhodném skladování lze tuto dobu prodloužit až na 7 dní.

Novou, rychle rostoucí aplikací, je používání pasivace před lepením. Kromě zlepšení adheze lepidla nebo těsnění je zajištěna i korozní odolnost povrchu samotného hliníku. Nejtypičtějším dílem jsou řídicí jednotky (ECU) a držáky baterií.



Obrázky 5–7: Srovnání odolnosti vůči tzv. filliform korozi pasivace SurTec 650 s chromátem a povrchu bez chemické předúpravy

Utěsnění eloxové vrstvy

Další aplikací, kde lze s výhodou uplatnit přípravky na bázi zirkonia je studené utěsňování eloxu. Standardní utěsňování probíhá prakticky při teplotě varu, což při dnešních vysokých cenách za energii silně prodražuje celou povrchovou úpravu. SurTec 650 umožňuje utěsnění pórů při teplotě 20-35°C. Utěsnění pórů se děje obdobně jako v případě utěsnění na bázi niklových solí. Díky lokálnímu nárůstu pH na povrchu hliníku se vysráží konverzní povlak a „ucpe“ tak póry. Díky nižší teplotě nedochází při pasivaci k vymývání k organickým barviv z pórů a barevný eloxový povlak je tak vysoce stabilní. Oproti utěsnění s niklovými solemi, je pracovní lázeň nejeđovatá a nehrozí problémy s tzv. zelenou kapkou.

Pro extrémně vysoké požadavky lze pasivaci SurTec 650 výhodně kombinovat s následných horkým utěsněním. Výhodou tohoto postupu je extrémně vysoká korozní odolnost (lze dosáhnout i přes 2000 hodiny bez následného organického povlaku), tak možnost následného lakování s prodlevou mezi anodizací a lakováním až 7 dní.

Shrnutí

Hliník má díky své nízké hustotě, mechanickým vlastnostem, široké dostupnosti a recyklovatelnosti stále širší použití. V automobilovém průmyslu se očekává ještě masivnější použití než dnes, bez ohledu na to, zdali bude trakce vozidel, fosilní, elektrická, či jiná. Povrchová úprava hliníku konverzními povlaky na bázi třívalentního chromu, zirkonia případně titanu umožňuje v relativně krátkém pracovním postupu dosáhnout vysoké korozní odolnosti a výborné adheze následné povrchové úpravy. V případě nelakování je vyloučený povrch elektricky vodivý.

Použití přípravky jsou ekologicky šetrné a díky nízkým provozním teplotám je aplikace hospodárná. Vzhledem k absenci šestivalentního chromu splňuje povlak všechny legislativní požadavky ELV, ROHS a WEEE.

Moderní chemické niklování

Mgr. Tomáš Zelený, Ph.D.

Atotech CZ, a.s., Jablonec nad Nisou, tomas.zeleny@atotech.com

Chemické niklování nabývá stále většího významu v širokém spektru aplikací, kde je potřeba zajistit výbornou korozní odolnost, čistotu povrchu, bezpečnost při styku s potravinami a atraktivní vzhled.

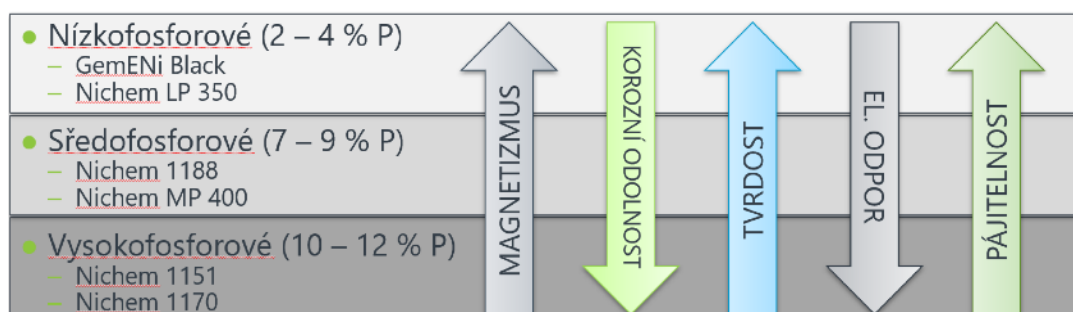
Úvod

Všechny moderní elektrolyty dnes musí splňovat směrnice ELV (2000/53/EC), RoHS (2002/95/EC) a WEEE (2002/96/EC). To znamená že se dnes již téměř nepoužívá ke stabilizaci těžkých kovů jako olovo a kadmium. Moderní lázně jsou často stabilizovány netoxickými kovy případně se stabilizují vhodnými organickými látkami nebo jejich kombinací. Rovněž pozitivním trendem je, že nové lázně neobsahují kyselinu boritou pro stabilizaci pH a tvrdé komplexanty jako EDTA, které komplikují zneškodňování odpadních vod.

Běžně používané systémy pro chemické niklování obsahují nikl, jehož zdrojem je většinou síran nikelnatý, redukční činidlo (fosforan sodný), komplexotvorné látky, stabilizátory, akcelerátory, pH pufrů, pH regulátory a smáčedla.

Chemickým niklem se nejlépe pokovují materiály jako nikl, paládium, platina, rhodium a ruthenium, které jsou katalyzátory reakce niklu s fosforanem, kdy se vylučuje slitina nikl-fosfor (NiP). Rovněž velmi dobře pokovitelné jsou materiály, které jsou méně ušlechtilé než nikl (železo, hliník, beryllium, titan), neboť na jejich povrchu dochází k vycementování niklu a tím ke startu reakce. Kovy, které jsou ušlechtilejší než nikl (měď, stříbro, zlato) potřebují ke startu pokovu iniciaci buď elektrickým proudem nebo stykem s kovem, který je méně ušlechtilý. Katalytickými jedy, které reakci chemického niklování zpomalují až zastavují jsou například Pb, Cd, Cu, Zn, Cr, As, Sb, Bi, Sn, NO₃⁻.

Pomocí různých kombinací komplexantů a jiných chemických a fyzikálních vlivů lze ovlivnit poměr niklu a fosforu ve vyloučené slitině (NiP), čímž lze měnit fyzikální i chemické vlastnosti vyloučeného povlaku jako je korozní odolnost, otěruvzdornost, tvrdost, magnetické a elektrické vlastnosti (některé závislosti jsou na Obrázek 1).



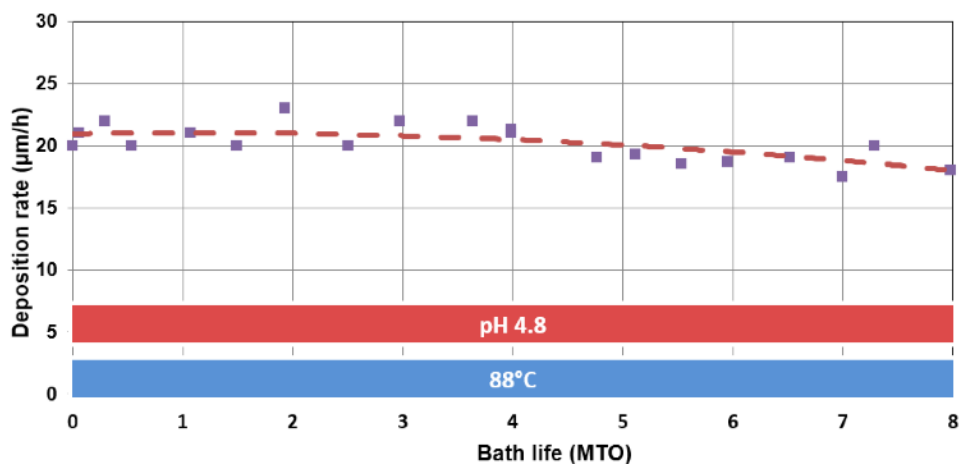
Obrázek 1 Závislosti některých vlastností vyloučeného povlaku NiP na obsahu fosforu ve slitině.

Mezi novinky v oblasti chemického niklování patří lázně poskytující povlaky o vysoké korozní odolnosti během celé životnosti lázně (Nichem® HP 1170), lázně poskytující vysoký lesk (Nichem® MP 400) a lázně s vysokou životností vhodné pro zpracování slitin hliníku bez nutnosti použití předniklování (Nichem® MP 1188).

Lázně s vysokou životností a vysokou tolerancí ke kontaminaci zinkem

Nichem® MP 1188 vylučuje lesklé povlaky se středním obsahem fosforu (5–8 %). Nichem® MP 1188 má certifikaci pro styk s potravinami. Životnost lázně při zpracování ocelových nebo předniklovaných dílů dosahuje až 10 MTO při zachování rychlosti pokovu. Rychlost pokovu se dobře reguluje teplotou v rozsahu 15–20 µm/h (Obrázek 2).

56. celostátní aktiv galvanizérů Jihlava 2023



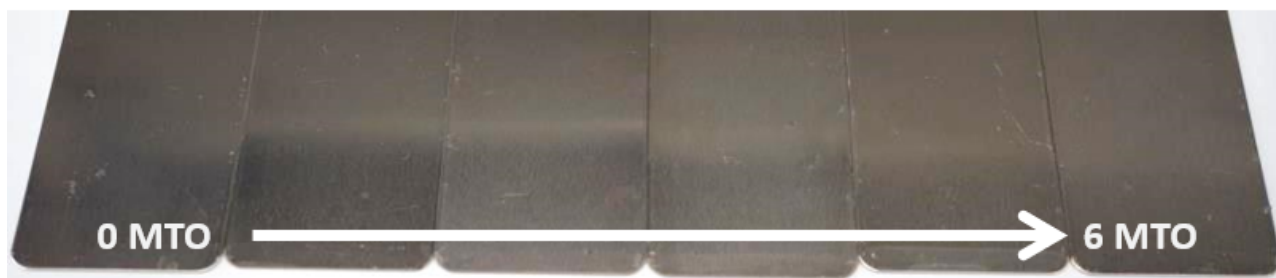
Obrázek 2 Nichem MP® 1188 poskytuje stabilní rychlost pokovu během celé životnosti lázně.

V lázni lze zpracovávat zinkátované hliníkové díly bez předchozího předniklování (Ni-strike) aniž by docházelo k výraznému snížení rychlosti a lesku vyloučeného povlaku vlivem kontaminací Zn (životnost 6 MTO, viz Obrázek 3 a Obrázek 4).



Obrázek 3 Porovnání lesku Nichem® MP 1188 a standardního středofosforu při kontaminaci zinkem 130 mg/l.

Nichem® MP 1188 výborně nabíhá na slitinách mědi i při velmi nízkém zatížení (od 0,05 dm²/l). Rovněž zvládá vysoká zatížení do 2,5 dm²/l. Produkuje povlaky s neutrálním nebo mírně kompresivním stresem.

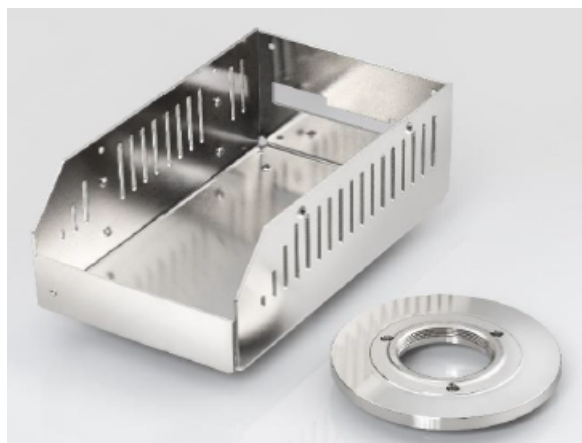


Obrázek 4 Díly pokovené Nichem® MP 1188 bez výrazné ztráty lesku do 6 MTO (do přibližně 200 mg/l Zn).

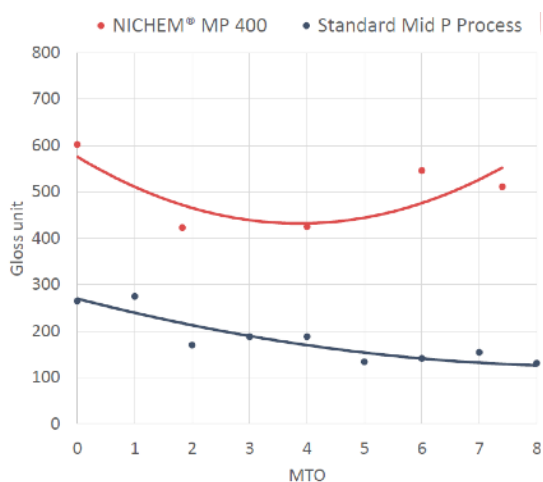
Nichem® MP 1188 se dodává jak v pH samoregulační čpavkové variantě, tak v bezčpavkové. Je velmi robustní a hodí se pro přímý pokov všech běžných materiálů (ocel, slitiny mědi, zinkátovaný hliník) bez předniklování, rovněž výborně pracuje při nízkých i vysokých zatíženích, je tak ideální volbou pro univerzální použití. Provoz je velmi ekonomický vzhledem k vysoké životnosti lázně (na oceli do 10 MTO a na hliníku do 6 MTO) při současném zachování rychlosti pokovu.

Lázně pro vysoce lesklé povlaky

Nichem® MP 400 vylučuje povlaky se středním obsahem fosforu (7–9 %), které se vyznačují vysokým leskem po celou dobu životnosti lázně (8 MTO) při rychlosti pokovu 14–18 µm/h.



Obrázek 5 Příklad dílů pokovených Nichem MP® 400.



Obrázek 6 Porovnání lesku standardního středofosforového niklu s Nichem® MP 400.

Korozní odolnost v NSS 24 h dosahuje při vrstvě 15 μm a 480 h při vrstvě 25 μm (do 8 MTO). Lázeň dobře nabíhá na slitinách mědi, zinkátovaném hliníku i při nízkém zatížení (od 0,1 dm^2/l)

Lázně pro vysokou korozní odolnost

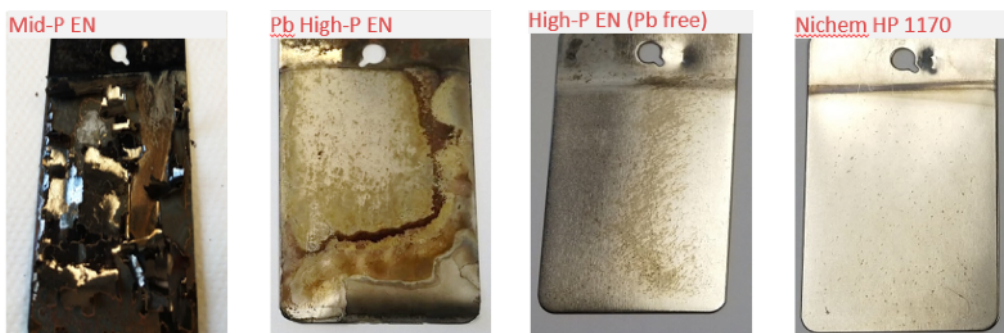
Nichem® HP 1170 vylučuje povlaky s vysokým obsahem fosforu (10–12 %) s velmi vysokou korozní odolností a umožňuje tak lepší ekonomiku a produktivitu procesu při zachování korozních požadavků výsledného produktu. Lze tak kovit nižší tloušťky vrstev pro dosažení stejné korozní odolnosti v porovnání s běžným vysokofosforovým chemickým niklem. Rovněž korozní odolnost vyloučených povlaků je stabilní až do 6 MTO životnosti lázně při zachování rychlosti pokovu 8–12 $\mu\text{m}/\text{h}$.

Korozní odolnost Nichem® HP 1170 v testu s kys. dusičnou (65 %, 30 s, 10 μm EN) je bez známek koroze nebo změny barvy do 6 MTO (Obrázek 7).

Obrázek 7 Korozní odolnost Nichem® HP 1170 v testu s kys. dusičnou (65 %, 30 s, 10 μm EN).

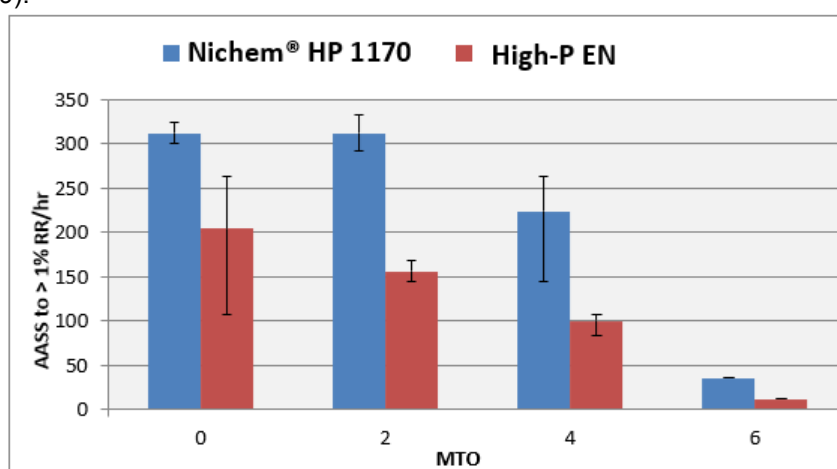
Odolnost v testu s kys. chlorovodíkovou (15 %, 82 °C, 4 hod/cyklus, 60–65 μm EN) 5 cyklů bez jakékoliv změny, 9 cyklů do delaminace (porovnání viz Obrázek 8).

56. celostátní aktiv galvanizérů Jihlava 2023



Obrázek 8 Odolnost v testu s kys. chlorovodíkovou (15 %, 82 °C, 4 hod/cyklus, 60–65 µm EN) zleva doprava: 1. středofosfor – delaminace po prvním cyklu; 2. vysokofosfor stabilizovaný olovem – změna barvy po 4 cyklech, delaminace po 6 cyklech; 3. vysokofosfor bez olova – po 5 cyklech lehká změna barvy, bez delaminace po 9 cyklech; 4. Nichem® HP 1170 – po 5 cyklech bez změny barvy, po 9 cyklech bez delaminace.

Odolnost v NSS testu je více než 1 000 hodin při tloušťce 15 µm Nichem® HP 1170 (do 6 MTO), kdy běžný požadavek na NSS při této tloušťce vrstvy bývá 192 hodin. Běžný požadavek na odolnost chemického niklu (15 µm) v AASS je 96 hodin, s produktem Nichem® HP 1170 lze dosáhnout několikanásobně vyšších časů (více viz Obrázek 9).



Obrázek 9 Odolnost v AASS – porovnání běžného vysokofosforového chemického niklu s Nichem® HP 1170 (10 µm).

Firma Atotech je předním dodavatelem specializovaných chemických technologií a souvisejících zařízení pro aplikace na různých koncových trzích, jako jsou spotřební elektronika, komunikační infrastruktura, výpočetní technika, aplikace pro automobilový průmysl, těžkou techniku a další. Průběžně investujeme do výzkumu a vývoje, který nám umožňuje dodávat inovativní a udržitelnější produkty. Naše přítomnost na českém a slovenském trhu již čítá déle než 10 let, což nám za tuto dobu umožnilo vybudovat zkušený servisní tým a jedinečné zázemí v podobě moderního TechCentra včetně specializovaných analytických a materiálových laboratoří v Jablonci nad Nisou.

Vliv galvanicky pokovené ocelové výztuže na soudržnost s betonem

Steinerová V.^{1,2}, Pospíšil M.¹, Pokorný P.², Hurtig K.², Prodanovič N.²

¹ České vysoké učení technické v Praze, Fakulta architektury; Thákurova 9, Praha

² České vysoké učení technické v Praze, Kloknerův ústav, Šolínova 7, Praha

Abstrakt

Příspěvek popisuje důležité mechanismy a aspekty, ovlivňující zkoušení soudržnosti povlakované ocelové výztuže s betonem. Soudržnost byla ověřována na hladkých ocelových tyčích s tenkými galvanickými povlaky na bázi zinku a niklu (ZnNi) a niklu (Ni). Pro ověření dosavadních výsledků byl do experimentu přidán i povlak žárového zinku (Zn HDG). Hlavním cílem práce bylo ověření a popsání vlivu těchto povrchových úprav na samotnou soudržnost. Hodnocení soudržnosti celého systému bylo realizováno podle mezinárodní normy RILEM RC 6, typu Pull-Out test. Pro doplnění korelace drsnosti na výslednou soudržnost bylo provedeno i měření drsnosti u všech testovaných povrchů. Závislost soudržnosti na drsnost povlaku byla potvrzena. Prokázala se také skutečnost, že koroze zinku v alkalickém prostředí snižuje soudržnost povlakované výztuže s betonem. Koroze zinku za vývoje vodíku se vzhledem k vysoké drsnosti (v porovnání s ostatními povrchy) neprojevila u povlaku žárového zinku, u něhož byla soudržnost s betonem vyšší než u oceli.

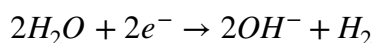
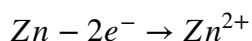
Klíčová slova: soudržnost, povlakovaná výztuž, pull-out test, galvanický povlak

Úvod

Zásadním problémem železobetonových konstrukcí je jejich životnost, která je nejčastěji spojena s korozí konvenční ocelové výztuže. Objemné korozní produkty ocelové výztuže způsobují rozvoj trhlin v krycí vrstvě betonu [1], [2], [3]. Důsledkem toho může docházet k prostupu korozního prostředí k povrchu výztuže, které může vést k růstu trhlin a ke snížení únosnosti a spolehlivosti železobetonové konstrukce.

Běžným způsobem ochrany ocelové výztuže proti koroznímu prostředí je použití bariérové ochrany s dostatečnou krycí vrstvou. Ta způsobuje zvýšení celkové hmotnosti konstrukce a menší variabilitu architektonického ztvárnění. Využití vhodné povrchové úpravy ocelové výztuže by mohlo nejen zvýšit korozní odolnost, a tedy i životnost železobetonové konstrukce, ale také snížit její celkovou hmotnost. Z tohoto důvodu je povlakování běžné ocelové výztuže vhodným příslibem pro realizaci tenkostěnných subtilních (např. skořepinových nebo membránových) prvků, případně prefabrikovaných železobetonových dílců.

Koncept výběru vhodných povrchových úprav pro posouzení soudržnosti byl zvolen na základě výzkumných prací zabývajících se převážně povlaky vzniklými kusovým žárovým zinkováním. Zinkový povlak chrání podkladovou ocel nejen bariérovým mechanismem, ale rovněž elektrochemickým způsobem (katodická ochrana). V přítomnosti atmosférického CO₂ a neutrálního pH vytvářejí tyto povlaky na svém povrchu vrstvu korozních produktů zinku, které zpomalují korozní rychlost povlakované ocelové výztuže (solná forma pasivity na bázi uhličitánů). Velkou nevýhodou je koroze zinkových povlaků v alkalickém prostředí, ve kterém korodují za vývoje vodíku [1], [4].



V důsledku těchto chemických reakcí dochází ke zvýšení pórovitosti cementového tmelu na fázovém rozhraní [5], což může vést ke snížení soudržnosti výztuže s betonem.

Bylo prokázáno, že alkalickému prostředí velmi odolávají niklové povlaky. Tyto povlaky se převážně využívají v automobilovém průmyslu. Vzhledem k jejich vysokým pořizovací nákladům by však jejich využití nebylo ve stavebnictví ekonomické, zvláště když je celosvětovým trendem docílení vhodných protikorozních účinků s adekvátními náklady. Z tohoto hlediska by mohly být vhodnou alternativou protikorozní vrstvy na bázi ZnNi. Doporučený obsah niklu v ZnNi povlacích je v rozsahu 8 až 15 hm. % [6], [7]. Bylo také zjištěno, že 12% zastoupení Ni v těchto povlacích výrazně nezvyšuje odolnost těchto povlaků oproti povlakům Zn HDG, ale do pH 13,0 nekorodují prokazatelně za vývoje vodíku [8]. Vzhledem k této skutečnosti lze očekávat nižší sekundárně vytvořenou pórovitost cementového tmelu než u zinkových povlaků HDG, která ovlivňuje soudržnost povlakované výztuže s betonem.

Názory na soudržnost systému výztuž-povlak-beton však nejsou jednotné. Důvodem jsou proměnné, které mohou ovlivňovat vlastní soudržnost. Příkladem může být nesoulad vlivu migrace vzniklých korozních produktů zinku na soudržnost. Korozní produkty ZnO (případně Zn(OH)₂) a krystaly CHZ (dihydrát

trihydroxozinečnanu vápenatého $\text{Ca}[\text{Zn}(\text{OH})_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mohou vyplňovat vzniklé póry v cementovém tmelu a tím zvýšit vlastní soudržnost [9]. Ale podle autorů [10] tento jev naopak může přispívat ke snížení soudržnosti. Někteří autoři při stejných postupech na druhou stranu nezaznamenali žádný vliv těchto korozních produktů na soudržnost [11].

Soudržnost mezi výztuží a betonem závisí především na těchto faktorech: na geometrii a drsnosti povrchu výztuže, na typu betonu (jeho mechanických vlastnostech, přilnavosti cementu apod.), na zkušební konfiguraci zkoušky a na podmínkách prostředí během experimentu. Sílu nebo napětí v soudržnosti $T_{c,i}$ lze vyjádřit zjednodušeně např. rovnicí [1], [11]:

$$T_{c,i} \approx i_{fad}^{A^b, A^r} + i_{ff}^{A^b} + i_{f\sigma}^{A^r} \quad (1)$$

Tato rovnice zohledňuje přilnavost cementu k povrchu tyče $i_{fad}^{A^b, A^r}$, která může být významně narušena již zmíněnými jevy, tj. pórovitostí cementového tmelu a tvorbou korozních produktů. Dále faktor $i_{ff}^{A^b}$ zohledňuje tření mezi výztuží (převážně žebírková výztuž B500B) a betonem při působícím zatížení, a také se uvažuje o vlivu faktoru mechanického provázání geometrie výztuže s cementovým tmelem $i_{f\sigma}^{A^r}$ (vliv tohoto faktoru je nejvýznamnější). Proto se za účelem eliminace vlivu mechanické deformace cementového tmelu na žebírkách výztuže testují povlakované hladké tyče. Z toho rovněž vyplývají vyšší nároky na kotvení výztuže do zkušebních forem, které by mělo být dokonale v ose zkušebního tělesa, aby nedošlo k tlakovému působení betonu v žádném stykovém místě zkušební plochy [12][13].

Předkládaný článek experimentálně popisuje soudržnost galvanicky povlakovaných výztuží s betonem (ZnNi a Ni) a současně ji prověřuje a porovnává s povlakovanými výztužemi s žárovým zinkem (HDG) a ocelí bez povlaku. Zkoušky byly prováděny na hladkých tyčích. Důsledně se při nich dbalo na výše uvedené okrajové podmínky přípravy a zkoušení soudržnosti. Pro ověření korelace mezi drsností hladké tyče a soudržností systému, bylo do programu zařazeno také měření drsnosti povrchu výztuží. Zkouška soudržnosti byla provedena v souladu s normou [14], typ zkoušky pull-out test (tahová zkouška na krychlích).

Experiment

V experimentu byly použity čtyři druhy hladkých výztuží, tj. ocel bez povlaku (S 235 JR), ocelová výztuž se zinkovým povlakem HDG, galvanickým ZnNi povlakem a Ni povlakem. Výztuže byly průměru 12 mm a před ukládáním do forem bylo provedeno měření drsnosti drsnoměrem Marsurf PS 10. Bylo vždy provedeno 30 měření na každém druhu výztuže. Vkládání výztuží do forem bylo provedeno v protilehlých stěnách, čímž bylo zajištěno uložení tyče v ose zkušebního tělesa. Pro zajištění kotevní délky byly na tyče navlečeny ochranné separační plastové trubky (vymezení kotevní délky), které byly následně vhodně utěsněny modelovací hmotou.



Obr. 1 Detail přípravy forem pro zkoušku soudržnosti pull-out test dle RILEM RC 6.

Takto připravené formy byly plněny betonem. Směs betonu byla složena z čistého portlandského cementu (CEM I 42,5 závod Mokrý, 365 kg/m³), kameniva o třech různých frakcích (jemné do 0/4 písek, 900 kg/m³; hrubé kamenivo 4/8, 585 kg/m³; a 8/16, 285 kg/m³) a vody (200 l/m³). Do směsi nebyla přidána žádná aditiva ani plastifikátory. Vodní součinitel (w/c) směsi byl 0,55. Beton byl do forem vkládán ve dvou vrstvách a pokaždé byl dostatečně zhuštěn tyčovým vibrátorem (Eibenstock EBR 125.1). Vzhledem k omezenému počtu forem byla zkušební tělesa betonována ve dvou souborech, u kterých byly také vytvořeny zkušební tělesa pro stanovení krychelné pevnosti v tlaku na krychlích betonu (o rozměru 150 mm). Výsledná hodnota krychelné pevnosti v tlaku prvního betonování byla 45,6 ± 1,1 MPa (variační koeficient V = 2,5 %) a pro druhé betonování byla 43,5 ± 0,5 MPa (V = 1,1 %). Rozdíly v pevnostech byly pravděpodobně

způsobeny vyšší vlhkostí drobného kameniva, na kterou bylo reagováno snížením záměsové vody. Pevnost betonu odpovídala třídě C 30/37.

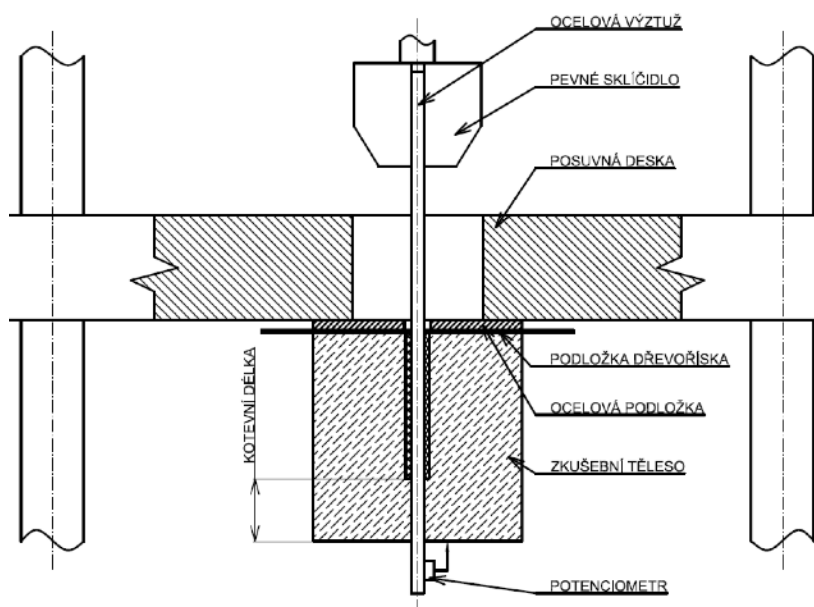
Po 24 hodinách bylo provedeno vyjmutí zkušebních těles z forem. Vybetonovaná zkušební tělesa (pro pull-out test i pro stanovení krychelné pevnosti v tlaku) byla uložena v laboratoři při teplotě $20 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ a relativní vlhkosti 65 % po dobu 28 dní. Poté byla zkušební tělesa podrobena tahové zkoušce soudržnosti na zkušebním stroji TIRATEST 2300. Rychlost zatěžování v_c byla stanovena podle [14]

$$v_c = 0,5 \cdot d_s^2 \quad [N/s] \quad (2)$$

kde d_s je průměr výztuže. Ze získaných diagramů závislosti zatěžující síly na posunu nezatíženého konce byly stanoveny hodnoty smykových napětí pro posuny 0,001, 0,002, 0,005, 0,01, 0,02, 0,05 a 0,1 mm. Smykové napětí bylo vypočteno dle vztahu

$$\tau = \frac{F + F_c}{O \cdot a} \quad (3)$$

kde τ – smykové napětí [MPa], F – síla zatížení [N], F_c – síla od vlastní tíhy betonového bloku, O – obvod tyče výztuže [mm], a – kotvící délka $5 \cdot d_s$ [mm], d_s – průměr výztuže [mm]. Uspořádání zkoušky soudržnosti je na obr. 2.

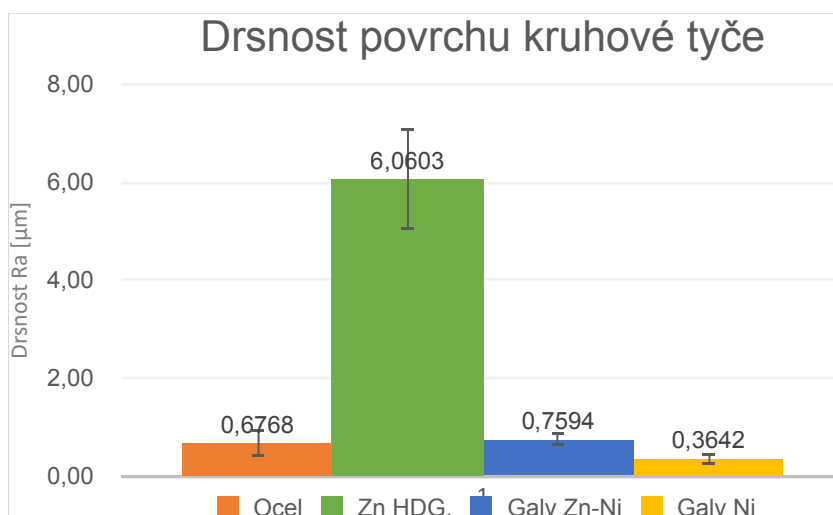


Obr. 2 Uspořádání zkoušky soudržnosti pull-out test

Výsledky

Výsledky měření drsnosti jsou zaznamenány na obr. 3. Povlak ZnNi má obdobnou drsnost jako ocel, $R_a = 0,76 \pm 0,16 \text{ } \mu\text{m}$ (průměr \pm směrodatná odchylka), ale povlak Ni dosahuje drsnosti R_a o polovinu menší, $R_a = 0,36 \pm 0,12 \text{ } \mu\text{m}$. Výraznou drsnost (více než šestinásobnou) měly výztuže s povlakem Zn HDG, jejichž drsnost byla $R_a 6,06 \pm 1,041 \text{ } \mu\text{m}$. Úroveň hodnoty drsnosti zinku HDG je velmi proměnná veličina, která je závislá na řadě faktorů, jak je uvedeno v [15]. Hodnoty R_a drsnosti tohoto povlaku můžou být vyšší než $25 \text{ } \mu\text{m}$ [16].

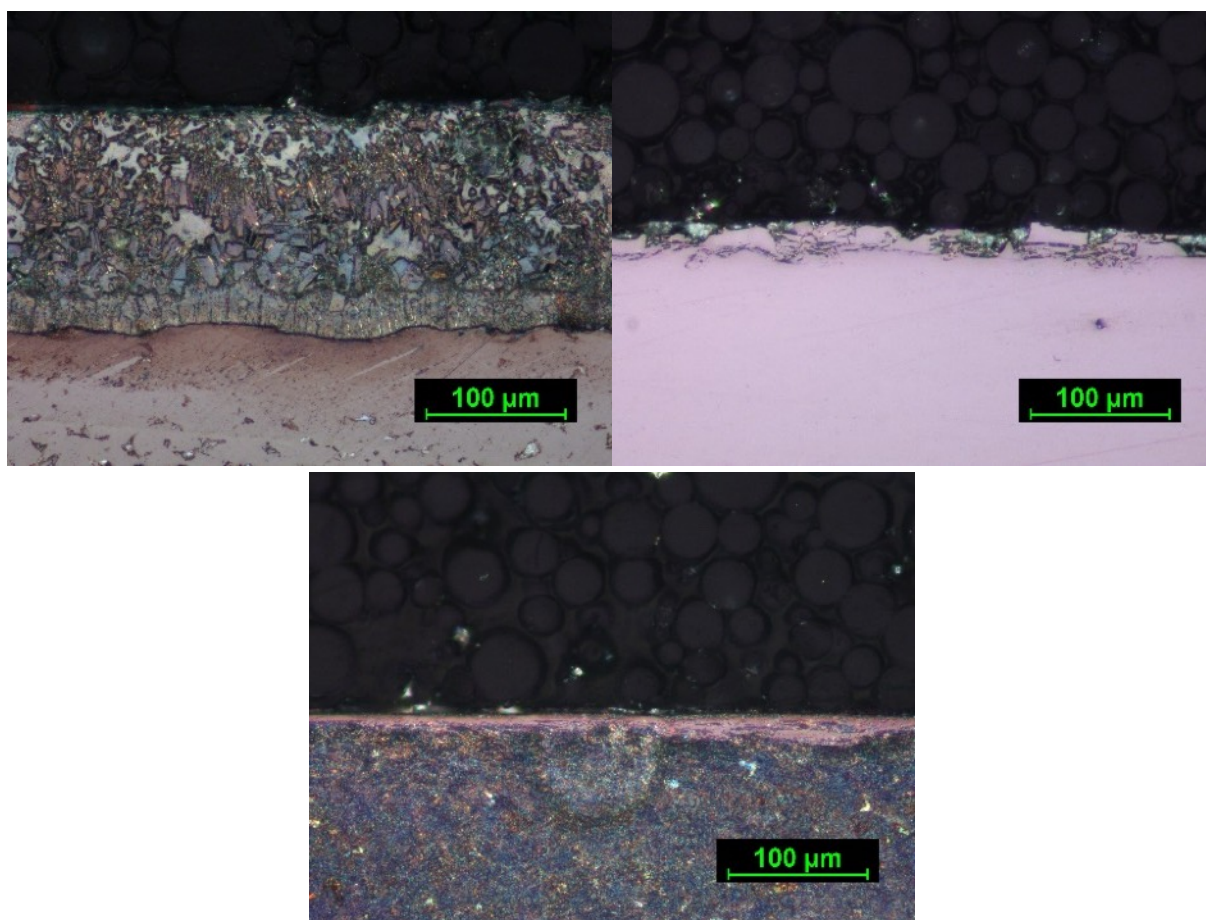
Galvanický ZnNi povlak dosahoval tloušťky mezi 13 až 16 μm , niklový povlak dosahoval tloušťky 2 až 4 μm . Vrstva Zn HDG dosahovala tloušťky kolem 140 μm . Naměřené hodnoty tloušťek všech povlaků jsou uvedeny v tab. 1. Skladba tohoto povlaku obsahovala všechny fáze tuhého roztoku železa se zinkem, nejvýraznější fáze δ (delta) s průměrnou tloušťkou 30 μm , fáze ζ (zéta) s tloušťkou 110 μm a nejsvrchnější fáze η (éta) tuhého roztoku Fe-Zn (0,03 % Fe) s tloušťkou 20 μm . Povlak ZnNi byl v kolmém řezu na povlak nespojitý a tvořil typickou nitkovou strukturu. Zatím co vrstva Ni povlaku byla souvislá v celé ploše vzorku. Snímky jednotlivých povlaků jsou na obr. 4 převzatého z [8].



Obr. 3 Výsledky měření drsnosti pomocí drsnoměru Marsurf PS 10

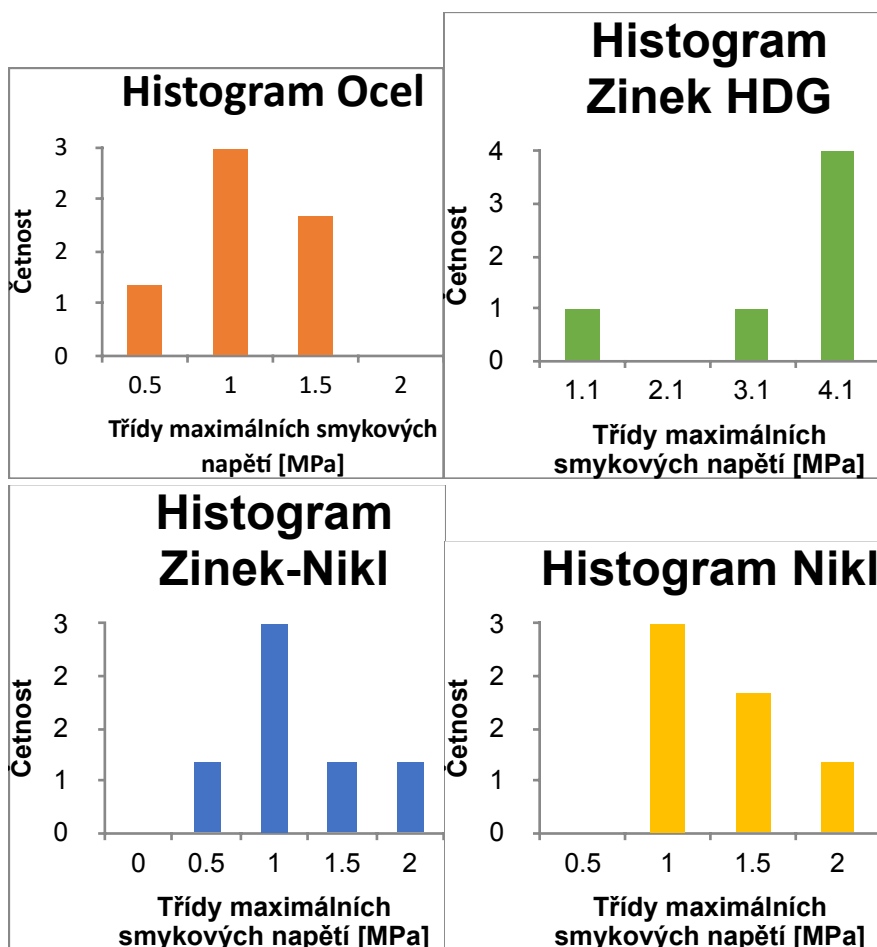
Tab. 1 Hodnoty tlouštěk povlaků v experimentu [8]

Materiál povlaku	Mikroskopie	Elcometer
Zn HDG	$144 \pm 12,9 \mu\text{m}$	$138 \pm 9,2 \mu\text{m}$
Galv. ZnNi	$16 \pm 2,9 \mu\text{m}$	$13 \pm 3,3 \mu\text{m}$
Galv. Ni	$4 \pm 0,7 \mu\text{m}$	$2 \pm 0,6 \mu\text{m}$



Obr. 4 Metalografické výbrusy (příčný řez) vstupních povlaků, zleva: žárový zinek, galvanicky vyloučený ZnNi (neleptáno) a galvanicky vyloučený Ni; zvětšení 200x, snímky z optického mikroskopu, leptáno Nital 2 % [8].

Pro ilustraci byly vytvořeny histogramy četnosti původních souborů (obr. 5). Vzhledem k malému počtu měření (šest zkušebních těles na jeden materiál) neposkytují histogramy jednoznačnou informaci o odlehlých pozorováních.



Obr. 5 Histogramy kompletních souborů zkoušek soudržnosti.

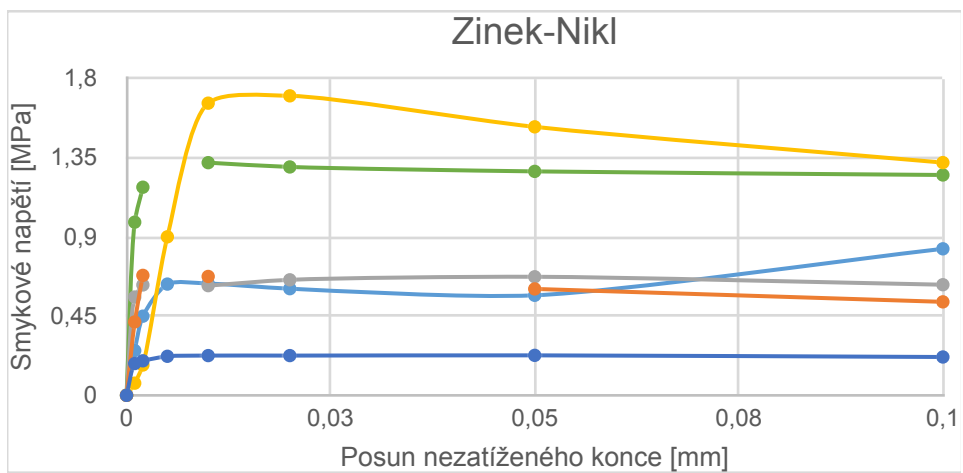
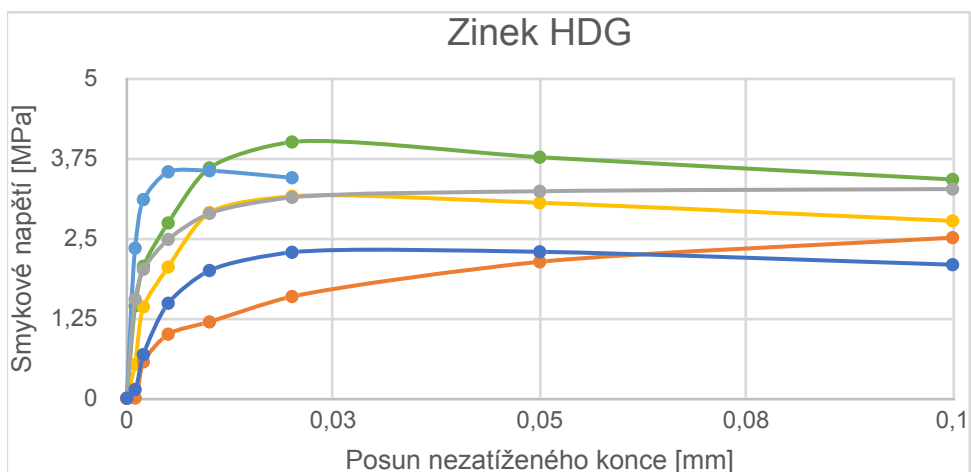
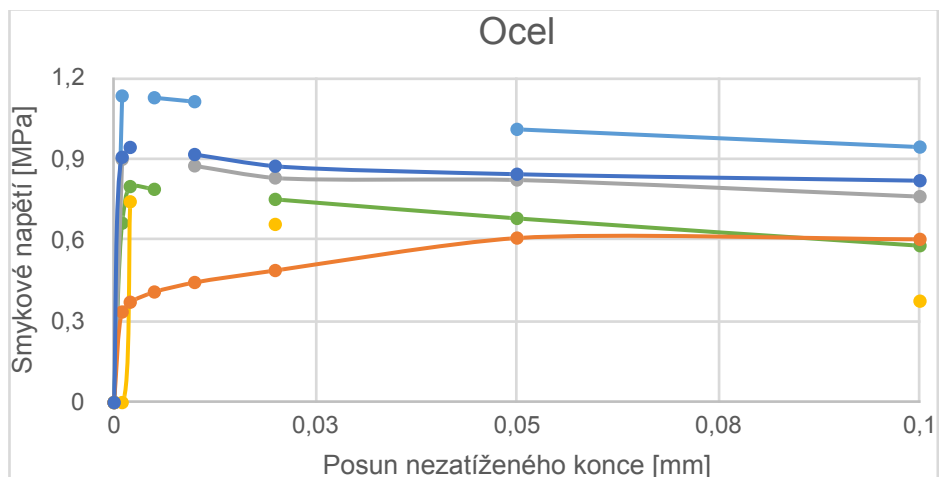
Pracovní diagramy závislosti smykového napětí na posunu nezatíženého konce všech testovaných materiálů jsou vyobrazeny na obr. 6.

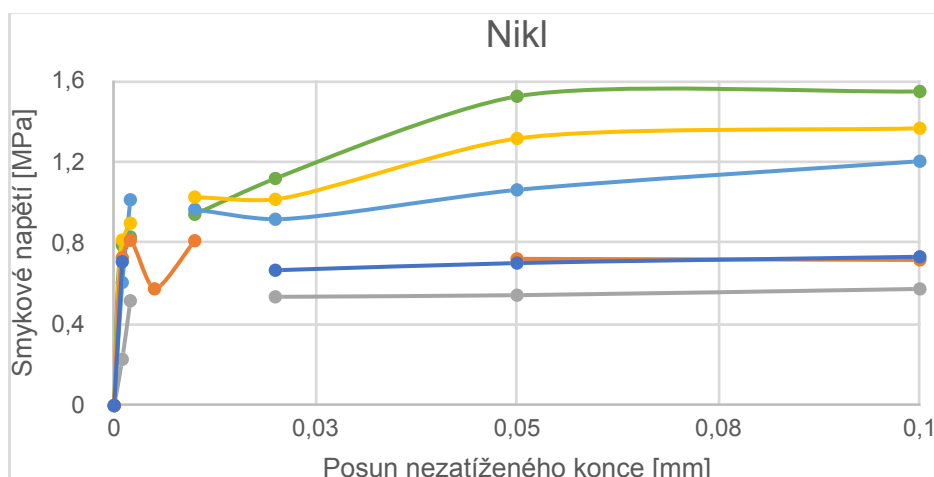
Z diagramů jsou patrná odlehlá pozorování u každého testovaného materiálu. Z pracovního diagramu oceli je zjevné, že křivka jednoho vzorku (oranžová křivka) dosáhla maximálního smykového napětí 0,3 MPa. Lze předpokládat, že došlo k uvolnění výztuže již během manipulace, tzn. výztuž byla již uvolněna po uložení do čelistí zatěžovacího zařízení. Vzestupná tendence této křivky je nespíš způsobena uvolněním kameniva a jeho zaseknutím, nebo také opřením plastové trubky do betonu. Ze stejného důvodu došlo pravděpodobně ke vzniku dalších odlehlých pozorování i u pracovních diagramů pro ZnNi (tmavě modrá křivka) a Ni (šedá křivka).

Ze série vzorků Zn HDG lze pozorovat jedno odlehlé chování (křivka oranžové barvy), které dosahovalo maximálního smykového napětí podobné oceli. Lze předpokládat nedostatečné přilnutí výztuže k betonu v kotevní délce nebo také špatnou manipulaci se zkušebním tělesem během procesu testování.

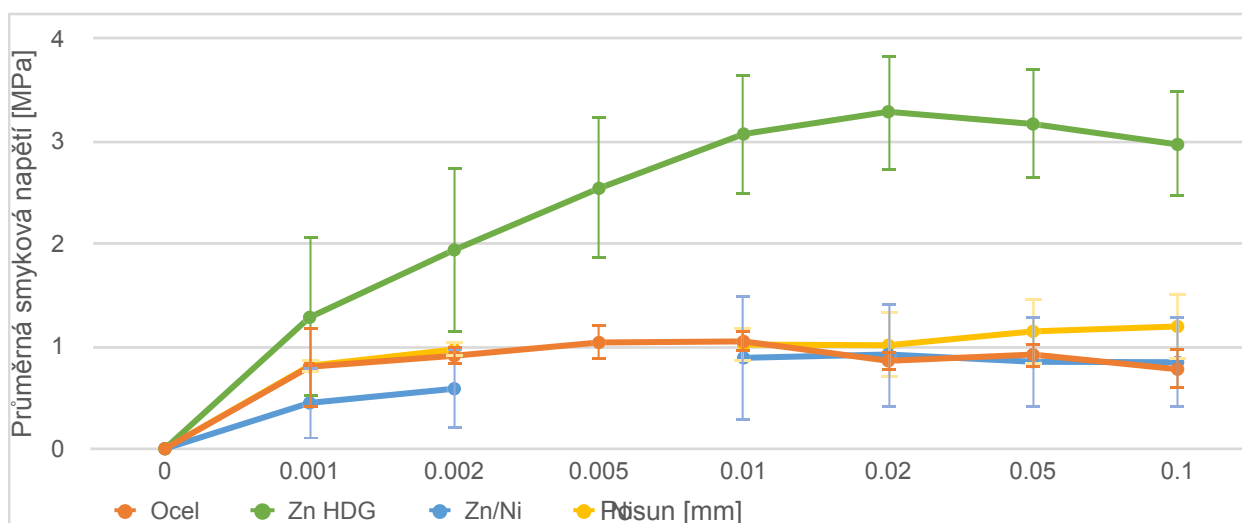
Zvláštní průběh lze pozorovat u vzorku Ni (oranžová křivka), kde dochází k poklesu napětí již po posunu nezatíženého konce 0,002 mm a následně též ke zvyšování napětí. Tato vzestupná tendence křivky stejně jako skutečnost, že maximální smykové napětí tohoto vzorku je blízké hodnotě celého zkoušeného souboru, nejsou důvodem k vyřazení vzorku ze souboru.

Na základě těchto odlehlých pozorování byl z každého souboru testovaných vzorků vyřazen jeden průběh zkušebního tělesa. Ze zbylých hodnot byl vytvořen statistický soubor s jedním pracovním diagramem s průměrnými smykovými napětími v závislosti na posunu nezatíženého konce (obr. 7).





Obr. 6 Diagramy závislosti smykového napětí na posunu nezatiženého konce.



Obr. 7 Pracovní diagram průměrných smykových napětí v závislosti na posunu nezatiženého konce

Z pracovního diagramu průměrných smykových napětí lze pozorovat korelaci drsnosti povrchu s výsledky soudržnosti. Drsnost $R_a = 6,06 \mu\text{m}$ u povlaku žárového zinku (HDG) dosahovala více než šestinásobku oproti oceli. Výsledný průběh křivky Zn HDG v diagramu je výrazně posunut od ostatních souborů. Vzhledem k vysoké drsnosti povlaku se neprojevuje na zkoušení soudržnosti pórovitost, která vznikla během koroze zinku za vývoje vodíku v betonu. Vliv pórovitosti na soudržnost (fad) lze pozorovat u ZnNi povlaku, jehož drsnost povrchu je srovnatelná s ocelí. Kde křivka ZnNi je vlivem pórovitosti cementového tmelu níže položena oproti křivce oceli.

Ačkoli povlak niklu má poloviční drsnost než ocel, křivka Ni téměř kopíruje průběh pro ocel. Předpokládá se, že celkově nízké hodnoty drsnosti těchto povlaků, již nemají v rámci zvoleného uspořádání pull-out test měřitelný vliv na soudržnost s betonem.

Hodnoty maximálních smykových napětí byly statisticky vyhodnoceny na základě odlehlých pozorování veškerých souborů (tab. 2). Uvedená čísla v závorkách uvádějí statistické hodnoty souborů, zahrnující i odlehlá pozorování.

Tab. 2 Statistické hodnoty průměrných maximálních smykových napětí (v závorkách jsou výsledky pro původní soubory).

		Soubory zkoušených materiálů výztuží			
Statistické hodnoty	Jednotky	OCEL	ZINEK HDG	ZnNi	NIKL
Průměrné smykové napětí τ_{max}	MPa	0,90 (0,89)	3,27 (2,97)	1,106 (0,97)	1,15 (1,14)
Směrodatná odchylka	MPa	0,135 (0,256)	0,548 (1,08)	0,512 (0,562)	0,313 (0,392)
Variační koeficient	%	15 (29)	17 (36)	46 (58)	27 (35)

Průměry a variační koeficienty maximálních smykových napětí žárového zinku a oceli jsou srovnatelné. Vzhledem k oceli i zinku HDG dosahuje ZnNi povlak vyšší průměrné hodnoty, zatímco variační koeficient je více než dvojnásobný. V případě vyřazení dalšího odlehlého pozorování z tohoto souboru by bylo průměrné smykové napětí 0,92 MPa s variačním koeficientem 38 %. Dosažení příznivějších statistických hodnot by bylo příhodné navýšit množství zkušebních těles a testování opakovat.

Závěr

Vlastní testování soudržnosti výztuže s betonem je komplikovaný experimentální děj, který závisí na mnoha faktorech. Tyto proměnné veličiny mohou jak negativně, tak pozitivně ovlivnit výsledky celého testování. Negativní vliv těchto faktorů spojených s přípravou vzorků lze snížit dodržením přesného středového uložení výztuže ve formě, opatrným plněním a odformováním forem zkušebních těles, zráním zkušebních těles v laboratorních podmínkách, vhodnou a opatrnou manipulací se zkušebními tělesy a také volbou uspořádání zkušebního testu.

Dalším faktorem ovlivňujícím soudržnost je přítomnost zinku u povlakované oceli. Obecně zinek v alkalickém prostředí betonu koroduje za vývoje vodíku. Tento jev způsobuje zvýšení pórovitosti cementového tmelu v okolí povlakované oceli, a tím se snižuje plocha kotevní délky výztuže s betonem. Vzniklá pórovitost může negativně ovlivnit výsledky soudržnosti. Výsledky práce prokázaly silnou závislost soudržnosti na drsnosti povrchu výztuže. Z obr. 7 a tab. 2 je zřejmé, že povlak žárového zinku (s drsností téměř šestkrát vyšší než je drsnost výztuže bez povlaku) dosahuje výrazně vyšších maximálních smykových napětí. Vzhledem k takto vysoké drsnosti povlaku došlo nejen k redukci vlivu vzniklého pórovitého cementového tmelu v okolí výztuže, ale zároveň také ke zlepšení soudržnosti takto povlakované oceli s betonem.

Očekávaný efekt, tj. pokles soudržnosti vlivem zvýšení pórovitosti cementového tmelu, je zaznamenán u ZnNi povlaku, kde naměřená drsnost je nepatrně vyšší než u ocelové výztuže. Taková hodnota drsnosti ZnNi povlaku bohužel nestačila na vyrovnání vlivu pórovitosti cementového tmelu. Tato skutečnost se projevila poklesem křivky v pracovním diagramu pro ZnNi povlak v porovnání s křivkou pro ocel bez povlaku obr. 7.

U povlaků s obsahem zinku není rozhodující jen drsnost daného povlaku pro příznivý výsledek soudržnosti, ale také volba betonové směsi. Vývoj vodíku u zinkových povlaků může být navíc stimulován nebo inhibován použitím specifických přísad do betonu, jako jsou plastifikátory, provzdušňovací látky, ztekucovadla, korozní inhibitory atd. [13].

Vzhledem tomu, že Ni povlak nekoroduje v alkalickém prostředí za vývoje vodíku nedochází tedy ke snížení soudržnosti vlivem korozní reakce povlaku za vývoje vodíku s cementovým tmelem. Soudržnost tohoto Ni povlaku se nesnížila ani s výrazně nižší drsností tohoto povlaku. S velkou pravděpodobností lze konstatovat, že takto nízké hodnoty drsnosti povrchu již nemají vliv na vlastní soudržnost s betonem.

Platná norma ČSN EN 10348-2 (duben 2022) specifikuje druh ocelové výztuže vhodné k aplikaci žárově zinkovaného povlaku. Dále také blíže určuje podmínky povlakování a výslednou minimální tloušťku povlaku zinku HDG vhodné pro výztuž do betonu (ale nedoporučuje minimální tloušťku η fáze zinkového povlaku). Bohužel norma neřeší soudržnost takto povlakované výztuže s betonem. Nespecifikuje ani faktory, které by napomohly k omezení redukce soudržnosti vlivem koroze zinku za vývoje vodíku v prostředí betonu. A to i přes to, že pro jakékoliv ocelové výztuže v betonu musí být splněny základní zkoušky definující spolehlivost konstrukce. V již neplatná norma ČSN 73 1214, která mimo jiné také doporučovala, protikorozní ochranu výztuže využitím žárově zinkovaného povlaku, byla navíc dodatečně doplněna upozorněním: „Použití kovových povlaků ve styku s betonem nesmí snížit soudržnost.“ Je nezbytné dále shrnout, že současná norma tento doplněk bohužel neobsahuje.

Závěrem je třeba připomenout, že problematice soudržnosti povlakované výztuže s betonem musí být stále věnována odborná pozornost, neboť koroze povlaku za vývoje vodíku a tvorba specifických korozních produktů v prostředí reálného betonu může tuto veličinu významně ovlivnit.

Poděkování: Výsledky vznikly za podpory studentského grantu SGS ČVUT v Praze (SGS22/194/OHK1/3T/15).

Zdroje

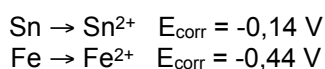
1. POKORNÝ, Petr, Radka PERNICOVÁ, Petr TEJ a Jiří KOLÍSKO. Changes of bond strength properties of hot-dip galvanized plain bars with cement paste after 1 year of curing. *Construction and Building Materials*. 2019, **226**, 920-931. ISSN 09500618. Dostupné z: doi:10.1016/j.conbuildmat.2019.07.147
2. ABOSRRA, L., A.F. ASHOUR a M. YOUSEFFI. Corrosion of steel reinforcement in concrete of different compressive strengths. *Construction and Building Materials*. 2011, **25**(10), 3915-3925. ISSN 09500618. Dostupné z: doi:10.1016/j.conbuildmat.2011.04.023
3. TITTARELLI, F. a T. BELLEZZE. Investigation of the major reduction reaction occurring during the passivation of galvanized steel rebars. *Corrosion Science*. 2010, **52**(3), 978-983. ISSN 0010938X. Dostupné z: doi:10.1016/j.corsci.2009.11.021
4. FIGUEIRA, R M, E V PEREIRA, C J R SILVA a M M SALTA. Corrosion Protection of Hot Dip Galvanized Steel in Mortar. *Portugaliae Electrochimica Acta*. 2013, **31**(5), 277-287. ISSN 1647-1571. Dostupné z: doi:10.4152/pea.201305277
5. PYTLÍK, Petr. Technologie betonu, VUTIUM Brno 2000.
6. LOTFI, N., M. ALIOFKHAZRAEI, H. RAHMANI a Gh. Barati DARBAND. Zinc–Nickel Alloy Electrodeposition: Characterization, Properties, Multilayers and Composites. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2018, **54**(6), 1102-1140. ISSN 2070-2051. Dostupné z: doi:10.1134/S2070205118060187
7. VASILACHE, T., S. GUTT, I. SANDU, V. VASILACHE, G. GUTT, M. RISCA a A.V. SANDU. Electrochemical Mechanism of Nickel and Zinc-Nickel Alloy Electrodeposition. *Recent Patents on Corrosion Science*. 2010, **2**(1), 1-5. ISSN 1877-6108. Dostupné z: doi:10.2174/1877610801002010001
8. STEINEROVÁ, Veronika, Martin POSPÍŠIL, Petr POKORNÝ, Jaroslav FOJT a Viktor JOHÁNEK. Korozní chování vybraných povrchových úprav oceli v modelových pórových roztocích betonu. In: *Projektována a provoz povrchových úprav* [online]. Praha, 2023, 2023, s. 10 [cit. 2023-02-21]. (příspěvek byl přijat a čeká na vydání)
9. YEOMANS, S.R. *Corrosion of Steel in Concrete Structures*. 1. School of Engineering and Information Technology, University of New South Wales at the Australian Defence Force Academy, Canberra, Australia: Woodhead Publishing, 2016. ISBN 9781782423812.
10. BELAID, F., G. ARLIGUIE a R. FRANCOIS. Porous structure of the ITZ around galvanized and ordinary steel reinforcements. *Cement and Concrete Research*. Elsevier, 2001, **31**(11), 1561-1566. ISSN 0008-8846. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/S0008-8846(01)00597-X
11. ROVNANÍKOVÁ, P.; BAYER, P. Role of the physical-chemical methods for evaluation of the relation between galvanized steel–cement stone. CERM, 2004, 469-474.
12. PRIETO, Miguel, Peter TANNER a Carmen ANDRADE. Multiple linear regression model for the assessment of bond strength in corroded and non-corroded steel bars in structural concrete. *Materials and Structures*. 2016, **49**(11), 4749-4763. ISSN 1359-5997. Dostupné z: doi:10.1617/s11527-016-0822-8
13. POKORNÝ, P., D. DOBIÁŠ, M. VOKÁČ, M. KOUŘIL a J. KUBÁSEK. Zhodnocení vlivu koroze žárově zinkované oceli na soudržnost hladkých prutů s betonem třídy „NSC“. *Koroze a ochrana materialu*. 2015, **59**(2), 53-65. ISSN 1804-1213. Dostupné z: doi:10.1515/kom-2015-0014
14. RILEM *Technical Recommendation for the Testing and Use of Construction Materials*, 1994
15. KUKLÍK, Vlastimil a Jan KUDLÁČEK. *Žárově zinkování*. Havlíčkův Brod: Asociace českých a slovenských zinkoven, 2014. ISBN 978-80-90529-2-36.
16. KOPYCIŃSKI, D., E. GUZIK a A. SZCZĘSNY. Effect of the Surface Layer of Iron Casting on the Growth of Protective Coating During Hot-Dip Galvanizing. *Archives of Foundry Engineering*. 2016, **16**(1), 25-28. ISSN 2299-2944. Dostupné z: doi:10.1515/afe-2015-0097
17. *Ocel pro výztuž do betonu - Pozinkovaná betonářská ocel - část 2: pozinkované ocelové výrobky pro vyztužování betonu*. Česká agentura pro standardizaci., 2022.

Korozní poškození lakovaných cínových plechů v potravinářství

Kateřina Kreislová, Markéta Vlachová, Anna Píšková, Pavlína Fialová
SVÚOM s.r.o., U Měšťanského pivovaru 934/4, 170 00 Praha 7 - Holešovice

Úvod

Balící materiály jsou neodmyslitelnou částí potravinářských výrobků. Hlavním důvodem balení potravin je jejich ochrana před kontaminací chemickými, fyzikálními a mikrobiologickými činiteli, jenž by mohly znehodnotit kvalitu potravin, a to od výroby až ke konečnému spotřebiteli. Použití pocínovaného plechu je založeno na vynálezu procesu dlouhodobého uchovávání sterilizovaných potravin Nicolasem Appertem v roce 1810. Appertův proces upravil pro uchovávání potravin v pocínovaných nádobách John Hall v roce 1812 v Londýně. Ve 20. letech 19. století byly konzervované potraviny široce prodávány ve Velké Británii a Francii a v roce 1839 se potraviny konzervovaly v USA. Pocínovaný plech je ocelový plech, který je z obou stran pocínován. To kombinuje pevnost oceli s odolností proti korozi – cínový povlak je katodický vůči podkladové oceli:



Schopnost tvořit odolné filmy oxidů SnO a SnO₂ způsobuje, že cín je velmi stálý v atmosféře a ve vodě. Vysoká odolnost cínu proti korozi a jeho zdravotní nezávadnost předurčují cín jako materiál vhodný pro styk s dlouhodobě uchovávanými potravinami.

Počínaje 80. lety 19. století proměnila průmysl pocínovaného plechu řada technických inovací, cínový povlak byl na ocelový plech nanášen žárovým ponorem. Ocelové plechy vstupují do lázně roztaveného cínu při 270 – 350 °C přes vrstvu tavidla (tavenina ZnCl₂, NaCl a NH₄Cl) a vynořují se přes vrstvu palmového oleje a procházejí mezi válci, které vymezují tloušťku povlaku v rozmezí 1,5 – 2,5 μm. Mezi ocelovým podkladem a cínovým povlakem se tvoří vrstvička intermetalické fáze FeSn₂. Pro běžné použití v potravinářském průmyslu se takovýto obalový materiál nepoužívá.

Od 40. let 20. století se cín nanáší na ocelové plechy elektrolyticky. Galvanické (elektrolytické) cínování – vylučování kovového cínu z kyselého roztoku jeho soli patří mezi základní funkční povlaky, které mají vylepšit vlastnosti pokovovaných dílů. Využívá se zejména ve dvou oblastech – v elektrotechnickém a potravinářském průmyslu. Elektrolytickým nanášením lze dosáhnout tenkých cínových povlaků s řízenou tloušťkou povlaku. Protože je cena cínu poměrně vysoká, plech používaný na výrobu konzerv se obvykle vyrábí ze slitin železa a cínem je v tenké vrstvě pokrýván pouze vnitřní povrch, který přichází do přímého kontaktu s potravinami. V současné době vyráběné pocínované plechy pro použití v potravinářství mají cínové povlaky o tloušťce pouze 0,1 až 1,5 μm. Tloušťka pocínovaného plechu se pohybuje od 0,13 mm do 0,50 mm.

Výroba pocínovaného plechu je hlavní použití cínu a využívá 30 % veškerého vyrobeného cínu. Do roku 2018 pocházelo 30 % veškeré produkce cínu z recyklovaných zdrojů. V Evropě je za rok vyrobeno asi 25 000 milionů potravinových konzerv a asi 20 % z toho činí konzervy obsahující cín [1].

V r. 2022 řešil SVÚOM problém s korozním napadením uzávěrů z cínovaného plechu pro obaly hořčic. Hořčice jsou dodávány v různých typech balení včetně skleněných nádob uzavřených kovovými uzávěry (Twist Off closures) – Obrázek 1.

Od 02/2022 byl původní dodavatel těchto uzávěrů z Ruské Federace (vzorek 1) nahrazen jinými – nejprve z Francie a později z Polska (vzorek 2). Během 09/2022 vznikly reklamace z prodejen týkající se korozního napadení uzávěrů a znehodnocení výrobku – hořčice – částicemi korozních produktů rzi – Obrázek 2. Většina reklamovaných balení se týkala medové hořčice s uzávěry polské výroby.



Obrázek 1: Příklady skleněných obalových systémů pro hořčice



Obrázek 2: Příklady reklamovaných balení a uzávěrů

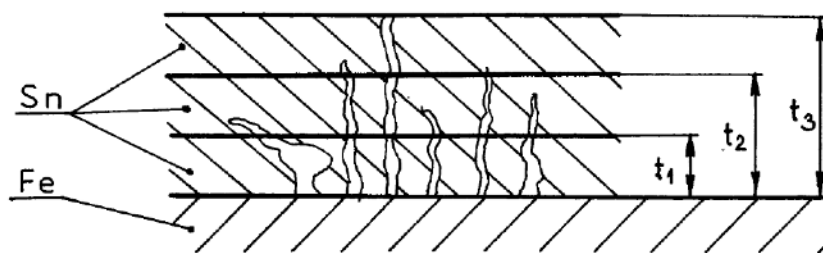
1 Charakteristika cínovaných plechů

Technické parametry cínovaných plechů jsou specifikovány v normách:

- ČSN EN 10202 *Ocelové plechy na obaly, válcované za studena – Elektrolyticky pocínované a speciálně pochromované*
- ČSN EN 10333 *Ocel k balení – Ploché ocelové výrobky pro použití v kontaktu s potravinami, výrobky a nápoji pro lidskou a zvířecí potřebu – Ocel potažená cínem (pocínovaný plech)*

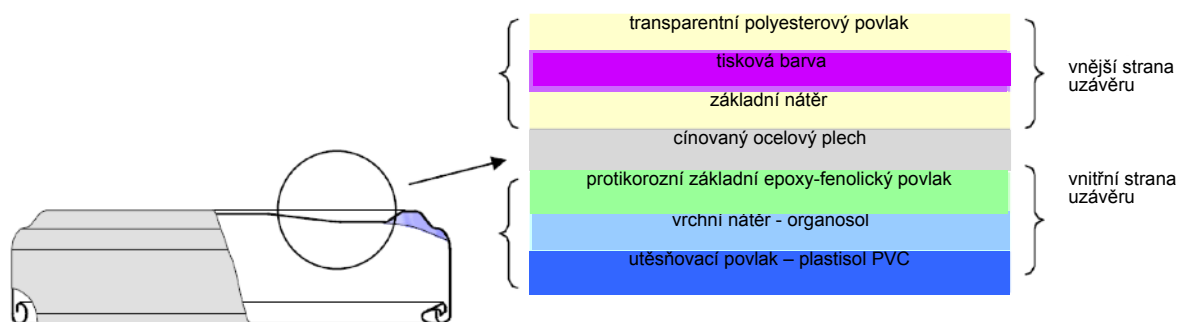
Kovové uzávěry Twist-Off jsou vyráběny z plechu z nízkolegované uhlíkové oceli opatřené na obou stranách elektrolytickým povlakem cínu. Specifikované hodnoty plošného nánosu cínového povlaku na jedné straně plechu jsou podle ČSN EN 10202 od 1,0 g/m² do 15,1 g/m². Maximální tloušťka povlaku cínu na těchto pleších je 2 μm. Výrobce korodujících uzávěrů tloušťku cínového povlaku neuvádí. V atmosférickém prostředí poskytuje cínový povlak především bariérovou ochranu, jejíž účinnost závisí na tloušťce vrstvy. S rostoucí tloušťkou se snižuje počet korozně významných pórů (Obrázek 3).

Pocínované plechy se mohou, ale nemusí lakovat. Obaly se lakují zejména zevnitř, někdy se však požaduje i lakování z vnější strany, které má ochranné a dekorativní funkce. Obvyklé tloušťky vrstev laku jsou 3 – 5 μm, max. 8 μm. Nejdůležitější funkcí vnitřních laků je ochrana před interakcí mezi obalem a jeho obsahem. Lakují se hlavně v případě výroby obalů pro erozivnější náplně. Povrchová úprava musí být souvislá, stejnoměrně nanesená, s minimálním množstvím mikroskopických pórů, dobře přilnavá na plechu. V případě hodnocených uzávěrů jsou nátěrové povlaky nanášeny s plošným nánosem do 200 g/m², aby byla zajištěna dostatečná ochrana proti silně agresivním produktům. Na každé straně uzávěrů jsou nanášeny rozdílné typy organických ochranných povlaků podle technického listu výrobce bez specifikace tloušťky jednotlivých vrstev povlaků – Obrázek 4:



Obrázek 3: Vliv tloušťky povlaku na pórovitost

- vnější strana uzávěru
 - základní polyesterový povlak,
 - tiskové barvy (dekorativní, značka výrobku, atd.),
 - polyesterový transparentní povlak,
- vnitřní strana uzávěru
 - protikorozní základní epoxy-fenolický povlak (nátěr vhodný pro styk s potravinami),
 - vrchní organosolový povlak,
 - utěšňovací nátěr – plastisol PVC.



Obrázek 4: Schéma materiálové složení uzávěru

Při použití plechu jako obalového materiálu je nutné počítat s korozivními pochody, které přicházejí v úvahu při styku potravin s ocelovým, cínovaným a případně lakovaným plechem. Při kontaktu obalu s potravinou dochází k jejich vzájemnému ovlivnění. Korozní působení potravin se mění podle jejich chemicko-fyzikálních vlastností jako například pH, výskyt kyselin, alkoholů, vyšších mastných kyselin, přítomnost některých prvků apod. Síra, kyslík nebo sůl (NaCl) korozí výrazně urychlují. Naopak bílkoviny korozivní pochody zpomalují. U cukrů nebyla prokázána ani inhibice ani stimulace těchto pochodů. Kyselé pH potravin obecně nemá vliv na rychlost koroze. Ta je ovlivněna spíše druhem kyseliny. Některé kyseliny urychlují korozí významným způsobem (kyselina octová, kyselina jablečná) jiné jen málo (kyselina citronová) – Tabulka 1. Vliv složek potravin není možné posuzovat jednotlivě bez přihlídnutí k různorodosti dějů a interakcí v komplexním složení [3].

Tabulka 1 – Korozní agresivita konzervovaných potravin

agresivita	potraviny
silně korozivní	ovoce, obsahující antokyany, kyselá zelenina, kyselé zelí, rebarbora, špenát
středně korozivní	jablka, hrušky, broskve, meruňky, ananas
méně korozivní	hrách, kukuřice, maso, ryby, pivo, mléčné výrobky, tuhy atd.

Nevýhodou lakovaných cínovaných plechů je možnost bodové koroze při porušení laku. Ta pak probíhá mnohem rychleji než při rozložení korozního namáhání na větší plochu – kvůli nepříznivému poměru ploch

anody a katody [4]. Redukce cínových iontů vede ke vzniku komplexních sloučenin, které mohou snižovat korozní potenciál až k tomu, že cín bude anodický vůči oceli.

Vhodné použití povrchových úprav zajistí životnost kovových uzávěrů minimálně po dobu 2 let. V případě vyšší agresivity je potřeba provést ověření zkouškami.

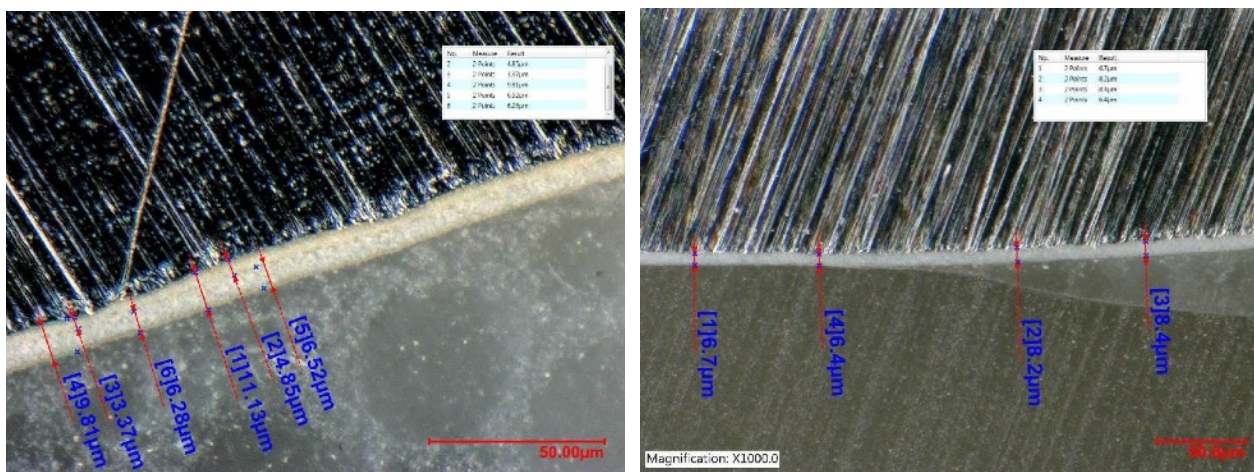
2 Hodnocení povrchové úpravy uzávěrů

Korozní poškození vnitřního povrchu posuzovaných uzávěrů – vzorky 2 - vzniklo v místě kruhu tvořeného utěšňujícím povlakem. Poškození začíná jako puchýře v nátěrovém povlaku, pokračuje vznikem různých vrstev korozních produktů (tenké x objemné) až do celkové ztráty přilnavosti této kruhové vrstvy utěšňovacího povlaku a spodních vrstev podkladového kovu. Ke vzniku korozních produktů podkladové oceli dochází, protože povlak cínu je velmi tenký a porézní. Různé stupně poškození povlaku a korozního napadení jsou dokumentovány na Obrázku 5.



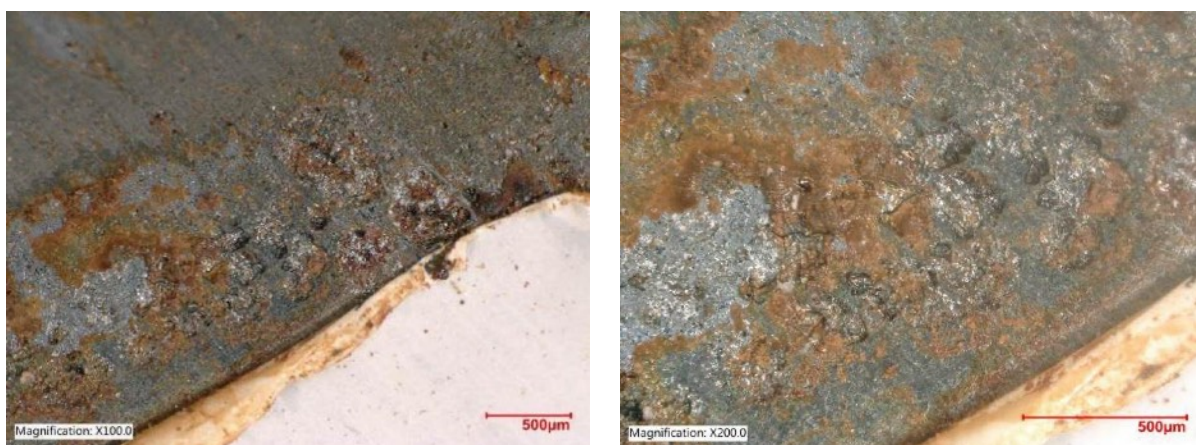
Obrázek 5: Příklady korozního napadení uzávěrů – vzorky 2

Na spodních stranách uzávěrů byl hodnocen systém povrchové úpravy. Rozdíl mezi výrobcí uzávěrů byl v tloušťce vrstvy – na vzorku 1 byla celková tloušťka cca 12 μm a na vzorku 2 jen cca 7 μm . Na příčném výbrusu je zřejmé, že na vzorku 2 chybí vrstva základního nátěru – Obrázek 6.

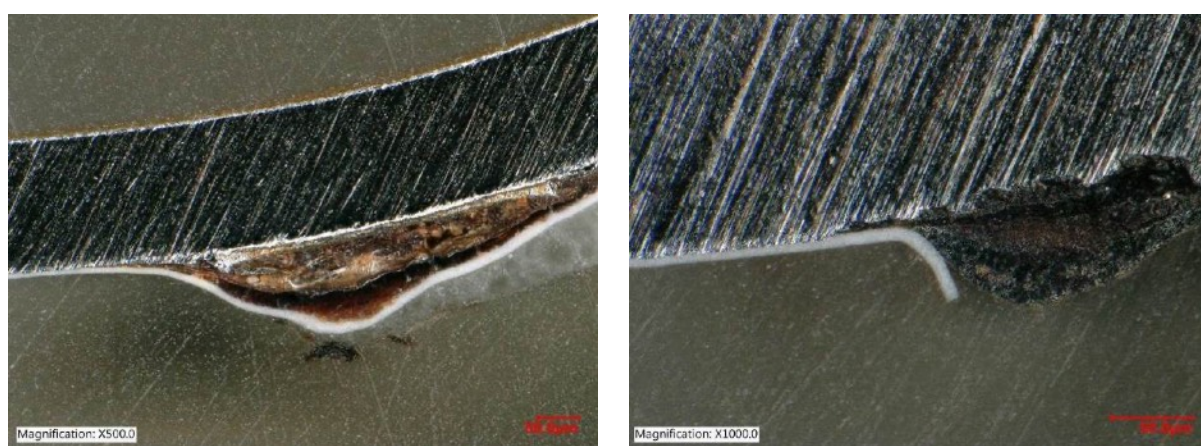


Obrázek 6: Příčný výbrus povlaků na spodní straně uzávěrů – vzorky 1 a 2

Detaily poškození jsou dokumentovány na Obrázcích 7 a 8 z 3D optického mikroskopu Keyence VHX-5000 s různým zvětšením z povrchu plechu i na jeho příčném řezu. Na snímcích je patrné, že vrstva cínu je podkorodovaná a vznikly puchýře vyplněné korozními produkty podkladové oceli.



Obrázek 7: Detaily korozního napadení na vnitřní straně uzávěru



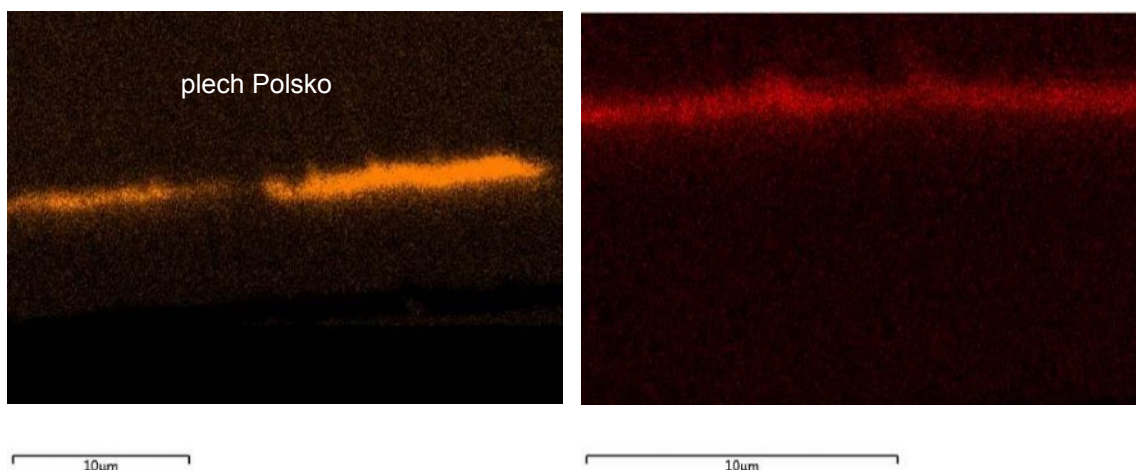
Obrázek 8: Detaily korozního napadení na příčném řezu uzávěru

Ani při velmi vysokém rozlišení optického mikroskopu nebyla vrstva cínového povlaku na příčných výbrusech patrná. Pro identifikaci kovové vrstvy cínu byly příčné výbrusy hodnoceny na elektronovém rastrovacím mikroskopu (SEM) Tescan VEGA II s energiově disperzní rentgenovou spektroskopií (EDS) analyzátozem X-Max 50 SDD, fy Oxford Instruments. Vrstva cínového povlaku je velmi tenká – cca 0,5 až 1 μm – Obrázek 9, ale na plechu uzávěrů z polské výroby (vzorek 2) je patrná velká nerovnoměrnost vrstvy a lokální nespojitosti – póry v povlaku.

3 Korozní zkouška uzávěrů

Uváděný obsah NaCl v medové hořčici je 3,04 g/100 g. Podle informace zadavatele obsahuje hořčice cca 10 % kyseliny octové (octa). Med může obsahovat max. 4 hmot. % kyseliny mravenčí.

Ze 2 vzorků hořčice (referenční a reklamované uzávěry) byl zhotoven vodný výluh, ve kterém byly měřeny základní parametry. Výsledky analýz jsou uvedeny v Tabulce 2. Stanovený obsah Cl⁻ odpovídá obsahu NaCl uváděnému výrobcem hořčice.



Obrázek 9: Identifikace vrstvy cínového povlaku

Tabulka 2 – Extrakt hořčice

vzorek	pH	Cl- (g/100 g)
1 referenční	3,84	1,52
2 reklamovaná	3,83	1,61

Laboratorní korozní zkouška uzávěrů od 2 dodavatelů (vzorek 1 – původní dodavatel, vzorek 2 – polský dodavatel) byla provedena jako simulace korozního namáhání během uzavírání skleněných nádob s hořčicí. Skleněné nádoby jsou uzavřeny zkoušenými uzávěry po promíchání směsi hořčice – hořčice má teplotu cca 40°C. Po uzavření jsou skleněné nádoby skladovány při běžné teplotě okolí, cca 20°C.

Skleněné nádoby o objemu 1L byly naplněny různými vodnými roztoky modelujícími složení hořčice:

- nádoba 1 - 150 ml demineralizované vody,
- nádoba 2 - 150 ml směs demineralizované vody + 9 g NaCl,
- nádoba 3 - 150 ml směs demineralizované vody + 9 g NaCl + 30 ml kyseliny octové (8 %),
- nádoba 4 - 150 ml směs demineralizované vody + 9 g NaCl + 30 ml kyseliny octové (8 %) + 50 g medu.

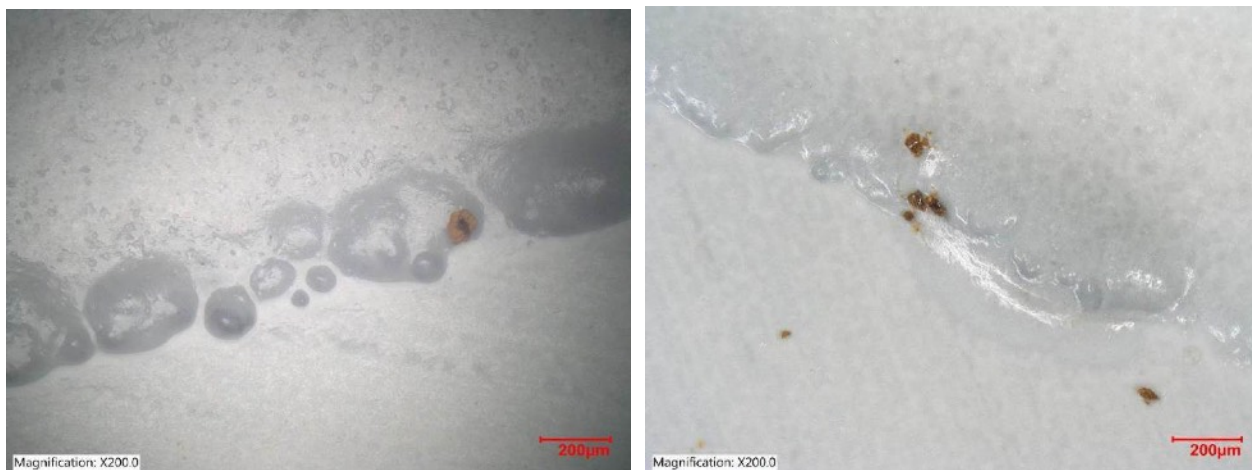
Do skleněných nádob byly zavěšeny i standardní kupony uhlíkové oceli jako základní materiál uzávěrů spolu se vzorky uzávěrů. Doba expozice byla 24 hod. Z výsledků je patrný výrazný vliv korozního namáhání parami emitujícími hořčice – Tabulka 3.

Poškození nátěrových povlaků na vnitřních površích uzávěrů bylo hodnoceno vizuálně – Obrázek 10. Na vrstvě utěšujícího povlaku vznikly puchýře na obou vzorcích uzávěrů již po expozici 24 h v nádobě 1 – vrstva utěšujícího organického povlaku je ovlivněna již pouze vodní parou (vlhkostí).

Tabulka 3 – Korozní úbytky kuponů uhlíkové oceli po laboratorní zkoušce modelující hořčici

nádoba (korozní prostředí)	hmotnostní úbytky kuponů (g.m ⁻²)
1	1,21
2	0,38
3	50,88
4	77,20

Korozní napadení oceli vzniklo v místech, kde je nátěrový povlak mechanicky poškozen a v puchýřích ve vrstvě utěšujícího povlaku na obou typech uzávěrů. Intenzita vzniku puchýřů byla vyšší v systémech s parami kyseliny octové (nádoby 3 a 4) pro uzávěry vyrobené polským producentem. Velmi malé body vznikly na uzávěru vzorku 1 exponovaném v nádobě 1. Množství korozní bodů oceli v puchýřích ve vrstvách nátěru z nádob 3 a 4 bylo relativně stejné, ale vyšší než množství vzniklé v expozicích pouze s vodní parou (vlhkostí). I když korozní body vznikly na stejných místech vzorku 2 jako u vzorku 1, byly mnohem četnější.



Obrázek 10: Korozní napadení uzávěrů vzorek 2 po expozici v nádobách 3 a 4

Závěr

Páry vody a kyselin mohou kondenzovat na vnitřním povrchu uzávěru během konzervace a uzavírání skleněných nádob s hořčicí. Výpary kyseliny octové naleptávají cín. Protože reklamované skleněné obalové systémy s kovovými uzávěry obsahovaly medovou hořčicí, lze předpokládat, že obě organické kyseliny (octová a mravenčí), které jsou relativně těkavé za běžných nebo mírně zvýšených teplot během uzavírání skleněných nádob a které jsou vysoce korozivní, mohou napadnout vnitřní povrch uzávěrů.

V případě, že organický povlak neposkytuje dostatečně účinnou bariérovou ochranu, závisí korozní napadení cínovaných plechů na elektrochemické interakci mezi cínem a balenou potravinou. Na víčkách polské výroby chyběla vrstva základního nátěru na spodní straně.

Tloušťka vrstvy cínového povlaku na podkladových ocelových pleších je velmi nízká na všech vzorcích, ale na vzorku 2 (polská produkce) je i velmi porézní, takže podkladová ocel může být v agresivních podmínkách napadena. Protože je cín katodické povahy vůči oceli, koroduje ocel přednostně před cínem.

Příspěvek byl zpracován v rámci řešení projektu OP PIK APLIKACE CZ.01.1.02/0.0/0.0/20_321/0024822
Inteligentní odpadové nádoby – SWB.

Literatura

1. S. Blunden, T. Wallace, Tin in canned food: a review and understanding of occurrence and effect. Food and Chemical Toxicology. 2003, Vol. 41, No. 12, pp. 1651-1662. ISSN 02786915. DOI: 10.1016/S0278-6915(03)00217-5.
2. Vyhláška Ministerstva zdravotnictví o hygienických požadavcích na výrobky určené pro styk s potravinami a pokrm, 38/2001 Sb. Ministerstvo zdravotnictví, 2001,
3. D. Čurda, Obaly a obalová technika v potravinářství. 1. vyd. Praha: SNTL, 1962. 170 s.
4. I. Kačeňák, Obaly a obalová technika. 1. vyd. Bratislava: SV.T, 1990, 178 s., ISBN 80-227-0301-X

Slepé uličky úpravy vody

Luděk Jelínek

Ústav energetiky, VŠCHT Praha, Technická 5, 16 628 Praha 6, ludek.jelinek@vscht.cz

Asi je logické, že voda, která je základní životní potřebou a kolébkou života na zemi je opředena mnoha mýty a pověstmi. Co ale člověka překvapí je kolik těchto mýtu je po okořenění odbornými termíny základem zařízení, které slibují neskutečné úspory v provozu. Asi nejvíce zneužívaným slovem je slovo „kvantový“. To, že je daný postup neúčinný a je opravdu slepou uličkou, prodejce většinou nezmíní.

Přednáška postupně rozebere několik oblíbených pověr:

- Magnetická úprava vody
- Mrtvá a živá voda
- Paměť vody

Magnetická úprava vody je asi nejvíce persistentní pověrou. Magnetismus lidi fascinuje už od objevu magnetitu a tato fascinace asi dosáhla vrcholu v 18. století. Doktor Franz Mesmerrazil teorii živočišného magnetismu a propagoval magnetoléčbu. Přes velmi dobrou zpětnou vazbu od pacientů, se ale už v roce 1776 rozhodl využití magnetů v terapii opustit¹. V medicíně se ovšem magnetoterapie drží stále.

V Československu zpopularizovala magnetickou úpravu vody koncernový podnik ČKD Dukla, který začal na konci 60. let výzkum, který dospěl až do fáze výroby průmyslových zařízení. Dobré jméno tohoto podniku, který dodával technologie úpravy vody pro průmyslové podniky a elektrárny přispělo. Faktorem přispívajícím k zájmu o magnetickou úpravu vody na přelomu 60. a 70. let byla i obrovská popularita japonských magnetických náramků, která se promítla například i do známého filmu „Jáchyme, hoď ho do stroje“. Pokud máme věřit produktovému listu², byly malé jednotky magnetické úpravy vody k dostání v prodejnách domácích potřeb a distribuci pro podniky zajišťovalo Zemědělské zásobování a nákup (ZZN k.p.). Popis zařízení je optimistický, ale jasně říká, že nedochází k ovlivnění složení vody.

„V přístroji jsou silné trvalé magnety“ působící na protékající kapalinu. Tím se mění krystalizace látek, rozpuštěných ve vodě. Místo tvrdých inkrustů se tvoří drobnokrystalický popřípadě amorfni kal, který lze odplavit nebo jinak snadno odstranit. Chemické složení zůstává beze změny, voda se tedy chemicky nezměkčí.“²

Jak je to opravdu? Rozsáhlou studii podloženou detailní analýzou úsad vypracovali ženisté americké armády³. Výsledky hovoří poměrně jasně.

„The results of this study do not indicate any clear advantage for any of the three devices tested versus a control for the inhibition of mineral scale formation ... There was no discernible effect on the crystalline structure of the scale formed by any of the tested devices“³

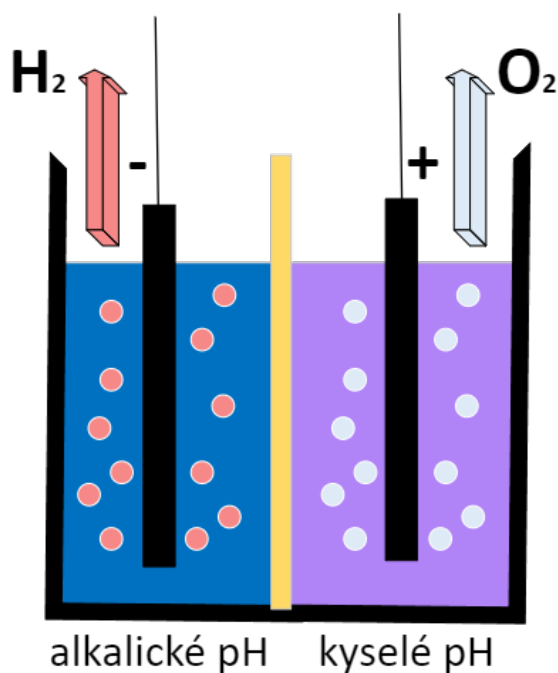
V dnešní době je bohužel nabídka těchto zařízení pestřejší, popis obsahuje více zavádějících tvrzení, ale jejich funkce není o nic lepší. Tuto pověru se zatím nepodařilo vyvrátit a s prodejci zázračných přístrojů pro úpravu vody se setkávají i pracovníci velkých tepláren.

Silné magnetické pole samozřejmě má vliv na okolní prostředí a některé efekty budou v přednášce zmíněny, bohužel mezi ně nepatří jednoduché řešení problémů s inkrusty.

Další pěknou pověrou, která je založena na elektrolyze příprava takzvané „živé a mrtvé vody“. U nás ho nezavedli obrozenečtí pohádkáři, ale sovětští vynálezci. Principem je změna pH při membránové elektrolyze vody.

Dle prof. Augustina Wolfa⁴ se sem tento „zlepšovák“ přes článek sovětského vynálezce D.I. Korotkova v časopise *Izobretatel i racionizator*. Popularitu živé vody koncem 80. let mohu potvrdit a i na nejmenované vysoké škole soutěžila v popularitě s kombuchou.

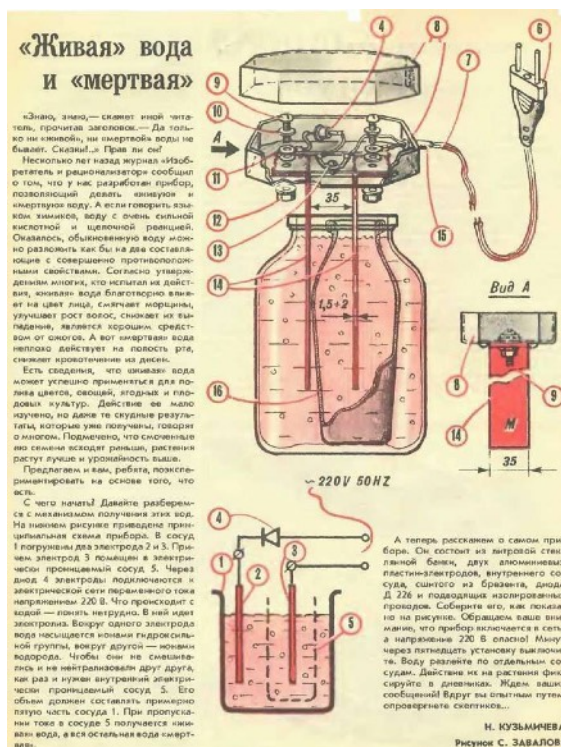
Alkalický katolyt je pak nazýván vodou živou a jsou mu připisovány zázračné vlastnosti zejména ochrana proti překyselení organismu. V dnešní době se zdůrazňuje také přítomnost vodíku. Kyselý anolyt je pak vodou mrtvou určenou dle prodejců k hojení ran.



Obrázek 1 Diafragmová elektrolýza vody

Na rozdíl od magnetické úpravy je v ohrožení nejenom peněženka, ale i zdraví. Při nesprávné funkci zařízení se pH upravené vody může dostat mimo pH přípustné pro pitnou vodu. Pokud se takové zařízení používá nárazově, hrozí i pomnožení bakterií.

Moderní zařízení nejsou naštěstí na rozdíl od svépomocně vyráběných aparátů životu nebezpečná. Původní schéma totiž pracuje s napětím 220V usměrněným jednou diodou, jak ukazuje následující obrázek. Je nutno dodat: Tohle doma nezkoušejte!!!



Obrázek 2 Svépomocná výroba zařízení pro "živou a mrtvou vodu", Neznámý časopis, Text: N. Kuzmičev, Obrázek: S. Zavalov

Poslední pověra, která bude v přednášce zmíněna je „paměť vody“. Tu zpopularizoval japonský pseudovědec Masaru Emoto, který bývá často nesprávně uváděn jako doktor. Jeho kniha⁵ o působení myšlenek na vodu se stala světovým bestsellerem. Bohužel paměť vody je omezena zlomky pikosekund⁶.

Pokud nechceme zabloudit do slepých uliček, je nutné se ptát na principy a přínosy dané metody. To, jak snadno se necháme ovlivnit efektem placebo, věděl již Franz Anton Mesmer.

Literatura

- (1) Mesmer, F. *Précis Historique Des Faits Relatifs Au Magnétisme Animal*; Paris, 1781.
- (2) Příklad pro Magnetickou Úpravu Vody. ČKD Dukla k.p.: Praha p 6.
- (3) Smothers, K. W.; Curtiss, C. D.; Gard, B. T.; Strauss, R. H.; Hock, W. F. Magnetic Water Treatment. In *Public Works Technical Bulletin 420-49-34*; 2001.
- (4) prof. MUDr. Augustin Wolf, DrSc. (1921-1997) v rozhovoru s Ivetou Havlovou <http://www.multiweb.cz/mrtva-ziva-voda/wolf.htm>.
- (5) Emoto, M. *The Hidden Messages in Water*; Beyond Words Pub. Co., 2004.
- (6) Eaves, J. D.; Loparo, J. J.; Fecko, C. J.; Roberts, S. T.; Tokmakoff, A.; Geissler, P. L. Hydrogen Bonds in Liquid Water Are Broken Only Fleetingly. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2005**, *102* (37), 13019–13022. <https://doi.org/10.1073/pnas.0505125102>.

Využití ionexových a sorpčních technologií při odstraňování kontaminantů z vod

Helena Parschová

VŠCHT Praha, Ústav energetiky, parschoh@vscht.cz

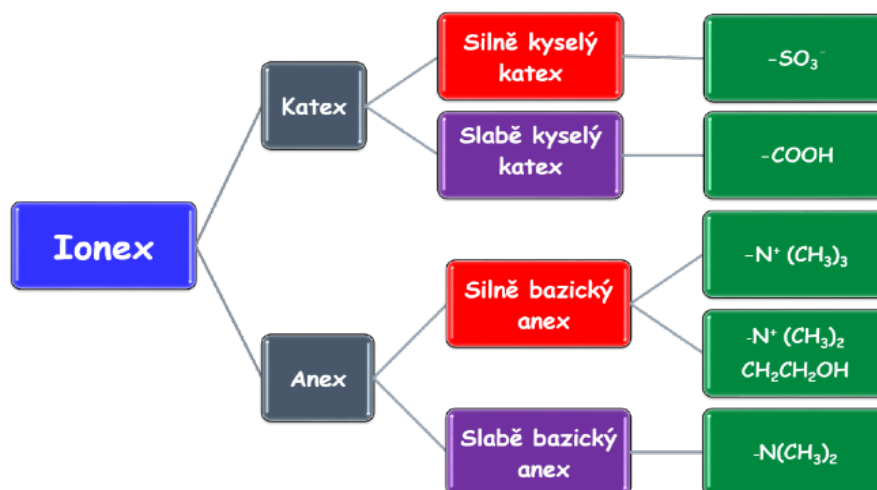
Dodržení ukazatelů a hodnot přípustného znečištění povrchových a odpadních vod lze docílit i pomocí membránových technologií nebo je možné využít ionexové a sorpční technologie. K používaným membránovým technologiím patří tlakové membránové procesy nebo elektromembránové procesy.

Největší zastoupení aplikací ionexových technologií je při přípravě demineralizované vody, případně deionizované vody na chemických úpravárnách vod elektráren, tepláren nebo velkých průmyslových podniků. Své zastoupení nachází ionexové i sorpční technologie v oblasti úprav zdrojů vod pro pitné účely. Mezi osvědčené aplikace patří selektivní odstraňování oxoaniontů arsenu pomocí anorganických sorbentů na bázi hydratovaného oxidu železitého nebo snižování nadlimitních koncentrací dusičnanů pomocí selektivních sorbentů.

V oblasti dekontaminace odpadních vod lze využít ionexové a sorpční technologie např. při odstraňování iontů chromu, beryllia, olova, mědi, niklu, stříbra, rtuti, uranu, fluoridů, kyanidů a dalších nežádoucích kontaminantů.

Ionexové technologie využívají k odstraňování kontaminantů z vod tzv. měniče iontů neboli ionexy. Ionexy jsou makromolekulární sloučeniny, jejichž matrice většinou tvoří kopolymer styrenu nebo akrylátu s divinylbenzenem, na kterých jsou pevně navázány funkční skupiny, které disociací poskytují fixované ionty. Většina matric pro výrobu ionexů ve formě perliček se dnes vyrábí suspenzní kopolymerací styrenu s divinylbenzenem s následnou funkcionalizací takto vzniklého skeletu. Funkční skupiny (fixované ionty) mohou nést záporný nebo kladný náboj. Podle toho rozeznáváme měniče kationtů (katexy), které mají záporně nabitě funkční skupiny a opačně nabitě měniče aniontů (anexy), které mají kladně nabitě funkční skupiny.

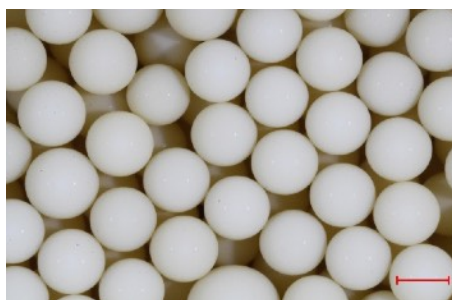
Na následujícím obrázku je stručný přehled rozdělení ionexů:



Ionexy můžeme používat ve formě perliček nebo vláken. Standardní velikosti perliček se pohybují v rozmezí od 300 do 1200 μm . V současnosti dodávané typy ionexů bývají monosferické s úzkým rozmezím velikostí ionexových perliček (např. 500–600 μm nebo 550–650 μm). Podle typu rozdělujeme ionexy na gelové a makroporézní, které můžeme používat i pro odstraňování nečistot z nevodného prostředí. Vyznačené měřítko na následujících obrázcích je 500 μm .

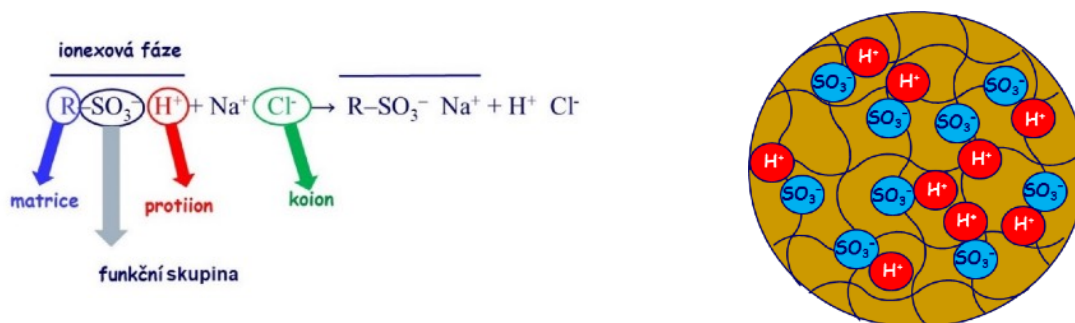


gelový typ ionexu

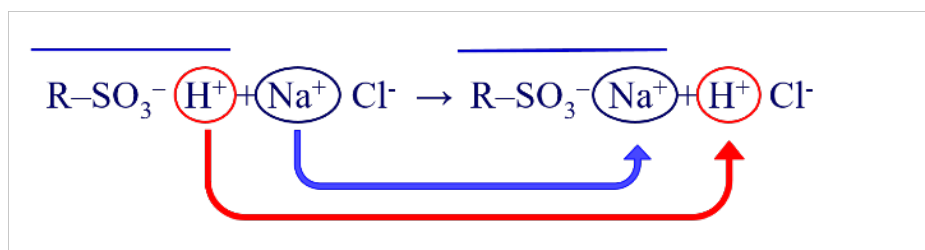


makroporézní typ ionex

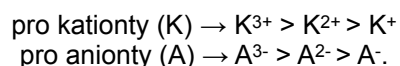
Princip iontové výměny spočívá v elektrostatické interakci, kde ionty (tzv. protiionty) navázané na funkční skupině přitahují opačně nabitý ion z roztoku a místo něho uvolňují ekvivalentní množství jiného iontu do roztoku.



V případě uvedené iontové výměny silně kyselého katexu platí, že každý miliekvivalent sodného iontu ionexem z vody zachycený je vyměněn za miliekvivalent vodíkového iontu ionexem do vody předaného:

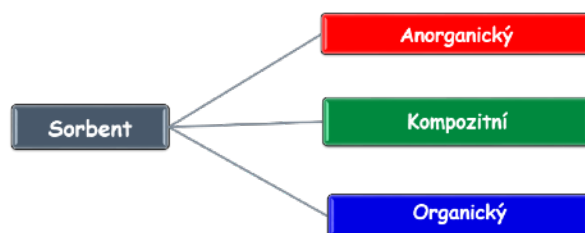


Pomocí iontové výměny lze docílit i selektivního odstranění kontaminantů. Obecně lze popsat selektivitu

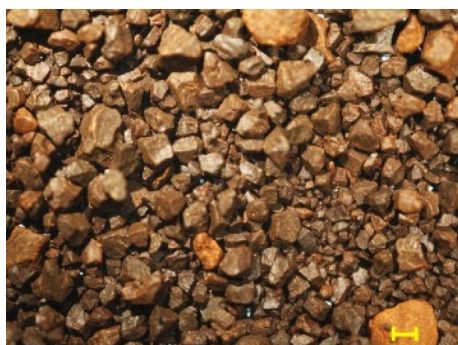


Při iontové výměně ionexy preferují protiionty s vyšším nábojovým číslem, méně hydratované, protiionty schopné asociace s funkčními skupinami vázanými na skeletu a neschopné za daných podmínek tvořit asociáty nebo komplexy v roztoku.

Sorpční technologie využívají k odstraňování nežádoucích látek sorbenty, u kterých na rozdíl od ionexů není hlavním mechanismem poutání odstraňované látky iontovou výměnou. K odstraňování nežádoucích látek z vod můžeme použít jak sorbenty anorganické, tak i kompozitní nebo organické.



Využití granulovaných anorganických sorbentů v kolonovém uspořádání sebou přináší některá úskalí vyplývající z jejich různého tvaru, nejednotné velikosti částic a nízké mechanické stability. Z důvodu nízké mechanické stability může dojít k jejich rozpadu na prachové podíly, které způsobují zvyšování tlakových ztrát ve vrstvě sorbentu a snižování průtoku vody vrstvou sorbentu. V průběhu sorpční fáze je pak nutné protiproudě promývat vrstvu sorbentu vodou, aby došlo k odplavení prachových podílů. Možnou alternativou je použití kompozitních sorbentů, které tyto nežádoucí vlastnosti anorganických sorbentů mohou eliminovat. Komerčně dostupné jsou například kompozitní sorbenty, které jsou vyráběny impregnací oxidu železitého do matrice ionexu:



anorganický sorbent



kompozitní sorbent

Poslední skupinu sorbentů tvoří organické polymerní sorbenty, u kterých sorpční mechanismus většinou vychází z tvorby koordinační vazby kovu s volnými elektronovými páry atomů dusíku, kyslíku nebo síry funkční skupiny sorbentu. Jedná se například o sorbenty obsahující iminodiectovou funkční skupinu, u kterých dochází k odstraňování kationtů kovů koordinací jak k centrálnímu dusíku, tak ke karboxylovým skupinám. K iontové výměně zde dochází také, a to v případě, pokud se sorbent nachází v disociované formě, např. v sodné formě.

V případě sorbentů s oligoethylenaminovými funkčními skupinami dochází ve formě volné báze k odstraňování kationtů kovů koordinační vazbou k atomům dusíku. V protonizované formě tento typ sorbentu odstraňuje například oxoanionty iontovou výměnou. Obdobný sorpční mechanismus je u sorbentu s bispikolyaminovou funkční skupinou, kde dochází k poutání kationtů kovů koordinačními vazbami s dusíkem pyridinu.

Pracovní cyklus

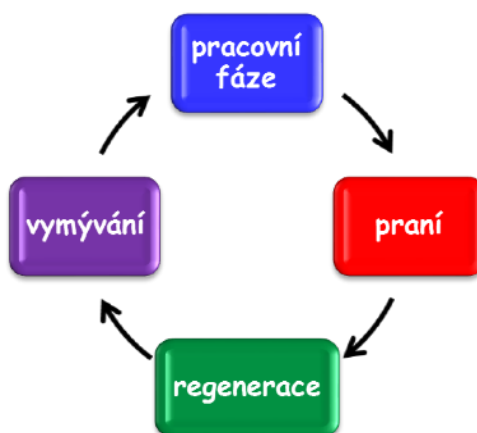
Při volbě ionexové či sorpční technologie je důležité si uvědomit, že se nejedná o kontinuální proces, protože pracovní cyklus se skládá ze čtyř fází. První fází je **pracovní (sorpční) fáze**, kde dochází k odstranění kontaminantu pomocí ionexu (sorbentu) ze vstupní vody.

Druhou fází je **praní**, které nastává v okamžiku, kdy koncentrace odstraňovaného kontaminantu v upravené vodě dosáhne požadované limitní koncentrace. Při praní dochází k protiproudému promývání ionexové (sorpční) náplně např. čířenou nebo deionizovanou vodou, aby došlo k nakypření vrstvy ionexu (sorbentu), odplavení nečistot a odstranění případného kanálování, které je nežádoucí v následující fázi, kterou je regenerace.

Regeneraci se pomocí regeneračního činidla vytěsňují z ionexu (sorbentu) nečistoty zachycené během pracovní (sorpční) fáze. Při správné volbě a dávce regeneračního činidla můžeme docílit nejen opětovného

použití ionexu (sorbentu), ale i vytěsněním zachyceného kontaminantu z ionexu (sorbentu) jeho navrácení například do původní technologie. Mezi standardně používaná regenerační činidla patří roztoky kyselin nebo hydroxidů o koncentracích 0,5 – 2 mol/l.

Závěrečnou fází je **vymývání** ionexové (sorpční) náplně např. čířenou nebo deionizovanou vodou, po kterém je ionex (sorbent) připraven k opětovné pracovní (sorpční) fázi.



K odstranění kontaminantů ze znečištěných vod se většinou používá kolonové dynamické uspořádání, kde vstupní voda protéká kolonou naplněnou ionexem, protože ve srovnání se vsádkovou aplikací umožňuje kolonové uspořádání snížit koncentrace kontaminantů na velmi nízké hodnoty. Jakých výstupních parametrů docílíme, záleží na vstupních koncentracích iontově rozpuštěných látek, na výšce ionexové náplně, a také na použitém specifickém kolonovém zatížení, které je definováno jako objem vstupní vody, který proteče kolonou naplněnou daným objemem ionexu za hodinu. Obvykle se u standardních typů ionexů specifické kolonové zatížení pohybuje v rozmezí od 10 do 40 $m^3/(m^3 \cdot h)$.

Kontinuální provoz u těchto technologií lze docílit použitím vícekolonového uspořádání, kde první kolona s náplní ionexu (sorbentu) je provozována v pracovní (sorpční) fázi a druhá ionexová (sorpční) kolona je regenerována a připravena k použití po vyčerpání první kolony.

Před výběrem správného typu ionexu nebo sorbentu je důležité provést **rozběr vstupních parametrů** vody. Přítomnost doprovodných iontů a dalších rozpuštěných látek má například vliv na formy výskytu odstraňované látky. Například kation kovu může být ve vodě přítomen jak ve formě volného kationtu, tak za přítomnosti komplexujících látek ve formě kationtových nebo aniontových komplexů. V případě výskytu kationtů kovů ve formě komplexu spíše volíme sorbenty, které dokáží z vody odstranit celý komplex, případně vyvázat kation kovu z komplexu.

Závěr

Závěrem lze shrnout, některé možnosti využití ionexových a sorpčních technologií k odstranění kontaminantů ze znečištěných vod. Obecně platí, že k odstraňování kationtů lze použít katexy a k odstraňování aniontů anexy.

Pokud bychom potřebovali z kontaminovaných vod odstranit ionty **mědi, niklu, beryllia nebo olova**, byl by první volbou silně nebo slabě kyselý katex. Při volbě vhodného katexu je důležitým parametrem i vstupní hodnota pH vody.

Odstranit kationty ze znečištěné vody v celém rozsahu hodnot pH je možné pomocí silně kyselého katexu v tomto pořadí: $Ba^{2+} > Sr^{2+} > Ca^{2+} >> Ni^{2+} >> Cu^{2+} >> Zn^{2+} >> Mg^{2+} > > Ag^{+} > Cs^{+} > Rb^{+} > K^{+} > NH_4^{+} > Na^{+} > H^{+} > Li^{+}$.

Slabě kyselý katex k odstranění kationtů lze použít v rozmezí hodnot pH 6 – 14, ve kterých je karboxylová funkční skupina disociována: $H^{+} > Cu^{2+} > Co^{2+} > Ni^{2+} >> Ca^{2+} > Mg^{2+} >> Ag^{+} > Li^{+} > Rb^{+} > Cs^{+} > Na^{+} > NH_4^{+} > K^{+}$.

Z toho vyplývá, že pokud bychom potřebovali odstranit např. měďnaté ionty z vody kyselé povahy, mohli bychom použít silně kyselý katex nebo sorbent s bispikolylamínovou funkční skupinou, který je schopen účinně odstranit ionty mědi i ze silně kyselých vod (pH < 2).

K odstranění těchto kationtů lze použít i sorbent s iminodioxiovou funkční skupinou, jehož selektivní řada je následující: $\text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Be}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ba}^{2+} > \text{Na}^+$.

Při odstraňování iontů **stříbra, zlata nebo rtuti** se používají sorbenty mající funkční skupinu thiolovou nebo thiomocovinu, která má nejvyšší afinitu k iontům rtuti: $\text{Hg}^{2+} > \text{Ag}^+ > \text{Au}^{+3+} > \text{Pt}^{2+/4+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+/4+} > \text{Bi}^{2+} > \text{Sn}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$.

Chrom se v odpadních vodách velmi často vyskytuje ve formě chromanu, který lze z takto znečištěných vod odstranit pomocí monosferického slabě bazického anexu, převážně v dvoukolonovém uspořádání. Selektivní řada slabě bazického anexu je následující: $\text{OH}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{CrO}_4^{2-} > \text{citronan} > \text{vinan} > \text{NO}_3^- > \text{AsO}_4^{3-} > \text{PO}_4^{3-} > \text{MoO}_4^{2-} > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{I}^- = \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{F}^-$.

Uran se ve vodách vyskytuje ve formě komplexního síranu nebo uhličitanu uranylu a k jeho odstranění se užívá silně bazický anex v síranové formě.

Separace **fluoridů** z vod je také možná pomocí sorpčních procesů. Již zmiňovaná selektivní řada u anexů $\text{A}^{3-} > \text{A}^{2-} > \text{A}^-$ v přítomnosti aniontů s vyšším nábojovým číslem výrazně zkracuje délku pracovní fáze anexu, a proto je výhodnější alternativou použití anorganických sorbentů např. na bázi oxidu hlinitého, které upřednostňují odstranění fluoridů před anionty s vyšším nábojovým číslem.

Kyanidy se v oplachových vodách mohou vyskytovat ve formě zlatitých nebo stříbrných komplexů. Odstranění těchto kyanokomplexů je možné při užití standardního anexu. S ohledem na možnost znovupoužití anexu, lze provést regeneraci takto nasyceného anexu roztokem thiokyanatanu draselného.

Použité zdroje

Jelínek L., Parschová H., Paidar M., Mištová E.: Desalinační a separační metody v úpravě vody, 1. vydání, Vydavatelství VŠCHT Praha, 2008.

Produktové listy sorbentů Lewatit MonoPlus TP 208 (sorbent s iminodioxiovou funkční skupinou), Lewatit MonoPlus TP 214 (sorbent s funkční skupinou obsahující thiomocovinu), firma Lanxess.

Nové trendy v procesu utěšňování eloxovaných hliníkových dílů

Ing. David Jemelík

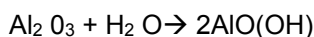
Proces utěšňování za tepla.

Po eloxování a barvení hliníkových povrchů je obzvláště důležité dobře utěšnit vytvořenou porézní vrstvu oxidu hlinitého. Tento proces lze provádět různými způsoby utěšnění. Jednou z možností je takzvané utěšnění za tepla.

K tomu se používá plně demineralizovaná voda o teplotě nejméně 96 °C, do které se poté přidá utěšňovací přísada Alfiseal. V zásadě lze těsnění v této vodní lázni provádět i bez utěšňovací přísady, ale výsledkem jsou viditelné utěšňovací povlaky na površích dílů, které negativně ovlivňují dekorativní vzhled konečného výrobku. Pro tento účel jsou vhodné těsnicí přísady Alfiseal (např. Alfiseal 942, Alfiseal 959 nebo Alfiseal 975).

Co přesně se ale děje během procesu horkého utěšnění ?

Vysoká teplota a vodné prostředí způsobují hydrataci vrstvy oxidu hlinitého ve vodní lázni. Oxid hlinitý vzniklý při eloxování zde nabobtná a postupně se přemění na tzv. boehmit (AlO(OH) – hydroxid oxid hlinitý).

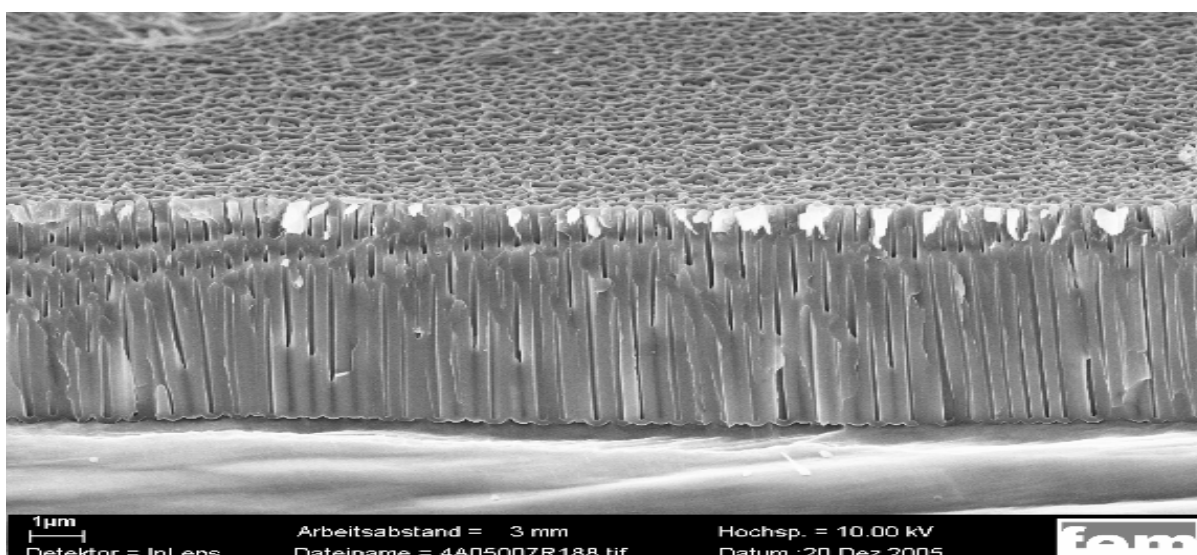


Tímto procesem bobtnání se pór nakonec uzavře (utěšní) a v případě vybarvení dojde k zafixování barviva. V přeneseném slova smyslu lze tento proces přirovnat k procesu zarůstání potrubí vodním kamenem. Proces bobtnání však probíhá i nad póry, což se pak projeví jako nežádoucí utěšňovací povlaky na plochách, pokud není použita utěšňovací přísada.

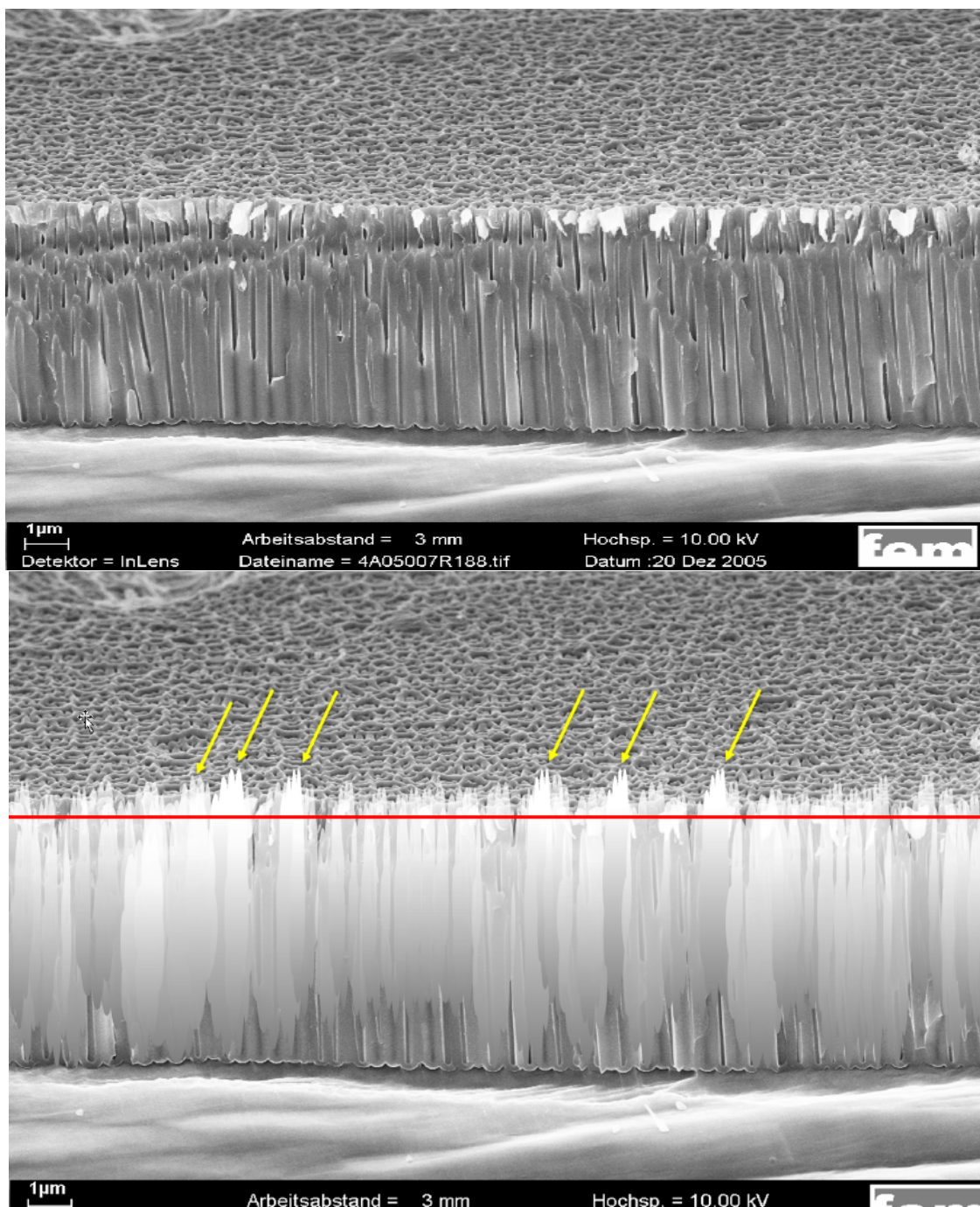
Tento proces utěšnění za tepla trvá obvykle 3 minuty na μm tloušťky eloxované vrstvy (Qualanod). Eloxovaná vrstva o tloušťce 20 μm , jak je obvyklé u architektonického eloxování hliníku, proto vyžaduje v eloxovně celkovou dobu utěšnění za tepla 60 minut.

Pomocí speciálních přísad (např. Alfiseal 938) lze také zkrátit dobu utěšnění.

Zde je schematický průběh (boční pohled na eloxovou vrstvu) procesu utěšňování za tepla:



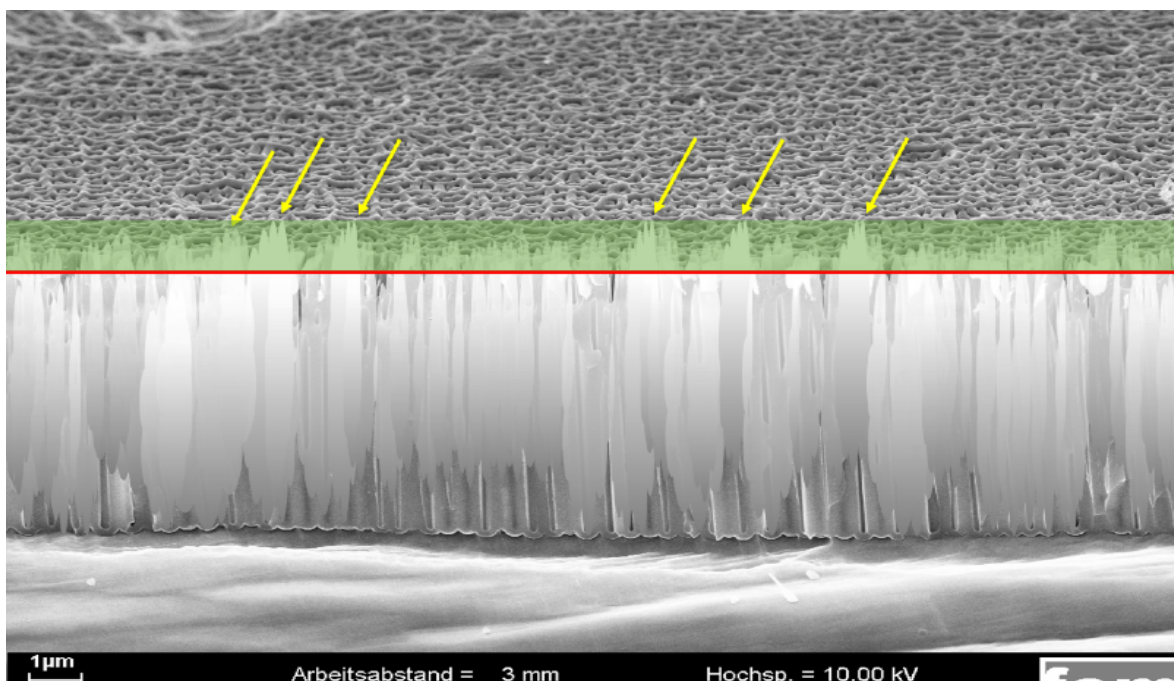
Neutěšněná eloxová vrstva.



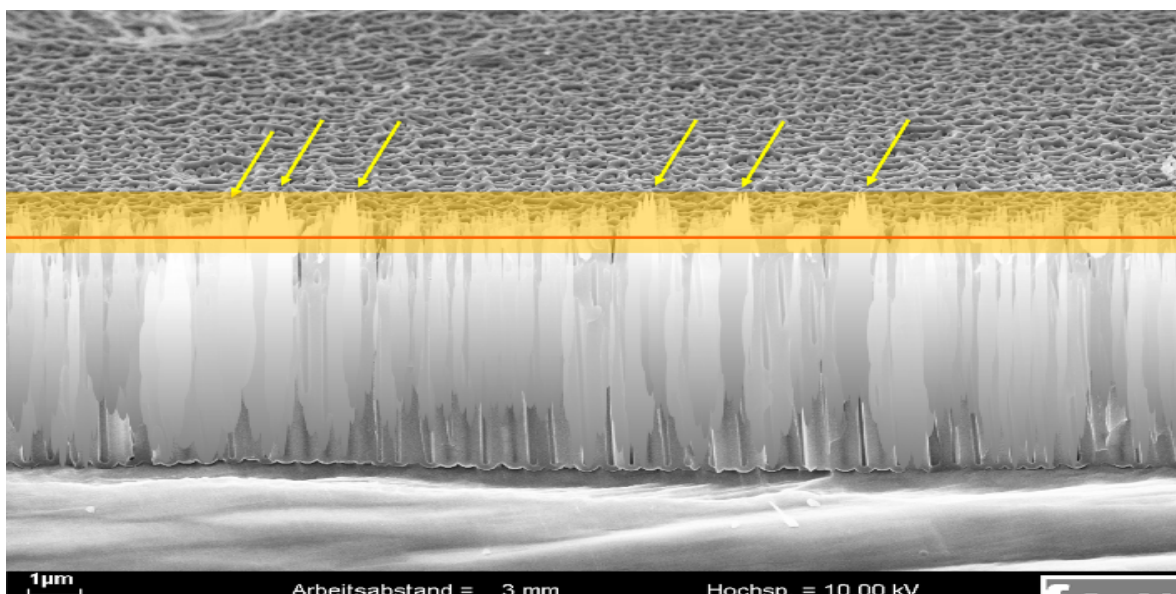
Simulace procesu 1:

Utěsnění v plně demineralizované vodě bez utěšňovací přísady. Viditelný povlak nad červenou čarou v důsledku vytvořeného boehmitu (utěšňovací povlaky na povrchu) . Póry jsou uzavřené. Hodnoty kvality utěsnění jsou v pořádku.

Simulace procesu 2:



Utěsnění se správně nastavenou utěšňovací přísadou Alfiseal . Odstraněna je pouze viditelná usazenina (utěšňovací povlak) nad červenou čárou (zelená oblast). Povrch je bez zbytků a póry jsou uzavřené. Hodnoty kvality utěsnění jsou vynikající.



Simulace procesu 3:

Utěsnění s nesprávně nastavenou utěšňovací přísadou. Viditelný nános nad červenou čárou je odstraněn, ale také část uvnitř pórů (oranžová oblast). Povrch je bez usazenin, ale póry již nejsou zcela uzavřené. Hodnoty kvality utěsnění jsou horší.

(Zdroj obrázku SEM: FEM, Schwäbisch - Gmünd)

Pro dobré utěsnění dekorativně eloxovaných hliníkových povrchů jsou proto důležité následující body:

- Správná volba utěšňovací přísady Alfiseal umožňuje dosáhnout čistého povrchu a zároveň dobré kvality utěsnění.
- Hodnota pH a koncentrace Alfiseal musí být správná, aby se zabránilo napadení vrstvy (viz simulace procesu 3).
- Pro dokonalé utěsnění je třeba dodržet správnou dobu utěsnění a teplotu lázně.
- Použití utěšňovací přísady je méně účinné ,pokud póry eloxované vrstvy nebyly předtím dostatečně a kvalitně opláchnuty. Důrazně se proto doporučuje intenzivní oplachování v demineralizované vodě (doporučuje se vodivost: < 30 $\mu\text{S}/\text{cm}$). Intenzivním oplachem se z pórů odstraní zbytky kyseliny sírové a solí (hliníku, cínu...) a nahradí se vodou.
- Správné opláchnutí dílů před utěsněním za tepla také snižuje kontaminaci lázně nežádoucími ionty, a tím se prodlužuje její životnost.
- Aby bylo vůbec možné dosáhnout dobré kvality utěsnění, je třeba zabránit kontaminaci lázně sealingovými jedy (fluoridy, fosforečnany, křemičitany...). Křemičitany se nezjišťují pomocí hodnoty vodivosti. Proto je třeba zkontrolovat, zda je demineralizovaná voda i po regeneraci bez křemičitanů.

Experimentální hodnocení parametrů povrchu polyamidu 12 připraveného metodou SLS pro přímé pokovení

Hana Krupová, Kristýna Sternadelová, Jakub Měsíček, Quoc-Phu Ma a Jiří Hajnýš
Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava,
hana.krupova@vsb.cz

Abstrakt

Článek se zabývá problematikou elektrodepozice kovových povlaků na dřívě nevodivých materiálech. V souvislosti s rychlým prototypováním 3D tisku je třeba najít snadnou a účinnou metodu galvanického pokovování nevodivých materiálů. V tomto případě byl jako základní materiál zvolen polyamid 12 (PA12) a jako kovový povlak měď (Cu). Byly použity vzorky připravené selektivním laserovým spékáním (SLS) lišící se drsností a předběžnou úpravou. Pro zajištění vodivosti byl na vzorky nastříkán grafit. Povlak Cu byl nanesen elektrolyticky z kyselého měděného elektrolytu. Drsnost povlaku byla měřena a porovnávána s drsností holých vzorků. Byla vypočtena tloušťka nanesené vrstvy a údaje byly následně porovnány s destruktivními měřeními na skenovacím elektronovém mikroskopu. Pro testování přilnavosti Cu povlaku k substrátu byla použita zkouška ohybem. Cu povlak byl úspěšně nanesen na dřívě nevodivé vzorky. Jejich vodivost byla snadno dosažena nástřikem grafitu. Výsledky ukazují, že použití vaporizace před nanesením Cu povlaku vede, podle provedených testů, k lepším vlastnostem povlaku.

Klíčová slova:

elektrodepozice, aditivní výroba, 3D tisk, polyamid 12

1. Úvod

Aditivní výroba (AM) je dynamický obor, který v posledních letech zaznamenal rozvoj ve všech průmyslových oblastech. Díky jejímu potenciálu, který spočívá především v konstrukční volnosti a nízké hmotnosti, lze vytvářet nové díly, které nelze vyrobit konvenčními metodami [1, 2]. Selektivní laserové spékání (SLS) je proces, při kterém se polymerový prášek spéká vrstvu po vrstvě. Je považován za jednu z nejrozšířenějších komerčních metod AM [3]. Technologie SLS umožňuje tisknout širokou škálu materiálů na bázi nylonů, jako jsou PA12, PA11, Alomid a další. Z uvedených je PA12 jedním z nejpoužívanějších díky svým užitným vlastnostem, jako je nízká hmotnost, dlouhá životnost, tisknutelnost, rozměrová stabilita a nízká cena. Zejména poslední zmíněná vlastnost činí tisk z polymerů cenově dostupnější než tisk z kovů. Vlastnosti, které mají kovy, však polymerním dílům chybí, jedná se o elektrickou vodivost, opětovnou odolnost proti otěru a odrazivost. Nevýhodou dílů vytištěných z PA12 je, že materiály jsou náchylné k poškození při vystavení atmosférickému stárnutí, teplotě, vlhkosti a ultrafialovému (UV) záření ve venkovních podmínkách. Hlavním mechanismem degradace funkčních vlastností je vazba molekul vody, která následně mění molekulární strukturu výsledného dílu [4]. Jedním z řešení pro vytvoření struktury, která by zajistila požadované mechanické vlastnosti při zachování geometrických parametrů dílů, je nanesení kovové vrstvy na polymerní díl, která by zlepšila mechanické nebo jiné užité vlastnosti konstrukčního systému. Tento proces se nazývá metalizace. Při tomto procesu se na povrch nevodivého polymeru nanese kovový prášek, díky němuž díl získá lepší fyzikální a chemické vlastnosti, jako je tepelná odolnost, tvrdost, odolnost a odrazivost. Elektricky vodivých tištěných vzorků lze také dosáhnout smícháním polymerního prášku s vodivými částicemi před tiskem. Takto vytvořený vodivý kompozit kombinuje vlastnosti plastu a kovu. Elektrická vodivost těchto kompozitů závisí především na objemovém podílu vodivého plniva a jeho elektrické vodivosti [5]. Metalizace lze dosáhnout několika metodami, například přímým a bezproudovým pokovováním, vakuovým nanášením a naprašováním. K pokovení lze použít i různé kovy, jako je měď, stříbro, zlato a nikl se zinkem.

Metoda galvanického pokovování umožňuje přidávat plniva, jako jsou saze, grafit, uhlíkové nanotrubičky, kovová vlákna atd. [6]. Touto metodou se zabýval A. Islam et al [7], který ve své publikaci uvádí, že vytvoření plného pokrytí galvanicky naneseného kovu na plastový povrch je náročné, ale je možné. Upozorňuje také na skutečnost, že různé připravené povrchy před depozicí ovlivní výsledné kovové krytí. Potvrdil také, že i částečné pokovení povrch výrazně zvýší vodivost materiálu. Stejnou metodou depozice se zabývali B. Huner et al [8], kteří nanesli povlak NiCu na 3D tištěnou polymerní elektrodu z vodivého PLA galvanickým pokovováním a uvedli následující zjištění, že tento povlakový materiál lze úspěšně nanášet. Dále pomocí snímků FE-SEM ověřil, že morfologie povlaku se mění v závislosti na koncentraci Cu v lázni. Bylo také zjištěno, že povlakovaný vzorek má o 78 % vyšší proudovou hustotu než nepovlakovaný vzorek a o 99,5 % nižší hodnoty odporu. C. Uraz a S. Macit [9] zkoumali elektrolytické nanášení Cu na plast, přičemž na povrchu předúpravy závisely 2 typy iontových kapalin s použitím různých brusných papírů. Závěrem bylo, že

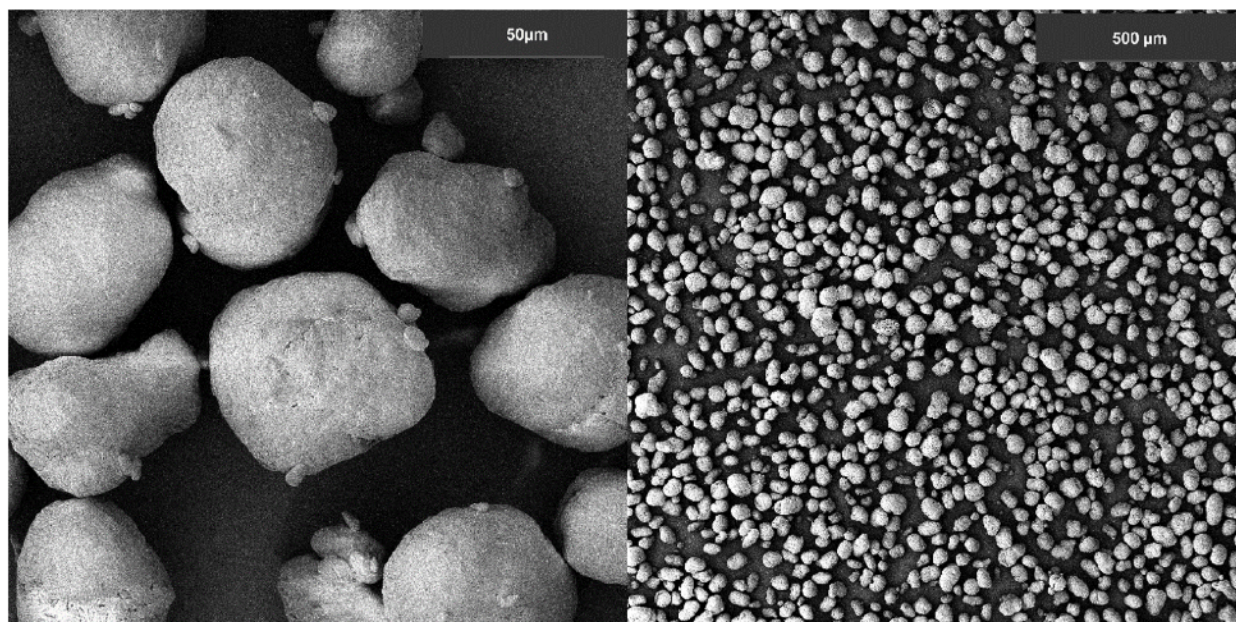
nanášení Cu je možné a nejlepšího povlaku bylo dosaženo při 150minutovém nanášení a zrnitosti brusného papíru 500 mm. Chen et al. [10] použili metodu elektrolytického pokovení PA12 mědí pro zvýšení pevnosti v tahu a úspěšně zaznamenali zvýšení pevnosti v tahu ze 42 MPa na 53 MPa. Moraczewski et al [11] vylepšili metodu elektrolytického pokovování na 3D tištěných polymerech přidáním atomů stříbra, čímž zlepšili přilnavost Cu nánosu, protože atomy stříbra působí jako katalyzátor pokovování. K. De Bruyn et al [12] studovali metody předúpravy pro vakuové nanášení plastů, jejich zjištěním bylo, že chemická předúprava substrátu má větší vliv na topografii povrchu než jeho oxidace. Další studie M. Andritschka a K. Pischowa [13] se zabývá vakuovou metalizací koper, kde upozorňují na skutečnost, že na výsledný produkt mají největší vliv tři faktory: rychlost nanášení povlaku, odplynění a tloušťka plastu. Uvádějí také, že Cu povlak lze nanášet snadněji při zachování dobrých vlastností v porovnání s Al povlaky. Velmi slibnou technologií povlakování je naprašování. Baligidad et al. [14] experimentálně zkoumali použití povlaku Cu magnetronovým naprašováním na potištěném materiálu PA12 při různých parametrech. Vzorky potažené při výkonu 120 W měly vynikající pevnost v ohybu, tvrdost, tažnost a elektrickou vodivost a také silné adhezni spojení mezi částicemi mědi a substrátem PA12. Vytvořený Cu povlak působí jako ochranný štít odrážející UV záření a nabízí dobrou pasivaci proti korozi.

Tento příspěvek se zabývá technologií elektrodepozice se zaměřením na předúpravu povrchu polymerního materiálu PA12, která je podle trendu publikací jedním z hlavních faktorů ovlivňujících kvalitu a celistvost Cu povlaku. Jednotlivé parametry drsnosti povrchu a tloušťky měděného povlaku jsou postupně experimentálně ověřovány. Další výsledky pak přináší testování adheze. Celkové výsledky naznačují využití předúpravy při následném využití 3D tištěných výrobků s důrazem na časovou a finanční efektivitu procesu.

2. Experimentální metody

2.1. Polyamid 12

Pro výrobu vzorků byl použit komerční prášek PA12 (EOS PA2200; EOS GmbH, n.d.). Tento bílý prášek, známý také jako nylon, je jedním z nejvíce testovaných materiálů pro AM. Prášek byl podroben analýze distribuce velikosti částic pro určení velikostní frakce použité pro tisk. S nejvyšší četností výskytu se částice prášku nacházejí v rozmezí velikostí 40-75 μm . Z obrázku 1 je patrné, že částice prášku mají zaoblený tvar. Při bližší kontrole pak vidíme, že menší částice jsou připojeny k větším částicím. Tento jev může být způsoben elektrostatickými silami, které vznikají při regeneraci prášku PA12 při míchání recyklovaného a čerstvého prášku [15].



Obrázek 1: SEM prášku PA12 před tiskem

2.2. Zhotovení vzorků

Pro výrobu vzorků byla použita 3D tiskárna EOS P396 (Robert-stirling-ring, Krailling, Německo), která má laser o maximálním jmenovitém výkonu 70 W. Stavební objem stroje je 340 x 340 x 620 mm³ a rychlost skenování až 6 m·s⁻¹. Prášek se prodává k výrobě funkčních prototypů pomocí technologie L-PBF. Prášek se nepoužívá 100% panenský, ale mísí se v poměru 50:50 s již použitým práškem stejného typu. Poměr pro

míchání nového a použitého prášku se nazývá refresh faktor a je doporučen výrobcem [16]. Parametry tisku jsou uvedeny v tabulce 1.

Tabulka 1: Parametry tisku

Tloušťka vrstvy	Teplota procesní komory	Teplota odběrové komory	Posun paprsku	Stupňování v závislosti na materiálu			
				X	Y	Z (0 mm)	Z (600mm)
[mm]	[°C]	[°C]	[mm]	[%]	[%]	[%]	[%]
120	171	130	0,33	3,15	3,23	1,4	2,55

V závislosti na způsobu mechanické úpravy vzorků po tisku se v označení objevují písmena T a V (T pro omílání a V pro vaporizaci). Čísla 0, 1, 2, 3 se vztahují ke kategorii drsnosti (jak dlouho byly vzorky omílány) a číslo 4 pro vzorky vaporizované nemá žádný specifický význam.

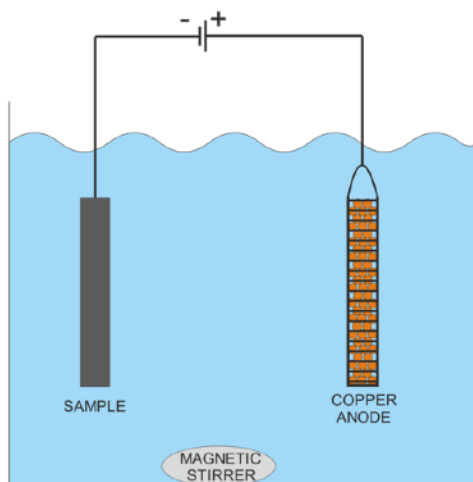
Takto připravené vzorky byly rozděleny do dvou sérií – A a B. Série obsahovaly po jednom vzorku z každé kategorie drsnosti po omílání, jeden vaporizovaný a jeden původní po tisku. Série se od sebe liší předúpravou před nanesením grafitu. U všech vzorků byla před nanesením grafitu změřena jejich hmotnost a rozměry.

2.3. Grafit

Pro vytvoření vodivé vrstvy byl použit grafitový sprej Graphite33 (CRC Industries Europe BV). Vzorky byly zavěšeny a nastříkány podle doporučení výrobce, ponechány uschnout na závěsném stojanu a zváženy. Série A byla nastříkána tak, jak je po vytištění, omílání a vaporizaci. Série B byla před nástřikem omyta ethanolem a vysušena. Následně byly vzorky dále zpracovány elektrodepozicí měděného povlaku.

2.4. Elektrodepozice

Po nanesení grafitového povlaku následoval další krok přípravy vzorku – galvanické pokovení. Jako pokovovací elektrolyt byl použit Pragopal Cu 2500 (Pragochema spol s.r.o.). Elektrolyt se skládá ze síranu měďnatého, kyseliny sírové a zjasňujících přísad. Koncentrace jednotlivých analyticky sledovaných složek v elektrolytu jsou měď (Cu) $50 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$, kyselina sírová (H_2SO_4) $70 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ chloridy (Cl^-) $60 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$. Jedná se o univerzální kyselý měděný elektrolyt pro nanášení vysoce lesklých měděných povlaků s vynikající vrhací schopností. Každý vzorek byl připraven zvlášť. Elektrodepozice byla provedena podle schématu na obrázku 2. Jako anoda byl použit sekaný měděný drát (99,9 % Cu) v titanovém koši. Během procesu pokovování byl elektrolyt míchán magnetickým míchadlem při konstantní rychlosti 50 otáček za minutu při pokojové teplotě. Samotný proces probíhal 240 minut při proudové hustotě $1,9 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$. Po skončení procesu pokovování byl každý odebraný vzorek opláchnut odkalenou vodou, následně opláchnut ethanolem a vysušen proudem vzduchu. Poté byl vzorek zvážen a uzavřen do plastového sáčku. U takto připravených vzorků byla dále analyzována drsnost povrchu, přilnavost povlaku Cu, tloušťka povlaku a krystalinita povlaku. Naměřené údaje vzorků před pokovením spolu s údaji naměřenými po pokovení jsou uvedeny v tabulce 2.



Obrázek 2: Schéma diagramu pokovování

Tabulka 2: Naměřené hmotnosti a rozměry vzorků

Vzorek	Hmotnost [g]			Rozměry [mm]
	Před depozicí	Po depozici	Měď	
0TA	3,27	6,48	3,20	19,89
				79,91
				2,26
1TA	3,14	6,45	3,31	19,92
				79,75
				2,14
2TA	3,30	6,33	3,03	19,82
				79,63
				2,25
3TA	3,29	6,54	3,25	19,81
				79,64
				2,21
4VA	3,34	6,69	3,35	19,98
				79,39
				2,26
0TB	3,13	6,71	3,57	19,96
				79,85
				2,12
1TB	3,29	6,71	3,41	19,94
				79,41
				2,23
2TB	3,29	5,47	2,17	19,98
				79,56
				2,22
3TB	3,28	6,03	2,74	19,92
				79,46
				2,23
4VB	3,13	6,46	3,32	19,89
				79,43
				2,11

3. Výsledky a diskuze

3.1. Měření drsnosti

Parametry drsnosti povrchu (3D parametry) jsou účinným nástrojem pro studium textury povrchu. Plošné parametry na rozdíl od parametrů profilu umožňují kvantitativní hodnocení povrchu ve všech technicky relevantních směrech a hodnotí tak skutečné vlastnosti povrchu, protože v tomto případě je povrch pozorován v trojrozměrném prostoru. Vyhodnocením lze určit celkovou texturu a celkový tvar povrchu.

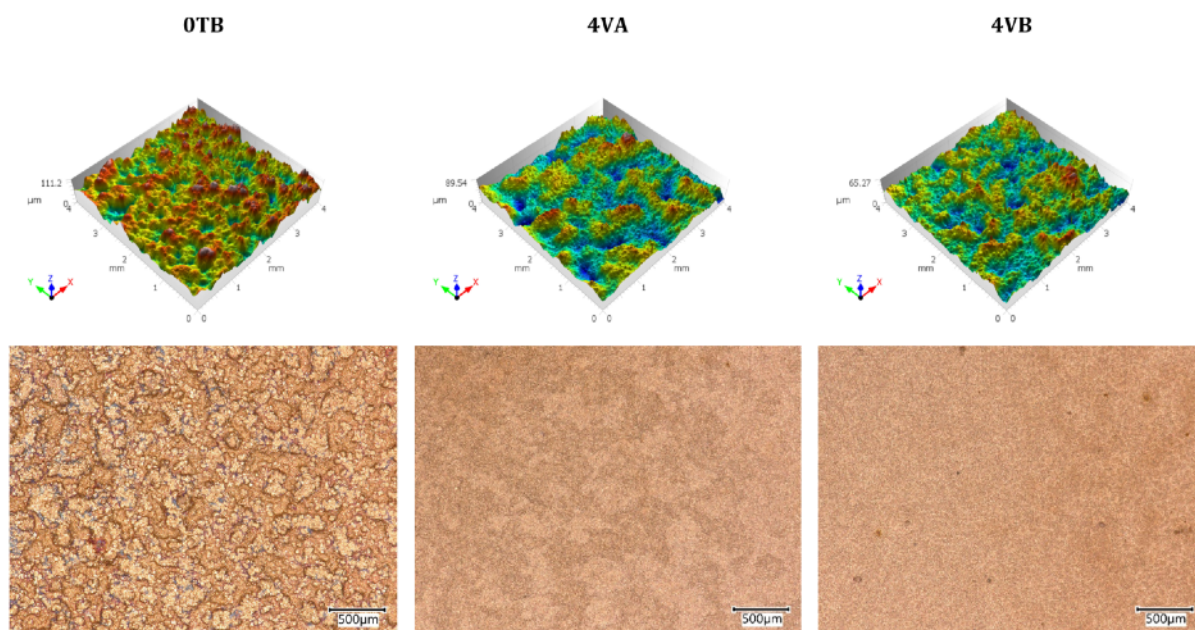
Hodnocení drsnosti vzorků s povlakem a bez povlaku bylo provedeno pomocí měřicího systému InfiniteFocus (Alicona). U všech vzorků byla provedena tři měření plošných parametrů na ploše 4 x 4 mm. V tabulce 3 jsou pak uvedeny průměrné hodnoty těchto měření.

Tabulka 3: Měření plošných parametrů drsnosti

Vzorek	Sq [μm]	Sz [μm]	Sa [μm]
0TA	19,18	172,47	15,23
1TA	17,48	223,27	13,69
2TA	14,48	215,93	11,11
3TA	12,95	164,00	10,00
4VA	10,60	80,53	8,43
0TB	15,84	132,70	12,59
1TB	9,86	126,23	7,65
2TB	10,36	127,47	7,92
3TB	7,54	125,93	5,79
4VB	7,68	65,46	6,11
0T	21,02	228,00	16,64
1T	20,34	473,14	15,44
2T	16,46	242,01	12,32
3T	15,42	398,31	11,42
4V	12,49	95,43	10,02

3.2 Analýza povrchu

Povrch měděných povlaků nanesených na vzorcích byl analyzován pomocí optického mikroskopu (Keyence VHX 5000). Snímky povrchu povlakovaných vzorků spolu s naměřenými parametry drsnosti převedenými do 3D zobrazení povrchu poskytují komplexní pohled na vynikající kvalitu měděného povlaku. Na obrázku 3 je uvedeno srovnání vzorku bez předběžné úpravy a dvou vaporizovaných vzorků.



Obrázek 3: Srovnání povrchů a 3D obrazů drsnosti vybraných vzorků

Ze srovnání snímků povrchu je jasně patrné, že hladký povrch odpařených vzorků má vizuálně zřetelný vliv na kvalitu povlaku mědi. Povlak na vzorku použitém bez předúpravy po tisku vizuálně obsahuje řadu defektů. To může být způsobeno tendencí atomů při pokovování usazovat se na aktivních místech povrchu – což jsou právě vrcholy vrcholů na povrchu.

3.3 Tloušťka měděného povlaku

Měření tloušťky bylo provedeno během analýzy vzorků pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu (SEM, FEI Quanta 450 FEG). U všech vzorků byla tloušťka měřena na deseti různých místech vzorku. Pro údaje naměřené během analýzy SEM byly vypočteny průměrné hodnoty a směrodatné odchylky. Teoretická tloušťka naneseného měděného povlaku [17] byla vypočtena pomocí níže uvedeného vzorce a za předpokladu hustoty mědi $8,96 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$:

$$T = \frac{m_{\text{Cu}}}{8,96 \cdot A}, (1)$$

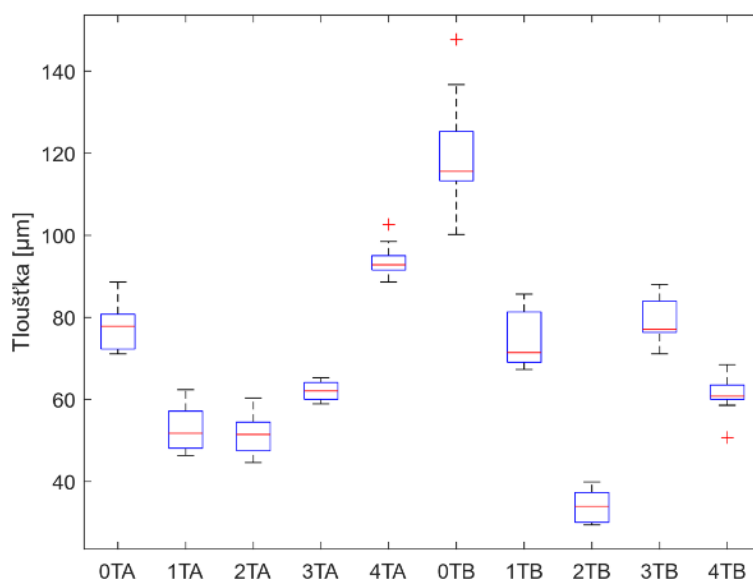
kde m_{Cu} je hmotnost vyloučené Cu v gramech a A je plocha vzorku v cm^2 . Tabulka 4 obsahuje jak teoretické hodnoty, tak naměřené střední hodnoty a směrodatné odchylky pro tloušťku povlaku.

Tabulka 4: Teoretické a vypočtené hodnoty tloušťky měděného povlaku

Vzorek	Tloušťka		
	Teoretická hodnota	Naměřená střední hodnota	Směrodatná odchylka
0TA	98,45	78,22	1,91
1TA	102,36	52,48	1,77
2TA	93,69	51,73	1,55
3TA	100,76	62,10	0,71
4VA	103,21	93,78	1,30
0TB	110,22	119,84	4,43
1TB	105,53	74,69	2,22
2TB	66,78	34,36	1,20
3TB	84,84	78,75	1,68
4VB	103,58	61,20	1,55

Z tabulky 4 je zřejmé, že teoretické hodnoty tloušťky odpovídají naměřeným hodnotám pouze ve třech případech (vzorky 4VA, 0TB, 3TB). U ostatních vzorků je naměřená hodnota tloušťky vždy přibližně poloviční oproti teoretické hodnotě. To může být způsobeno zvoleným uspořádáním při pokovování, kdy jedna část vzorku směřuje přímo k anodě.

Z naměřených údajů o tloušťce byl vytvořen boxplot pro lepší porovnání tloušťky povlaku mezi všemi vzorky (obr. 4). Odlehlá pozorování se vyskytla jak u vzorků vaporizovaných, tak u vzorků 0TB.

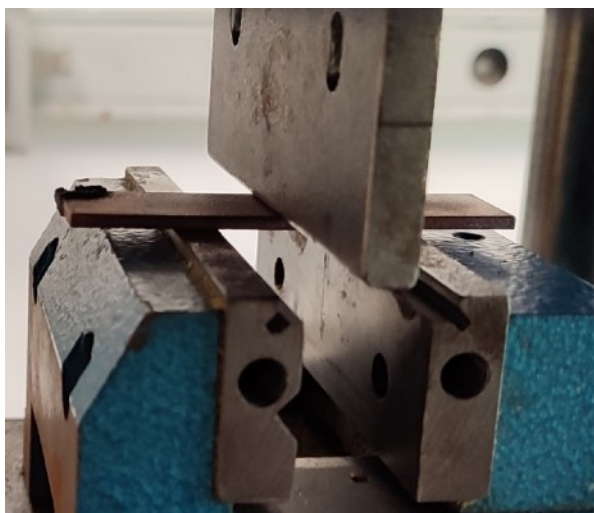


Obrázek 4: Boxplot pro porovnání naměřené tloušťky povlaku

Z údajů vyplývá, že série A má menší rozptyl, a proto je tloušťka povrchu rovnoměrnější. Vaporizované vzorky vypadají v tomto ohledu nejlépe. Ve srovnání s omílanými vzorky vykazují nejrovnoměrnější tloušťku. Údaje ukazují vysoké fluktuace tloušťky povlaku u série B.

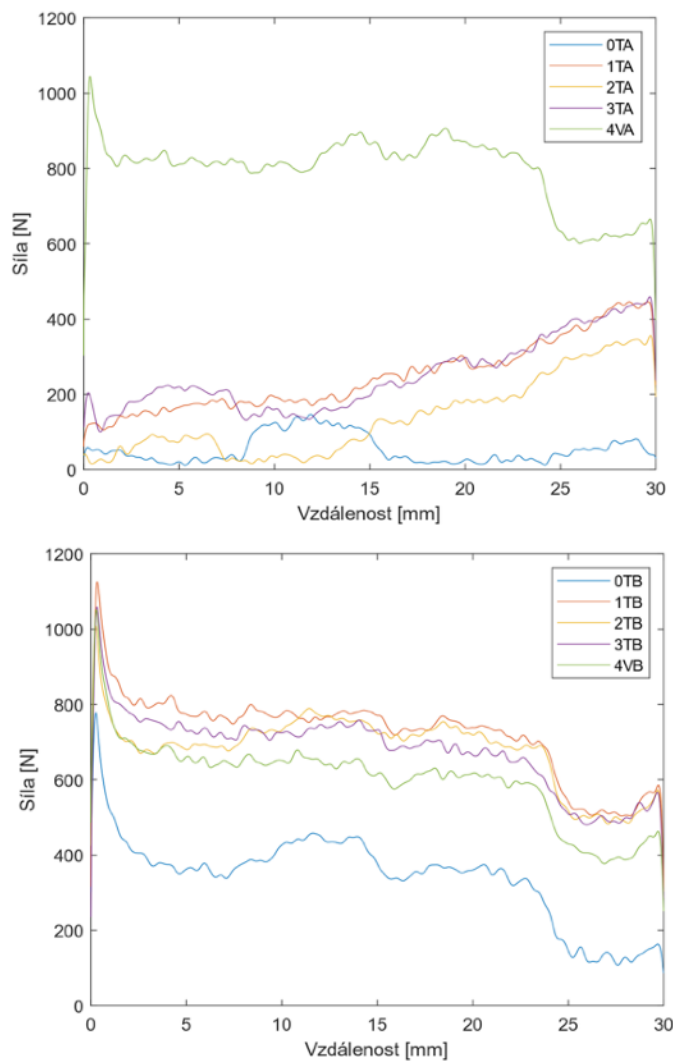
3.4 Zkoušky přilnavosti

Adheze byla testována třibodovou ohybovou zkouškou, kdy byl vzorek umístěn na dvě fixní podpěry a třetí trn, byl do něj vtlačěn pomocí lisu (DP 2000, LaborTech, obr. 5).



Obrázek 5: Zkouška přilnavosti - 3-bodový ohyb

Působící síla byla zaznamenána pomocí senzorů. Během zkoušky byla generovaná ohybová síla spolu se vzdáleností zaznamenávána tenzometrickým snímačem umístěným na hlavním hydraulickém válci stroje. Rychlost trnu byla udržována na konstantní hodnotě $40 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$. Shromážděné údaje pro série A a B jsou uvedeny na obrázku 6 níže.



Obrázek 6: Záznam průběhu síly

Během ohýbání se měděný povlak na straně protilehlé k trnu roztrhl. Z průběhu síly nelze zjistit, kdy k prasknutí povlaku došlo. Ani různé úpravy vzorků viditelně neoddělují vzorky podle rostoucí nebo klesající

zjištěné síly. Nicméně s ohledem na rovnoměrnou tloušťku měděného povlaku na vaporizovaných vzorcích vykazují vzorky řady A mnohem vyšší detekovanou sílu ve srovnání s omílanými vzorky.

Závěr

Článek nabízí nový inovativní přístup k elektrodepozici mědi na 3D tištěné vzorky PA12. Byl studován vliv předběžné úpravy vytištěných vzorků PA12 před vlastním procesem elektrodepozice mědi. Zaměřili jsme se na význam předúprav, které by mohly ovlivnit jednoduchost a délku výrobního procesu. K jednoduchosti procesu přispívá i přímé pokovování plastu bez použití složitých procesů zvodivění.

Výsledky ukazují, že délka procesu omílání má významný vliv na změnu tloušťky výsledné měděné vrstvy. Naproti tomu u vaporizovaných vzorků byl rozptýl naměřených hodnot z hlediska tloušťky vrstvy Cu nejmenší.

Testování tříbodovým ohybem neodhalilo významný vliv drsnosti vzorku na přilnavost povlaku Cu. Naopak, vaporizované vzorky byly i při své nízké drsnosti schopny konkurovat omílaným vzorkům.

Optická analýza povrchu ukázala, že opticky lepší povlak je nanesen na vzorcích s nižší drsností. Chemická předúprava v podobě odmaštění ethanolovým oplachem se nejeví jako nezbytný krok v celkové technologii povlakování ve srovnání se vzorkem použitým bezprostředně po vaporizaci.

Popsaná metoda dokazuje, že k vytvoření vysoce kvalitního kovového povlaku elektrodepozicí postačuje pouhé nanesení vrstvy grafitu. Výsledný povlak je celistvý, bez defektů a plně kopíruje povrchovou strukturu polymerního vzorku.

Další práce by měla směřovat k hlubší charakterizaci z hlediska krystalové struktury měděného povlaku a polymerního materiálu. Výzvou pro další výzkum je jistě nanášení pouze na určité oblasti polymerního vzorku s důrazem na přilnavost povlaku a ochranu nepovlakovaných částí.

Reference

1. Prathyusha, A.L.R.; Raghu Babu, G. A Review on Additive Manufacturing and Topology Optimization Process for Weight Reduction Studies in Various Industrial Applications. *Materials Today: Proceedings* 2022, 62, 109–117, doi:10.1016/j.matpr.2022.02.604.
2. Mesicek, J.; Jancar, L.; Ma, Q.-P.; Hajnys, J.; Tanski, T.; Krpec, P.; Pagac, M. Comprehensive View of Topological Optimization Scooter Frame Design and Manufacturing. *Symmetry* 2021, 13, 1201, doi:10.3390/sym13071201.
3. Kozior, T. The Influence of Selected Selective Laser Sintering Technology Process Parameters on Stress Relaxation, Mass of Models, and Their Surface Texture Quality. *3D Print Addit Manuf* 2020, 7, 126–138, doi:10.1089/3dp.2019.0036.
4. Afshar, A.; Liao, H.-T.; Chiang, F.; Korach, C.S. Time-Dependent Changes in Mechanical Properties of Carbon Fiber Vinyl Ester Composites Exposed to Marine Environments. *Composite Structures* 2016, 144, 80–85, doi:10.1016/j.compstruct.2016.02.053.
5. Augustyn, P.; Rytlewski, P.; Moraczewski, K.; Mazurkiewicz, A. A Review on the Direct Electroplating of Polymeric Materials. *J Mater Sci* 2021, 56, 14881–14899, doi:10.1007/s10853-021-06246-w.
6. Hopmann, C.; Fragner, J.; Haase, S. Development of Electrically Conductive Plastic Compounds Based on Filler Combinations. *Journal of Plastics Technology* 2014, 2, 49-67
7. Islam, A.; Hansen, H.N.; Tang, P.T. Direct Electroplating of Plastic for Advanced Electrical Applications. *CIRP Annals* 2017, 66, 209–212, doi:10.1016/j.cirp.2017.04.124.
8. Hüner, B.; Demir, N.; Kaya, M.F. Electrodeposition of NiCu Bimetal on 3D Printed Electrodes for Hydrogen Evolution Reactions in Alkaline Media. *International Journal of Hydrogen Energy* 2022, 47, 12136–12146, doi:10.1016/j.ijhydene.2021.10.009.
9. Macit, Ş.; Uraz, C. Electroless Cu Plating on ABS Plastic by Using Environmentally Friendly Chemicals. *Deu Muhendislik Fakultesi Fen ve Muhendislik* 2018, 20, 369–375, doi:10.21205/deufmd.2018205930.

10. Zhenming Chen; Gui, C.; Wei Yao; Li, P. Polymer Brush Induced Electroless Copper Plating on PA12 Surface for Tensile Strength Enhancement of Selective Laser Sintering Part. *J. of Materi Eng and Perform* 2022, 31, 1297–1305, doi:10.1007/s11665-021-06275-1.
11. Moraczewski, K.; Trafarski, A.; Karasiewicz, T.; Mazurkiewicz, M.; Szabliński, K.; Augustyn, P.; Rytlewski, P. Copper Electroless Metallization of 3D Printed Poly(Lactide Acid) Elements via Tannic Acid or Polydopamine Coatings and Silver Catalyst. *Materials Today Communications* 2023, 34, 105332, doi:10.1016/j.mtcomm.2023.105332.
12. De Bruyn, K.; Van Stappen, M.; De Deurwaerder, H.; Rouxhet, L.; Celis, J.P. Study of Pretreatment Methods for Vacuum Metallization of Plastics. *Surface and Coatings Technology* 2003, 163–164, 710–715, doi:10.1016/S0257-8972(02)00684-9.
13. Andritschky, M.; Pischow, K. Mass Production of Thick Copper Vacuum Metallization on Plastic Parts. *Vacuum* 2008, 82, 1269–1273, doi:10.1016/j.vacuum.2008.02.007.
14. Baligheid, S.M.; Kumar, G.C.; Maharudresh, A.C.; Elangovan, K. Experimental Investigations on Metallization in Laser-Sintered PA12 Part Using RF Sputtering. *Appl. Phys. A* 2021, 127, 510, doi:10.1007/s00339-021-04666-8.
15. Simha Martynková, G.; Slíva, A.; Kratošová, G.; Čech Barabaszová, K.; Študentová, S.; Klusák, J.; Brožová, S.; Dokoupil, T.; Holešová, S. Polyamide 12 Materials Study of Morpho-Structural Changes during Laser Sintering of 3D Printing. *Polymers* 2021, 13, 810, doi:10.3390/polym13050810.

Utesňovanie anodicky oxidovaného hliníka na báze fluorozirkoničitanov

Matilda Zemanová^{1,2}, Jana Záchenská¹

¹Slovenská technická univerzita v Bratislave, Ústav anorganickej chémie, technológie a materiálov, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovensko

²Slovenská spoločnosť pre povrchové úpravy, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovensko

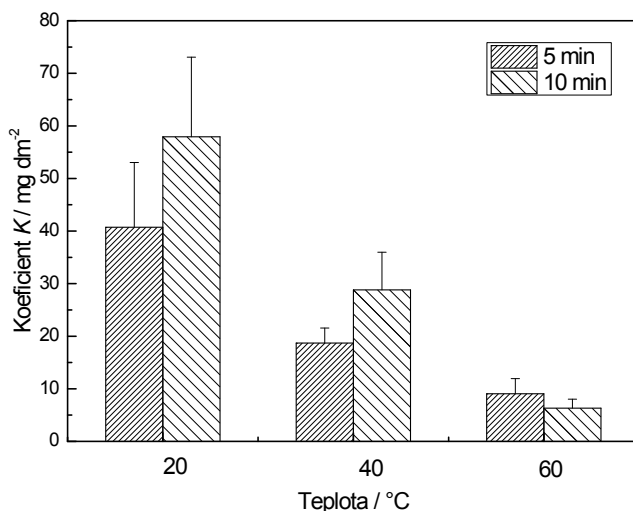
Medzi najviac používané konštrukčné kovy v priemysle, doprave, v konštrukčných materiáloch atď. patria hlavne tri typy materiálov: ocele, pozinkované ocele a hliníkové zliatiny (AA). Všetky tieto materiály vystavené prostrediu podliehajú nežiaducim zmenám. Preto sa na ich ochranu používajú hlavne konverzné povlaky. Konverzné povlaky vznikajú chemickou reakciou medzi materiálom a roztokom, do ktorého je materiál ponorený. Tlakom environmentálnej legislatívy a potenciálnym zdravotným hazardom sa vylučuje používanie konverzných povlakov na báze Cr(VI), ktoré sú najefektívnejšími konverznými povlakmi z hľadiska ochrany materiálu a dekoratívosti. Z tohto dôvodu sa objavili nové alternatívy konverzných povlakov. Jednou z nich je použitie roztokov na báze fluorozirkoničitanov, pričom hlavnou výhodou použitia týchto roztokov sú vzniknuté tenké a bezfarebné povlaky a rýchly proces tvorby. Z procesných parametrov tvorby konverzných povlakov sú kľúčové najmä pH, teplota, čas ponoru a miešanie [1]. Použitie anodickej oxidácie na AA patrí ku procesu tvorby konverzných povlakov, ktoré je ešte navyše posilnené utesnením. Štúdiom tvorby vrstvy na báze fluorozirkoničitanov na anodizovanom hliníku, jej následná charakterizácia a skúmanie koróznej odolnosti bolo predmetom našej viacročnej štúdie.

Cieľom tejto práce je predložiť sumár na základe realizovaných experimentov zahŕňajúcich utesnenie anodizovaného hliníka na báze fluorozirkoničitanov. Ako štandard voči ktorému sa utesňovanie porovnávalo bolo hydrotermálne utesnenie (HS). HS je jedným z najspoľahlivejších spôsobov utesňovania, jedná sa o vysokoenergeticky náročné utesňovanie vriacou vodou.

Anodická oxidácia AA 1070 sa uskutočnila v roztoku kyseliny sírovej s koncentráciou $180 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ počas 20 min a následným oplachom v čase 20 min. Po anodickej oxidácii nasledovalo utesňovanie vo vriacej vode počas 30 min pre hydrotermálne utesnenie. Proces utesňovania na báze fluorozirkoničitanov (Zr) sa uskutočňoval použitím komerčného prípravku Pragokor BP. Utesňovanie sa uskutočnilo za zistených optimalizovaných podmienok utesňovania. Po skončení utesňovania sa tieto vzorky opláchli a vysušili horúco vzdušným sušičom v čase 4 min.

Utesnené oxidové vrstvy sa charakterizovali prostredníctvom EDX analýzy (HITACHI SU3500), vďaka čomu sa získalo zloženie povlakov a zastúpenie jednotlivých prvkov v nich. SEM záznamy sa získali prístrojom JEOL 7500F (Japonsko). OCP záznamy sa získali v klasickom trojelektrodovom systéme prístrojom AUTOLAB® PGSTAT20 (Holandsko).

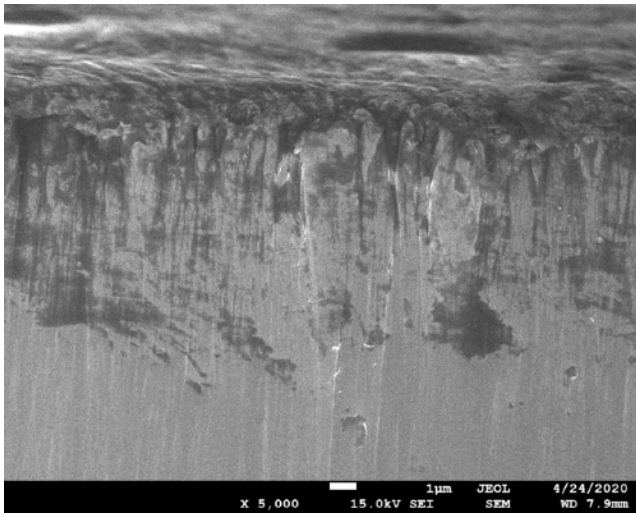
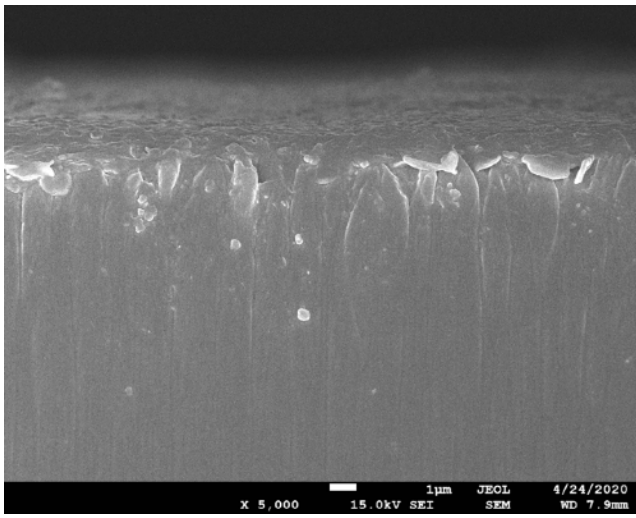
Kontrola kvality utesnenia sa vykonávala podľa normy STN EN ISO 3210 [2], ktorá opisuje hodnotenie kvality utesnenia anodických oxidových povlakov na povrchu hliníka a jeho zliatinách na základe merania úbytku hmotnosti vzorky po ponorení do roztoku s kyselinou chrómovou a kyselinou trihydrogénfosforečnou. Kontrola kvality utesnenia sa vykonávala na základe normy STN EN ISO 3210, pričom sa meranie uskutočnilo na 3 vzorkách ihneď po utesnení a hodnoty koeficientov K uvedených v grafe (Obr. 1) predstavujú priemernú hodnotu z troch meraní. Hodnota K nižšia ako $30 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-2}$ znamená, že utesnené vzorky anodicky oxidovaného hliníka a jeho zliatin poskytujú požadovanú kvalitu utesnenia.



Obr.1 Hodnoty koeficientov utesnenia K získaných ihneď po utesnení na báze fluorozirkoničitanov.

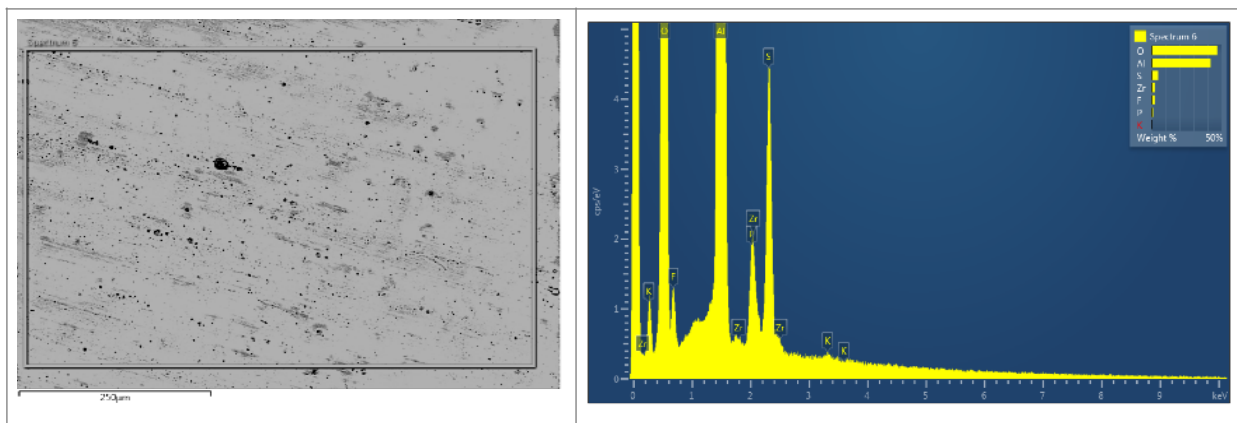
Vzorky utesňované na báze HS poskytujú veľmi dobrú kvalitu utesnenia. Časťou našej práce bola aj optimalizácia procesných podmienok vytvárania konverzného povlaku na anodizovanom hliníku na báze fluorozirkoničitanov. Na obr. 1 je predstavený súhrnný graf, na základe ktorého sa určili optimálne podmienky utesňovania na báze fluorozirkoničitanov. Ide o závislosť hodnôt koeficientov utesnenia od procesných parametrov. Zistilo sa, že optimálny čas ponoru je 10 min a teplota 60 °C bezprostredne po utesnení. Čas starnutia ani miešanie nevlývali na kvalitu utesnenia, optimálne pH roztoku je 4.

Na obrázku 2 je vizuálne a morfológické porovnanie oboch typov utesnenia. Zo získaných záznamov je zrejmá porovnateľná kvalita utesnenia. SEM snímky naznačujú, že HS prispieva k uzatvoreniu pórov anodizovaného Al a Zr vytvára vrstvičku na povrchu upraveného materiálu.

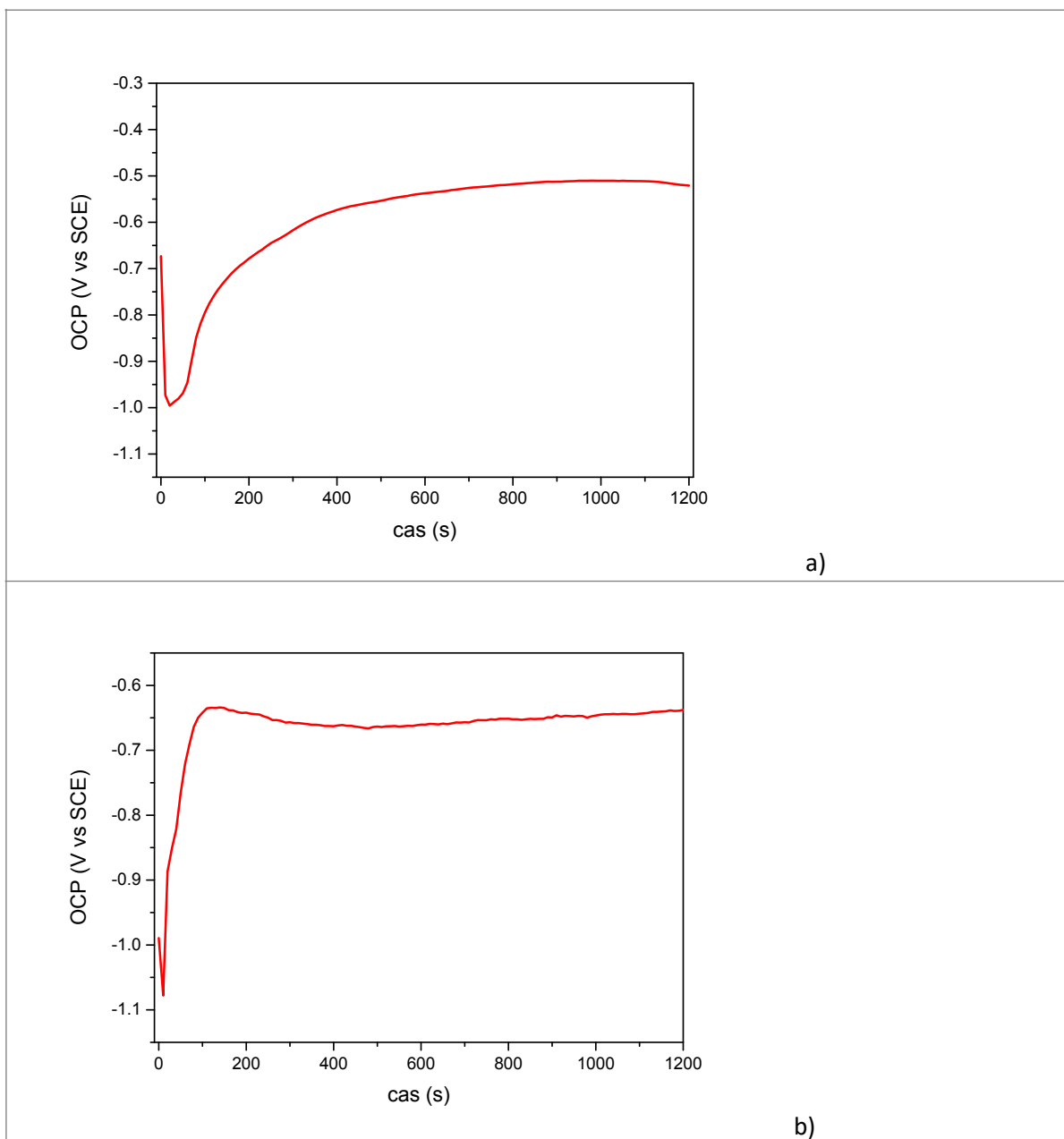
	SEM
AO ute sne né HS	
AO ute sne né Zr	

Obr.2 Vzhľad a morfológia anodizovaného hliníka s rôznym spôsobom utesnenia.

Zloženie povlakov sa charakterizovalo prostredníctvom EDX analýzy. Na získanie zastúpenia prvkov v oxidovej vrstve utesnenej fluorozirkoničitanmi sa použilo plošné spektrum so zodpovedajúcou prvkovou analýzou (obr. 3). Anodizovaný hliník utesnený HS obsahuje hliník a kyslík tvoriacich Al_2O_3 po anodickej oxidácii. Prítomnosť síry znamená tzv. zvyškovú síru z elektrolytu kyseliny sírovej. Pre utesnenie na báze fluorozirkoničitanov možno vidieť, že prítomnosť draslíka je takmer zanedbateľná (0,09 hm%), rovnako aj fosforu, identifikoval sa fluór (3,32 hm %) a zirkónium (4,44 hm%). EDX analýza je doplnením meraní IR spektroskopie, kde sa identifikuje po HS utesnení böhmit a po Zr utesnení hydratovaný oxid hlinitý, ktorý ak vznikne pod 80 °C, sa nazýva hydrargylit [3].



Obr.3 Zobrazenie zastúpenia prvkov vzorky utesnenej na báze fluorozirkoničitanov – povrchová analýza



Obr.4 OCP záznam utesneného anodizovaného hliníka na báze fluorozirkoničitanov (a) a OCP záznam konverzného povlaku na báze fluorozirkoničitanov na hliníkovom substráte (b).

Na obr. 4a možno u metódy utesňovania na báze zirkónia pozorovať výrazný pokles potenciálov. Príčinou poklesu potenciálu je rozpúšťanie vrstvy, resp. aktivácia povrchu v dôsledku prítomnosti agresívnych fluoridových iónov v roztoku. V danom procese dochádza k rozpúšťaniu samotnej oxidovej vrstvy vytvorenej v procese anodickej oxidácie, pričom samotný materiál sa rozpúšťa len nepatrne (obr. 4b). Nárast potenciálov sa priraduje k tvorbe konverzného povlaku, konštantná hodnota potenciálu v čase znamená pokrytie povrchu, rastu hrúbky vrstvy bez zmeny potenciálu. Na povrchu vzniká zmesná Zr/OH/F vrstva, ako je uvedené v literatúre [4].

Na základe získaných výsledkov možno skonštatovať, že hydrotermálna metóda utesňovania a utesnenie na báze fluorozirkoničitanov poskytujú výbornú kvalitu utesnenia. Výhodou oproti HS sa javí pomerne redukovaný čas a teplota utesňovania v porovnaní s HS.

PodĎakovanie

Projekt sa realizoval s podporou VEGA 1/0747/21.

Referencie:

- [1] I. Milošev and G.S. Frankel, Review – Conversion coatings based on zirconium and/or Titanium. J. Electrochem. Soc. 165 (2018) C127.
- [2] STN EN ISO 3210: 2010 Anodická oxidácia hliníka a jeho zliatin. Stanovenie kvality utesnených anodických oxidových povlakov meraním úbytku hmotnosti po ponorení do roztoku kyseliny fosforečnej/ kyseliny chrómovej.
- [3] A.R. Nyquist, O.R. Kogel, Infrared spectra of inorganic compounds. Academia Press: New York and London. 1971. 500 s. ISBN 978-0-12-523450-4.
- [4] N. Chahboun, D.Veys-Renaux, E. Rocca, Sealing mechanism of nanoporous alumina in fluorozirconate salt containing solutions. Applied Surface Science. 541 (2021) 148459.

KOROZNÍ KOMORY LIEBISCH- 60 let výroby

Dr. Ing. Milan Pražák

LABIMEX CZ s.r.o., Počernická 96, 108 00 Praha 10

www.labimexcz.cz, prazak@labimex.cz, +420 602 366 407

Úvodní slovo

Koroze kovů a slitin uzavírá jejich koloběh naší lidskou civilizací v kruhu od jejich výroby z rud přes jejich použití v technické praxi. V drtivé většině případů je korozní děj nežádoucí, protože vede k degradaci výrobku po stránce konstrukční z hlediska užití i po stránce vzhledové, která může být někdy dokonce tou rozhodující. Je velmi málo případů, kde korozní děj je nám pomocníkem při vytvoření odpovídajících povrchů.

Atmosférická koroze

Korozní napadení a procesy degradace lze rozdělit do mnoha kategorií a jen jedna část, se kterou se však většina z nás setkává nejčastěji, je spojena s atmosférickými vlivy na výrobky, proto je nazývána atmosférickou korozi.

Otázkou zvýšení korozní odolnosti kovových materiálů proti povětrnosti se lidstvo zabývá již velmi dlouho, ale teprve posledních zhruba 120 let se setkáváme se systematickou prací simulace a následného hodnocení atmosférických korozních vlivů v uměle vytvořených korozních podmínkách - realizovaných v korozních komorách.

Dnes můžeme rozdělit zkoušky simulované atmosférické koroze na základní typy s provedením různě kombinovaných kroků za různých teplot:

- zkouška v solné mlze (různých receptur a koncentrací)
- zkouška v kondenzační atmosféře čistých vodních par
- zkouška v kondenzační atmosféře s přísadou oxidu siřičitého.
- zkouška přímým postřikem solankou
- zkouška v definované relativní vlhkosti vzduchu při zadané teplotě

Firma Gebr. Liebisch GmbH & Co. KG slaví letos 60 let výroby a je významným dodavatelem korozních komor na evropský ale i světový trh. Již v roce 1968 přestoupila firma na konstrukci komor ze sklolaminátu, a tak dosáhla vysoké odolnosti svých výrobků proti zkušebnímu prostředí. Díky tomu i dnes můžeme vidět v provozu zařízení více než 25 let stará. Firma LABIMEX prodává komory LIEBISCH celou polovinu doby existence výrobce, tedy od roku 1993. V současné době je na území ČR a SR provozováno více než 420 komor různého designu.

Zde se soustředím na rozdělení komor podle základních dostupných velikostí a designů a popis jednotlivých funkcí, kdy výběrem velikosti, typu komory a potřebných funkcí je možno složit skoro 100 modelů podle potřeb zákazníka. Podrobná technická data poskytnu rád na vyžádání, proto zde je jen obecný popis a dostatek obrázků – dokonce 12, tak aby informace byly co nejvíce názorné.

Základní rozdělení komor LIEBISCH

Korozní komory LIEBISCH jsou vyráběny v základních 10 provedeních z pohledu velikosti a tvaru komory. Komory jsou vybaveny ovládním v češtině.

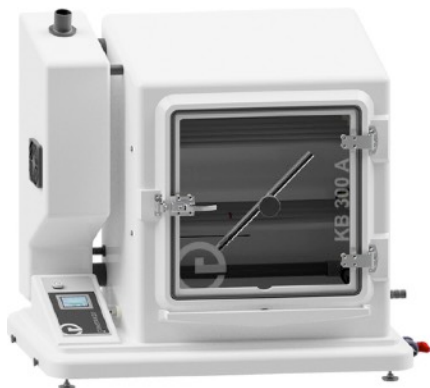
Stolní komory 300 litrů objemu zkušebního prostoru v provedení s prosklenými dveřmi označované jako **CONSTANCO** pro kondenzační zkoušky i solné zkoušky jsou nejmenšími modely.

Tyto komory jsou především využívány pro zkoušky v kondenzační atmosféře s užitím oxidu siřičitého nebo pro zkoušky v čisté kondenzační atmosféře. Komory pro zkoušky s plynem jsou instalovány většinou v akreditovaných zkušebnách, komory pro čistou kondenzaci pak zejména v plastikářské výrobě pro kontrolu lakovaných dílů.

Dalším modelem je pak stolní solná komora stejného designu 300 litrů objemu.

Komory CONSTANCO se vyrábí v provedení do 50°C, případně až do 70°C s možností dodávky programátoru s českým menu s ovládáním přes 4" dotykový displej pro cyklování kondenzačních zkoušek, resp. solných zkoušek.

Pro testy s oxidem siřičitým jsou komory vybaveny externím dávkovačem plynného SO₂ s možností dávkování 200 až 2000ml plynu na objem komory.



Obr. 1: stolní kondenzační komora KB300

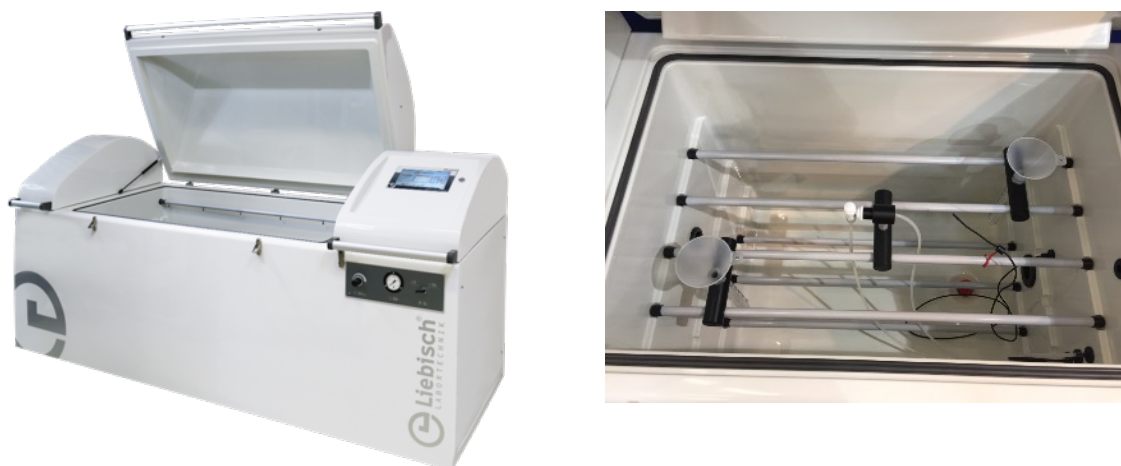
Skříňové modely označované SC jsou pak komory o objemech 400, 1000, 2000 a 3000 litrů pracovního prostoru. Vždy jsou vybaveny prosklenými dveřmi, většinou opatřenými stěračem. Tyto skříňové modely jsou hlavní specialitou firmy LIEBISCH, výrobce skříňových solných komor je málo, a tak komory tohoto designu jsou skoro synonymem ke slovu LIEBISCH.



Obr. 2: skříňová komora 1000litrů s panty dveří na straně a komora 3000litrů, kde se dveře otvírají nahoru

Skříňové komory šetří místo v laboratořích, mají vestavěné nádrže na solanku se signalizací stavu naplnění umístěné pod pracovním prostorem a plnění sudovými čerpadly přes logické zásuvky. Komory mají plné dno vybavené senzory možných úniků kapalin. Vnitřní vestavba tyčí pro umístění vzorků je variabilní podle potřeb zákazníka.

Truhlové provedení komor, označovaných TR, nabízí objemy pracovního prostoru 400, 1000, 1200, 2500 a 3000 litrů. Tento design komor stejně jako všechny skříňové komory může být vybaven pro všechny typy zkoušek jako solná komora, kondenzační komora nebo komora pro kombinované zkoušky a další speciální testy s vymrazováním nebo přímým postřikem vzorků solankou a regulací vlhkosti.



Obr. 3: truhlová komora SKB400ATR, 400 litrů pracovního prostoru



Obr. 4: truhlová komora, objem 3000litrů, model S3000MTR

Zajímavým technickým řešením je pak možnost dodávek truhlových komor až ve 3 oddělitelných částech, čímž je zákazníkům umožněno mnohem snadnější stěhování komor výtahy, úzkými chodbami, po schodištích a podobně.

Truhlové komory mohou být vybaveny průhlednými víky z polykarbonátu, čímž je také umožněno operátorovi sledovat při některých krocích zkoušky, aniž by otevíral komoru. Fyzikální podmínky a prostorové uspořádání nelze však obejít, a tak např. při kondenzaci ani při solné mlze není přes prosklená víka dobře vidět, protože umístění stěrače není možné, stěrač by mohl působit překážku ve stékání roztoku po vnitřní stěně „střechy“ a tak působit odkapávání roztoku do prostoru komory, což je nepřijatelné. Kondenzační komory je možno dodat v kratším provedení bez nádrže.



Obr. 5: truhlová komora dodávaná ve 3 částech (při zprovoznění se pevně propojí) vlevo- nádrž na solanku, uprostřed - pracovní prostor, vpravo- strojovna

Základním kritériem výběru modelu je potřebný objem komory podle velikosti jednoho vzorku nebo v souvislosti s nutnou kapacitou zkušebny. Všeobecně platí, že truhlové komory jsou vhodnější pro umístění vzorků s jedním významně delším rozměrem, jsou vhodné pro umístování těžkých vzorků pomocí mechanizace – zakládání shora. Volitelně lze dodat komory pro velmi těžké vzorky s možností otevírání víka až do svislé polohy a tedy pohodlného zakládání vzorků jeřábem. Nižší pořizovací cena truhlových komor je důvodem, že jich je v provozu několikrát více než skříňových modelů. Skříňové komory zaujmou jinými výhodami, jako je možnost vizuálního sledování vzorků při zkoušce přes prosklené dveře komory opatřené stěračem, jednodušší možnost vyjímání vzorků z různých výškových pater komory, menší zástavbový prostor.

Specifika komor LIEBISCH

Zde uvádím několik základních parametrů a charakteristických vlastností, které jsou s komorami LIEBISCH spjaty a které mohou býtí vodítkem při výběru zkušební techniky:



Sklolaminátová konstrukce - komora je mechanicky velmi odolná jak zvenku tak její vnitřní pracovní prostor. Tím, že se jedná o vnitřní jedolitou nádobu modelovanou ze sklolaminátu, odpadají problémy ostrých vnitřních hran, rohů, slepů, nebezpečí praskání díky vnitřnímu pnutí a podobně, komora se velmi dobře udržuje v čistotě, snadno lze oblé rohy vymývat a čistit.

Suché zatěsnění víka truhlové komory – firma LIEBISCH při konstrukci komory nepoužívá k zatěsnění vodní žlábek. Díky tomu nemůže docházet při kombinovaných a cyklických testech v truhlových komorách ke kontaminaci vzorků odkapávající vodou z víka při použití tohoto typu těsnění a tedy ke znečištění vzorků při inspekčních prohlídkách nebo po ukončení testu při otevírání komory.

Těsnění je upevněno pouze v drážce komory, lze jednoduše bez dalších demontáží měnit.

Obr. 6: zatěsnění víka gumou

Pohyblivá tryska – všechny solné komory LIEBISCH mají zcela volně umístitelnou rozprašovací trysku. Poloha trysky, jak vertikální tak horizontální se volí podle skladby vzorků tak, aby bylo dosaženo co možná nejlepší homogenity prostředí v celém prostoru komory – v návaznosti hodnocené pomocí spadů do srážkoměrů.



Obr. 7: tryska s variabilním umístěním



Obr. 8: membránové čerpadlo (črv.)

Membránové čerpadlo solanky - základem úspěchu reprodukovatelného solného testu je homogenita spadu solné mlhy. Původní konstrukce solné komory předpokládala, že solanka je nasávána podtlakem na trysce a její průtok je pak regulován tlakem použitého stlačeného vzduchu a škrťcím ventilem na přívodu solného roztoku. Toto řešení je ale velmi choulostivé na stabilitu průtoku při dlouhodobém provozu, proto ve všech solných komorách používáme výkonově nastavitelná nebo programovatelná membránová čerpadla, která nedovolí, aby na trysku šlo jiné než nastavené množství roztoku.

Velkoplošný zvlhčovač vzduchu – vzduch použitý pro rozprašování solanky musí být pro většinu normovaných testů (až na výjimky) zvlhčen, aby nedocházelo k nasychání solného roztoku v okolí trysky a zvýšení koncentrace soli ve spadech. Vlhčení se děje probubláváním malých bublinek vzduchu přes velkoplošný rozdušovač, tento proces také podporuje přenos tepla do pracovního prostoru komory.

Tepelně izolované víko truhlové komory - víko je dvouplášťové se vzduchovou izolací, eliminuje vliv vnějšího prostředí na průběh zkoušky, proces je tedy odolný k tepelné radiaci v místnosti např. při střídání dne a noci při umístění komory u okna.

Nosnost komor – u truhlových komor je možno po úpravách dosáhnout nosnosti komory až 500 kg, proto jsou komory vhodné pro testy větších technických celků jako jsou např. elektromotory nebo jiné těžké konstrukce – pevnostní svařence mostních konstrukcí a podobně.

Přístupnost pro servis - důležitým kritériem při výrobě komor LIEBISCH je možnost přístupu ke všem dílům tak, aby bylo možno provést servis, aniž by se předtím musely odmontovat díly jiné. Do této odrážky pak patří i možnost snadného přístupu do zásobní nádrže solanky u truhlových komor. Tak je zajištěno pro obsluhu komory i servisní pracovníky, že náročnost a čas strávený údržbou či případnou opravou komory bude minimalizován.

Kolečka i nožičky – každá komora LIEBISCH od objemu 400 litrů je dodávána jednak s výškově nastavitelnými nohama, tak zároveň s dostatečně robustními kolečky pro snadný pojezd po budově či místnosti, oboje je montováno najednou, kolečka se dostanou na zem po zašroubování nohou, oboje je tedy stále připraveno k použití.

Rídicí systémy – komory jsou vyráběny ve dvou verzích řízení. Komory s manuálním řízením nesoucí v označení **M – manuál** – jsou vybaveny jednoduchými regulátory teploty, které se vyznačují zcela názornou a jednoduchou obsluhou a jsou odolné hrubšímu zacházení a koroznímu prostředí, které může ve zkušební panovat. Komory pro kombinované zkoušky s označením **A – automatic** - jsou vybaveny PLC programátorem sloužícím k řízení všech parametrů komory z jednoho místa s možností uložení předdefinovaných programů a jejich jednotlivých programových kroků do paměti řídicí jednotky. Část paměti je vyhrazena zkušebními programům nadefinovaným výrobcem bez možnosti smazání (ochrana před chybnou manipulací), část paměti je vyhrazena uživatelským programům. Komora se ovládá přes 10" dotykový displej s českým menu a samozřejmě dalšími jazykovými mutacemi. Na displeji uživatel programuje, spouští testy, kontroluje aktuální průběh testu a může nastavit ukládání dat.

Data – jako volitelné příslušenství je možno vybavit komory rozhraním USB a LAN - Ethernet, komora vždy ukládá trendgraf posledních 24 hodin testu, delší záznamy pak ukládá na pokyn obsluhy ke stažení na USB disk, případně pak do PC. Ovládání komory je možno přesunout systémem vzdálené plochy na Váš PC, mobil či tablet.

Komory LIEBISCH dle vybavení funkcemi

Komory se označují dle vybavení písmeny a přidává se číslo dle objemu v litrech:

K – komora pro kondenzační zkoušky do 50°C, volitelně do 70°C

S – komora pro solné zkoušky do 50°C

B - komora s programovatelným profukováním vzduchu z laboratoře přes komoru, po přechodových časech nastolí v komoře podmínky teploty a rel. vlhkosti stejné jako v laboratoři, např. pro cyklické kondenzační zkoušky

W - komora s programovatelným profukováním ohříváného vzduchu z laboratoře přes komoru - po přechodových časech nastolí v komoře podmínky teploty a vlhkosti laboratoře nebo vzduch přitápí až do 60°C

F - komora s možností programovatelného spuštění fáze regulace teploty a relativní vlhkosti v komoře v intervalu 30-60°C, 30-95±3% rel. vlhkosti

D - komora s možností programovatelného periodického ponořování vzorků do kapalin ve spojení s kondenzační zkouškou

C - komora s možností vhánění studeného vzduchu do cca max. 15°C pod teplotu laboratoře, především pro dosažení nižších relativních vlhkostí a teplot

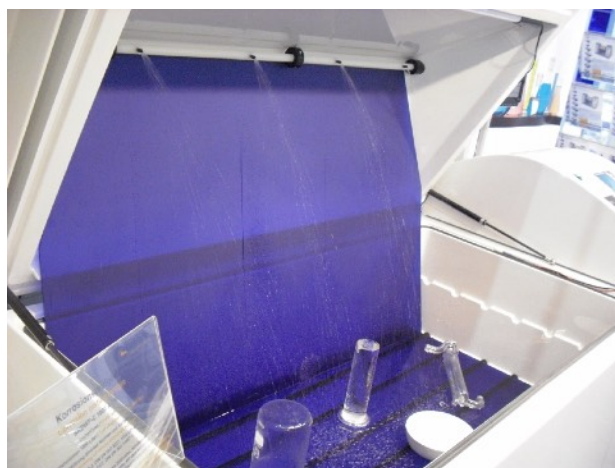
CF - komora s možností testů s kroky při záporných teplotách, běžně verze do -20°C např. pro test VDA 233-102

R - přímý postřik solankou - např. VOLVO standardy- postřik z výkyvné trubice s tryskami umístěné v pracovním prostoru pod vrcholem stříšky komory

G - s manuálním či automatizovaným dávkováním plynu pro testy s SO₂



Obr. 9: komora s kompresorovou chladicí jednotkou **C** – umístěna vpravo



Obr. 10: postřikový rám **R** v horní části komory- přímý postřik solankou bez rozprašování roztoku stlačeným vzduchem (např. testy VOLVO)



Obr. 11: komora SKBWFCF 1000ATR CORROFROST pro test VDA 233-102



Obr. 12: komora CONSTANCO, model KB300 s dávkovačem plynu SO₂ (G)

Zajímavou možností je také alternativa vybavení komory průchodkami do zkušebního prostoru, aby bylo možno provádět korozní zkoušky funkčních vzorků, např. elektromotorů, ventilátorů, a jiných elektrotechnických či elektronických systémů, případně pouze snímat data ze vzorků.

Následuje široká škála příslušenství, držáků vzorků, roštů pro umístění rozměrných vzorků, vestavěné UPS jednotky pro překlenutí nestability elektrické sítě a krátkodobých výpadků, dodávky vysoce čisté soli v souladu s požadavky ISO 9227, dodávky plechů pro testy korozivity.

Prodejní a servisní zázemí firmy LIEBISCH

Kvalitní výrobky by nemělo smysl vyrábět a distribuovat bez další dobré podpory. Jen správně nainstalovaný stroj, dostatečně zaškolená obsluha a přítomnost servisu může zaručit plnohodnotné využití korozní komory. Prodejní tým firmy LABIMEX CZ i servisní zázemí pracuje od roku 1997 v téměř nezměněném základním personálním obsazení, mnohému jsme se už naučili a požadavky našich uživatelů jsou nám při každém novém projektu dalším poučením.

Důležitou součástí servisních prací jsou kalibrační služby. Zákazník může využít kalibračních služeb v oblasti měření teploty a relativní vlhkosti v souladu s ISO 17025 laboratoří servisní firmy akreditované ČIA. Vstupní akreditované kalibrace nových strojů poskytujeme zdarma.

Závěrem

Jak jsem již zmínil, katalogově se vyrábí skoro 100 verzí komor, které mohou být dále modifikovány. Tato široká skladba možností poskytuje dobrou šanci nalézt zařízení vhodné pro každou aplikaci. Podle zkušebních norem je možno upravovat řídicí systémy, rozsahy průtoků medií a podobně. S výběrem a specifikací podle zadaných norem rádi pomůžeme.

Věřím, že každý zákazník má možnost si vybrat dobrý stroj na míru jeho potřebám.

Prodejní a servisní tým firmy LABIMEX CZ je tu pro Vás, těšíme se na naši spolupráci, kdy spokojený zákazník je největší odměnou za naši práci.

Kyanidové havárie na tocích

Ing. Jaroslav Růžička, Praha

Obecná charakteristika kyanidového znečištění

Hlavním zdrojem jsou odpadní vody z povrchových úprav, kde se kyanidy vyskytují v jednoduché formě (CN⁻, HCN), popř. jako komplexy s řadou těžkých kovů s rozdílnou mírou disociace. Nejstabilnější jsou komplexy s Fe a Co. Analyticky rozlišujeme celkové a snadno uvolnitelné kyanidy, jejich koncentrace ve vypouštěných odpadních vodách je dána mírou výnosu lázní do oplachových vod, výrazně vyšší obsahy vznikají při čištění nebo obměně funkčních lázní.

K jejich zneškodnění se používají oxidační postupy (sloučeniny chloru, peroxid vodíku, ozon apod.) za podmínek co nejdůslednější segregace od ostatních odpadních vod.

Případy mimořádného znečištění povrchových vod kyanidy z provozů povrchových vod v průběhu uplynulých desetiletí byly vždy podrobně vyhodnocovány. Jejich příčinami bylo v zásadě buď selhání stavebního zabezpečení provozních či manipulačních ploch nebo selhání zneškodňovacích postupů, zejména při vypouštění odpadních koncentrátů. V druhém případě hrálo vždy roli selhání obsluhy, analytické kontroly apod.

Indikátorem úniků kyanidů do povrchových vod jsou vždy hromadné nebo částečné úhyny ryb dle výše koncentrací. Úhyn nastává v důsledku poruchy jejich nervového systému, poruchou dýchacího ústrojí s následnou delší dobou agonie. Dostanou-li se zasažené ryby do prostředí čisté vody nastává jejich zotavení. Variabilitu toxických účinků, zejména nižších koncentrací kyanidů ovlivňuje i druhová odolnost ryb a zejména další možné doprovodné faktory (hodnota pH, teplota) a zejména deficit kyslíku. Toxicita jednoduchých a volných kyanidů se pohybuje v rozmezí 0,05-1,0 mg/l, pro povrchové vody platí v současnosti limit pro snadno uvolnitelné kyanidy ve výši 0,005 mg/l.

U vlivu kyanidů nelze dále vyloučit souběh účinků dalších toxických látek. Nejběžnější je přítomnost těžkých kovů, z nichž některé (Co, Fe) tvoří s kyanidy stabilní komplexy, které jsou málo toxické. Avšak jejich disociace může být zdrojem sekundárně se projevující toxicity na ryby. Toxicita samotných kovů na ryby je ve srovnání s kyanidy výrazně nižší, to však neplatí, pokud jde o širší spektrum ostatní vodní biomasy.

Neopomenutelná je však přítomnost reziduí použitých oxidačních činidel pro detoxikaci kyanidů. Závažná je zejména přítomnost sloučenin na bázi aktivního chloru, která ve vypouštěném znečištění indikuje absenci dechlorace odpadních vod (koncová operace detoxikace kyanidů). Toxicita chloru na ryby se pohybuje v rozmezí 0,04-0,2 mg/l a jeho souběžný výskyt s kyanidy může výrazně zvýšit především bezprostřední rozsah otravy ryb.

Dále je důležitý mechanismus odbourání kyanidů v toku, který je prioritně závislý na jejich disociaci na HCN (v závislosti na pH). Ta díky své těkavosti podléhá odvětrávání. Souběžně dochází též k biochemické degradaci. Obvyklý průběh otravy ryb v důsledku úniku kyanidů spočívá v přechodu od rozsáhlejšího úhynu k projevům omezenějšího napadení s následnou částečnou regenerací. Ze zkušeností z hodnocení kyanidových havárií vyplývá, že hydraulické podmínky příčné a podélné disperze a projevy toxických účinků na ryby nebývají s ohledem na popsané faktory přímočaré.

Poznatky z kyanidových havárií

Zkušenosti z následků kyanidových havárií byly získávány postupně z jednotlivých případů, které početně kulminovaly v období 1980-1981.

Jako příklad je uveden stručný popis kyanidové havárie na Jizeře (1976):

V Šroubárnách Turnov došlo k úniku asi 3000l alkalicko-kyanidové lázně ze zásobní nádrže. Uniklý koncentrát se dostal kabelovým kanálem do dešťové kanalizace a dále do místní vodoteče. Pracovníci místní MOČRS Svijany zjistili hromadný úhyn ryb na Jizeře a poté bylo zahájeno šetření orgány státní správy na místě havárie. Bylo zjištěno, že k úniku došlo únikem netěsností na spodní části nádrže a bylo vyčísleno, že během poruchy unikalo CN 4,3g/s. Byly dále varováni níže položení odběratelé vody a u významného odběru Pražských vodáren v Káraném byl krátkodobě přerušena odběr vody.

Kvalitativní monitoring na toku zjistil následující koncentrační vývoj v povrchové vody Jizery:

Obsah volných kyanidů bezprostředně ovlivněném úseku se pohyboval v rozmezí desetin mg/l, po jedenácti kilometrech nastal pokles na hodnoty kolem 0,1 mg/l.

V dalších úsecích Jizery v profilech Bakov n. Jizerou – Vinec byly zjišťovány pouze celkové kyanidy v koncentracích 0,2-0,4 mg/l.

Z údajů o počátku úniku a z hodnot laboratorní kontroly bylo odvozeno, že koncentrační vlna kyanidů se pohybovala v rozmezí kolem 0,46 m/s.

Situace se však zkomplikovala tím, že se zpožděním čtyř dnů došlo na Jizeře v úseku Malá Bělá – Josefův Důl k dalšímu úhynu ryb. Výsledky pitvy těchto ryb zjistily příčinu ve společném působení kyanidů a nedostatku kyslíku. Tato anomálie byla vysvětlena tím, že byl způsoben výplachem kyanidů v důsledku srážek a zvýšeným průtokem vody v Jizeře. Dalo se také předpokládat, že ryby intoxikované kyanidy se dostaly do úseku s deficitem kyslíku.

Další série kyanidových havárií byla způsobena především nezvládnutelnou detoxikací vypouštěných koncentrovaných lázní na neutralizační stanice (Alba Hořovice, Velamos Loučná, LOM Praha Malešice a další). Příčiny byly následující:

Neznalost parametrů likvidace kyanidových kapalných koncentrátů ve vztahu k obvyklému režimu pro oplachové vody.

Absence koordinace mezi producentem odpadních koncentrátů (galvanizovnou) a provozovatelem neutralizační stanice, pokud jde o režim jejich vypouštění.

Nespolehlivé zjištění výchozí kvality kyanidových koncentrátů a zejména sledování průběhu zneškodnění včetně bezpečného dosažení zbytkové koncentrace.

Situace byla dále komplikovaná neúplností provozní dokumentace, pokud šlo o zvládnutí nárazového úniku kyanidových koncentrátů.

Uvedené případy byly podrobně analyzovány a postupně byly vypracovány organizační a legislativní opatření, kterými byl další vývoj kyanidových havárií zcela zastaven.

Kyanidová havárie na Bečvě

Uvedený případ se stal v září 2020 a je po dlouhé době zatím zcela ojedinělý. V současnosti je vyšetřován, jak orgány státní správy, tak Policií ČR s klasifikací podezření na trestný čin. Dále se touto havárií i zabývala zvláštní komise Poslanecké sněmovny, která vydala v září 2021 závěrečnou zprávu. Komise se nezabývala zdrojem ani příčinami úniku kyanidů, zaměřila se prioritně na činnost jednotlivých orgánů a zejména na návrhy dalších organizačně-legislativní opatření.

Z dostupných údajů lze vlastní průběh havárie shrnout takto:

Únik kyanidů do toku (tehdy neznámé toxické látky) projevující se úhynem ryb byl zjištěn rybáři dne 20.9.2020 v dopoledních hodinách v profilu Choryně.

Po ohlášení se do šetření havárie postupně zapojily příslušné úřady, Záchraná služba, Povodí Moravy aj. Byly provedeny odběry vzorků vody a uhynulých ryb a toto vzorkování se postupně rozšířilo na celý podélný profil Bečvy, v kterém byly zaznamenány průkazné projevy otravy ryb. Důležité bylo zjištění, že toxická vlna na toku byla krátkodobá, což potvrdil stav v profilu Choryně, kde v 17:20 hod byly již zjištěny ryby bez příznaků otravy.

Jako aktivní opatření k snížení dopadu havárie v jejím počátku bylo provedeno nadlepšení průtoku v Bečvě intervenčním vypouštěním vody z přehrady Bystřička.

Zpráva dále kriticky hodnotí počáteční pomalý postup šetření, malý přehled o všech výpustích odpadních vod v daném úseku a zejména neprovedení rozboru vzorků z těchto vyústí. Na základě rozboru stávajících předpisů byly dále navrženy doplňující organizačně-právní opatření. Podle autorů zprávy je třeba „aby se podobná havárie na Bečvě, ani na jiném místě již neopakovala“.

Souhrn hodnocení, obsažený ve zprávě nelze zcela bez výhrad přijmout. Jde zejména o následující:

Hodnocení ekologické havárie bez zjištění příčin a zejména okolností, za kterých došlo k úniku kyanidů nedává dostatečnou záruku kompletnosti opatření, která by měla mít vysoký preventivní efekt.

Metodicky je zavádějící hodnocení činností jednotlivých organizací, aniž by byl k dispozici přesný časový průběh havárie, včetně doprovodných opatření. K tomu lze podotknout, že velmi účelné by bylo navázat na dřívější zkušenosti se zvládnutím a vyhodnocením podobných havárií.

Pozdní zjištění kyanidů jako příčiny hromadné otravy ryb zcela zpochybňuje potřebu široce pojaté laboratorní kontroly všech vyústí v počáteční fázi prováděných opatření. K tomu lze poznamenat, že u havárií podobného typu lze i následně identifikovat zdroj znečištění pomocí metod ekologicko-forenzní analýzy.

Subjektivní výpovědi některých svědků (zejména z řad rybářů) vyžadují korekturu z hlediska věcného přínosu pro vyšetřování celé havárie.

Popsaný průběh kyanidové havárie na Bečvě ukazuje, že je účelné pro objektivní vyhodnocení daného případu vycházet z výsledků celého probíhajícího šetření a také využívat zkušenosti z dřívějších případů.

Seznam použitých podkladů

- 1) Zpráva o problematice kyanidových havárií, býv. ÚSVI Praha, 1981
- 2) Zásady pro likvidaci kapalných kyanidových koncentrátů, vznikajících v provozech povrchových úprav kovů, býv. ÚSVI Praha, 1982
- 3) Kyanidová havárie na Jizeře, soukromý archiv, 1976

56. celostátní aktiv galvanizérů Jihlava 2023

- 4) Lubomír Hanel, Ochrana ryb a mihulí, 1995
- 5) Svobodová Z., Účinky kyanidů na ryby, Veterinářství, 09/2000
- 6) Nabělková J., Těžké kovy v drobných městských tocích a jejich význam, Vodní hospodářství č. 6/2009
- 7) Pitter P., Hydrochemie, 2009
- 8) Závěrečná zpráva vyšetřovací komise k ekologické katastrofě na řece Bečva, Sněmovní dokument 9016, 09/2021
- 9) ČSN 75 6505, Zneškodňování odpadních vod z povrchových úprav kovů a plastů, 1991
- 10) Nařízení vlády č. 401/15 Sb. o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění povrchových a odpadních vod.

Inzertní příloha