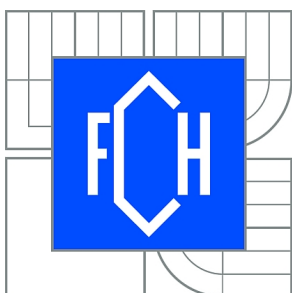




VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

ZINKOVÉ POVLAKY

ZINC COATINGS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

LUBOR ZDAŘIL

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. MARTIN ZMRZLÝ, Ph.D.

BRNO 2012



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání bakalářské práce

Číslo bakalářské práce:	FCH-BAK0554/2010	Akademický rok: 2011/2012
Ústav:	Ústav chemie materiálů	
Student(ka):	Lubor Zdařil	
Studijní program:	Chemie a chemické technologie (B2801)	
Studijní obor:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (2808R016)	
Vedoucí práce	Ing. Martin Zmrzlý, Ph.D.	
Konzultanti:		

Název bakalářské práce:

Zinkové povlaky

Zadání bakalářské práce:

Popis základních mechanismů koroze.

Výroba zinkových povlaků a principy zvyšování jejich odolnosti.

Současná problematika speciálních variant zinkových povlaků.

Termín odevzdání bakalářské práce: 25.5.2012

Bakalářská práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu bakalářské práce. Toto zadání je přílohou bakalářské práce.

Lubor Zdařil
Student(ka)

Ing. Martin Zmrzlý, Ph.D.
Vedoucí práce

prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 31.1.2011

prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Cílem této práce je popis koroze jako hlavního děje při znehodnocování materiálu a dále základních typů koroze. Poté je popsána možnost ochrany materiálu proti korozi použitím vhodné volby povrchové úpravy materiálu. Z této široké oblasti protikorozní ochrany byl následně důraz kladen na slitinové povlaky na bázi zinku, které jsou v současnosti předmětem zájmu výzkumných pracovišť

Klíčová slova:

korozní odolnost, zinkové povlaky, galvanizace, slitinové povlaky

ABSTRACT

The aim of this work is a description of corrosion as a major phenomenon in the degradation of the material and the description basic types of corrosion. Then the material protection possibilities are described using a suitable choice of surface treatment. From the wide field of coating systems, electrodeposited zinc based alloys coatings were emphasized. their subsequent increase of corrosion resistance by applying powder coatings. Alloy coatings that are in the focus of recent research were discussed.

Key words:

corrosion resistance, zinc coatings, elektrodopozition, alloy coatings

ZDAŘIL, L. *Zinkové povlaky* Brno: Vysoké učení technického v Brně, Fakulta chemická, 2011. 59 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Martin Zmrzlý, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje byly správně a úplně citovány. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

.....
podpis

Poděkování:

Rád bych poděkoval všem, kdo mi pomohli vypracovat tuto práci, hlavně Ing. Martinovi Zmrzlému, Ph.D za jeho odborné vedení, cenné rady a připomínky.

OBSAH

1	Úvod.....	7
2	Teoretická část.....	8
2.1	Koroze [1,2]	8
2.1.1	Chemická koroze.....	8
2.1.2	Elektrochemická koroze	8
2.2	Mechanismy koroze	9
2.2.1	Potenciál elektrod.....	9
2.2.2	Depolarizace.....	10
2.2.3	Galvanická koroze.....	10
2.2.4	Mechanismus koroze z pohledu homogenity reakce.....	11
2.3	Vnější projevy koroze [1,2]	12
2.3.1	Rovnoměrná koroze	12
2.3.2	Nerovnoměrná a skvrnitá koroze	12
2.3.3	Štěrbínová koroze.....	12
2.3.4	Nítková koroze	13
2.3.5	Důlková koroze	13
2.3.6	Bodová koroze	13
2.3.7	Mezikrystalová koroze	14
2.3.8	Extrakční koroze	14
2.3.9	Korozní praskání	14
2.3.10	Poškození vodíkem	14
2.4	Povrchové úpravy materiálů [7].....	15
2.4.1	Organické povlaky – nátěry	16
2.4.1.1	Ochranný účinek	16
2.4.1.2	Složení nátěrových hmot.....	17
2.4.1.3	Aplikace nátěru	18
2.4.1.4	Úprava podkladu pod nátěr	18
2.4.2	Organické povlaky – opryžování	19
2.4.3	Anorganické povlaky - kovové	19
2.4.3.1	Postupy přípravy kovových povlaků	20
2.4.3.2	Hliníkové povlaky.....	20
2.4.3.3	Zinkové povlaky	20
2.4.3.4	Měděné povlaky	21
2.4.3.5	Chromové povlaky	21
2.4.3.6	Niklové povlaky	21
2.4.3.7	Cínové povlaky	22
2.4.3.8	Povlaky z olova, cínu-olova.....	22
2.4.3.9	Povlaky z drahých kovů.....	22
2.4.4	Anorganické povlaky nekovové - konverzní	22
2.4.5	Anorganické povlaky nekovové.....	23
2.4.6	Anorganické povlaky nekovové - povlaky cementové povahy	23
2.4.7	Anorganické povlaky nekovové – ostatní	24
2.5	Korozní prostředí [14].....	24
2.6	ZINEK [2]	25

2.6.1	Elektrolytické (Galvanické) povlakování	26
2.6.1.1	Proudová hustota.....	27
2.6.1.2	Faradayovy zákony	27
2.6.1.3	Řada napětí kovů a přepětí vodíku.....	28
2.6.1.4	Proudový výtěžek.....	29
2.6.1.5	Polarizace elektrod.....	29
2.6.1.6	Svorkové napětí	30
2.6.1.7	Katodické vylučování kovů	30
2.6.1.8	Hloubková účinnost	31
2.6.1.9	Typy lázní pro galvanické zinkování	31
2.7	Technologie zinkování [3,20]	34
2.7.1	Hrubé odmaštění	34
2.7.2	Moření	36
2.7.3	Elektrolytické odmaštění.....	38
2.7.4	Dekapování	38
2.7.5	Pasivace zinkového povlaku	40
2.8	Práškové nátěrové hmoty [5]	42
2.8.1	Příprava podkladu	45
2.8.2	Zhotovování povlaků z PNH.....	45
2.9	Komentář výsledků výzkumu slitinových povlaků.....	47
2.9.1	Slitinové povlaky Zn-Ni.....	47
2.9.2	Slitinový povlak Zn – Mn	51
2.9.3	Povlaky Sn – Zn	53
2.10	Diskuse k rešeršním výsledkům	54
2.10.1	Povlaky obsahující nikl	54
2.10.2	Povlaky obsahující mangan.....	55
2.10.3	Povlaky obsahující cín	55
3	Závěr.....	56
4	Seznam použitých zdrojů.....	57
5	Seznam použitých zkratk.....	59

1 ÚVOD

Korozní inženýrství je velmi aktuálním a rozvíjejícím se oborem. Jeho ekonomický dopad pro společnost je značný, neboť každoroční ztráty způsobené korozí se pohybují v rozmezí 2 - 5 % HDP [1].

Velmi populárním a technologicky dobře zvládnutým oborem ochrany proti korozi je galvanické nanášení zinkových povlaků. Jedná se o technologii efektivní, ekonomickou a vytvořené povlaky vynikají i po estetické stránce.

V žádném případě se však nejedná o obor stagnující nebo dokonce vývojově zaostávající. V celém odborném světě probíhá intenzivní výzkum nových možností úpravy technologických podmínek, využití nových, např. aprotických, rozpouštědel, tvorby kompozitních povlaků s lepšími mechanickými vlastnostmi atd.

Právě podání souhrnu o výsledcích výzkumu v těchto nových oblastech si (kromě úvodního popisu a vysvětlení efektivity galvanického zinkování) dává za cíle předkládaná bakalářská práce.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Koroze [1,2]

Je samovolně probíhající nevratný proces, kdy dochází k rozrušování a znehodnocování materiálu vlivem chemické nebo elektrochemické reakce s okolním prostředím. Koroze postupně prostupuje od povrchu materiálu do jeho vnitřku. Korozi podléhají téměř všechny materiály. Nejen kovy a jejich slitiny ale i nekovové materiály, jako jsou anorganické látky, keramické nebo silikátové (sklo, beton), organické látky (guma, plasty) a jiné.

Dále budeme zabývat korozi kovových výrobků, které všechny podléhají korozi, mimo výrobků z těch kovů které se v přírodě nachází v ryzím stavu. Tím se snižuje užitná hodnota výrobku například snížením elektrické vodivosti, ztrátou mechanických vlastností nebo zhoršením vzhledových vlastností výrobku. Korozní odolnost závisí na mnoha faktorech: chemické složení kovu, na mechanickém a tepelném zpracování, jakosti povrchu dále na složení, koncentraci, tlaku a teplotě korozního činidla a také působení dalších vlivů jako je mechanické namáhání, průchod elektrického proudu nebo styk s jiným kovem aj. Většina kovů a jejich slitin jsou termodynamicky nestabilní. Stabilní jsou jejich oxidy, sulfidy nebo jiné chemické sloučeniny s nekovy. V tomto stavu se nacházejí v přírodě a do tohoto stavu se snaží vrátit. Samovolný průběh koroze je způsobován tím, že korozní systém (materiál a prostředí) směřuje do pravděpodobnějšího stavu s menší Gibbsovou energií. Tomuto se snažíme zabránit vhodně zvolenou ochranou. Z pohledu fyzikálně chemických dějů existují dva základní druhy koroze: chemická a elektrochemická. V obou případech se jedná o oxidaci. [1,2]

2.1.1 Chemická koroze

Chemická koroze je děj, při němž nejčastěji dochází k chemické reakci mezi prostředím a materiálem. Znehodnocení materiálu nastává přímým působením prostředí na kovový materiál. Atomy materiálu se přímo ovlivňují s atomy obklopujícího korozního prostředí. V případě koroze kovových materiálů jde o přímý přestup elektronů z kovu do korozního činidla obvykle za zvýšených teplot, rozpouštění v nevodivých koncentrovaných kyselinách, organických rozpouštědlech aj. Základní příčinou je termodynamická nestálost kovů v různých prostředích, spojená s přechodem kovu do stálejšího stavu zplodin koroze. Samovolný proces koroze bude probíhat za podmínky, že $\Delta G < 0$. [1]

2.1.2 Elektrochemická koroze

Elektrochemická koroze je děj, při kterém dochází k rozrušování kovů za vzniku elektrického proudu. Nutná podmínka pro vznik tohoto typu koroze je přítomnost elektrolytu a elektrod. **Elektrolyt** je elektricky vodivý roztok nebo tavenina, ve kterém je průchod proudu umožněn pohybem iontů a elektronů. Z kovu se pak částice mohou přenášet na větší vzdálenosti a vzniká korozní článek podobný článku galvanickému. **Elektrody** jsou ve většině případů tvořeny kovovým materiálem.

Elektroda, která vysílá své kladné ionty do elektrolytu, se nabíjí záporně a ionty nebo molekuly se na ní oxidují, čímž formální mocenství dotyčného prvku v iontu nebo molekule stoupá. Nazývá se anoda a rozpouští se.

Elektroda, která kladné ionty na sebe přitahuje, se nabíjí kladně a ionty nebo molekuly se na ní redukují, čímž dochází ke snížení formálního mocenství prvku v iontu nebo molekule. Nazývá se katoda a nerozpouští se.

Mezi anodou a katodou vzniká elektrické napětí nazývané elektrodový potenciál. Jeho hodnota [V] se určuje relativně jako rozdíl potenciálů mezi dvěma elektrodami v přítomnosti určitého elektrolytu. Elektrodový potenciál se většinou v průběhu času mění v důsledku různých vlivů, čímž je ovlivněna i rychlost koroze. Hodnota elektrodového potenciálu posuzovaného kovu zjištěná vůči vodíkové elektrodě (smluvně stanovena elektroda s nulovou hodnotou napětí) se nazývá standardní elektrodový potenciál a platí pouze pro čistý povrch kovu a tedy pro začátek koroze, případně článek v bezproudém stavu (což lze realizovat vysokým odporem vnější části obvodu). Kovy, které mají proti vodíkové elektrodě zápornější napětí, se nazývají neušlechtilé a tvoří vůči ní anodu. Kovy, které mají proti vodíkové elektrodě napětí kladnější, se nazývají ušlechtilé a tvoří vůči ní katodu. Při hodnocení dvou kovů nebo kovových materiálů vůči sobě nezáleží na absolutní hodnotě jejich standardního potenciálu, ale na vzájemném rozdílu jejich elektrodového potenciálu. Jeden z materiálů je vždy vůči druhému elektronegativnější (méně ušlechtilý), ten tvoří anodu a tedy koroduje. Standardní elektrodový potenciál neukazuje skutečnou odolnost proti korozi. Ta závisí na mnoha dalších okolnostech, především na (zejména oxidických) povlácích korozních produktů vytvářených elektrolytem na povrchu materiálu. To pak má za následek pozměněné postavení oproti původní řadě standardních potenciálů viz tabulka č.1. Základem nové řady je pak tzv. korozní potenciál, který zahrnuje vliv korozních produktů na povrchu anody a které většinou snižují elektrodový potenciál. Toto snížení může vést v některých případech až k pasivaci. [1]

Tabulka č.1: Řada kovů dle skutečné korozní odolnosti (průměrná) od nejnižší k nejvyšší [1]

Mn	Mg	Zn	Cd	Fe	Sn	Al	Pb	Ni	Cu	Cr	Ag	Ti	Zr	Au	Pt
----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----

2.2 Mechanismy koroze

2.2.1 Potenciál elektrod

Elektrodový potenciál má zásadní význam pro průběh elektrodové reakce. Pro každou rovnováhu elektrochemické reakce existuje rovnovážný potenciál E_r , který je výsledkem ustavení rovnováhy mezi průběhem elektrodového děje ve směru redukce a průběhem elektrodového děje ve směru oxidace. V případě že kovy jsou ponořeny do roztoků neobsahujících jejich ionty, jsou jejich elektrodové potenciály nedefinovatelné a nerovnovážné. Ovšem v praxi je v každém roztoku (i v destilované vodě) uvažována minimální koncentrace iontu $10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

Potenciál elektrody z kovu závisí na jeho elektrochemické ušlechtilosti vyjádřené standardním potenciálem E^0 a na aktivitě a (koncentraci) vlastních iontů přítomných v roztoku podle Nernstova vztahu:

$$E_r = E^0 + \frac{R \cdot T}{2,3 \cdot z \cdot F} \cdot \log a_{M^{z+}} \quad (1)$$

Kde R je plynová konstanta $8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ a T [K] je absolutní (termodynamická) teplota. Hodnota tohoto potenciálu je významná pro kinetiku anodické reakce korozního děje. Pro kinetiku katodické reakce korozního děje je oproti tomu důležitý rovnovážný potenciál redukční reakce při které dochází k redukci oxidačního činidla neboli depolarizátoru. Tento potenciál je vyjádřen Nernst-Petersovým vztahem (s přenosem jednoho elektronu):

$$E_{r,D} = E_D^0 + \frac{R \cdot T}{2,3 \cdot F} \cdot \log \frac{a_{ox}}{a_{red}} \quad (2)$$

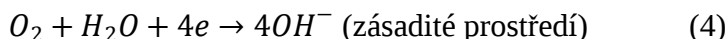
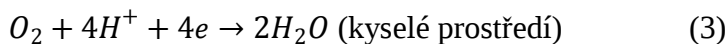
Kde E_D^0 je standardní potenciál depolarizační reakce a logaritmický člen je poměr aktivit oxidované a redukované formy depolarizátoru účastnícího se katodické reakce korozního děje. Tato reakce je také závislá na transportních procesech v prostředí.

Důležitým závěrem vyplývajícím z rovnice (1) je skutečnost, že s rostoucí aktivitou vlastního kationtu v okolním roztoku je kovový povrch čím dál méně ochotný k další tvorbě kationtů, což znamená, že se jeho potenciál posouvá k vyšším hodnotám a je tedy čím dál, tím více katodický. V běžných roztocích, kterým jsou kovy vystaveny při provozu je aktivita vlastních kationtů nižší než jednotková a výsledný E_r je tedy zápornější než standardní elektrodový potenciál. V případě např. šterbinové koroze (jejího méně častého případu, kdy řídícím dějem není kyslíková nebo vodíková depolarizace – viz níže), však může aktivita kationtu ve šterbině výrazně vzrůst a anodou se potom stává okraj šterbiny, kde je koncentrace kationtu nižší.

2.2.2 Depolarizace

Z hlediska dalšího vysvětlení korozních mechanismů je nyní nutné zavést pojem depolarizace. Depolarizační reakce (3, 4, 6, 7) je jakýkoliv děj kdy oxidační činidlo (např. kyslík) spotřebovává elektrony vzniklé na povrchu elektrody oxidací neutrálních atomů z krystalové mřížky kovu což je znázorněno na obrázku č. 1.

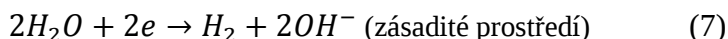
Při korozním ději jsou nejčastějšími depolarizátory vzdušný kyslík nebo vodíkové ionty. Hovoříme tedy o kyslíkové nebo vodíkové depolarizaci. Při kyslíkové depolarizaci probíhají sumární reakce:



Přičemž rovnovážný potenciál depolarizační reakce závisí na parciálním tlaku kyslíku p_{O_2} a na pH roztoku (při 25°C) podle vztahu:

$$E_r = 1,23 + \frac{0,059}{4} \cdot \log p_{O_2} - 0,059pH \quad (5)$$

Při vodíkové depolarizaci probíhají sumární reakce:



rovnovážný potenciál opět závisí na pH roztoku a parciálním tlaku vznikajícího vodíku (při 25°C):

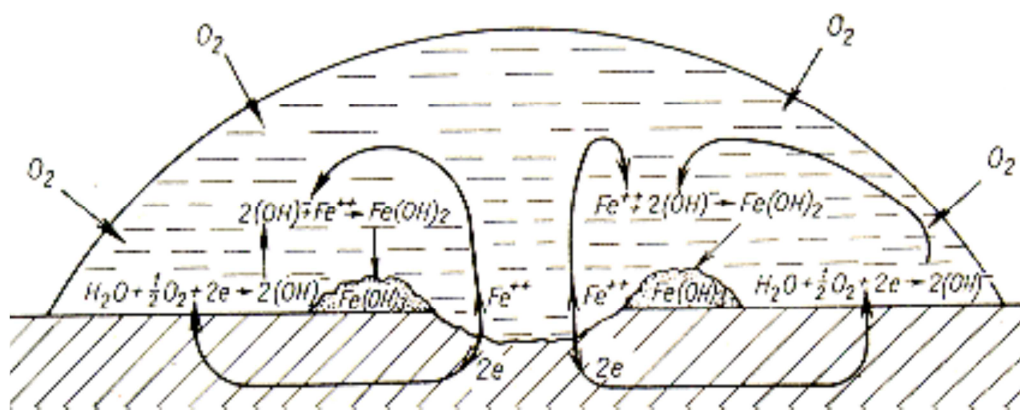
$$E_r = -0,059pH - \frac{0,059}{2} \cdot \log p_{H_2} \quad (8)$$

Rovnovážný potenciál a rychlost depolarizační reakce se tedy zvyšuje s rostoucí kyselostí roztoku jak v případě kyslíkové tak i vodíkové depolarizace. [12]

2.2.3 Galvanická koroze

O galvanické korozi hovoříme tehdy, když je příčinou napadení existence korozního makročlánku. Typická galvanická koroze se objevuje v případě korozních článků vznikajících na styku dvou různě elektrochemicky ušlechtilých kovů bez ochranných povlaků (spojení musí být vodivé). Anodická reakce (korozní napadení) se soustředí na méně ušlechtilý kov,

zatímco katodická probíhá na obou. Je-li anoda relativně malá oproti katodě, bude korodovat podstatně intenzivněji než bez vodivého galvanického spojení. Korozní napadení se soustředí na oblast přiléhající ke styku obou kovů. Šířka oblasti korozního napadení závisí na elektrické vodivosti korozního prostředí. Čím je vodivost menší, tím užší je oblast intenzivního napadení. Riziko galvanické koroze existuje u materiálů, jejichž potenciálový rozdíl je 0,25 V a větší. Typickými dvojicemi takových kovů jsou např. uhlíková ocel (chová se anodicky) - měď nebo zinek (chová se anodicky) – uhlíková ocel. Mohou se také objevovat další dva typy galvanických článků a to článek s diferenční aerací (místa kam má kyslík obtížnější přístup zůstávají aktivní a korodují podstatně rychleji ve srovnání s oksyločovanými místy, kde probíhá kyslíková depolarizace, a která jsou tedy katodami) rovnice depolarizace a kationtový koncentrační článek (vzniká díky rozdílné koncentraci iontů korodujícího kovu v různých místech roztoku. [1,2]



Obrázek č.1: Schéma korozního mikročlánku na povrchu oceli, kde kapka vody vytváří elektrolyt a dochází ke kyslíkové depolarizaci [1.]

2.2.4 Mechanismus koroze z pohledu homogenity reakce

Nejjednodušším případem korozního mechanismu je vznik galvanického makročlánku popsáný v předchozím odstavci. K tomu dochází zejména např. chybou konstruktéra nebo údržbáře zařízení, kdy jsou ve vodivém spojení konstrukční součásti vyrobené z kovu o výrazně odlišných korozních potenciálech (např. šroub z uhlíkové oceli v měděném plechu). Zde je třeba podotknout, že platí zákon zachování náboje, v časovém průběhu tedy i elektrického proudu a při malé ploše anody (oproti velké ploše katody) dochází ke vzniku velmi vysokých proudových hustot a tedy i rychlé korozi.

V případě koroze materiálu bez vzniku makročlánku byl historicky nejprve uvažován vznik tzv. mikročlánků. Jednalo se o závěr z pozorování, že čím je např. ocel čistším železem, tím pomaleji koroduje. Vysvětlení bylo podáno na základě mikrostruktury, kdy lze ukázat, že nečistoty (oxidy, sulfidy a jiné vměstky) i uhlík vázaný v podobě cementitu (Fe_3C) jsou oproti feritu (v podstatě čisté železo) katodičtější a ferit potom jakožto anoda koroduje. Obdobný závěr lze vyslovit i o hranicích zrn, jakožto nehomogenitě.

Otázkou potom zůstává, proč koroduje i velmi čistá nízkouhlíková homogenní ocel, případně i monokrystal feritu. Byly vysloveny domněnky o fluktuaci elektronové hustoty (podobně jako je tomu u dispersních Van der Waalových sil), nicméně, v současnosti všeobecně uznávanou [6] teorií je teorie smíšených potenciálů. Ta připouští v podstatě naprosto přirozený jev, kdy k oxidaci kovu i depolarizační reakci (tedy odstranění elektronů) dochází na témže místě. Na povrchu téhož kovu tedy probíhá oxidace i redukce, povrch nabyde tzv.

smíšeného potenciálu, který je dán standardními elektrodovými potenciály obou reakcí a rychlostí přenosu náboje a depolarizace.

2.3 Vnější projevy koroze [1,2]

2.3.1 Rovnoměrná koroze

Při rovnoměrné (celkové) korozi je povrch materiálů napaden přibližně stejně intenzívně po celé své ploše. Při tomto typu korozního napadení probíhají jak anodický tak katodický děj stejnoměrně po celé exponované ploše. Dochází tedy k stejnoměrnému rozpouštění kovu po celém povrchu a k tvorbě korozních produktů, často poměrně rozpustných. Tento typ koroze se objevuje i v případech, kdy na povrchu vzniká nerozpustná vrstva korozních produktů, ovšem za předpokladu, že tato vrstva umožňuje stejnoměrnou difúzi iontů po celém exponovaném povrchu. Povrch korodovaného kovu se jeví poměrně rovný a jen mírně drsný. Rychlost koroze je závislá kromě vlastností (složení, koncentrace, pohyb) elektrolytu hlavně na velikosti korodovaného povrchu. Tento typ koroze je nejméně nebezpečný, protože tloušťka materiálu se zmenšuje rovnoměrně a je možné správným dimenzováním tloušťky materiálu součásti udržet dlouho její funkčnost. Rovnoměrné korozi lze zabránit nebo ji omezit volbou vhodných materiálů, ochranných povlaků, použitím inhibitorů nebo katodickou ochranou. Tyto postupy lze použít samostatně nebo v kombinaci.

Typickým příkladem tohoto typu korozního napadení je koroze uhlíkové oceli nebo zinku ve zředěné kyselině sírové. Také atmosférická koroze uhlíkové oceli probíhá tímto způsobem (pokud povrch oceli není pokryt antikorozním povlakem). Podmínkou je existence vrstvičky vody, která se na povrchu vytváří kondenzací vodních par ze vzduchu a tím vytvoří elektrolyt. Anodu a katodu nemusí vždy tvořit dva rozdílné materiály, ale katodová a anodová místa mohou vznikat i na stejném kovovém materiálu. Například vznikem mikročlánků v důsledku elektrického potenciálu v samotné struktuře kovu. U ocelí tvoří železo v podobě feritu anodu, která se rozpouští a uhlík v podobě cementitu tvoří katodu. Rovněž v důsledku vnitřního pnutí v materiálu se například tvářená místa materiálu stávají anodou vůči místům netvářeným. [1]

2.3.2 Nerovnoměrná a skvrnitá koroze

Pokud proces koroze probíhá pouze v omezeném počtu míst, kde tak vznikají mělké důlky či skvrny, mluvíme o skvrnité korozi. Zbývající povrch kovu není korozně napaden. Při delší korozní expozici může tato forma přejít v rovnoměrnou korozi (důlky tzv. srostou). Při makroskopicky rozdílných vlastnostech kovu, lokálních fluktuacích složení a teploty korozního prostředí, různé rychlosti proudění prostředí a transportu korozních produktů na různých místech povrchu a nehomogenních vlastnostech korozních produktů je korozní rychlost napadeného materiálu lokálně rozdílná a vzniká tak nerovnoměrná koroze. [1,2]

2.3.3 Štěrbínová koroze

Tento druh korozního napadení se objevuje v jemných kapilárních štěrbinách nebo jiných místech se špatnou výměnou korozního prostředí (např. pod těsněním, ucpávkami). Vznikají zde koncentrační články urychlující korozi v aktivním stavu. Různá koncentrace kovových iontů v elektrolytu nacházejícím se ve štěrbině (v hlubších částech štěrby je koncentrace kovových iontů vyšší) vytváří kationtový koncentrační článek s oblastí anodického rozpouštění na vnějším okraji štěrby. Naproti tomu rozdíly v koncentraci kyslíku (tzv. článek s diferenční aerací) mají za následek vznik častějšího problému článku s anodickou

oblastí rozpouštění uvnitř štěrbin (vnější okraj s dobrým přístupem kyslíku tvoří katodu) což je posíleno v případě materiálů schopných pasivace, např. korozivzdorných ocelí. [1,2]

2.3.4 Nitková koroze

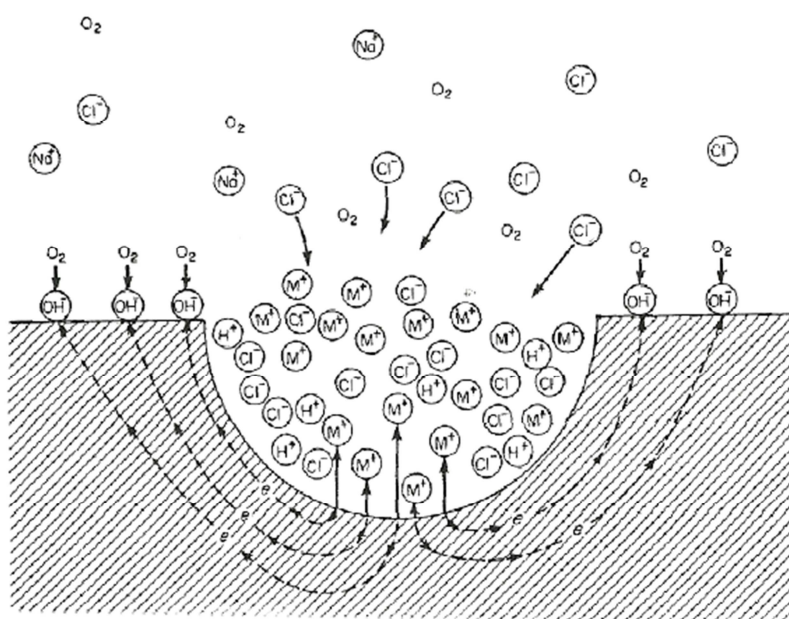
Je to zvláštní forma štěrbinové koroze, která se objevuje při expozici ve vlhké atmosféře. Toto napadení se objevuje především pod organickými povlaky, ale také pod cínovými, stříbrnými, zlatými a fosfátovými povlaky. [1,2]

2.3.5 Důlková koroze

Při místním zvýšení aktivity kovového povrchu nebo korozních produktů dochází k důlkové nebo bodové korozi, při které je zasažena jen malá část povrchu, ale napadení proniká do značné hloubky. O důlkové korozi se mluví tehdy, když hloubka napadení nepřevyšuje největší průměr důlku. [1,2]

2.3.6 Bodová koroze

Tento druh koroze se objevuje u materiálů, na jejichž povrchu se v daném korozním prostředí vytváří pasivní vrstva (tenká kompaktní vrstva oxidů). Typickými materiály jsou korozivzdorné oceli nebo hliník a jeho slitiny. Korozní napadení se koncentruje do většího či menšího počtu bodů, v nichž vznikají relativně úzké, ale hluboké důlky. Pro vznik korozních důlků je typická přítomnost chloridových iontů v korozním prostředí. Důlky nukleují v místech nehomogenit pasivní vrstvy nebo v místech nehomogenit korozního prostředí. Po nukleačním stadiu se rozbíhá autokatalytická reakce. Rychlé rozpouštění kovu uvnitř důlku má za následek vytváření kladného náboje v této oblasti a důsledkem toho je migrace chloridů do tohoto místa, aby se udržela elektroneutralita, jak je vidět na obrázku č. 2. V důlku je tedy vysoká koncentrace chloridových iontů, iontů kovu a v důsledku hydrolýzy i vodíkových iontů. Chloridové a vodíkové ionty stimulují rozpouštění kovu a korozi urychlují. Rozpustnost kyslíku je v koncentrovaných roztocích téměř nulová, nedochází tedy v důlku k žádné redukci kyslíku. [1,2]



Obrázek č. 2: Schéma autokatalytického pochodu při vzniku bodové koroze[6].

2.3.7 Mezikrystalová koroze

Při mezikrystalové korozi je napadána pouze úzká oblast při hranicích krystalických zrn, která má v důsledku strukturních změn sníženou odolnost proti korozi. Tento typ koroze proniká do značné hloubky materiálu, někdy i celým průřezem slitiny. Tím se poruší soudržnost materiálu a dochází ke ztrátě pevnosti, houževnatosti nebo i k rozpadu na jednotlivá zrna. Lokální napadení hranic zrn může být způsobeno různými příčinami např. obohacením nebo ochuzením o určité slitinové prvky nebo koncentrováním nečistot v této oblasti. Hranice zrn se chovají jako anody a vlastní zrna, která jsou mnohem rozměrnější, jako katody, což může výrazně zvýšit rychlost průniku koroze. Náchylné jsou chromové, chromniklové oceli, vysokopevnostní hliníkové slitiny. [1,2]

2.3.8 Extrakční koroze

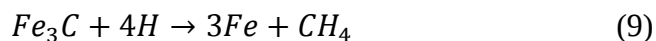
Při extrakční korozi koroduje převážně jen jedna chemická složka slitiny. V místě napadení je slitina ochuzována o korodující složku, což má za následek rozrušení povrchu i strukturní změny v hlubších partiích materiálu a následné zhoršení mechanických vlastností. Tento typ koroze je typický pro odzinkování mosazi a grafitizace šedé litiny. [1,2]

2.3.9 Korozní praskání

Praskání korozí za napětí je jev, při kterém dochází k porušení materiálu za mechanických napětí výrazně pod mezí pevnosti nebo i pod mezí kluzu. Rozeznáváme interkrystalické, transkrystalické a smíšené. Charakteristické je větvení na čele trhlin. Pro vznik korozního praskání je nutné a zároveň postačující splnit tři podmínky- citlivost daného materiálu ke koroznímu praskání, působení specifického korozního prostředí a přítomnost tahového mechanického napětí. [1,2]

2.3.10 Poškození vodíkem

Vodíkové poškození se může objevit jako důsledek působení jednak plynného prostředí, jednak elektrolytů. Při korozi v elektrolytech na katodických místech vzniká vodík ve stavu zrodu, tedy atomární, který může difundovat do krystalové mřížky kovu (na rozdíl od molekulárního vodíku, který difunduje do kovu velmi obtížně), kde způsobuje vodíkové zkřehnutí. Příčinou je pružná deformace mřížky intersticiálním vodíkem, který rekombinuje na molekulu vodíku, zvětší tím svůj objem a působí deformačně na krystalovou mřížku kovu. Větším rizikem je reakce s některými druhy z fází struktury kovu například s cementitem nebo intersticiálním tuhým roztokem uhlíku v železe (feritem).



Při vzniku methanu (9, 10) dochází k vytvoření vysokého napětí, které je způsobeno jeho tlakem na mřížku kovu. Methan není schopen difúze, a proto se koncentruje v místech karbidických částic při hranicích zrn a způsobuje vznik trhlin nebo podpovrchových puchýřů. Dalšími specifickými formami napadení jsou vibrační koroze, korozní únava, nožová koroze, exfoliační koroze a koroze bludnými proudy. Z hlediska zadání a účelného využití požadovaného rozsahu práce však nebudou dále diskutovány s tím, že jejich podrobnější popis může být nalezen v běžné korozní literatuře, např. [1,2]

Proti všem uvedeným faktorům se snažíme materiál chránit vhodnou ochranou proti korozi. Máme zejména tyto možnosti: Volbou vhodného materiálu pro dané korozní prostředí, konstrukčními úpravami materiálu, úpravu samotného korozního prostředí, vhodnou volbou povrchové úpravy anebo například katodovou nebo anodovou ochranou. [1,2]

2.4 Povrchové úpravy materiálů [7]

Nyní popíšme jeden z možných typů povrchové ochrany oceli vhodnou volbou povrchové úpravy materiálu. Prvním kritériem volby kovového materiálu pro dané podmínky jsou jeho fyzikální vlastnosti. Pro většinu aplikací volba materiálu obvykle zaručí získání výrobku s dobrými mechanickými a fyzikálními vlastnostmi. Omezení aplikace výrobku je pak často dáno korozní odolností povrchu. U mnoha kovových materiálů jsou tyto dvě vlastnosti protichůdné, tj. zpracování vedoucí k dosažení maximálních mechanických hodnot je obvykle doprovázeno snížením odolnosti proti korozi. Vhodným řešením tohoto rozporu bývá využití výhodných vlastností povrchu, který je nositelem korozní odolnosti a fyzikální vlastnosti jsou určovány základním kovem (jádro materiálu). Dosažení tohoto stavu je možné s využitím postupů povrchového materiálového inženýrství. Základní představa o možných postupech je uvedena v tabulce č.2. Z uvedených variant jsou jen některé využitelné z hlediska protikorozní ochrany.

Tabulka č.2 Rozdělení úprav povrchu [7]



Cílem úpravy povrchu je obecně dosažení a zlepšení těchto vlastností:

- tribologických (zvýšení kluzných vlastností, zvýšení odolnosti vůči opotřebení),
- mechanických (tvrdost, houževnatost, odolnost únavě),
- chemických (korozní odolnost, katalytická, schopnost, difúzní bariery),
- magnetických,
- vodivostních,
- optických,
- optoelektronických,
- estetických.

S potenciální nutností vytvoření povrchových vrstev je třeba počítat ve všech případech, kdy nesmí být narušena základní funkce součásti. Základním ochranným mechanismem povlaků je vytvoření bariéry mezi chráněným kovem a korozním prostředím. Podle typu povlaku se mohou následně projevit i doprovodné ochranné účinky např. galvanický (účinek obětované anody), destimulační (snížení agresivity prostředí) a inhibiční účinky. [7]

2.4.1 Organické povlaky – nátěry

Nátěry je ošetřeno asi 70 % chráněných kovových ploch. Nátěrová hmota v tekutém stavu obsahuje polymerní pojivo ve formě pravého nebo koloidního roztoku, plniva, pigmenty a další přísady. U práškových nátěrů je složení sušiny prakticky shodné, ale hmota není kapalná. Kapalného nebo alespoň plastického stavu se dosahuje při ohřevu během vytvrzování nátěru. U nátěrů připravovaných pomocí elektroforézy jsou koncentrace všech složek nátěru výrazně nižší. Po nanesení nátěrové hmoty na chráněný povrch následuje fáze, během níž z vrstvy mechanicky málo soudržné vzniká relativně kompaktní a soudržný film, vykazující měřitelnou soudržnost ve směru rovnoběžném i kolmém k povrchu a měřitelnou přilnavost k povrchu nebo předchozí vrstvě nátěru. Etapa vzniku filmu se nazývá schnutí nebo vytvrzování nátěru a dochází zde ke vzniku filmu buď fyzikálně (odpařením rozpouštědel) nebo chemickou reakcí. Ochranné vlastnosti vzniklého filmu závisí na pórovitosti, prostupnosti pro složky korozního prostředí a jeho přilnavosti k podkladu. [7]

2.4.1.1 Ochranný účinek

Nátěrové hmoty chrání povrch kovu proti korozi zejména těmito účinky:

- bariérovým,
- elektrochemickým,
- inhibičním.

Bariérový ochranný mechanismus je založen na přítomnosti bariéry, která znemožňuje nebo zpomaluje přístup korozního prostředí k povrchu kovu. Ochranná účinnost povlaku trvá, pokud nedojde k poruše jeho přilnavosti (proto je někdy uváděn tento mechanismus jako adhezni ochranný účinek). Dlouhodobá přilnavost nátěru je závislá na čistotě povrchu, která je podmíněna dodržením řádných podmínek přípravy povrchu a provádění nátěru - bezprašné prostředí, suchý povrch, předepsaná relativní vlhkost vzduchu.

Během expozice v korozním prostředí dochází různou intenzitou k jeho průniku jednak póry ve vrstvě nátěrové hmoty a dále difúzí objemem (filmem) nátěrové hmoty. Průnik póry lze omezit pečlivým dodržováním technologie nanášení a větším počtem vrstev (s každou další vrstvou nátěru klesá počet průchozích pórů asi na jednu desetinu). Závislost mezi tloušťkou vrstvy a počtem průchozích pórů se přitom liší podle typu nátěrové hmoty. Průnik filmem nátěrové hmoty lze zvláště pro plyny popsat klasickým mechanismem, tj. pronikající látka se adsorbuje na povrchu nátěru, rozpouští se v něm a desorbuje se na druhé straně nátěru, na rozhraní nátěr - kov. Průnik iontů je spojen s přítomností ionizovatelných skupin, fixovaných na makromolekule pojiva, a je pro něj nezbytná přítomnost vody.

Prostup filmem lze omezit jednak volbou vhodného pojiva (se stupněm prostorového zesíťování klesá prostupnost) a jednak použitím pigmentů vhodného tvaru, např. slídy, skleněných vloček apod., které svou přítomností prodlužují difúzní dráhu prostupujícím složkám prostředí.

Elektrochemickým účinkem se vysvětluje ochranné působení základních nátěrů s vysokým obsahem práškového zinku, obvykle nad 90 %. Tento účinek se však projeví krátkodobě po poškození nátěru, kdy dojde ke galvanickému ochrannému působení zinku. Z dlouhodobého hlediska je významnější jeho reakce s agresivními složkami prostředí a tvorba objemných korozních produktů, utěsňujících nátěr, tj. kombinovaný účinek bariérový.

Inhibiční ochranným účinkem působí součásti nátěru, které na rozhraní kov-nátěr vytvářejí prostředí, v němž je koroze kovu výrazně zpomalena. Dlouhou dobu byly jako inhibitory užívány sloučeniny olova, zvláště suřík, směsný oxid olova složení $2\text{PbO} \cdot \text{PbO}_2$, dále

ortoolovičitan vápenatý Ca_2PbO_4 (správný název dle současného názvosloví anorganické chemie je oxid vápenato-olovičitý), chromanové pigmenty, zvláště zinková žlut' složení $4\text{ZnO} \cdot 4\text{CrO}_3 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, chroman barnatý, olovnatý a směsné chromany, obsahující též alkalické kovy. Jako náhrada ekologicky závadných pigmentů (obsahujících Cr^{VI} a Pb) byly navrženy fosforečnany; např. fosforečnan zinečnatý $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, dihydrogentrifosforečnan hlinitý $\text{AlH}_2\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ aj. [7]

2.4.1.2 Složení nátěrových hmot

Nátěrová hmota je složena z polymerního pojiva ve formě pravého nebo koloidního roztoku, dále z plniva, pigmentů a přísad upravujících její reologické vlastnosti, zasychání, zabraňujících sedimentaci a tvorbě škraloupů, pění, a zlepšujících rozliv atd.

Nejčastěji jsou nátěrové hmoty tříděny podle pojivové báze, je možné se setkat i s tříděním podle použití, použitého rozpouštědla, počtu složek apod.

Podle typu pojivové báze, kde je z důvodů zažité praxe používáno termínů triviálních, rozeznáváme nátěrové hmoty např.:

- akrylátové - pojivem jsou estery kyselin polyakrylové a polymethylakrylové,
- alkydové - pojivem jsou polyestery, vzniklé esterifikací polykarboxylových kyselin polyalkoholy (do této skupiny patří hmoty v ČR označované jako "syntetické" základní barvy nebo emaily),
- asfaltové - pojivem jsou přírodní a ropné asfalty, případně kamenouhelná smola (mohou se kombinovat s epoxidy a polyuretany za vzniku epoxydehtů a polyuretandehtů),
- epoxidové - pojivem je epoxidová pryskyřice,
- chlorkaučukové - základním pojivem je chlorovaný přírodní kaučuk nebo nověji syntetický polyisopren,
- nitrocelulóзовé - pojivem jsou deriváty nitrátů celulózy (acetobutyrátcelulózy, acetylceluloza, etylceluloza a benzylceluloza),
- olejové - nejstarší skupina nátěrových hmot, jejichž pojivem je vysychavý rostlinný olej nebo olejopryskyřičné pojivo,
- polyesterové - pojivem těchto hmot jsou produkty reakce diolů s vícesytnými kyselinami,
- polyuretanové - pojivem jsou pryskyřice, vznikající reakcí vícefunkčních isokyanátů s látkami obsahujícími hydroxylové skupiny,
- silikonové - pojivem je silikonová pryskyřice, obsahující řetězce $-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-$ (smíšené metylfenylpolysiloxany),
- vinylové - na bázi polystyrenu, kopolymerů vinylchloridu, chlorovaného PVC a chlorovaných polyolefinů.

Kromě pojiv, inhibičních a bariérových pigmentů tvoří nátěrovou hmotu rozpouštědla, barevné pigmenty, plniva a modifikující přísady.

Rozpouštědly jsou aromatické, alifatické a nasycené uhlovodíky, alkoholy, ketony a estery, v nichž se rozpouští pojivová složka, a dispergují ostatní součásti nátěrové hmoty. Jako rozpouštědlo je někdy uváděna i voda, která však ve většině vodouředitelných nátěrových hmot tvoří spojitou fázi koloidního systému, v němž i pojivo tvoří dispergovanou nebo emulgovanou složku.

Barevné pigmenty jsou užívány jak organického tak anorganického původu, syntetické i přírodní. Z anorganických lze za nejdůležitější pigmenty považovat titanovou bělobu, oxidy na bázi železa, zelený oxid chromitý a ultramarín ($\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}_2$, křemičitan sodno-hlinitý s obsahem sulfidické síry).

Plnivy jsou téměř výlučně přírodní suroviny, mleté, tříděné, příp. prané či jinak čištěné, přitom neexistuje přesná hranice mezi pigmenty a plnivy (rozdělují se např. podle indexu lomu).

Funkcí plniva je zpevnění struktury filmu nátěrové hmoty, dále úprava viskozity a reologických vlastností, omezení matování, úprava mechanických vlastností filmu, omezení sedimentace, zlepšení přilnavosti a mnohé další - např. dosažení vodivosti, zvýšení koeficientu tření apod. Nejčastěji se užívají různé druhy vápenců a kříd, kaolin, živce, mastek, těživec (Baryt, síran barnatý), křemelina (nezpevněná (sypká) hornina, která je tvořena většinou opálovými schránkami rozsivek) slídy aj. [7]

2.4.1.3 Aplikace nátěru

Na povrch kovů mohou být nátěry nanášeny různým způsobem - štětcem, válečkem, pneumatickým stříkáním, stříkáním ohřátých nátěrových hmot, elektrostaticky, elektroforeticky a autoforeticky¹. Někdy je hmota nanášena navalováním mezi dvěma válci, jejichž vzdálenost určuje tloušťku vrstvy, máčením předmětu v promíchávané lázni nátěrové hmoty, poléváním, nanášením hmoty na pás s následným vypálením, aj. [7]

2.4.1.4 Úprava podkladu pod nátěr

Ochranné vlastnosti nátěru se mohou plně projevit pouze na dokonale připraveném podkladu. Pro případ, že by toho nebylo možné dosáhnout, je dobré vědět, že životnost správně zvoleného nátěrového systému provedeného na tryskaném povrchu je 2x - 4x vyšší než na povrchu ručně očištěném, s agresivitou atmosféry se přitom tento rozdíl zvyšuje. K čištění jsou využívány různé postupy jako např. ruční a strojní kartáčování, oklepávání a broušení, tryskání abrazivem nebo vodním paprskem. Následný postup úpravy spočívá v odmaštění, moření, příp. fosfatizaci. Úprava kovového povrchu pod nátěr je operací, která může významně ovlivnit životnost nátěrového systému, proto u náročnějších staveb je běžné, že

¹ Autoforéza je technologie, která vytváří organický povlak pouze na ocelovém povrchu. Povlak se vytváří chemickou reakcí, ponorem do vodné suspenze nátěrové hmoty (NH). Autoforetická NH obsahuje jako základ pryskyřici PVDC (polyvinylidenchlorid), která je v emulzní formě a její obsah nepřekračuje 5%. PVDC je v emulzní formě (micelách) udržován pomocí tenzidů (povrchově aktivních látek). Micely jsou na povrchu stabilizovány přítomností trojmocného železa (Fe^{3+}). V okamžiku styku stabilizované micely s povrchem čistého železa dochází, za přítomnosti fluoridových iontů (koncentrace – do 1g/l), k chemické reakci (synproporcionaci) mezi Fe povrchem a Fe^{3+} na povrchu micely. Vznikne Fe^{2+} v jehož přítomnosti se micely destabilizují a dojde k vyloučení organického povlaku na Fe povrchu. Chemická reakce probíhá tak dlouho, pokud není celý Fe povrch zablokovaný organickým povlakem, který pak zabrání další chemické reakci. Při reakci nevznikají žádné nebezpečné vedlejší produkty. Jediným produktem je dvojmocné železo, které se okamžitě převádí na trojmocné, pomocí přítomného oxidačního činidla, peroxidu vodíku. Při nárůstu železa nad technologicky přípustnou koncentraci je část autoforetické lázně odpuštěna a doplněna lázní novou.

celá realizace (tj. předúprava povrchu i vytváření nátěru) je kontrolována kvalifikovanými osobami, jsou zhotovována nebo později vybrána místa ošetřená nátěrem, na nichž se později sleduje postup degradace nátěrového systému tj. kvalita provedených prací apod. [7]

2.4.2 Organické povlaky – opryžování

Opryžování je používáno jako ochrana kovů proti koroznímu a abraznímu působení média v mnoha odvětvích průmyslu. K tomuto účelu se používá tvrdá pryž, přírodní pryž, nebo hmoty založené na přírodních nebo syntetických polymerech. Stále většího významu nabývají syntetické elastomery, vzhledem k mnohem širšímu spektru ovlivnitelných vlastností ve srovnání s přírodními elastomery. Velkého využití našly v minulosti systémy na bázi halogenovaných samovulkanujících látek na bázi chloroprenové pryže, které byly použity pro ochranu zařízení na úpravu vody, absorberů odsíření spalin apod. Tím, že jsou více zesíťovány, stávají se povlaky ebonitu (tvrdé pryže), odolnější vůči puchýřování a permeaci než povlaky z přírodní pryže. Pro nutnost dílenského zpracování nejsou aplikovány na nádoby větší než 100 m³. Pokud jsou na stavbě k dispozici topná média (voda, pára) umožňující ohřátí povrchu s povlakem až na 95 °C, je možné tvrdou pryží povlakovat i mnohem větší celky.

Povlaky pryží se zpravidla připravují jako vícevrstvé, např. vrstva měkké adhesivní vrstvy - vrstva ebonitu utěsněná vůči difúzi vody - korozně odolná měkká pryž (nádrž na konc. HCl s rozpuštěným chlorem).

Podobnými typy masivních organických povlaků (tloušťky až 5mm) jsou i povlaky / izolace bitumenové a polyethylenové, využívané hojně k ochraně liniových úložných zařízení. Vzhledem k tomu, že tyto povlaky pracují v systémech katodické ochrany, je podmínkou jejich dlouhodobé životnosti i vysoká rezistivita povlaku. Tím se omezí katodická ochrana z ekonomických důvodů (spotřeba elektrické energie) pouze na místa pórů a větších poruch v této vrstvě. Pro dosažení ochranného potenciálu oceli bez ochranné vrstvy (- 0,85 V), v půdě a ve vodě je zapotřebí dodržet proudovou hustotu v rozmezí 0,1 až 0,5 A·m⁻². Tímto způsobem se chrání téměř všechna dálková ocelová podzemní vedení (plynovody, ropovody, vodovody aj.). [7]

2.4.3 Anorganické povlaky - kovové

Základním ochranným mechanismem kovových povlaků je rovněž bariérový účinek. K uplatnění různých ochranných mechanismů dochází na nedokonalých povlacích.. Existence poruchy v povlaku a expozice tohoto místa koroznímu prostředí umožňuje uplatnění rozdílné elektrochemické povahy obou materiálů. Pokud povlakovaný kov je vzhledem k povlaku katodou (zinek na oceli), dochází ke korozi povlaku a ochraně základního kovu (povlak je obětovanou anodou). Přítomnost pórů v povlacích tohoto kovu zásadně neovlivňuje jeho životnost (v určitých mezích). Je-li povlakovaný kov anodou (cín na oceli) vzhledem k povlaku, je ochranná funkce tohoto povlaku pouze bariérová. Pokud je povlak porušen již z výroby nebo dojde k jeho porušení během aplikace, ustaví se po expozici poruchy v korozním prostředí články, v němž anodou (tj. korodujícím místem) je odhalený základní kov (navíc o malé ploše a tedy vysoké proudové hustotě) a katodou povrch povlakového kovu. Koroze základního kovu vede často až k odprýsknutí povlakujícího materiálu. Dosažení bezporuchových povlaků je velmi obtížné, proto se vytvářejí systémy s několika vrstvami povlakových kovů (Cu+Ni+Cr). [7]

2.4.3.1 Postupy přípravy kovových povlaků

Postup přípravy kovového povlaku významně ovlivňuje jeho následné vlastnosti. V průmyslovém měřítku jsou používány tyto postupy výroby kovových povlaků:

- plátování naválcováním nebo výbuchem: vzniknou povlaky o tloušťce 0,1-10 mm;
- žárové povlakování ponorem do taveniny, nástřikem, navařováním, termochemickým zpracováním;
- depozice ve vakuu PVD (Physical vapour deposition), CVD (Chemical vapour deposition), iontová implantace;
- pokovování z elektrolytů galvanické, autokatalytické.

Před nanesením kovového povlaku je nutné věnovat značnou pozornost úpravě povrchu podobně jako u nanášení nátěrových systémů. [7]

2.4.3.2 Hliníkové povlaky

Používají se jako ochranné povlaky oceli a vysoce pevných hliníkových slitin a jako dekorativní povlak na kovových i nekovových površích (dosažení vhodných optických vlastností).

K jejich výrobě se používá:

- žárový nástřik + následné tepelné zpracování,
- ponor do taveniny,
- difúzní povlaky (alitování - alumetování - kalorizace),
- elektrolýza (z taveniny),
- CVD, PVD,
- plátování (výbuchem, naválcováním),

Hliníkové povlaky jsou používány:

- k ochraně konstrukcí v atmosférických podmínkách (nástřik slitinou Al-Zn, možnost realizace na místě),
- k ochraně vysocepevných Al slitin.

Velmi vhodné jsou nástřiky hliníkem v kombinaci s nátěrem. [7]

2.4.3.3 Zinkové povlaky

Téměř polovina světové produkce zinku je spotřebována na výrobu Zn (Zn-Al) povlaků na ocelích. Je to dáno zejména poměrně dobrými ochrannými vlastnostmi vzniklých povlaků, snadnou realizovatelností a poměrně nízkou cenou zinku. Zinkové povlaky se připravují:

- z taveniny (hot dip galvanizing),
- nástřikem, tzv. metalizací,
- termodifúzním postupem (sherardování),
- galvanickými postupy.

Zinkové povlaky jsou nejčastěji využívány pro ochranu ocelových součástí před atmosférickou korozí, ve stavebnictví jako ochrana konstrukcí, střešních krytin, ventilačních kanálů, zásobních nádrží na vodu, trubek apod. Nejsou vhodné do kryptoklimat (mikroklima uzavřených prostorů s výskytem kondenzace bez pohybu vzduchu) a do prostředí častých kyselých dešťů. [7]

2.4.3.4 Měděné povlaky

Měděné povlaky se téměř výhradně připravují nanášením z elektrolytů, méně často plátováním nebo navařováním. Pro účely, kde se nevyžaduje korozní odolnost nebo jako základní vrstva se může vylučovat i cementační redukci z roztoku. Pokud jsou použity jako vrchní povlak, musí být chráněny průhledným lakem, aby nedocházelo k jejich vzhledovým změnám. Nejčastěji jsou používány jako podklad pro jiné kovy (Ni-Cr, Zn) nebo na nevodičích, jako základ pro další galvanicky vylučovaný povlak. [7]

2.4.3.5 Chromové povlaky

Chrom vyniká vysokou korozní odolností v mnoha kapalných prostředích, poměrně dobrou odolností proti oxidaci za vysokých teplot a též odolností k otěru, která vyplývá z jeho tvrdosti. Povlaky chromu mohou být buď dekorativní, ochranné nebo tzv. technické (zajišťují i jiné funkční vlastnosti - odolnost proti opotřebení apod.).

Ozdobně ochranné povlaky se používají jako kombinované v systému Ni-Cr nebo Cu-Ni-Cr, kde tloušťka chromu je vždy velmi nízká (pod 1 μm). Při těchto tloušťkách leží těžiště ochranné funkce na podkladových vrstvách. Chrom zajišťuje převážně dekorativní vlastnosti svým trvalým leskem, odolností proti tmavnutí a dalším povrchovým změnám. Technické povlaky mají řádově větší tloušťku (až několik desetin mm). Povlaků se používá pouze na ty funkční plochy, kde je třeba dosáhnout vysoké tvrdosti a otěruvzdornosti (nástroje, hlavně písty, tiskařské válce atd.), nebo pro renovaci provozem poškozených ploch. Zvláštním druhem povrchové úpravy je difúzní chromování ((inchromování) – sycení povrchu chromem ve směsi práškovitého chromu s oxidem hlinitým a malým množstvím chloridu amonného při teplotě 900–1100 °C.

Povlaky se připravují galvanicky nebo termickým nástřikem.

Prodloužením ochranné účinnosti ozdobně ochranných povlaků je zavedení vícevrstvých niklových povlaků (Duplex, Triplex). Vzhledem k tomu, že je velmi obtížné vylučování nepórovitých chromových povlaků, byly vyvinuty tzv. mikrotrhlinkové povlaky. Jejich korozní odolnost je založena na poznatku, že rozložením koroze do mnoha drobných anodických míst je snížena proudová hustota v jednotlivých místních článcích, a tím se sníží též stupeň korozního napadení. Na stejném principu fungují mikropórovité chromové povlaky, v nichž jsou póry vytvořeny velkým množstvím drobných inertních částic. [7]

2.4.3.6 Niklové povlaky

Niklové povlaky jsou používány zejména jako ochrana oceli, zinku a ostatních kovů před korozí, abrazí a erozí. Většina niklu je používána pro vytváření dekorativních povlaků o tloušťce 5-40 μm , s pokrytím obvykle 0,5 μm chromu - nedojde k tzv. matování povlaku.

Niklové povlaky se připravují galvanickými postupy, autokatalytickým vylučováním ("bezproudové" povlaky), navařováním a plátováním. Povlaky niklu jsou používány buď jako dekorativní (automobilový průmysl, jízdní kola, sanitární zboží, nástroje apod.) nebo technické; tyto povlaky mají tloušťku 25-500 μm a jsou vhodné pro zlepšení odolnosti proti opotřebení. Cena lesklého niklování na závěsu je orientačně stanovena na 10 Kč/dm² a hromadné lesklé niklování 30 Kč/kg (pro srovnání, cena galvanického zinku se pohybuje okolo 3 Kč/dm²). [7]

2.4.3.7 Cínové povlaky

Cín se v současné době používá ve formě povlaků a pájek. K jejich výrobě se využívá těchto postupů:

- ponor do taveniny,
- galvanické postupy,
- žárové stříkání.

Po vytvoření povlaku mohou být povlaky pasivovány (např. v kyselém nebo alkalickém roztoku chromanu). Tyto postupy se však z ekologických důvodů již omezují.

Pocínovaných plechů se používá k výrobě konzerv, kuchyňského nádobí apod. Pro většinu použití je dostatečující tloušťka 0,4 až 2,5 μm buď s organickým povlakem, nebo bez něj. Ponorové a elektrolytické povlaky jsou vytvářeny zejména na povrchu oceli, litiny, měděných slitin pro potravinářské účely nebo pro elektroniku (z důvodu svažitelnosti).

Nástřiky jsou používány pro vytváření povlaků na velkých nádržích v potravinářském průmyslu. [7]

2.4.3.8 Povlaky z olova, cínu-olova

Olovo se obtížně nanáší na ocel, vzhledem k tomu, že netvoří se železem slitiny (ani tuhé roztoky, ani intermetalické sloučeniny). Na oceli jsou vytvářeny povlaky cínu s 5 až 25 % Pb ponorem do taveniny (Terne - Coat). Povlaky samotného olova jsou používány k ochraně ocelových odlitků. Stejně jako povlaky Sn-Pb slouží k ochraně v prostředích kyseliny sírové. Na povrch se nanáší metalizací, při které dochází pouze k mechanickému ukotvení povlaku. Spojení není vždy dokonalé, proto se nehodí pro součásti namáhané rázy. [7]

2.4.3.9 Povlaky z drahých kovů

Povlaky drahých kovů Au, Ag, Pt, Pd, Rh, Ir, Os jsou připravovány nejčastěji galvanicky a plátováním. Vzhledem k tomu, že tyto kovy jsou značně kujné, je možné získat poměrně tenké povlaky 25-60 μm . Všechny kovy se vyznačují značnou korozní odolností.

Povlaky zlata a stříbra mají kromě dekorativních použití i využití k úpravám povrchů zařízení pracujících v chemickém průmyslu, elektronice, kosmonautice apod. [7]

2.4.4 Anorganické povlaky nekovové - konverzní

Chemickou reakcí kovu s vhodným prostředím vznikne na povrchu bariera anorganických sloučenin udávající nové vlastnosti povrchu. Většinou se jedná o vrstvu pórovitou, čímž dojde mj. i k vytvoření vhodného podkladu pod organické povlaky. Konverzní vrstvy jsou nejčastěji vytvářeny na hliníku, hořčíku, zinku, titanu, tantalu, vanadu, zirkoniu a oceli. Podle složení dochází ke vzniku povlaku oxidických (hliník - eloxování) nebo jiných, např. na bázi fosforečnanů - fosfátování, chromanů - chromátování, aj.

Posledních dvou úprav se velmi často používá jako finální úpravy výrobků nebo povlaků z hliníku, zinku a kadmia. Z ekologických důvodů jsou hledány postupy, které se chromu v povrchové vrstvě vyhýbají nebo vedou ke vzniku vrstvy bez Cr^{VI} . [8]

Oxidickou povahu mají povlaky vznikající na oceli během tzv. černění a modření. Na povrchu tímto postupem je vytvořena vrstva maghemitu resp. magnetitu. Vyšší odolnosti se dosahuje vyplněním pórů v oxidické vrstvě minerálními oleji.

Do skupiny konverzních povlaků je nutné zařadit i tzv. reaktivní nátěry. Jejich použitím dochází ke snadnějšímu vytvoření vazby mezi kovem a organickým nátěrem. Povrch kovu

reaguje s fosforečnanovou skupinou organofosforečnanového činidla, organický zbytek pak umožní snadnější zakotvení organického nátěru nanášeného následně.

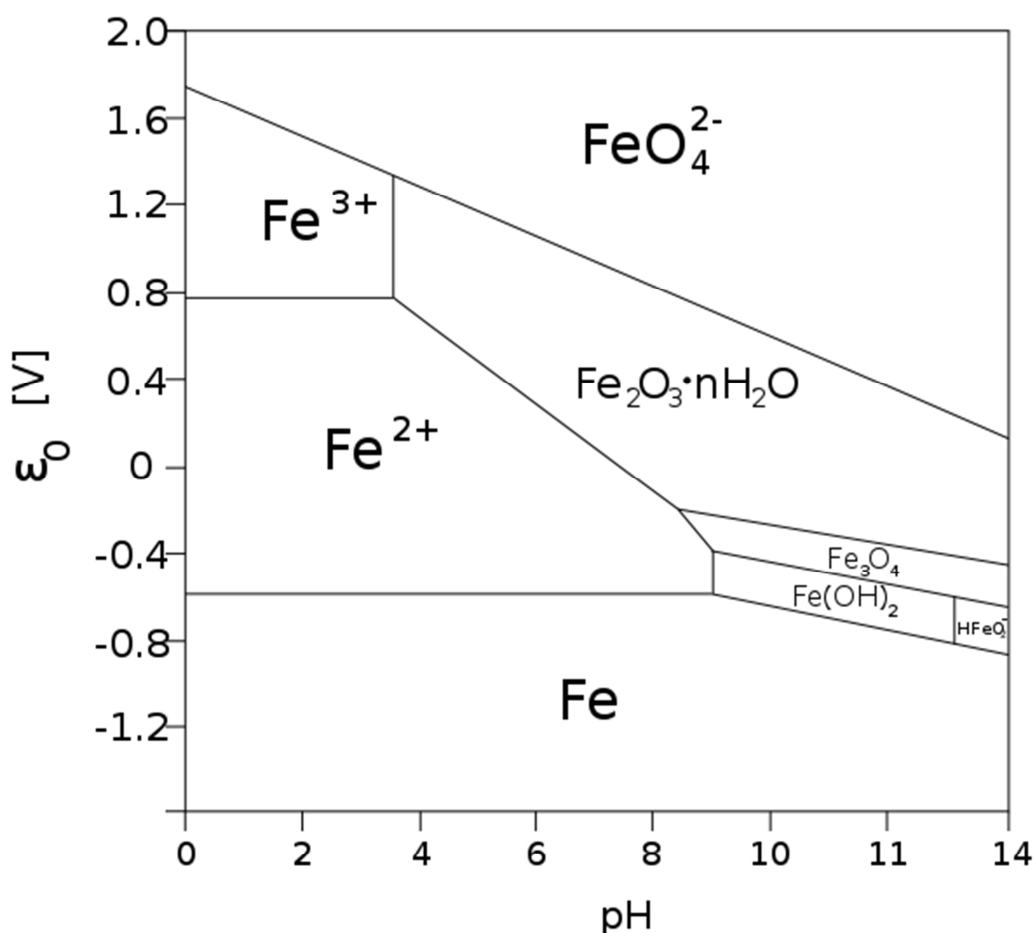
Mezi tuto skupinu povrchových úprav je možné zařadit i pasivaci, která je velmi často používána k předúpravě pasivovatelných materiálů. Tento postup, jehož účinek na kov má trvání pouze v počátečních stádiích expozice kovu koroznímu prostředí, vede extrakčním účinkem ke zlepšení pasivní vrstvy. Používá se u mnoha kovů, nejčastěji u korozivzdorných materiálů obsahujících chrom (při tomto procesu je použita kyselina dusičná, která slouží k pasivaci. Vyvolá na korozivzdorné oceli jen nepatrný mořící účinek), u hliníku (oxidačním působením destilované vroucí vody, popř. nasycené vodní páry při teplotě 100 až 105°C za vzniku povlaku hydratovaného oxidu hlinitého neboli böhmitu) apod. [7]

2.4.5 Anorganické povlaky nekovové

Smalt je sklo, jehož složení je upraveno pro nanesení na kov. Hlavní předností smaltů je hladký nepórovitý povrch, umožňující jeho dokonalé čištění a uchovávání bez úsad a nánosů, vysoká tvrdost, odolnost vůči otěru, vysoká pevnost v tlaku, barevná stálost, odolnost vůči zvýšeným teplotám až 400°C; nevýhodou smaltových povlaků je jejich křehkost. Základem smaltu je borokřemičité sklo $\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 + (\text{Li}_2\text{O} + \text{CaO}; \text{Na}_2\text{O} + \text{SiO}_2) + \text{TiO}_2 / \text{ZrO}_2$. Pomocí smaltů jsou upravovány povrchy nádob na ohřev vody, zdravotnického zboží, kuchyňského nádobí, skladovacích nádob. Hlavní nevýhodou smaltovaných povrchů je snadné mechanické poškození a nemožnost kvalitní opravy poškozeného místa, na kterém dochází k intenzivnímu koroznímu poškození. Drobné vady smaltu lze opravit pomocí akrylátové barvy, určené přímo na opravy smaltovaných povrchů van a umyvadel. [7]

2.4.6 Anorganické povlaky nekovové - povlaky cementové povahy

Povlaky cementové povahy jsou zvláštní skupinou anorganických povlaků, mohou být tvořeny třemi různými vazebnými složkami; alkalickým silikátovým cementem, portlandským cementem, vápenato-hlinitanovým cementem. Těchto povlaků se nejvíce využívá pro ochranu ocelových součástí železných výztuží (za vzniku kompozitu železobetonu) a jejich největší výhodou použití je možnost aplikace přímo na neupravený (zkorodovaný) povrch. Ochranný účinek cementových povlaků je jednak bariérový, ale i destimulační; jejich částečná propustnost pro vodu je kompenzována tím, že voda z prostředí prochází povlakem a je alkalizována, pokud dospěje až k ocelovému povrchu, její alkalická reakce je příčinou přechodu železa do pasivního stavu, viz obrázek č.3. [7]



Obrázek č.3: Pourbaix diagram pro železo [9]

2.4.7 Anorganické povlaky nekovové – ostatní

Mnoho nekovových anorganických povlaků se využívá zejména k ochraně kovů, nejčastěji oceli, proti degradačním procesům, které probíhají jiným než elektrochemickým mechanismem, tj. nejsou zpravidla používány jako ochrana proti korozi v běžných typech prostředí (atmosféra, vodné roztoky) přesto, že mají značnou chemickou odolnost. Jedná se u různé typy vyzdívek, tepelných izolací, protiskluzových povrchů apod. (například žáruvzdorné vyzdívky pecí, reaktorů, klenby pecí v metalurgii) [7]

2.5 Korozní prostředí [14]

Dále je pro stanovení vhodné povrchové úpravy nutné definovat prostředí, ve kterém bude výrobek provozován. Pro tyto účely lze použít normy, které specifikují agresivitu korozního prostředí. Norma ČSN EN ISO 9223 [10] Definuje základní činitele atmosférické koroze kovů a slitin. Jsou to doba ovlhčení (t), znečištění oxidem siřičitým (SO₂) (P) a vzdušnou salinitou (S). Klasifikace korozní agresivity je vyjádřena ve stupních (C), přičemž se vychází z údajů o úrovních působení výše uvedených tří činitelů. Klasifikace uvedená v této normě může být použita přímo pro odvození korozní agresivity atmosfér pro kovy a slitiny při známých hodnotách doby ovlhčení, znečištění oxidem siřičitým (SO₂) a vzdušnou salinitou.

Například pro odhad ročních korozních úbytků zinku je v revidované normě ISO 9223 uvedena rovnice:

(11)

jestliže , jinak ;
ostatní parametry v rovnicích jsou:
T je průměrná roční teplota v °C,
[SO₂] je průměrná roční koncentrace SO₂ v µg.m-3,
RH je průměrná roční relativní vlhkost,
[Cl⁻] je průměrná roční koncentrace Cl⁻ ve srážkách v mg/l. [10]

Tabulka č. 3: Rychlost postupu koroze [µm/rok] [13]

Kov	Ovzduší			
	Venkovské	Městské	Průmyslové	Mořské
Kadmium	*	2 – 15	15 – 30	*
Měď	1,9	1,5 – 2,9	3,2 – 4,0	3,8
Nikl	1,1	2,4	4,0 – 5,8	2,8
Olovo	0,7 – 1,4	1,3 – 2,0	1,8 – 3,7	1,8
Zinek	1,0 – 3,4	1,0 – 6,0	3,8 – 19,3	2,4 – 15,3
Cín	*	1,5	*	*
Železo	5,0 – 60	30 – 70	40 – 160	64 – 230

* Údaj nebyl nalezen

Tabulka č. 4: Korozní úbytky zinku podle kategorie prostředí dle normy ČSN ISO 9223 [10]

Kat.	Korozní agresivita	Roční korozní úbytky zinku (µm.r ⁻¹)	
		ČSN ISO 9223	revidovaná norma ČSN ISO 9223 [10]
C1	Velmi nízká	$r_{corr} \leq 0,1$	$r_{corr} \leq 0,1$
C2	Nízká	$0,1 < r_{corr} \leq 0,7$	$0,1 < r_{corr} \leq 0,7$
C3	Střední	$0,7 < r_{corr} \leq 2,1$	$0,7 < r_{corr} \leq 2,1$
C4	Vysoká	$2,1 < r_{corr} \leq 4,2$	$2,1 < r_{corr} \leq 4,2$
C5	Velmi vysoká	$4,2 < r_{corr} \leq 8,4$	$4,2 < r_{corr} \leq 8,4$
CX	extrémní	-	$8,4 < r_{corr} \leq 25$

2.6 ZINEK [2]

Zinek chrání železné materiály především svým elektrochemickým postavením, kdy v systému zinek-železo je železo katodou (standardní elektrodový potenciál železa je roven -0,44 V) a zinek anodou (standardní elektrodový potenciál zinku je roven -0,76 V).. Zinek se při korozi povlaku na oceli rozpouští a poskytuje železu katodickou ochranu a to i v místech pórů a střížných hran, nevýhodou je však malá odolnost samotného zinku proti korozi. Koroduje již ve vlhké atmosféře za vzniku korozních produktů (oxidu, hydroxidu a uhličitanu zinečnatého (12, 13, 14) které však podstatně zpomalují další korozi. Oxid zinečnatý ZnO je bílá práškovitá látka, nerozpustná ve vodě, rozpouští se v zředěných kyselinách a roztocích hydroxidů. Hydroxid zinečnatý Zn(OH)₂ je bílá práškovitá látka, nerozpustná ve vodě, rozpustná v roztocích zředěných kyselin, koncentrovanějších roztocích alkalických hydroxidů, vodném roztoku amoniaku a částečně se rozpouští také ve vodných roztocích

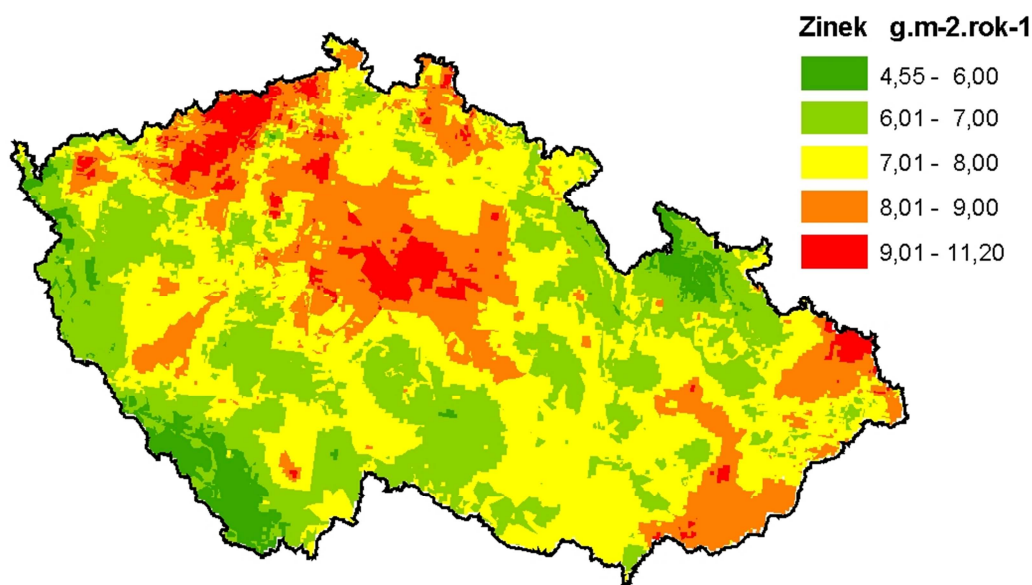
amonných solí. Uhličitan zinečnatý (chemický vzorec ZnCO_3) je bílá až šedá práškovitá látka, prakticky nerozpustná ve vodě, ovšem rozpustná v roztocích kyselin, zásad nebo čpavku [15]. Všechny korozní zplodiny zinku mají bílou barvu, proto se hovoří o bílé korozi povlaku. Další nevýhodou zinku je jeho poměrně malá tvrdost.

(12)

(13)

(14)

Vliv různých atmosférických prostředí působí na zinkové povlaky rozdílným způsobem. Působením běžné venkovní atmosféry je zinek napadán zcela nepatrně, ale mořská voda a průmyslové exhaláty jej značně poškozují. Působení oxidu siřičitého, který oxidačním vlivem vzdušného kyslíku a vody přechází v podobě kyselých dešťů v podstatě na kyselinu sírovou, jsou zinkové povlaky napadány zvláště silně. Pokud se týče atmosférické koroze, zmenšuje se vrstva zinkového povlaku za rok ve venkovské atmosféře o 1,0 až 3,4 μm , v městské atmosféře o 1,0 až 6,0 μm , v průmyslové atmosféře o 3,8 až 19,0 μm , v přímořské atmosféře o 2,4 až 15,0 μm . Korozi lze podstatně zmírnit úpravou povrchu zinku konverzním povlakem pasivace (nejčastěji tzv. chromátováním).



Obrázek č. 4: Korozní mapa ČR pro zinek [11]

2.6.1 Elektrolytické (Galvanické) povlakování

Galvanické povlakování je jedním z nejrozšířenějších oborů aplikované elektrochemie. Z elektrochemických dějů má pro tento obor základní důležitost elektrolýza a pochody probíhající v galvanických člancích. Elektrolýza je jedním z pochodů, který využívá disociace molekul na ionty. Lze ji definovat jako přeměnu elektrolytů elektrickým proudem. V tuhém stavu jsou ionty sloučenin anorganických solí seskupeny do krystalové mřížky. Rozpouštěním soli ve vodě se jednotlivé ionty uvolněné z mřížky začnou volně pohybovat v roztoku vodě, nastává elektrolytická disociace. Příkladem může být (15,16) disociace chloridu zinečnatého nebo síranu sodného ve vodě:



Přenosem nábojů mezi roztokem elektrolytu a elektrodou vzniká elektrický proud, který protéká okruhem. Jestliže na elektrodě při elektrodové reakci přechází kladný náboj z roztoku do elektrody nebo záporný náboj z elektrody do roztoku, označuje se vzniklý proud jako katodický a elektrodová reakce se nazývá katodické nebo redukční reakce. Například při katodické elektrodové reakci probíhá redukce iontu Cu^{2+} , kde přechází kladně nabitý ion Cu^{2+} z roztoku na elektrodu, na ní se redukuje na atom Cu a zabudovává se do krystalické mřížky.

Když naopak při elektrodové reakci přechází záporný náboj, tj. kation z elektrody do roztoku, nazývá se vzniklý proud anodický a reakce anodickou či oxidační reakcí. Jako příklad lze uvést oxidaci iontu Fe^{2+} na Fe^{3+} nebo oxidaci materiálu měděné elektrody za vzniku hydratovaných iontů Cu^{2+} v roztoku.

Podle toho, zda na elektrodě probíhá anodická nebo katodické reakce, je definován pojem katoda a anoda. Katoda je elektroda, na níž při se kladné kationy vylučují z roztoku, tedy elektroda, na které probíhají katodické reakce. Anoda je naproti tomu elektroda, na níž při celkové nábojové bilanci se uvolňují elektrony z neutrálních atomů kovu elektrody, za současného vzniku kationtů.

V elektrolytických lázních je anodou rozpustná elektroda, kterou vchází proud do roztoku elektrolytu. Je to elektroda připojená ke kladnému pólu zdroje stejnosměrného proudu. Většinou bývá vyrobena z kovu, kterým se pokovuje. V některých případech, např. při alkalickém zinkování nebo chromování, se používají inertní nerozpustné elektrody. Jako katoda jsou zapojeny pokovované díly. [2,4]

2.6.1.1 Proudová hustota

Důležitým faktor v galvanotechnice je proudová hustota J . Je to poměr proudu I , procházejícího kolmo plochou S , k této ploše:

$$J = I/S \quad (17)$$

Je většinou vyjadřován v $\text{A} \cdot \text{dm}^{-2}$; hustota proudu je přímo úměrná proudu a nepřímo úměrná ploše. Při pokovování v různých galvanických lázních je zapotřebí určité hustoty proudu, aby se vylučovaly kvalitní kovové povlaky požadovaných vlastností. Hustota proudu v lázni se však nemůže přímo regulovat ani měřit a proto je zapotřebí znát plochu pokovovaného zboží, aby se podle výše uvedeného vztahu mohla hustota proudu nastavit pomocí regulátoru a kontrolovat na ampérmetru. Za běžných podmínek se katodová proudová hustota použitá pro zinkování pohybuje v rozmezí pro alkalickou lázeň $1,0\text{--}5,0 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ a pro kyselou lázeň $2,0\text{--}6,0 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$. Při těchto hodnotách a ploše závěsu 4 m^2 je hodnota použitého proudu rovna 2400 A . [2,4]

2.6.1.2 Faradayovy zákony

Vlivem elektrolýzy přijímají kladně nabití kationty elektrony z katody; při tom vzniká buď elektroneutrální látka, nebo kationt nižšího mocenství. Záporně nabití anionty předávají své přebytečné elektrony kladně nabitě anodě, přičemž vzniká rovněž elektroneutrálná látka nebo vícemocný aniont.

Faraday určil kvantitativní poměry elektrochemického děje a vyslovil dva zákony.

První zákon zní, že množství látek přeměněných chemicky účinkem elektrického proudu je přímo úměrné velikosti elektrického náboje, který prošel elektrolytem.

$$m = A \cdot Q \quad (18) \text{nebo též}$$

$$m = A \cdot I \cdot t \quad (19)$$

Kde m [kg] je hmotnost vyloučené látky, Q [C] je elektrický náboj prošlý elektrolytem, A [$\text{g} \cdot \text{C}^{-1}$] je elektrochemický ekvivalent, I [A] je elektrický proud, t [s] je čas.

Druhý zákon říká, že hmotnostní množství různých látek přeměněných na elektrodách průchodem stejného množství elektrického náboje jsou k sobě v poměru svých ekvivalentových hmotností.

$$A = \frac{M}{z \cdot F} \quad (20)$$

Kde F je Faradayova konstanta $9,6485 \cdot 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$, z je formální mocenství kovového kationtu v lázni, M je molární hmotnost kovu [2,4].

2.6.1.3 Řada napětí kovů a přepětí vodíku

Poměry při vylučování kovů jsou složitější. Spolu s vylučovaným kovem se mnohdy na katodě vylučují i jiné kovy (i jako kovové nečistoty) a zejména vodík. Je třeba poznamenat, že z elektrochemického hlediska se vodík považuje za kov. Jeho funkci při pokovování lze vysvětlit pouze v souvislosti s řadou napětí elektrochemických potenciálů kovů. Každý kov ponořený ve vodném roztoku své soli získává určitý potenciál. Na jeho povrchu se ustavuje rovnováha, kterou lze měřit jako potenciálový rozdíl proti jinému kovu, ponořenému rovněž do roztoku jeho soli. Změřením hodnot těchto potenciálových rozdílů lze sestavit kovy do určité řady. Není možné měřit absolutní potenciály kovů v roztocích jejich solí, nýbrž jen jejich relativní potenciály. Proto bylo nutno definitoricky zvolit standardní nulový potenciál jednoho kovu a standardní potenciály ostatních kovů vztahovat k potenciálu tohoto kovu. Za základní člen této řady, mající za všech teplot standardní nulový potenciál, byla zvolena vodíková elektroda. Vodíková elektroda se realizuje platinovým plíškem pokrytým platinovou černí, na niž se ustavuje rovnováha mezi vodíkem v atomovém a molekulovém stavu. Standardní nulový potenciál má vodíková elektroda tehdy, když je sycena vodíkem pod tlakem 0,101 325 MPa a ponořena do roztoku o jednotkové střední aktivitě oxoniových kationtů. Standardní potenciál proti vodíkové elektrodě má elektroda kovu ponořená v roztoku soli svých iontů o jednotkové aktivitě.

Pokud jsou při elektrolýze v roztoku rozpuštěny soli několika kovů, vylučují se tyto kovy na katodě postupně za sebou podle napětí tak, že nejprve se vylučuje kov, jehož potenciál má největší kladnou hodnotu a potom postupně kovy s nižšími hodnotami potenciálů.

Kdyby tato zákonitost platila bezvýhradně, bylo by teoreticky možné vylučovat z roztoků pouze kovy s pozitivnějšími potenciály, než má vodík. V tom případě by se nemohla elektrolyticky vylučovat většina technických kovů, jako je zinek, kadmium, nikl, chrom, cín aj., poněvadž mají zápornější potenciál než vodík. Dříve než by se začal vylučovat kov, vyloučil by se veškerý vodík obsažený v roztoku. Tak by nastal prakticky úplný rozklad vody a elektrolýza by nemohla probíhat. V praxi ovšem k tomuto procesu nedochází, poněvadž potenciály, při nichž se ve skutečnosti vodík vylučuje na jednotlivých kovech, jsou mnohem zápornější, než je teoretický nulový potenciál vodíku. Rozdíl mezi teoretickým a skutečným potenciálem vylučování vodíku se nazývá vodíkové přepětí. Hodnoty vodíkového přepětí jsou na jednotlivých kovech různé. Na většině prakticky vylučovaných kovů jsou tak negativní, že umožňují, aby se kov vylučoval na katodě. Je-li potenciál vodíkového přepětí zápornější než

potenciál vylučování vlastního kovu, vylučuje se z vodného roztoku pouze kov. Jsou-li oba potenciály podobné, vylučuje se kov společně s vodíkem. V souvislosti s tím platí, že mají-li se dva kovy vylučovat společně, musí být mezi jejich potenciály rozdíl nejvýše 0,3 V. Tohoto se v praxi využívá např. při vylučování slitinových povlaků Zn-Ni z alkalických elektrolytů. Tyto povlaky se vyznačují vysokou korozní odolností.

Potenciály vylučování jednotlivých kovů jsou pro různá prostředí rozdílné. Platí tedy, že i vzájemné vztahy mezi potenciály kovu a přepětím vodíku budou rozdílné. Z některých roztoků se bude vylučovat pouze vodík, z jiných jen kov a jiných opět kov a vodík.

Na katodické vylučování vodíku má silný vliv adsorpce aniontů nebo neutrálních molekul na elektrodě. Ve většině případů zpomalují tyto adsorbované částice vylučování vodíku a mohou tak zlepšit proudový výtěžek při galvanickém pokovování i kvalitu vylučovaných povlaků. Některé nečistoty však mohou mít opačný účinek.

V případě, že by se působení elektrolýzy omezovalo pouze na ionty kovu a na příslušné anionty jejich soli, přecházelo by na anodě do roztoku stejné množství kovu, jaké by se vylučovalo na katodě, a toto množství by bylo určováno Faradayovými zákony. To je však ideální případ. V praxi se většinou současně s kovem vylučuje na katodě větší či menší množství vodíku, takže lázeň nepracuje se 100% účinkem a porušuje se vzájemný poměr jednotlivých složek lázně. [2,4]

2.6.1.4 Proudový výtěžek

Obvykle je proudový výtěžek definován jako poměr hmotnosti skutečně vyloučeného kovu a kovu, který by se měl teoreticky vyloučit prošlým nábojem podle Faradayova zákona. Katodický proudový výtěžek je obvykle snížen vývojem vodíku a u jednotlivých lázní se značně liší. U kyanidových se pohybuje mezi 60-90%, u slabě kyselých mezi 95-98% a např. u chromových lázní s kyselinou sírovou je pouze 10-20%. Anodický výtěžek je často vyšší než 100%. Způsobuje to čistě chemické rozpouštění anod v lázni (zejména kyselých) bez účasti elektrického proudu. Důsledkem je zvyšování koncentrace kovu v lázni, jež může časem při malém výnosu kovu z lázně komplikovat její chod.

Další možný problém při snižování proudového výtěžku vylučováním vodíku je sklon k jeho rozpouštění se v některých kovech. Rozpuštěný vodík pak porušuje krystalovou mřížku vylučovaného kovu a dochází ke vzniku vnitřního pnutí.

Z Nernstovy rovnice (21) pro vodíkovou elektrodu lze odvodit, že zvýšením přepětí o 30 mV vede ke zvýšení tlaku vodíku na povrchu elektrody o desetinásobek.

$$E_{\text{H}_3\text{O}^+|\text{H}_2} = \left(\frac{RT}{F}\right) \ln a_{\text{H}_3\text{O}^+} - \left(\frac{RT}{2F}\right) \ln p_{\text{H}_2} \quad (21)$$

Kde p_{H_2} je parciální tlak vodíku

Z toho plyne, že při větších katodických přepětích vodíku vzniká na povrchu elektrody tlak vodíku, který právě způsobuje vnikání plynu do kovu. To se projevuje hlavně v místech trhlin nebo na hranicích krystalových zrn na povrchu tuhé katody. [2,4]

2.6.1.5 Polarizace elektrod

Prochází-li elektrolytem, do něhož jsou ponořeny dvě elektrody elektrický proud, nabývají potenciály obou elektrod hodnot, které se liší od rovnovážných hodnot potenciálů obou elektrod v bezproudém stavu. Během elektrolýzy vzniká v lázni sekundární galvanický článek, jehož napětí je orientováno proti vloženému napětí. Tento jev se nazývá polarizace elektrod. Polarizaci elektrod je možno rozdělit na jednotlivé složky, které se navzájem sčítají:

- koncentrační polarizace – v nejbližším okolí elektrody se mění koncentrace iontů příslušného kovu vzhledem k původní koncentraci v ostatním roztoku. Tyto změny jsou způsobeny pomalou difúzí příslušných kovových iontů
- odporová polarizace – rozhraní elektroda-elektrolyt má určitý odpor R , při němž vzniká průchodem proudu I potenciální spád $E=I \cdot R$, který je označován jako odporová polarizace. V současné literatuře se pro tento jev často setkáváme s pojmem přenosu náboje (chargé transfer, CT [6])
- chemická polarizace – anionty a kationty ve vodném roztoku jsou obvykle hydratovány. Dříve než se takový iont vyloučí na elektrodě, musí se uvolnit z obalu dipólů vody (dehydratovat). Ionty jsou často také vázány v komplexu, i zde se musí uvolnit z komplexní vazby. Uvolňování iontů probíhá určitou rychlostí, která je-li malá, brzdí elektrochemickou reakci a je příčinou chemické polarizace.

Napětí potřebné k dosažení určitého pokovovacího proudu je potřeba zvýšit o tuto hodnotu. Není však konstantní, snižuje se pohybem elektrolytu nebo zboží a prací při optimální teplotě. [2,4]

2.6.1.6 Svorkové napětí

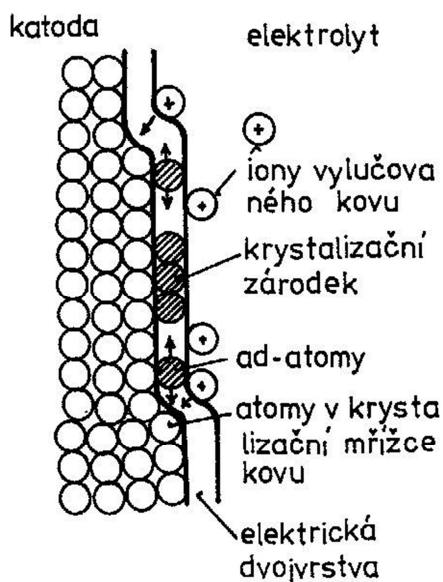
Nejmenší napětí potřebné k chodu elektrolýzy je tzv. rozkladné napětí nutné k vykompenzování a alespoň minimálnímu překročení polarizace elektrod. K dosažení potřebné proudové hustoty je současně nutný další přírůstek napětí, jež je dán součinem pokovovacího proudu a ohmického odporu elektrolytu. V praxi má svorkové napětí význam především pro kontrolu správného chodu elektrolýzy. Jeho zvýšení obvykle signalizuje závadu ve složení lázně nebo v proudovém okruhu. [2,4]

2.6.1.7 Katodické vylučování kovů

Katodické vylučování kovů je výsledkem dehydratace hydratovaného kovového kationtu a jeho začlenění do krystalové mřížky katody. Při tomto procesu je nutné transportovat kovový iont z roztoku k hranicím elektrické dvojvrstvy. V této dvojvrstvě dochází k dehydrataci iontu a k jeho přenosu dvojvrstvou na elektrodu za vzniku tzv. ad-atomu (viz obr.č.5). Ad-atomy jsou atomy na povrchu kovové elektrody, které jsou bezprostředním produktem katodické redukce iontů kovu. Z ad-atomu vznikají potom krystalizační zárodky kovu, rozrůstají se a zapojí atom kovu do normální kovové krystalové mřížky. První zárodky vznikají na aktivních centrech, kterými jsou geometrické mikronerovnosti povrchu, na trhlkách, hranách apod. Vyloučením těchto aktivních center např. leštěním povrchu, se rychlost nukleace zvyšuje a vzniká jemnější struktura kovového povlaku. Spontánní krystalizační rychlost podstatně ovlivňuje proudová hustota, koncentrace iontů vylučovaného kovu v elektrolytu, jeho viskozita a přítomnost koloidů, resp. komplexotvorných solí. Regulace nukleační rychlosti a lineární krystalizační rychlosti se v praxi nejčastěji realizuje pomocí koloidních komplexotvorných látek, které jsou označovány jako leskutvorné přísady. Podobný účinek mají povrchově aktivní látky, které snižují povrchové napětí rozpouštědla. Elektrokrytalizace kovového povlaku probíhá ve čtyřech stupních:

- transportní reakce kationtů vylučovaného kovu k povrchu katody cestou difúze a migrace,

- přestup iontů fázovým rozhraním elektrolyt-elektroda, spojený s jejich desolvací a reakce s elektrony za vzniku atomů vylučovaného kovu, adsorbovaných na povrchu katody,
- difúze adsorbovaných atomů k místům, kde dochází k zabudování do krystalické mřížky (vznik krystalizačních zárodků),
- růst krystalů vylučovaného kovu na bázi vzniklých krystalizačních zárodků



Krystalizační zárodky se tvoří přednostně na aktivních místech povrchu katody. Aktivními místy mohou být poruchy krystalické stavby kovu, vrcholky krystalitů a místa, která mají energeticky vyšší hladinu oproti ostatním povrchovým plochám katody. Práce potřebná ke vzniku krystalizačního zárodku je závislá na jeho rozměru a je největší u trojrozměrných zárodků.

Obrázek č. 5 Schéma elektrokrystalizace [3]

Řízením elektrokrystalizačního procesu lze u vylučovaného kovu dosáhnout různou strukturu a tím výsledný vzhled povlaku. [2,3,4]

2.6.1.8 Hloubková účinnost

Hloubkovou účinností se rozumí schopnost lázně vyloučit stejně tlusté povlaky na všech místech povrchu pokovovaného předmětu. Rovnoměrnost tloušťky vylučovaného kovového povlaku závisí na tvaru pokovovaného výrobku a na druhu elektrolytu, ze kterého se kov vylučuje.

2.6.1.9 Typy lázní pro galvanické zinování

Existuje několik typů lázní pracujících s různými typy elektrolytů: alkalické kyanidové, alkalické bez kyanidové, silně kyselé a slabě kyselé elektrolyty. V praxi se v České republice kyanidové zinkovací lázně již nepoužívají. Touto technologií se vytvářejí povlaky o síle 8–25 μm přímo redukcí zinkového kationtu většinou ze slabých komplexů. Ocelový podklad je ponořen v elektrolytu a zapojen jako katoda. Vyloučené povlaky jsou pololesklé až lesklé s dobrými mechanickými vlastnostmi a dekorativním vzhledem. [17]

Alkalická kyanidová lázeň

Tato kdysi nejrozšířenější lázeň byla v České republice po roce 1990 prakticky opuštěna. Mezi její nesporné výhody patří robustnost lázně - snese méně kvalitní předúpravy, např. odmaštění, dále jsou to, dobrá hloubková účinnost, variabilita použití lázně, jednoduchá likvidace odpadních vod a konečně i desetiletí zkušeností s jejím provozem. Nevýhodou je

menší proudový výtěžek 70–90 % a velkým nebezpečím je bohužel její hygienická a ekologická nebezpečnost (kyanidy) při selhání lidského činitele. Optimální proudová hustota činí $1,0\text{--}10,0\text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ (opt. $4,0\text{--}8,0\text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$). Napětí $1,0\text{--}6,0\text{ V}$. Vylučovací rychlost při $6,0\text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ je $1,0\text{--}1,5\text{ }\mu\text{m/minutu}$. Provozní teplota kyanidových lázní se pohybuje v rozmezí $18^{\circ}\text{C}\text{--}35^{\circ}\text{C}$ (opt. 24°C). [4,17]

Alkalická bezkyanidová lázeň

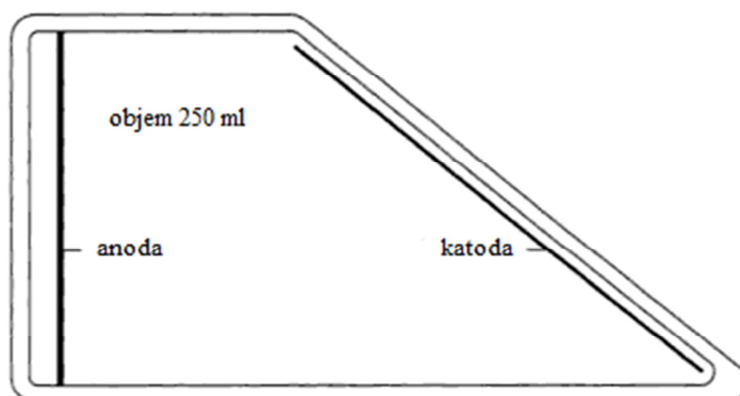
Lázně „nové generace“ představují kvalitativní skok v technologii alkalického zinkování. Hlavní složka elektrolytu je obvykle NaOH. Základem těchto lázní je tetra, hexa hydroxozinečnanový komplex, který vzniká rozpouštěním zinku v hydroxidu sodném a reakcí s organickými přísadami (kyselina ethylendiamintetraoctová, hexamethylentetraamin, alkanolamin apod.), které zajišťují vyloučení pololesklé až lesklé vrstvy s dobrými mechanickými vlastnostmi. Na rozdíl od kyanidových lázní se pracuje při menších hustotách elektrického proudu. Výhodou je dobré rozložení zinkové vrstvy vyjádřené jako koeficient B/A, který udává míru hloubkové účinnosti lázně, ta je proti kyselým lázním větší.

B je tloušťka vyloučené vrstvy zinku v μm při proudové hustotě $3,0 \text{ A/dm}^2$

A je tloušťka vyloučené vrstvy zinku v μm při proudové hustotě $0,6 \text{ A/dm}^2$

(tloušťka vrstvy zinku je měřena na plechu z Hullovy cely, která se používá ke kontrole funkčnosti leskutvorných přísad a lázně samotné viz obrázek č.6).

Tento parametr se pohyboval v hodnotách 1,5 – 2,0 oproti hodnotám 3,0 – 3,5 dosahovaných u slabě kyselých lázní (viz níže). Hustota elektrického proudu $1,0\text{--}5,0 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ (opt. $3,0\text{--}4,0 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$), napětí max. 10 V, teplota $20\text{--}30^\circ\text{C}$ (opt. 25°C). Vylučovací rychlost je $0,5 \mu\text{m/minutu}$ při hustotě proudu $3,0 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$. Proudový výtěžek se pohybuje v rozmezí 50–75%. Hmotnostní obsah NaOH se má přibližně rovnat desetinásobku obsahu Zn. Jejich hlavní výhodou je zlepšení dekorativního vzhledu oproti kyanidovým lázním, nižší pnutí, vysoká vyrovnávací schopnost a vynikající rovnoměrnost rozložení zinkového povlaku. Nevýhodou je nízký katodový proudový výtěžek, nutnost chlazení elektrolytu. [4,17]



Obrázek č.6: Hullova celda pro pokovovací zkoušky [16]

Silně kyselé lázně

Na počátku 20. století byla vyvinuta kyselá zinkovací lázeň na bázi síranů pro zinkování pásové oceli. Její hlavní využití je pro kontinuální pokovení drátů a pásů při velkých rychlostech posuvu. Její hlavní složkou je ZnSO_4 . Pro zvýšení vodivosti lázně se přidává $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, který umožňuje vylučování světlejších a hladších povlaků. Hlinité soli nebo H_3BO_3 působí v lázni jako tlumivé roztoky. Tyto elektrolyty pracují s vysokou proudovou hustotou $5,0\text{--}10,0 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$, při pH v rozmezí 2,0 – 5,5. Nevýhodou je nízká hloubková účinnost, což ale při kontinuálním pokovení pásů není závadou. Výhodou je 95–100% katodový proudový výtěžek. U novějších lázní jsou používány leskutvorné přísady (např. glukosa, glycerol, dextrin, želatina, naftol, fenol nebo kresol) a vyloučené povlaky jsou pololesklé až lesklé. Bez těchto přísad jsou povlaky matné až houbovité. [4,17]

Slabě kyselé chloridové lázně

V 60. letech bylo vyvinuto slabě kyselé zinkování na bázi chloridu amonného, jako reakce na požadavek průmyslu na lázeň s vyšší vylučovací rychlostí. Tato lázeň poměrně rychle získala až 50 % podíl na trhu galvanického zinkování. Amonné ionty byly postupně z ekologických důvodů nahrazeny draselnými. Od 80. let je nejběžnější složení elektrolytu ZnCl_2 , KCl a H_3BO_3 , která nahrazuje pufrální schopnosti amonného kationtu. Zinek je zde vylučován ze slabých chlorokomplexů. Od 90. let jsou postupně zaváděny lázně, které umožňují zinkování při zvýšené teplotě tzn. 20 - 45 °C (opt. 33°C), přičemž dříve bylo běžné použití teplot 18–35°C (opt. 22°C), z důvodu použití vyšších proudových hustot a které zvyšují toleranci lázně vůči rozpuštěnému železu. Tyto lázně poskytují vysokou vylučovací rychlost, dobrou hloubkovou účinnost, tažnost povlaku a velmi lesklé zinkové povlaky (což ovšem záleží na kvalitě povrchu pokoveného materiálu). Katodový proudový výtěžek v celém rozsahu proudových hustot se pohybuje okolo 95%. Nízký vývoj vodíku výrazně snižuje nebezpečí vzniku vodíkové křehkosti u pevnostních a ušlechtilých ocelí. Díky tomu lze pokovovat pružiny i zboží z šedé a temperované litiny bez nebezpečí navodíkování. Nositelem kovu je ZnCl_2 a pro zvýšení vodivosti přidávek dalších chloridů např. KCl . Jako tlumící roztok se používá přídavek H_3BO_3 . Jako leskutvorné přísady se používají různé organické látky, především alifatické uhlovodíky, rozpouštědla a smáčedla. Hustota elektrického proudu se pohybuje v rozmezí 2,0–6,0 $\text{A}\cdot\text{dm}^{-2}$ (opt. 3,0 $\text{A}\cdot\text{dm}^{-2}$). Vylučovací rychlost elektrolytu při 3,0 $\text{A}\cdot\text{dm}^{-2}$ je 0,84 $\mu\text{m}/\text{minutu}$. [4,17]

2.7 Technologie zinkování [3,20]

Materiál dodaný pro pokovení nelze pokovovat přímo. Na výrobcích jsou zbytky konzervačních prostředků, okují, korozních produktů, mechanické částice prachu, obrusu a jiné nečistoty, které by bránily dobrému přilnutí vyloučeného povlaku zinku. Proto jsou před pokovením dílce nejprve odmaštěny, mořeny, elektrolyticky odmaštěny a aktivovány před pokovením. Pokud při těchto operacích nedojde k dokonalému očištění povrchu, vzniklý povlak zinku bude mít špatnou přilnavost a dojde v krajním případě k odloupení vyloučené zinkové vrstvy nebo ke vzhledovým vadám na výrobku a snížení korozní odolnosti.

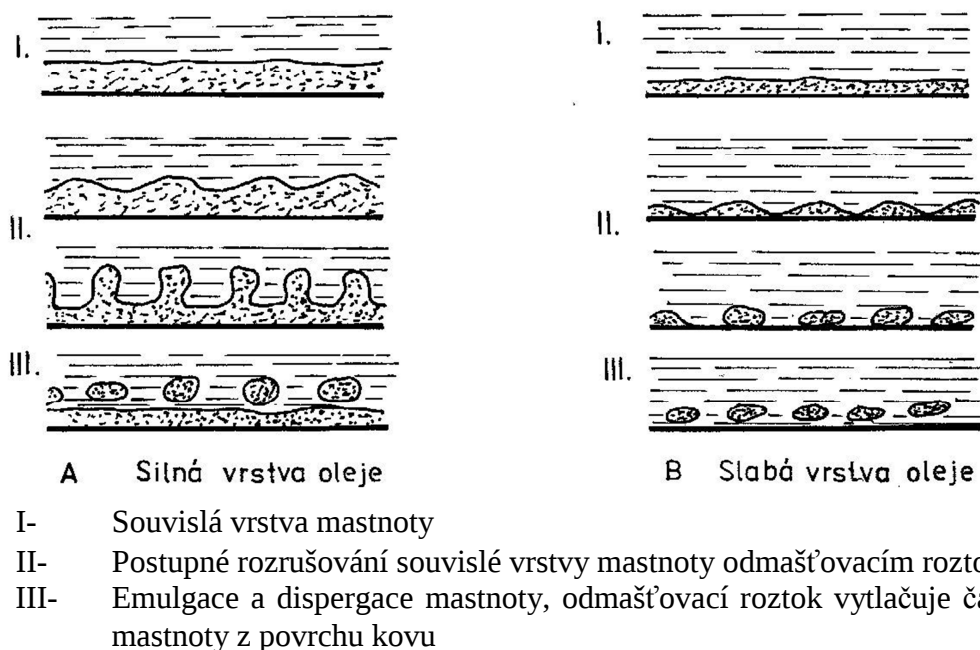
2.7.1 Hrubé odmaštění

Prvním stupněm při přípravě povrchu pro galvanické zinkování je hrubé odmaštění. Podle druhu probíhajících pochodů lze odmašťovací operace rozdělit na odmašťování:

- v organických rozpouštědlech
- ve vodných alkalických roztocích
- vodnými tenzidovými prostředky

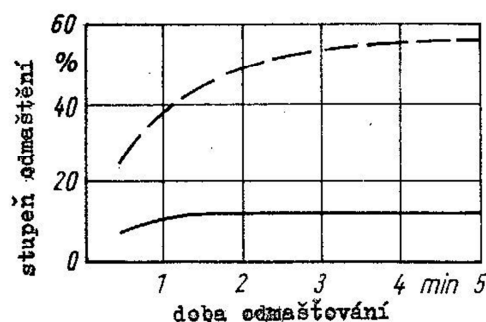
Námi užitý způsob je odmaštění ve vodných alkalických roztocích, kde dochází k odstraňování všech druhů ulpělých nečistot, které jsou k povrchu vázány buď fyzikálně adsorpcí (např. látky tukového charakteru), nebo adhezními silami (jemně rozptýlené anorganické nečistoty, prach, kovové třísky, apod.). Mastné kyseliny se neutralizují a přejdou do roztoku jako rozpustná mýdla. Povrchově aktivní mýdla snižují povrchové napětí mezi roztokem a mastnotou a tím příznivě působí na průběh odmašťování. Takto probíhá odmašťování rostlinných a živočišných tuků. Minerální mastnoty (oleje, vazelíny, vosky) se odmašťují obtížněji, protože se nezmýdelňují. Odmašťování minerálních olejů probíhá teprve za zvýšené teploty tím, že se emulgují ve formě drobných kapiček do roztoku odmašťovadla. Účinnost alkalických odmašťovacích prostředků spočívá v koloidně chemických pochodech, tj. emulgaci a dispergaci mastnot (rostlinné a živočišné tuky) a v zabránění redepozice

nečistot na kovovém povrchu. Rovněž dochází k rozpouštění heteropolárních nečistot, které jsou ve vodě rozpustné (anorganické soli).

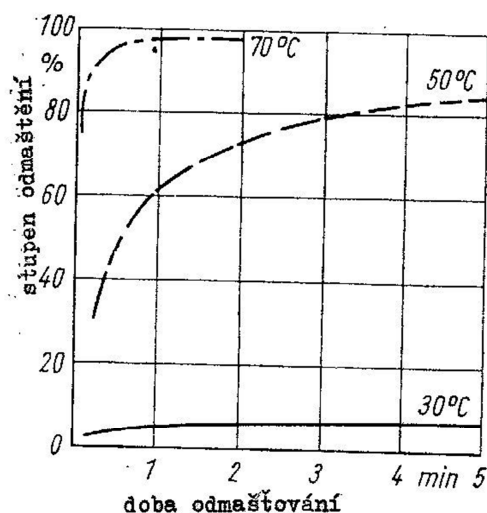


Obrázek č.7: Schéma emulgace mastnoty na povrchu kovu odmašťovacím roztokem [3]

Alkalické odmašťovací prostředky obsahují uhličitany sodný nebo hydroxid sodný, křemičitany, fosforečnany, uhličitany a povrchově aktivní látky a emulgátory. Roztok musí mít dostatečnou alkalitu, aby nedošlo k hydrolýze mýdla ($\text{pH} > 10,2$). Doba ponoru je 5 – 10 minut, při teplotě 60 – 80 °C podle stupně znečištění.



Stupeň odmašťování v závislosti na pohybu lázně při 98°C
 ----- s pohybem
 _____ bez pohybu



Stupeň odmašťování v závislosti na teplotě při postřikové aplikaci lázně

Obrázek č.8: Stupeň odmašťování podle zvolených podmínek [3]

Z řady odmašťovacích technologií bylo z ekologických důvodů upuštěno od užití organických rozpouštědel (ačkoli toto odmašťování bylo velmi kvalitní) a používá se alkalické čištění nebo kombinace s ultrazvukovým zařízením. [3]

2.7.2 Moření

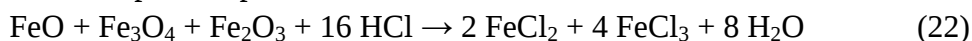
V druhém stupni, tzv. moření, dochází k odstranění oxidických vrstev, vznikajících při tepelném zpracování kovů a hydratovaných oxidů vznikajících při atmosférické korozi (okuje, rez) z povrchu kovu chemickým způsobem. Působením kyselin nebo louhů se oxidy převedou na rozpustné soli, které se z povrchu opláchnou vodou. Nejčastěji se používá moření v minerálních kyselinách, především v kyselině chlorovodíkové a sírové.

Moření v kyselině chlorovodíkové se používá před pokovováním v taveninách a galvanickým zinkováním. Kyselina chlorovodíková poskytuje čistý povrch při dostatečné rychlosti moření i za teploty okolí, ale výpary z mořicí lázně jsou velmi agresivní.

Je třeba dodat, že hlavním mořícím mechanismem není vlastní rozpouštění oxidů v kyselině (zejména to platí v případě moření kyselinou sírovou). Hlavním principem je, že roztok kyseliny proniká defekty ve vrstvě okují k povrchu kovu, kde intenzivně reaguje za vzniku vodíku. Rostoucí tlak v bublinkách vodíku potom vrstvy okují mechanicky odlamuje.

Bohužel, stejně jako působí tlakem plynný vodík na okuje, tak i pevnost okují se podílí na určitém růstu tlaku na opačnou stranu, podporují tedy rozpouštění vodíku v krystalové mříži železa a kromě primárního vodíku ve stavu zrodu tak přispívají ke vzniku vodíkové křehkosti.

Rozpouštění oxidů probíhá podle sumární rovnice:



Kovový povrch oceli reaguje za vývoje vodíku:



který redukuje FeCl_3 na FeCl_2 :

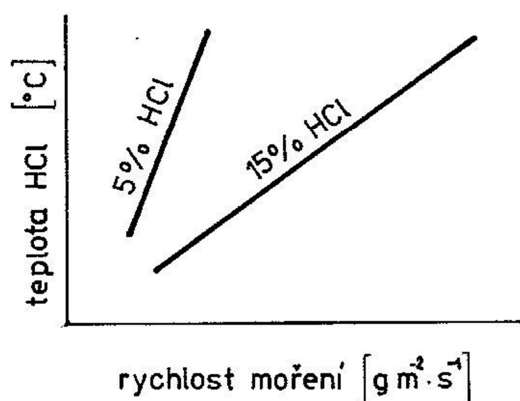


podobně působí také povrch oceli:



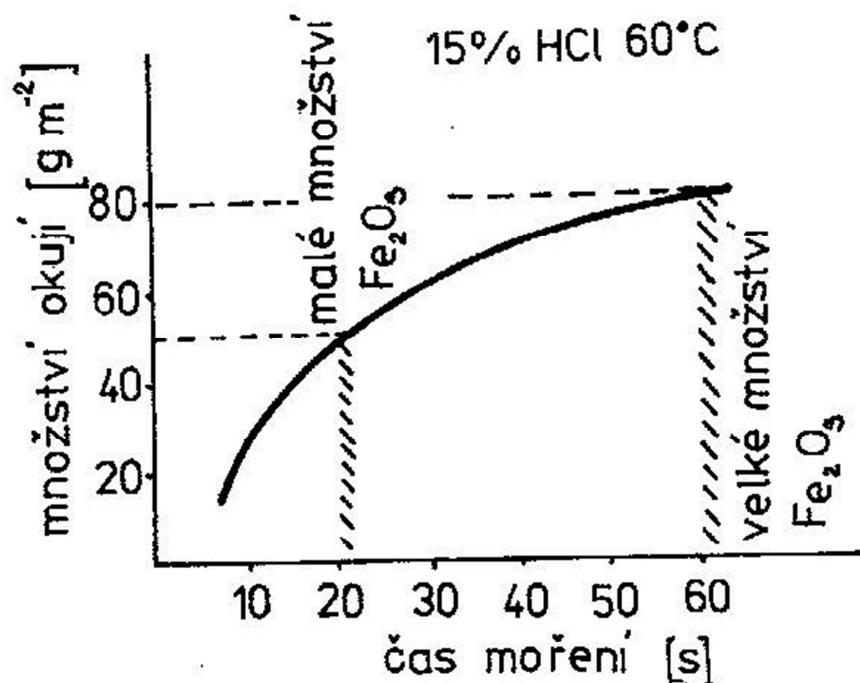
Ve srovnání s mořením v kyselině sírové probíhá rozpouštění oxidů v kyselině chlorovodíkové rychleji a rovnoměrněji. Rozpouštění oceli a tím vývoj vodíku je pomalejší.

Rychlost moření oceli v kyselině chlorovodíkové závisí na její koncentraci, teplotě, pohybu lázně a také na podílu Fe_2O_3 v okujích. Hematit se rozpouští nejpomaleji.



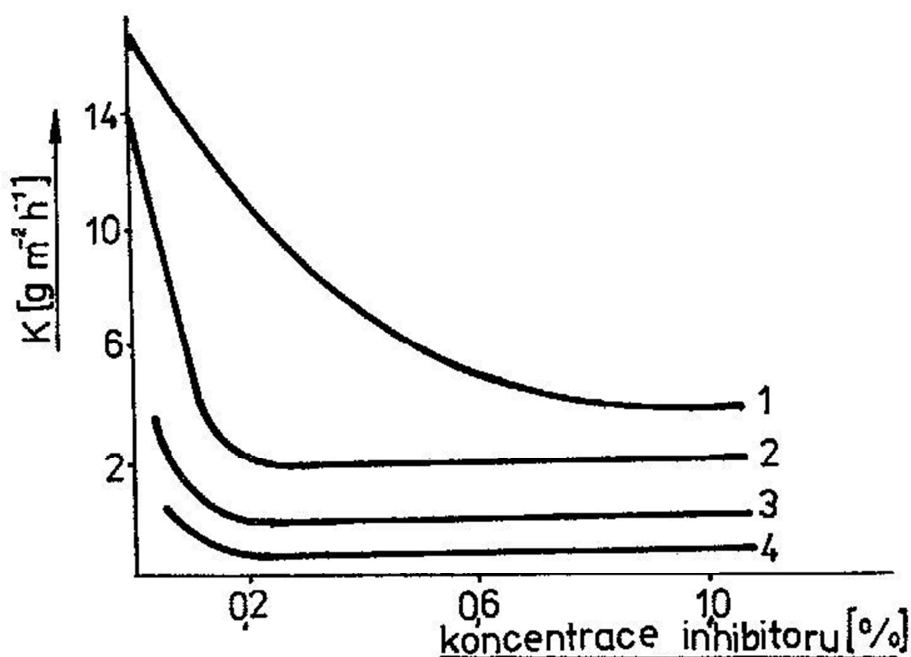
Obrázek č.9: Závislost rychlosti moření v HCl na teplotě při různé koncentraci kyseliny [3].

Za běžných podmínek moření se používá koncentrací 10 – 20 % při teplotě 20°C. Doba moření oceli je silně závislá na množství Fe_2O_3 (hematit) v okujích. Nízká rychlost rozpouštění hematitu určuje celkovou dobu moření oceli.



Obrázek č.10: Vliv obsahu Fe_2O_3 v okujích na dobu moření v HCl [3]

Snížení rychlosti rozpouštění kovu a snížení navodíkování se dosahuje přísadou tzv. inhibitorů např. anhydrid kyseliny olejové, agar, polymer butylenu aj., vlivem jejich adsorpčního účinku. Adsorpce na anodických místech mořeného povrchu vyvolává změny jejich polarizace a dochází ke snížení korozního proudu (viz obr.č.11). [3]



Obrázek č.11: Vliv koncentrace inhibitoru 1 – $2,2\text{mol}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ + anhydrid kys. Olejové; 2 – $2,2\text{mol}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ + Agar; 3 – $1\text{mol}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ + agar; 4 – $4,4\text{mol}^{-1} \text{HCl}$ + polymer butylenu, na rozpouštění oceli[3]

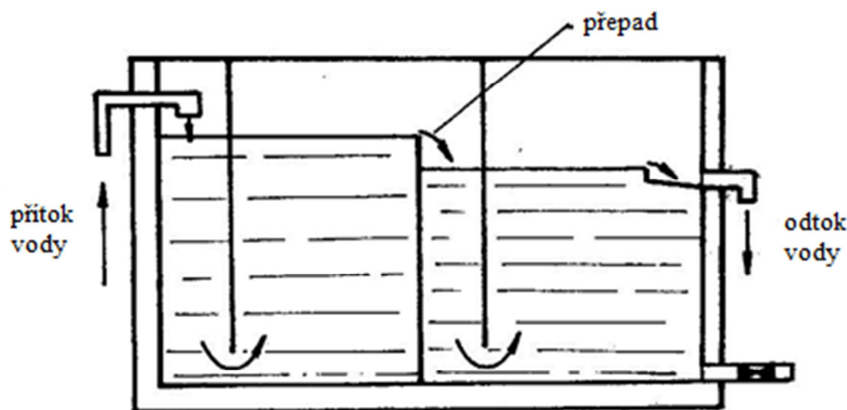
2.7.3 Elektrolytické odmaštění

Ve třetím stupni probíhá elektrolytické odmaštění. Tímto procesem se dosahuje nejlepšího odmaštění, a proto se zařazuje před choulostivé povrchové úpravy (galvanické pokovování). V principu jde o elektrolýzu, kde stejnosměrným elektrickým proudem dochází k disociaci látek alkalického roztoku. Na katodě se vylučuje vodík a alkalický kov, který je nestálý a ihned se slučuje s vodou na alkalický hydroxid. Pokud je výrobek katodou, je odmašťování zintenzívněno chemickým působením koncentrovaného hydroxidu a mechanickým odtrháváním nečistot vznikajícími bublinkami vodíku. Nevýhodou tohoto zapojení je možnost difúze vodíku do povrchu a s tím spojená možnost vzniku vodíkové křehkosti materiálu. Zavěsíme-li zboží jako anodu, kov se bude rozpouštět a bude se vylučovat kyslík, který je schopen zintenzívnit mechanickým účinkem odtrhujících se bublinek kyslíku proces odmaštění. Při tomto zapojení je odstraněno nebezpečí difúze vodíku do povrchu a vznik vodíkové křehkosti materiálu. Nejúčinnější je katodicko-anodické odmaštění (tzv.reverzní), při kterém se předměty odmašťují určitou dobu jako katoda a kratší dobu jako anoda (poměr času asi 3:1) a proces musí být zakončen v anodickém cyklu. Proces probíhá obvykle při teplotě 55°C po dobu 5 min (záleží na specifikaci lázně). [3]

2.7.4 Dekapování

Ve čtvrtém stupni dochází k aktivaci povrchu tzv.dekapováním. Jedná se o zvláštní druh moření. Při tomto procesu dochází k odstranění tenkých oxidických vrstev, které vznikají při předchozí operaci např. působením kyslíku při anodickém odmašťování. Pokud by nedošlo k odstranění oxidické vrstvy z povrchu, tato by následně způsobila zhoršení kvality povrchové úpravy pokovovaného předmětu. Pro dekapování oceli před galvanickým zinkováním se používá 8 %- roztok HCl za normální teploty po dobu 3min. Dekapovací lázně se liší podle druhu vylučovaného kovu.

Mezi jednotlivými operacemi je velmi důležité předměty oplachovat obr.12. Pokud nedojde k dokonalému opláchnutí, bude docházet k znehodnocování všech funkčních lázní a následnému znehodnocení ochranného povlaku (podkorodování).



Obrázek č.12: Schéma protiproudového oplachu [3]

Po těchto čtyřech krocích a velmi důkladném opláchnutí povrchu předmětu může teprve dojít k vlastnímu pokovení materiálu. [3]

Při procesu pokovení je nutné myslet na dva důležité faktory. Prvním je že proces probíhá ve vodních roztocích a druhým je že tloušťka povlaku není po celé ploše pokovovaného výrobku stejná. Je nutné výrobky konstruovat tak, aby se co nejvíce usnadnil oplach. Nemají obsahovat uzavřené nebo polouzavřené dutiny. Pokud předmět má dutiny a při zavěšení jsou otočen nahoru, dochází k velkému přenosu lázně a tím se lázeň rychleji vypotřebovává, ztrácejí se cenné složky a zvyšují se nároky na likvidaci vod nebo se elektrolyt znehodnotí a vzniká nebezpečí vytvoření vad povlaku. Pokud jsou otevřeny dolů, vytvoří se v nich vzduchová kapsa a předmět není v těchto místech pokoven. Tento problém se řeší zhotovením otvorů, aby mohla kapalina nebo plyn unikat. Obecně lze říct, že výrobky s dutinami a kapilárními štěrbinami nejsou vhodné pro galvanické pokovování. Kapilární štěrbinu lze jen velmi obtížně vypláchnout a po oschnutí pokovených výrobků v nich zůstávají zbytky solí, které mohou způsobit korozi povlaku v okolí nebo mohou způsobit v místě spoje značnou korozi základního materiálu. Dále je nutné myslet na to, že rozložení tloušťky vrstvy je závislé na proudové hustotě pokovovacího proudu a na vlastnostech elektrolytu. Proudová hustota je závislá na geometrickém uspořádání elektrolýzy tj. na tvaru předmětu a umístění v lázni (poloha vůči sobě a anodám). Při závěsovém způsobu pokovení je proud přiveden pomocí speciálního přípravku – závěsu. Vhodným rozmístěním lze zlepšit rozložení tloušťky vrstvy. V místě zavěšení je nutno počítat s minimální tloušťkou povlaku. Při zinkování lze závěsy z důvodu delší životnosti poplastovat a kontakty poniklovat. Při hromadném pokovení se používají speciální zařízení (bubny, zvony) a je nutné, aby se zboží dobře přesýpalo a převalovalo. Tímto způsobem se nejčastěji upravuje spojovací materiál. Při procesech zinkování je použito napětí v lázni do 10 V a proud až 2000 A. Teploty se pohybují v rozmezí 20 – 40°C. Tloušťka zinkového povlaku je v průměru 10μm. Při sušení povlaku se teplota pohybuje kolem 60°C. [20]

2.7.5 Pasivace zinkového povlaku

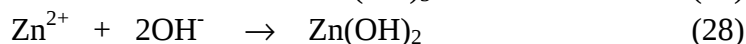
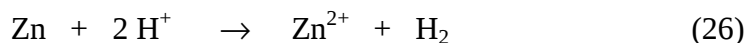
Po procesu galvanického zinkování má surový vyloučený zinkový povlak, (opět po dvoustupňovém oplachu), vzhledovými vadami, které se projevují šedou až hnědou barvou povlaku. Navíc by docházelo k okamžité korozi a pokrytí povlaku korozními zplodinami zinku (tzv. bílá koroze). Této korozi se zabráňuje zařazením dalších operací v procesu galvanického zinkování a to vyjasňování a následné pasivování (chromátování).

Při vyjasňování se nestejněměrně vybarvené a pololesklé povlaky ponoří do 1 % roztoku kyseliny dusičné. Tím se povlak lehce odleptá a dosahuje se vysokého lesku a stříbřitého vzhledu.

Po této operaci dochází k pasivaci povlaku. Tento proces se dříve nazýval chromátování. Termínem chromátování se nejčastěji rozumí proces, při kterém je pasivován galvanicky vyloučený zinek a některé jeho slitiny, dále pak kadmium, hliník aj. Následující popis operace se zabývá vylučováním pasivačních vrstev na zinkovém povlaku. Proces lze také aplikovat na povlaky zinkových slitin železa, kobaltu a niklu.

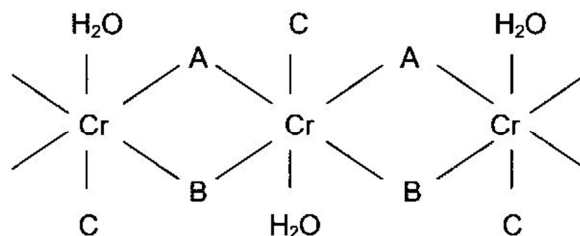
Název „chromátování“ má původ v době, kdy se pro tyto pasivace používaly výhradně sloučeniny šestimocného chromu (chromát = chroman). Dnes je tomu poněkud jinak. Dlouhodobý tlak na omezování sloučenin chromu s oxidačním stupněm VI vedl k vývoji pasivačních roztoků, jejichž hlavní složkou jsou sloučeniny chromu s oxidačním stupněm III (trivalentního). Proto se v poslední době (cca od roku 2006, viz RoHS [8]) raději užívá termínu „pasivace“, nebo v případě patentově chráněné tlustovrstvé pasivace je zaváděn termín „chromitování“ [18].

Základem tvorby chromátové vrstvy na zinku je rozpouštění zinku při současném vzniku hydroxysloučenin trojmocného chromu a zinku. Proces lze velmi zjednodušeně popsat rovnicemi:



Roztoky chromátovacích přípravků bývají sice vesměs kyselé, avšak v bezprostřední blízkosti chromátovaného zinkového povlaku dochází dle rovnice (26) ke spotřebovávání iontů H^+ a tudíž zvýšení alkality, v jejímž důsledku jsou umožněny reakce (27) a (28).

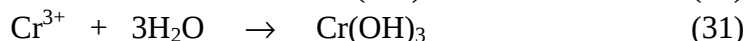
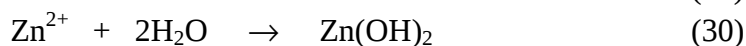
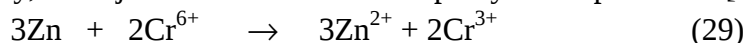
I když je pasivační vrstva v principu tvořena hydroxidy zinku a chromu, nejedná se o sloučeniny jednoduché (rovnice 27 a 28). Samotná pasivační vrstva tvoří amorfní skelet, jehož schematické znázornění je uvedeno na obr. 13:



Obrázek č.13: Schéma amorfního skeletu pasivační vrstvy [18]

Základní rozdíl mezi tvorbou chromátu s oxidačním stupněm VI a s chromem s oxidačním stupněm III je v zabudování chromátového iontu (s hexavalentním chromem) do výše uvedené struktury, která zůstává v principu pro žlutý i modrý chromát podobná. Toto

zabudování propůjčuje chromátovému povlaku jednak žlutou barvu (povlak je různobarevný záleží na úhlu pohledu (Iridiscence), což je způsobeno interferenčními jevy na povrchu povlaku) a dále tzv. samohojivý efekt, který umožňuje samovolné opětovné ochromátování poškozených nachromátovaných míst. Principem je reakce hexavalentního chromu se zinkem za přítomnosti vody, která je v chromátové vrstvě i po vysušení přítomna. [18]



Také u tzv. černého chromátu zůstává tato struktura dodržena. Černé zbarvení je způsobeno koloidně rozptýleným stříbrem a oxidem stříbrným v gelovitém povlaku žlutého chromátu. Toto koloidně rozptýlené stříbro má v každém případě za následek změnu elektrochemického potenciálu černé chromátové vrstvy oproti žluté a tím i její menší korozní odolnost.

Chromátové povlaky lze rozdělit podle dvou kritérií:

a) Barva chromátové vrstvy

- bezbarvá (transparentní)
- světle modrá
- žlutá
- olivově zelená
- černá
- světle zelená, iridisující (tlustovrstvá pasivace)

b) Oxidační stupeň přítomného chromu

- s hexavalentním chromem
- bez hexavalentního chromu

Některé vlastnosti chromátů s hexavalentním chromem jsou uvedeny v následující tabulce [18]:

Tabulka č.5: Tloušťka chromátové vrstvy a množství Cr^{VI} na jednotku plochy[18]

Chromát	Tloušťka vrstvy [μm]	Obsah $\text{Cr}(\text{VI})$ [mg/m^2]
Transparentní	0,01 - 0,03	neuvedeno
Modrý	0,03 - 0,08	10 - 30
Žlutý	0,25 - 0,50	80 - 220
Olivový	1,0 - 1,5	300 - 400
Černý	0,25 - 1,0	100 - 400

Tabulka č.6: Korozní odolnost chromátů do bílé koroze [19]

Chromát [kód]	Počet hodin do bílé koroze	
	Hromadné zinkování ²	Závěsové zinkování
A	8	16
B	8	16
C	72	96
D	72	96
F	24	48

- A transparentní, světle modrý chromát
- B odbarvený (v praxi se téměř nepoužívá)
- C žlutý
- D olivově zelený
- F černý

Po této operaci následuje opět dvoustupňový oplach vodou. Podle zvolené technologie je navíc možno celý povlak i s pasivací utěsnit vhodným přípravkem na bázi vodou ředitelných laků, které teplem při sušicím procesu dehydratují, a vzniká zesíťovaná struktura vrstvy laku, která již zpětně není ve vodě rozpustná. Tato vrstva laku má jednak bariérový efekt ochrany a také hydrofobní vlastnosti, díky níž nedochází ke smáčení povrchu vodou, čímž brání korozi zinkového povlaku. K dostání jsou přípravky organické či anorganické a jejich použitím, podle zvolené koncentrace, lze výrazně zvýšit korozní odolnost celého systému. Po aplikaci utěsnění se již předměty neoplachují. Jako poslední operace je zařazeno sušení předmětu při 60°C ve vanové sušárně. [20]

2.8 Práškové nátěrové hmoty [5]

Práškové plasty tvoří zvláštní skupinu povrchových úprav. Svou charakteristikou a způsobem nanášení se řadí do skupiny tzv. průmyslových nátěrových hmot, ale od těch se významně liší. Protože jsou svým složením a vlastnostmi blíže více plastům než klasickým nátěrovým hmotám, místo názvu práškové nátěrové hmoty (PNH) se často používá názvu práškové plasty.

PNH byly dříve určeny k povrchové úpravě kovových materiálů, snášejících vytvrzovací teploty min. 150°C. Pro tyto účely jsou používány i dnes především na železo a dále na hliník. Díky rychlému vývoji se však již začínají nabízet speciální typy pro povrchovou úpravu např. dřeva, plastů, některých druhů keramiky, skla nebo málo odolných slitin (dural). PNH se používají na výrobky tzv. bílého programu (pračky, sporáky, ledničky), kovový nábytek, kryty spotřební elektroniky a výpočetní techniky, hasící přístroje, díly pro automobilový průmysl a mnoho jiných aplikací.

Konečná povrchová úprava výrobků práškovými plasty je významná nejen pro svůj estetický vzhled, ale dokáže také díky svým ochranným vlastnostem podstatně zvýšit jejich životnost.

² Při hromadném zinkování dochází k intenzivnímu kontaktu povrchu jednotlivých výrobků, které jsou navíc ve stálém pohybu. U takových povlaků se tedy předpokládá větší počet povrchových defektů a tím pádem je tolerována i nižší korozní odolnost.

Výhody práškového lakování oproti klasickým povrchovým úpravám rozpouštědlovými nátěrovými hmotami jsou:

- Při zhotovování povlaku se nepoužívají žádná rozpouštědla ,
- Povlakování lze označit za prakticky bezodpadovou technologii. Prášková nátěrová hmota, která neulpí na výrobku, se recykluje. Ztráty obvykle představují 2 až 3%,
- Srovnatelné nebo lepší ochranné vlastnosti,
- Pro většinu aplikací postačuje jednovrstvý nátěr s tloušťkou povlaku až 200 μm .

PNH jsou tuhé formy nátěrových hmot ve formě částic velikosti od 10 μm do 500 μm , které se po nanesení na podklad a po roztavení spojí a vytvoří souvislý povlak. Práškový plast je zpravidla tvořen syntetickou pryskyřicí, plnidlem, pigmentem a složkami pro úpravu rozlivu a vytvrzování. Na rozdíl od nátěrů povlaky neobsahují antikorozi pigmenty a proto jsou kombinovány v případě povrchových úprav kovových podkladů s anorganickými nekovovými povlaky (např. u oceli se jedná o fosfátování a u hliníku o chromátování).

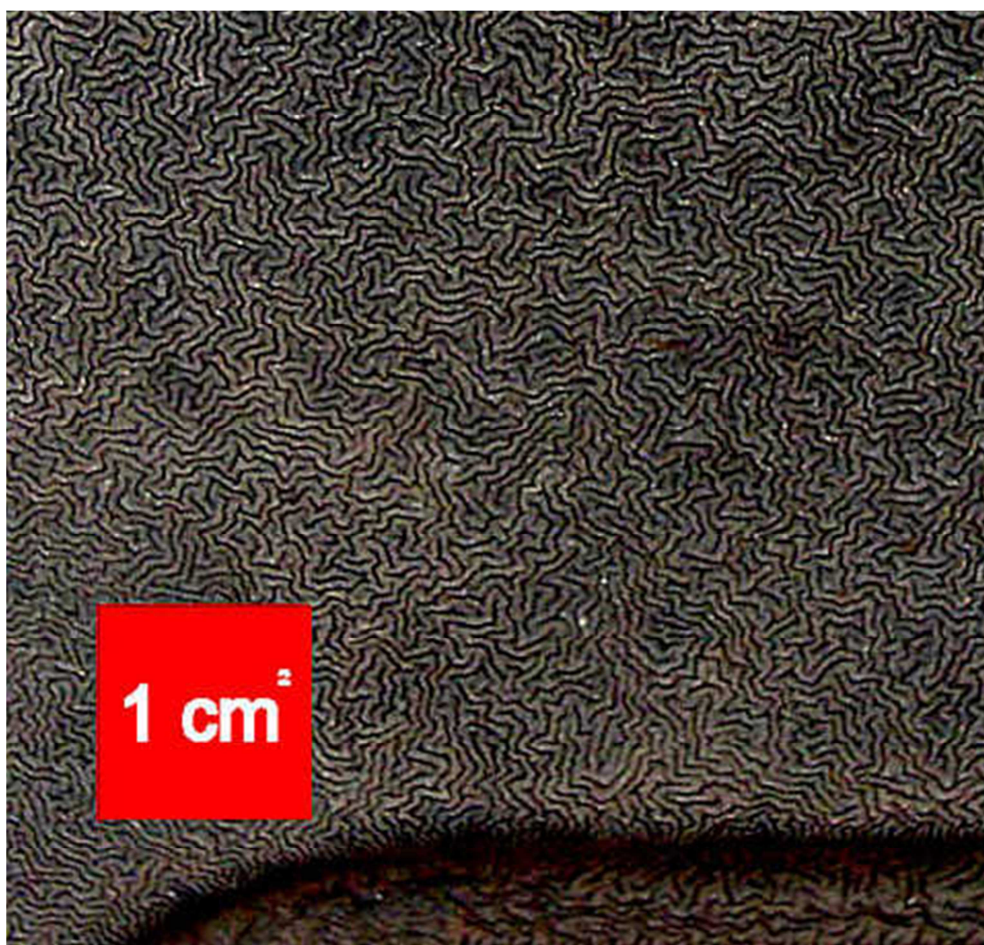
U práškových plastů se nepoužívá základní nátěr. Funkční povlak se zpravidla vytváří nanesením jedné vrstvy vytvrzeného práškového plastu tloušťky od 60 μm do 100 μm na předem upravený podklad. Nejrozšířenější typy práškových plastů se vyrábějí v mnoha typech a široké paletě barevných odstínů (zpravidla podle stupnice RAL) v různých verzích – lesk, pololesk, polomat, mat, případně v provedení jemné a hrubé struktury. Tuto škálu doplňují prášky metalizované, kladívkové, antiky, čeřínkové a glitry (viz obr. 14 – 16). Rozsáhlá je i nabídka bezbarvých a barevných transparentních laků v lesklém i matném provedení. Lze vytvářet povlaky imitující chrom, stříbro, zlato.



Obrázek č.14: Vzorky kladívkové barvy



Obrázek č.15: Vzorek barvy antika



Obrázek č.16: Vzorek čeřínkové barvy

V současnosti se používají 2 formy práškových plastů a to termoplasty a termosety. Termoplasty se používají velmi omezeně a z těchto se především používá plastů na bázi:

- Polyethylenu – nízké hodnoty mechanických vlastností,
- Polyamidů – vyžadují speciální předúpravu, jsou určeny především pro speciální prostředí např. do chemického průmyslu nebo do styku s horkou vodou.
- Fluoroplastů – vhodné do extrémních podmínek od -200°C do $+200^{\circ}\text{C}$ Jejich nevýhodou je cena povlaku.

Mnohem rozšířenější jsou práškové plasty na bázi termosetů. Dělí se na tři základní typy:

- Epoxidové (EP) – určené výhradně pro použití do interiérů, protože nesnáší UV záření, jehož vlivem pozvolna degradují – ztrácejí lesk, křídovatí a postupně mění odstín
- Epoxypolyesterové (EP+PES) – tzv. hybridní, jsou dnes nejvíce používanými práškovými plasty. Jsou určeny především do vnitřního prostředí, ale vzhledem k tomu, že jsou oproti epoxidovým typům odolnější proti UV záření, lze je používat i na předměty krátkodobě vystavované povětrnosti. Mají vyšší tepelnou odolnost než epoxidy a lépe odolávají při styku s teplou vodou.
- Polyesterové (PES) – mají vysokou odolnost proti UV záření a proto jsou používány na výrobky trvale vystavené povětrnostním vlivům. Mají též relativně vysokou tepelnou odolnost, čehož se využívá např. k úpravě povrchu sporáků Jejich nevýhodou je horší odolnost proti agresivním chemickým látkám.
- Polyuretanové (PUR) – velmi odolné na povětrnosti, dobrá vazba s kovem, ale vzhledem k jejich vyšší ceně se používají v omezeném měřítku

Dále se PNH dělí podle:

- Lesku
- Struktury
- Způsobu nanášení
- Rychlosti vytvrzování

Rozmezí vytvrzovacích teplot pro běžné typy PNH je 140°C až 220°C , přičemž nižší vytvrzovací teploty 140°C až 180°C lze použít pouze u barev na bázi epoxidu a epoxypolyesteru. Pro polyesterové a polyuretanové barvy jsou nutné vytvrzovací teploty v rozmezí 180°C až 220°C , stejně tak pro barvy matné, bez ohledu na jejich provedení. [5]

2.8.1 Příprava podkladu

Mezi nevýhody aplikace práškových plastů patří vysoké nároky na kvalitní předúpravu povrchu. Před nanesením musí být povrch předmětu naprosto suchý a zbavený všech nečistot a mastnoty. Jsou to společně s vytvrzením základní faktory ovlivňující výslednou přilnavost práškového povlaku. Pro zvýšení protikorozní odolnosti kovových podkladů se zvyšuje účinek předběžnou úpravou vytvářením konverzních povlaků, nejčastěji fosfátováním nebo chromátováním. [5]

2.8.2 Zhotovování povlaků z PNH

Aby mohl být prášek použit k aplikaci na výrobek je potřeba jej převést do tekutého stavu. V aplikačním zařízení je PNH smísena s tlakovým vzduchem a hnána ze zásobníku tlakovými

hadicemi do aplikačních pistolí a z nich je stříkána na výrobek. Aby nanesený prášek na výrobku ulpěl a nespadl dříve, než dojde k jeho zakotvení na povrchu výrobku ve vytvrzovací peci, je mu v aplikačním zařízení dodána elektrostatický náboj energie, který způsobuje přitahování jeho částic ke stříkanému výrobku a jejich ulpění na něm. Toto nabití je zajišťováno v principu dvěma základními způsoby:

- Elektrokinetické nabíjení – Třením o vnitřní stěny aplikačních pistolí, případně i tlakových hadic a dalších pomocných dílů, vyráběných zpravidla z teflonu,
- Elektrostatické nabíjení – Získání náboje pomocí elektrody vysokého napětí umístěné u výstupové části aplikační pistole.

Následné vytvrzení ve vytvrzovací peci uzavírá celý proces aplikace. Většina běžně na trhu užívaných práškových plastů se chová jako termosety, tj. za určité teploty, která se liší podle druhu práškového plastu a technologických podmínek, dochází v peci k roztečení práškových částic, práškový plast se na určitou dobu stává tekutým, během této doby dochází k jeho rozlití na povrchu výrobku a vytvoření souvislého povlaku. Vzápětí následuje polymerační reakce, kdy práškový povlak tuhne a postupně získává své charakteristické vlastnosti. Po přesně určené době je výrobek z pece vyjmut a po zchladnutí je připraven k okamžitému použití. [5]

2.9 Komentář výsledků výzkumu slitinových povlaků

Obor povrchových úprav se i v současnosti velmi intenzivně a dynamicky (tedy s ohledem na požadavky průmyslového sektoru) vyvíjí. V době vzniku této práce (2012) bylo možno identifikovat určité hlavní směry výzkumu a vývoje, kterým byla v odborné literatuře věnována maximální pozornost v průběhu posledních pěti let. Jedná se zejména o:

- Výrobu slitinových povlaků
- Výrobu kompozitních povlaků
- Přípravu nanokrystalických povlaků
- Výzkum vlivu podkladového materiálu
- Výzkum v oblasti organických přísad a pasivace

Ohledně posledních čtyř oblastí bylo sice při rešerši nalezeno, prostudováno a kriticky zhodnoceno cca 30 původních prací, s ohledem na zadání a požadovaný rozsah však nebudou komentovány. S ohledem na další výzkumné perspektivy autora i fakultního pracoviště byly k hlubšímu komentáři zvoleny jen výsledky týkající se slitinových povlaků.

2.9.1 Slitinové povlaky Zn-Ni

Slitinové povlaky se vyznačují vyšší korozní odolností než povlaky galvanického zinku, zinku – železa, zinku – cínu nebo zinku – kobaltu. Tyto vznikly jako reakce na zákaz používání hexavalentního chromu v povlacích pasivací na zinkovém povlaku a zákazu používání povlaků kadmia. Slitinový povlak Zn – Ni se pro jeho vlastnosti, jakou je zvýšená korozní odolnost při tepelném zatížení pokovené součásti, používá převážně v automobilovém průmyslu, který je hlavním iniciátorem v oblasti výzkumu zvýšení korozní odolnosti elektrolyticky vyloučených povlaků zinku a jeho slitin. Diskutabilita ovšem roste při ekonomickém zhodnocení této technologie jak zákazníkem, tak i samotnými výrobními podniky. Podmínky celosvětového hospodářského útlumu (až krize) v době vzniku předkládané práce (2012) neposkytují příliš pozitivní perspektivu ani v této oblasti [20].

Ohledně výzkumu se pozornost odborné veřejnosti zaměřila zejména na spolehlivou tvorbu monofázových povlaků ($\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$) a vznik optimálních komplexů obou kationtů (organické přísady, bezvodé lázně). Pro celý obor povrchových úprav jsou pak obecně vždy typické publikace výsledků výzkumu vlivu technologických podmínek (proudová hustota, míchání aj.)

Výzkumná skupina Hajjamiho popisuje v práci [22] průběh vzniku slitinového povlaku o obsahu Ni 10 – 15 %. Konstatují, že v úvodní fázi vzniku povlaku je snazší přenos náboje mezi niklem a podkladem (který tvořila nízkouhlíková ocel nebo měď) a následně, po vzniku submikrometrické vrstvy s obsahem až 90 % Ni je již snazší depozice zinku. V případě mědi byl prokázán pozitivní vliv na stejnoměrnost povlaku. Bylo prokázáno, že vznikající vodík napomáhá redukci niklu a v povlaku byl identifikován pomocí rentgenové difrakce (X-ray diffraction, XRD) hydrid niklu Ni_2H . Složení užitě lázně a postup předúpravy jsou shrnuty v tabulce č.7 a 8.

Tabulka č.7: Složení lázně užitá v práci [22]

Sloučenina	Koncentrace
NaOH	125 g/l
Základní roztok (Performa 280.5, Coventya)	100 ml/l
Vyjasňující přísada (Coventya)	5,5 ml/l
Ni	1,2 g/l
Zn	8 g/l

Tabulka č.8: postup předúpravy užitý v práci [22]. Názvy Prelik, Presol a Picklane jsou označeny komerční přípravky firmy Coventya

	složení	Teplota [°C]	čas
Chemické odmaštění	Prelik 1760 (80 g/l) + AB47 (10 ml/l)	60	15 min
Moření	HCl (6 mol/l) + Picklane50 (5 ml/l)	25	10 min
Elektrolytické odmaštění	Presol 1304 (40 g/l)	50	2 min
Aktivace	HCl (1,2 mol/l)	25	30 s

Přípravou Ni – Zn povlaku z polyligandové alkalické lázně se zabývala Tsibulskaya[23]. Pro přípravu lázně bylo použito kyseliny aminoctové (aminoacetic acid AAA) a triethanolaminu (triethanolamin TEA) jako ligandu pro nikelnatý iont v molárním poměru AAA : TEA = 0,65 : 0,12. Bylo prokázáno, že změnou poměru zinečnatých a nikelnatých iontů v poměru od 0,1 do 12,0 lze ovlivnit výslednou koncentraci niklu v povlaku v rozmezí od 8 do 75 % a byly obdrženy povlaky s rozdílným složením fází. Složení fází a obsah niklu bylo zjištěno pomocí XRD. Bylo pozorováno, že povlaky obsahující jednu fázi poskytují vyšší korozní odolnost v roztoku 3% chloridu sodného než povlaky s obsahem dvou fází. Pro správnou přípravu vyloučeného dekorativního povlaku ZnNi s obsahem 13 – 20 % Ni a jednotnou fázovou strukturou (γ -fáze $\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$ nebo pevný roztok Zn v γ -fázi) je optimální poměr zinečnatých a nikelnatých iontů v lázni udržován v poměru 2,4 – 6,0. Tento povlak je dvakrát tvrdší než zinkový povlak a jeho mikrotvrdost je v rozmezí 1,6 – 1,9 GPa. Složení lázně je shrnuto v tabulce č.9

Tabulka č.9: Složení použité lázně [23]

NaOH	80g na 0,5 – 0,6 l destilované vody
Koncentrace Zn (II)	0,012 – 0,12 mol·l ⁻¹
Koncentrace Ni (II)	0,012 – 0,12 mol·l ⁻¹
Molární poměr AAA : TEA	0,65 : 0,12

Stejná skupina vědců se zabývala vylučováním povlaku ZnNi ze slabě kyselé lázně [24]. Byl sledován vliv složení lázně a podmínek při pokovení na složení výsledného slitinového povlaku ZnNi. Bylo zjištěno, že změnou pokovovacích podmínek (proudová hustota, vylučovací potenciál) lze měnit obsah niklu v povlaku slitiny v širokém rozsahu $\leq 2 - 82$ %. Pomocí XRD bylo zjištěno, že povlaky s homogenním složením fází (složených z intermetalických sloučenin $\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$ nebo $\text{Ni}_3\text{Zn}_{22}$, pevného roztoku Zn v Ni nebo Ni v $\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$) byl vyloučen z lázně difosforečnanu amonného. Naproti tomu, z chloridové lázně byly vyloučeny povlaky obsahující dvě fáze a to γ -fázi ($\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$) a polykrystalický Zn nebo Ni. Podmínky vylučování povlaku podporující vznik jednotné intermetalické fáze $\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$ a nerovnovážného amorfního pevného roztoku zinku v niklu byly stanoveny. Bylo zjištěno, že korozní odolnost měřená pomocí potenciostatu zjevně závisí na fázovém složení povlaku. Nejlepších korozní odolnost prokázal povlak s jednotným fázovým složením (γ -fáze $\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$). Složení použitých lázní je uvedeno v tabulce č.10.

Tabulka č.10: Složení použitých lázní[24]

lázeň	složky	Koncentrace [$\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$]
difosforečnanová	ZnCl_2	0,05 – 0,15
	NiCl_2	0,05 – 0,20
	NH_4Cl	3,00
	$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$	0,30
chloridová	ZnCl_2	0,09 – 0,36
	NiCl_2	0,09 – 0,36
	NH_4Cl	3,00

Pracovní tým Hammaniho[25] se zabývá studií optimalizace pokovovacích podmínek při vylučování povlaků ZnNi. Bylo zjištěno, že v rozsahu běžných proudových hustot byly získány zvláštní typy povlaků. Za pomoci energiově-dispersní rentgenové spektroskopie (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, EDX, příp. EDS) byly zkoumány povlaky slitiny, které obsahovaly nejméně 10 % niklu a měly proměnnou tloušťku. Tloušťka povlaku byla zjištěna na řezu vzorku pomocí mikroskopu. Povlak má dobrou přilnavost. Vzorky byly podrobeny zkoušce pomocí elektrochemické impedanční (EIS) spektroskopie a byla zjištěna zvýšená korozní odolnost u vzorků vyloučených z pokovovací lázně při chronopotenciometrických podmínkách (5 mA a 10 mA). Dále bylo zjištěno pomocí XRD, že vzorky mají typickou morfologii a obsahují γ -fázi $\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$ s čistým zinkem a při mikroskopických pozorováních se jevil povlak jako stříbřitě šedý, pokrývající celý povrch, lesklý a hladký. Dále bylo objeveno, že se zvyšujícím se proudem se zjemňuje struktura zrna vyloučeného povlaku. Složení pokovovacích lázní je uvedeno v tabulce č.11.

Tabulka č.11: Složení pokovovací lázně[25]

Složky elektrolytu	Koncentrace [$\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$]
$\text{ZnSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$	57,5
$\text{NiSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	52,5
H_3BO_3	9,3
Na_2SO_4	56,8
H_2SO_4	0,53

Pracovní tým Boonyongmaneerateho se zabývá použitím reverzního pulzního zdroje pro vylučování slitinových povlaků ZnNi z chloridové lázně [26]. Při studiu aplikace reverzního pulzního zdroje bylo zjištěno, že dochází k ovlivnění obsahu legujících prvků, fázového složení a mikrostruktury vyloučeného povlaku. Při použití anodické proudové hustoty v rozmezí 0 – 0,1 A/dm² docházelo k rozdílnému stupni rozpouštění kovu, a přednostní tvorbě γ – fáze s obsahem Ni 11 – 17 hmot.%. Bylo pozorováno vylučování vrstev s velmi vysokým obsahem Ni s prodloužením odzinkovací periody se zvyšujícím se pulzně reverzním průběhem. Druhotný efekt anodického pulzu bylo zjemnění zrna a tvorba pórů. Reverzně pulzní vylučovací techniky poskytují jednoduchou ale účinnou cestu pro přizpůsobení vlastností Zn – Ni slitin přes širokou škálu skladeb a struktur. Složení pokovovacích lázní je uvedeno v tabulce č.12.

Tabulka č.12: Složení pokovovací lázně[26]

Složky elektrolytu	Koncentrace [g·l ⁻¹]
ZnCl ₂	100
NiCl ₂ ·6H ₂ O	200
H ₃ BO ₃	40

Pracovní skupina B. Szczygiela [27] se zabývala vlivem přídavku molybdenu do lázně na vlastnosti povlaků Zn – Ni a Zn – Co. Bylo zjištěno, že přídavkem Mo do citrátové lázně jako třetí složky docházelo ke změnám morfologie povlaku. Povlaky se vyznačovaly velmi hladkým povrchem. Analýza rentgenovou elektronovou spektroskopií (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) ukázala, že nikl a kobalt byly přítomny v kovové formě, v obou binárních a ternárních slitinových povlácích. Ternární povlaky obsahují hlavně molybden v oxidačním čísle 0 (ve formě tuhého roztoku s ostatními kovy, viz níže). Ternární povlak, na rozdíl od binárních povlaků, obsahoval velké množství zinku v oxidované formě. XRD analýzou vrstvy povlaku Zn-Ni (4 hm.% Ni) byla prokázána přítomnost tří fází: η , δ a γ . XRD strukturní analýza Zn-Ni-Mo povlaku obsahuje tři píky (spojené s rovinami (100), (101) a (102)), což naznačuje přítomnost η fáze, a píkem γ -fáze. V binárním a ternárním slitinovém povlaku obsahujícím kobalt, byla nalezena intermetalická sloučenina CoZn₁₃, a byl zjištěn její výskyt společně s η fází. Píky spojené s přítomností molybdenu se neobjevovaly, což ukazovalo na to, že molybden je zcela rozpouštěný v ostatních fázích tvořících povlak. Polarizační odporové měření prokázalo příznivý účinek molybdenu na korozní vlastnosti povlaků slitin na bázi zinku. Nejlepší korozní vlastnosti byly nalezeny pro ternární Zn-Co-Mo povlak. Ochranná korozní vlastnost ternární vrstvy Zn-Ni-Mo (1,2 hm.% Ni) byla horší než v případě binární Zn-Ni vrstvy s optimálním obsahem niklu (12 hm.% Ni). To mohlo být způsobeno dvoufázovým složením ternární slitiny. Přítomnost molybdenu výrazně zlepšuje mikrotvrdotu povlaku ze slitiny na bázi zinku. Nicméně, to má negativní vliv na adhezi povlaků. Složení použité lázně je uvedeno v tabulce č.13.

Tabulka č.13: Složení pokovovací lázně[27]

	Složení lázně [mol·l ⁻¹]						
Slitinový povlak	ZnSO ₄	NiSO ₄	CoSO ₄	Na ₂ MoO ₄	C ₆ H ₅ Na ₃ O ₇	(NH ₄) ₂ SO ₄	Na ₂ SO ₄
Zn-Ni	0,2	0,2	—	—	0,2	0,1	—
Zn-Ni-Mo	0,2	0,2	—	0,025	0,2	0,1	—
Zn-Co	0,2	—	0,2	—	0,2	—	0,1
Zn-Co-Mo	0,2	—	0,2	0,025	0,2	—	0,1

Pracovní skupina A. Condeho [28] se zabývala protikorozi ochranou vysokopevnostních ocelí povlaky Zn – Ni, jako náhradou za povlaky Cd. Bylo zjištěno, že koncentrace Ni v povlaku závisí na podmínkách míchání. Dále že struktura a morfologie vrstvy se liší podle použité proudové hustoty. S nižší proudovou hustotou, docházelo k depozici vrstvy s prakticky jednofázovou strukturou, složené z γ -Ni₅Zn₂₁ fáze. Zn hexagonální fáze se objeví spolu s fází γ při použití větší proudové hustoty. Při použití nižší hustoty proudu bylo dosaženo kompaktnější morfologie povlaku. Nejlepších ochranných vlastností bylo dosaženo u povlaků s jednofázovou strukturou a hustší morfologií, toto byly vlastnosti, které určovaly obětní vlastnosti povlaků a dlouhodobé ochranné vlastnosti. Těchto vlastností bylo dosaženo při podmínkách proudové hustoty 15 mA/cm² a otáček 800 ot./min. A nakonec bylo zjištěno, že obsah vodíku je nižší než při pokovení kadmíem a následném odvodňování. Složení použité lázně je uvedeno v tabulce č.14.

Tabulka č.14: Složení pokovovací lázně[28]

Složky elektrolytu	Koncentrace [g·l ⁻¹]
ZnO	13
NiSO ₄ ·6H ₂ O	4,5
NaOH	150
DETA (diethylentriamin)	3,5

2.9.2 Slitinový povlak Zn – Mn

Výzkumná skupina Po-Yu Chena[29] za zabývala vylučováním povlaků Mn a Zn – Mn Zn. Různé slitiny Mn a Zn-Mn byly získány elektrolyticky z bis((trifluoromethan)sulfonyl)imidu tri-1-butylmethylammonného (Bu₃MeN⁺ Tf₂N⁻) při pokojové teplotě z iontové kapaliny. Zn (II) a Mn (II) ionty nezbytné k přípravě těchto slitin byly do iontové kapaliny anodicky rozpouštěny z odpovídajících kovových elektrod. Mn povlaky byly

velmi snadno získány z této iontové kapaliny elektrolyticky a skutečná účinnost tohoto procesu je 99,6 %. Dle autorů nebylo před publikováním jejich výsledků popsáno elektrolytické vylučování čistého Mn z iontové kapaliny. Tato studie poskytuje dobrý způsob, jak vyrábět Mn a jeho slitinové povlaky, které mají specifické aplikace. Nicméně, další experimenty jsou nezbytné pro zjištění chemické struktury kationtů nesoucích Zn (II) a Mn (II) v této iontové kapalině. Zn-Mn slitinové povlaky získané v této studii měly dobrou přilnavost k podkladu a jsou velmi hladké. Odolnost povlaku proti korozi (ve srovnání s čistým Zn) vzrostla, obsah Mn však nesmí překročit 50 %.

Výzkumná skupina P. Díaz-Aristy[30] se zabývala vylučováním a charakterizací povlaku Zn – Mn z chloridových kyselých lázní s aditivem thiokyanatanu amonného. Byla zkoumána morfologie, složení a korozní odolnost povlaku slitiny Zn – Mn. Pomocí elektrochemické studie za použití cyklické voltmetrie (CV) bylo prokázáno, že manganaté a zinečnaté ionty netvoří ve zkoumaných podmínkách komplexy s NH_3 , ale manganaté ionty tvoří komplex s SCN^- . Dále bylo prokázáno charakterizací Zn-Mn slitinového povlaku získaného z chloridového roztoku v nepřítomnosti NH_4SCN , že povlak odpovídá hlavně směsi hexagonálního zinku a nejtěsnější ϵ -fáze Zn-Mn a malé množství z α -fáze Zn-Mn. Tato vrstva se skládá ze seskupených klastrů do granulí s mezerami mezi nimi, v důsledku čehož povrch substrátu není zcela pokryt. Koncentrace Mn v povlaku činila 3 % v celém hloubkovém profilu povlaku. Bylo zjištěno, že po přidavku NH_4SCN , se vytvořily povlaky kompaktní a hladké, které zcela pokrývaly plochu podkladu. Koncentrace Mn v povlaku se zvýšila na 6,2 % hm. a tato hodnota byla ve všech hloubkách v povlaku. Analýza složení povlaku odhalila přítomnost thiokyanatanu v různých hloubkách v povlaku, svědčících o uzavření NH_4SCN při tvorbě povlaku. Dále bylo zjištěno, že přítomnost NH_4SCN v elektrolytické lázni podporoval vznik směsi ϵ -fáze Zn-Mn a α -fáze Zn-Mn a potlačil tvorbu dalších fází. Jako důsledek vyššího obsahu manganu ve slitinovém povlaku, pasivační proudová hustota poklesla, a rychlost koroze mírně poklesla. Tento výsledek může být spojen se vznikem z pasivačního povlaku složeného $\text{Zn}(\text{OH})_{1,6}\text{Cl}_{0,4}$, který tvoří tlustý a kompaktní film na povrchu.

Další výzkumná skupina Paulo Sérgio da Silvy[31] se zabývala vylučováním povlaků Zn a Zn – Mn z lázní připravených z vybitých zinko – uhlíkových baterií. Bylo zjištěno, že je možné získat galvanické povlaky z těchto lázní připravených ze zinku a manganu získaného z vyčerpaných zinko-uhlíkových baterií. Bylo pozorováno, že přítomnost polyethylenglykolu jako přísady do elektrolytické lázně podporuje dosažení kompaktního a homogenního se Zn a Zn-Mn slitinového povlaku, s obsahem manganu přibližně 2 % hm. Navržená metoda může představovat alternativní způsob využití zinku a manganu získaných z vyčerpaných alkalických a zinko-uhlíkových baterií a tím minimalizovat nepříznivé dopady na prostředí způsobené těmito rezidui.

Výzkumná skupina Paulo S.D. Brita [32] se zabývala podobnou problematikou vylučování povlaku Zn – Mn z recyklovaných baterií. Bylo zjištěno, že roztoky mohou být použity pro vylučování zinkových slitin. Kvalita povlaku závisí na velikosti použitého vylučovacího proudu. Při použití nízkých proudových hustot byly získány povlaky s dobrými protikorozními vlastnostmi, homogenní a jednotné. Poměr Zn/Mn v povlaku byl ovlivněn vylučovacím proudem, dobou pokovení a přítomností přídavných látek v lázni. Nízké proudy a krátká doba pokovení zlepšuje ukládání Mn ve vztahu k Zn. Přítomnost pufrujících a

pasivačních přísad, které mají adsorpční efekt (kyselina boritá, methylamin), je výhodná pro ukládání Mn. Přídavek methylaminu přispívá ke vzniku vrstev s lepší korozní odolností. Povlaky s obsahem Mn zlepšují antikorozi vlastnosti povlaku na měkké oceli v mořských prostředích.

2.9.3 Povlaky Sn – Zn

V práci skupiny Andrew P. Abbotta [33] je ukázáno, že iontové kapaliny na základě eutektické směsi cholinu (chlorid 2-hydroxy-N,N,N-trimethylethanaminia, dříve chlorid (2-hydroxyethyl)trimethylammonný) a donory elektronů z vodíkových můstků (ethylenglykol, močovina) lze použít jako elektrochemických roztoků. Ukazuje se, že zinek a cín mohou být vyloučeny z těchto kapalin jak jednotlivě, tak jako slitiny. Poprvé je dle autorů prokázáno, že morfologii a složení slitin lze měnit uvážlivou volbou iontové kapaliny. Bylo prokázáno, že mohou být nanášeny kompozitní povlaky, v tomto případě obsahující částice Al_2O_3 . Tyto povlaky by mohly být perspektivní novou cestou pro depozici vrstev s lepšími vlastnostmi proti opotřebení.

V další práci S. Dubent[34] a jeho kolektiv pracovali na vylučování, charakterizaci a korozním chování povlaku cínu s 20% obsahem zinku z lázně bez kyanidu. Bylo zjištěno, že po vyloučení z lázně ZincrolyteTM Sn 0406 obsahoval povlak 20 % Zn a měl výborné korozní vlastnosti. Výsledný povlak měl elektrochemicky korozní potenciál -1V/SCE (nasycená kalomelová elektroda, saturated calomel electrode) a může poskytnout oceli elektrochemickou ochranu. Provedené korozní testy toto potvrdily. Korozní odolnost proti povlakům zinku-niklu a povlakům kadmia byla mnohem vyšší a pro vývoj červené koroze při tloušťce povlaku 10 μm byla doba pro vznik červené koroze 408 hodin při zkoušce v neutrální solné mlze (NSS, neutral salt spray). Koeficient tření byl vyšší než u povlaků kadmia, ale i tak byl relativně nízký. To ovšem, dle autorů, nebrání použití povlaku jako náhrady za kadmiové povlaky. Parametry pro vylučovací proces byly dobře definovány při testu v Hullově cele. Použitá proudová hustota 1,5 – 2,0 $\text{A}\cdot\text{dm}^{-2}$; pH = 11,0 a teplota 70°C. Pomocí analýzy metodami skenovací elektronové mikroskopie (scanning electron microscopy, SEM), XRD, EDS, Optickou emisní spektroskopií s doutnavým výbojem (glow discharge optical emission spectrometry, GDOES) a rentgenovou fluorescenční spektroskopií (X-ray fluorescence spectrometry, XRF) byla potvrzena reprodukovatelnost procesu a ověřena stabilita lázně. Všechny povlaky byly poměrně jednotné morfologie, která se skládala z částic o velikosti 4 μm . Uvedené složení 80 % Sn a 20 % Zn, které poskytuje výbornou korozní odolnost, bylo také zcela reprodukovatelné.

Při zkoumání korozní odolnosti povlaku Sn-Zn vyloučeného z kyselé lázně dospěla pracovní skupina Mürsel Aricchiho[35] k závěru, že odolnost proti korozi Sn-Zn povlaku ve srovnání s Sn a Zn povlakem za použití OCP (open circuit potential, potenciál bez průtoku proudu) a polarizačních křivek ukázalo, že Sn-Zn povlaky při nanášení s chronoamperometrickou kontrolou z kyselé lázně poskytují dobrou ochranu na ocelovém podkladu. Kromě toho bylo podle výsledku QCM (mikrováhy s křemenným krystalem, quartz crystal microbalance), Sn-Zn slitinového povlaku s nízkým obsahem cínu prokázáno, že je více odolný než jen samotný povlak Zn. Podle potenciodynamických anodických rozpouštění a výsledků EDS bylo zjištěno, že povlak obsahuje Sn, Zn a SnO_2 a množství Zn je vyšší než u ostatních složek. SEM snímky prokázaly přítomnost SnO_2 nanočástic. Nízký obsah Sn v Sn-Zn povlaku za

použití kyselá lázně poskytl velmi uspokojivé výsledky, pokud jde o ochranu oceli před korozí.

2.10 Diskuse k rešeršním výsledkům

2.10.1 Povlaky obsahující nikl

Z prací [23, 28] vyplývá, že značná pozornost je zaměřena na vznik komplexů kationtů o optimální stabilitě. Tento požadavek je patrně dán snahou o vznik dostatečně stabilního komplexu, který jednak zaručí určitou pohyblivost a tím i hloubkovou účinnost lázně, jednak zabráni nežádoucímu srážení nerozpustných sloučenin. Na druhou stranu, komplex nesmí být stabilní příliš, neboť potom dochází k znesnadnění přenosu náboje na katodě (a snížení účinnosti procesu), znesnadnění čištění odpadních vod srážením apod.

V práci [23] je tak diskutován poměr kyseliny aminooctové a trietanolaminu (dusíkové donory elektronů, optimální molární poměr 0,65 : 0,12), v práci [28] je to potom dietylentriamin atd.

V této souvislosti již lze předeslat shodu s následující kapitolou (Zn-Mn povlaky), kde jsou různá komplexotvorná prostředí rovněž diskutována (např. v [31] je to přídavek polyethylenglykolu).

Zajímavým výsledkem práce [22] je pozitivní vliv vodíku na tvorbu vrstvy. Obecně je vývoj vodíku nežádoucí již kvůli snížení katodického výtěžku (v případě Zn –Mn povlaků má vliv zcela fatální, viz dále), zde je využito jeho redukčních vlastností.

Prakticky ve všech pracích k této kapitole [23,xx,25,26,28] byl popsán jako žádoucí vznik kompaktní intermetalické fáze γ ($\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$). Ohledně podmínek jejího vzniku a kvality již úplná jednotnost nepanuje, neboť výsledky [25] ukazují na užití vyšších proudových hustot. Naproti tomu, většina ostatních prací poukazuje spíše na vhodnost použití nižších proudových hustot [28, 32], a tato shoda platí i při použití reverzních pulsních metod [26], kdy je v anodické části cyklu doporučována proudová hustota do $0,1 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$.

Ohledně míchání lázně byl nalezen jediný údaj, a to v [28], kdy bylo při proudové hustotě $1,5 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ nalezeno optimum při $800 \text{ ot} \cdot \text{min}^{-1}$. Zdroj bohužel neuvádí, čím byl roztok promícháván, není vyloučena možnost, že rotovala samotná pokovovaná katoda. Otázka promíchávání lázně je rovněž poměrně komplikovaná, neboť v současnosti udělovaná integrovaná povolení (Integrated Pollution Prevention and Control, IPPC) vyžadující užití nejlepších dostupných technik (best available technique, BAT) jsou zaměřena na minimalizaci emisí z lázní do okolního prostoru, což může být problémem jak při běžném míchání, tak při čeření lázně vzduchem [20].

Velmi zajímavé výsledky byly nalezeny v článku [27], kde byly porovnávány vlastnosti ternárních a binárních povlaků na bázi Zn-Ni a Zn-Co. Nakonec byla konstatována jako ideální kompozice ternárního povlaku slitina Zn-Co-Mo, kdy přítomnost molybdenu zvyšovala korozní odolnost, přičemž tento prvek byl zcela homogenně rozpuštěn v tuhých roztocích s ostatními kovy. Tato slitina se jeví tedy poměrně perspektivně, ačkoliv i zde lze do budoucna předpovídat určité problémy. Užití kobaltu bylo totiž doposud běžné [20] v oblasti pasivací prostých hexavalentního chromu (tzv. Cr^{III} chromáty), nicméně nadcházející legislativní úpravy zacházení s nebezpečnými látkami [21] naznačují, že i průmyslové užití kobaltu bude omezováno.

Za zásadní zdroje z hlediska elementárního popisu chemických mechanismů lze označit [25] a [27].

2.10.2 Povlaky obsahující mangan

I v případě těchto povlaků je zřejmá snaha o vytvoření komplexních kationtů. V práci [30] je konstatováno, že bez přídavku thiokyanatanu amonného vůbec nevzniká kompaktní povlak, [31] využili přídavku polyethylenglykolu, [32] methylamin a kyselinu boritou.

Zajímavé je užití aprotického prostředí [29] v podobě organické iontové kapaliny ($\text{Bu}_3\text{MeN}^+ \text{Tf}_2\text{N}^-$). V tomto článku je popsán vývoj těchto prostředí s tím, že poslední předchozí variantou byly dialkyl-imidazoliové sloučeniny. Snaha o využití aprotických prostředí pramení ze skutečnosti velmi negativního vylučovacího potenciálu manganu, který při práci ve vodném roztoku znamená vždy současné vylučování vodíku.

Rovněž v případě těchto lázní byly dobré výsledky dosaženy úří užití nízkých proudových hustot $1 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ [32].

Z hlediska formulací dalších prací je důležitý zejména zdroj [29].

2.10.3 Povlaky obsahující cín

Ohledně těchto povlaků lze říci, že zdroje uvádějí vysokou korozní odolnost. Ačkoliv jsou často zkoumány povlaky s převahou cínu (až 80%) [35, 34], píší někteří autoři o povlaku jakožto obětované anodě [35]. Sama tato skutečnost důvěryhodnost článku dosti zpochybňuje, ač je vydán v renomovaném periodiku. Prakticky v jakékoliv základní literatuře (např. [3]) lze nalézt jasné vysvětlení, proč jsou cínové povlaky vůči oceli vždy katodické. Potvrzují to navíc i vlastní profesní zkušenosti autora [20].

Poměrně zajímavou oblastí pro další výzkum by mohla být tvorba nanokompozitních povlaků s obsahem oxidu hlinitého a možnosti řízení složení povlaků nanosených z cholinových lázní přesnou formulací organické složky [33].

3 ZÁVĚR

Závěrem lze shrnout, že z diskutovaných novinek v oblasti slitinových povlaků se jeví jako velmi zajímavé ternární povlaky v systému Zn-Co-Mo. Ačkoliv budoucnost užití kobaltu v oboru povrchových úprav je do budoucna v průmyslovém měřítku díky narůstající legislativní zátěži ze strany Evropské Unie značně nejistá, lze s důvěrou tvrdit, že tyto povlaky naleznou uplatnění přinejmenším v oblasti speciálních aplikací, a zaslouží si tedy pozornost v podobě odborného výzkumu.

Další velmi zajímavou kapitolou jsou povlaky systému Zn-Mn, které by dle některých zdrojů měly dosahovat velmi vysoké korozní odolnosti a v současnosti je hlavní otázkou nalezení optimálního aprotického prostředí. Právě v této oblasti spatřujeme největší výzkumný potenciál pracoviště a doporučujeme navazující bakalářské a diplomové práce zaměřovat k těmto cílům.

Značnou perspektivu mají jistě také kompozitní a nanokompozitní povlaky s obsahem nekovové složky (např. Al_2O_3), které mohou být vylučovány i s povlaky obsahujícími cín. U těchto povlaků by však měl být (vzhledem k jejich katodické povaze) brán zřetel na zajištění jejich maximální kompaktnosti.

V předložené bakalářské práci byly popsány základní mechanismy koroze. Dále byly podrobně rozebrány veškeré aspekty průmyslové výroby zinkových povlaků a zvyšování jejich korozní odolnosti pomocí nátěrových systémů. Nakonec byl podán souhrn výsledků současného výzkumu v oblasti galvanicky nanášených slitinových povlaků na bázi zinku.

Lze tedy konstatovat, že cíl práce bylo dosaženo v plném rozsahu.

4 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

1. VÁCLAV MACHEK, Jaromír Sodomka. *Nauka o materiálu: kovy a kovové materiály*. Vyd. 1. Praha: České vysoké učení technické, 2002. ISBN 80-010-2568-3.
2. KREIBICH, Viktor. *Teorie a technologie povrchových úprav*. 1. vyd. Praha: Vydavatelství ČVUT, 1996, 89 s. ISBN 80-010-1472-X.
3. MOHYLA, Miroslav. *Technologie povrchových úprav kovů*. 3. vyd. Ostrava: VŠB - Technická univerzita, 2006, 150 s. ISBN 80-248-1217-7.
4. RUML, Vladimír a Miloslav SOUKUP. *Galvanické pokovování*. vyd. 1. Praha: SNTL, 1981, 321 s. ISBN 04-614-81.
5. TULKA, Jaromír. *Povrchové úpravy materiálů*. Vyd. 1. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemické, 2005, 135 s. ISBN 80-214-3062-1.
6. FONTANA, M. G., GREENE, N. *Corrosion engineering*. 2. vyd. New York: McGraw-Hill, 1978. 465 s. ISBN 00-702-1461-1.
7. NOVÁK, P., BYSTRIANSKÝ, J., PROŠEK, T. *Korozní inženýrství* [online]. 1.0. 2 001 [cit. 2012-03-01]. Dostupné z: http://www.vscht.cz/met/stranky/vyuka/labcv/korozni_inzenyrstvi_se/index.htm.
8. Směrnice Evropského parlamentu a rady 2002/95/ES ze dne 27. Ledna 2003 o omezení používání některých nebezpečných látek v elektrických a elektronických zařízeních.
9. Pourbaix diagram. RICHARDSON, LaTanya, Bobby CANNAVALE, Michole WHITE a Steve SHILL. *Wikipedia* [online]. United States: A, 2001-12-11 [cit. 2012-05-25]. Dostupné z: http://en.wikipedia.org/wiki/Pourbaix_diagram
10. ČSN ISO 9223 (038203). *Koroze kovů a slitin. Korozní agresivita atmosféry: Klasifikace*. Praha: ČNI, 1994-07-01.
11. KREISLOVÁ, Kateřina, Dagmar KNOTKOVÁ a Irena SKOŘEPOVÁ. *Korozní mapa ČR pro zinek: speciální mapa*. 1. vyd. Praha: SVÚOM, 2008, [4] s. ISBN 978-80-903933-3-2.
12. ČERNÝ, M. *Korozní vlastnosti kovových konstrukčních materiálů*. 1. vyd. Praha: SNTL, 1984. 264 s.
13. KLOUBEK, Jiří. M.A.G. GALVANOCHÉMIE, a.s. *Galvanochemické tabulky*. Jablonec n. Nisou, leden 2000.
14. KREISLOVÁ, Kateřina. Metodika stanovení životnosti zinkových povlaků v atmosférickém prostředí. *Povrchová úprava* [online]. 2011, VII, č. 1 [cit. 2012-05-21]. ISSN 1801-707x. Dostupné z: <http://www.povrchovauprava.cz/uploads/assets/casopisy/pu-2011-01.pdf>
15. Zinek. RICHARDSON, LaTanya, Bobby CANNAVALE, Michole WHITE a Steve SHILL. *100 Centre Street* [online]. United States: A, 2001-12-11 [cit. 2012-05-21]. Dostupné z: <http://cs.wikipedia.org/wiki/Zinek>
16. KANANI, Nasser. *Electroplating: basic principles, processes and practice*. Oxford: Elsevier Advanced Technology, 2004, xi, 353 p. ISBN 18-561-7451-4.
17. *1. odborný seminář*. Jablonec n. Nisou: M.A.G. galvanochémie, a.s., 2004.
18. KLOUBEK, Jiří. Chromátování a korozní zkoušky. In: *1. odborný seminář*. Jablonec n. Nisou: M.A.G. galvanochémie, a.s., 2004, s. 1-11.
19. ČSN EN ISO 2081. *Kovové a jiné anorganické povlaky: Elektrolyticky vyloučené povlaky zinku s dodatečnou úpravou na železe nebo oceli*. květen 2009. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii, a státní zkušebnictví, 2009.
20. Vlastní provozní pozorování z výrobní praxe autora
21. REACH. *REACH* [online]. listopad 2003 [cit. 2012-05-25]. Dostupné z: <http://www.reach.cz/>

22. EL HAJJAMI, A. Characterization of thin Zn–Ni alloy coatings electrodeposited on low carbon steel. *Applied Surface Science*. 15 November 2007, Volume 254, Issue 2, Pages 480-489.
23. TSYBULSKAYA, L.S. a T.V. BYK. Electrochemical deposition of zinc–nickel alloy coatings in a polyligand alkaline bath. *Surface and Coatings Technology*. 25 November 2008, Volume 203, Issues 3–4, Pages 234-239.
24. TSYBULSKAYA, L.S. a T.V. BYK. Effect of electrodeposition conditions on the composition, microstructure, and corrosion resistance of Zn–Ni alloy coatings. *Surface and Coatings Technology*. 15 August 2008, Volume 202, Issue 24, Pages 5817-5823.
25. HAMMAMI, Olfa. Influence of Zn–Ni alloy electrodeposition techniques on the coating corrosion behaviour in chloride solution. *Surface and Coatings Technology*. 25 June 2009, Volume 203, Issue 19, Pages 2863-2870.
26. BOONYONGMANEERAT, Yuttanant. Reverse pulse electrodeposition of Zn–Ni alloys from a chloride bath. *Journal of Alloys and Compounds*. 13 November 2009, Volume 487, Issues 1–2, Pages 479-482.
27. SZCZYGLIE, B. Influence of molybdenum on properties of Zn–Ni and Zn–Co alloy coatings. *Surface and Coatings Technology*. 25 January 2010, Volume 204, Issues 9–10, Pages 1438-1444.
28. CONDE, A. Electrodeposition of Zn–Ni coatings as Cd replacement for corrosion protection of high strength steel. *Corrosion Science*. April 2011, Volume 53, Issue 4, Pages 1489-1497.
29. PO-YU CHEN. The electrodeposition of Mn and Zn–Mn alloys from the room-temperature tri-1-butylmethylammonium bis((trifluoromethane)sulfonyl)imide ionic liquid. *Electrochimica Acta*. 1 January 2007, Volume 52, Issue 5, Pages 1857-1864.
30. DÍAZ-ARISTA, P. Electrodeposition and characterization of Zn–Mn alloy coatings obtained from a chloride-based acidic bath containing ammonium thiocyanate as an additive liquid. *Surface and Coatings Technology*. 25 January 2009, Volume 203, Issue 9, Pages 1167-1175.
31. SÉRGIO DA SILVA, Paulo. Electrodeposition of Zn and Zn–Mn alloy coatings from an electrolytic bath prepared by recovery of exhausted zinc–carbon batteries. *Journal of Power Sources*. 15 July 2012, Volume 210, Pages 116-121.
32. S.D. BRITO, Paulo. Electrodeposition of Zn–Mn alloys from recycling Zn–MnO₂ batteries solutions. *Surface and Coatings Technology*. 25 February 2012, Volume 206, Issue 13, Pages 3036-3047.
33. P. ABBOTT, Andrew. Electrodeposition of zinc–tin alloys from deep eutectic solvents based on choline chloride. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 15 January 2007, Volume 599, Issue 2, Pages 288-294.
34. DUBENT, S. Electrodeposition, characterization and corrosion behaviour of tin–20 wt.% zinc coatings electroplated from a non-cyanide alkaline bath. *Materials Chemistry and Physics*. 15 April 2010, Volume 120, Issues 2–3, Pages 371-380.
35. ARICI, Mürsel. Investigation of Sn–Zn electrodeposition from acidic bath on EQCM alkaline bath. *Journal of Alloys and Compounds*. 3 February 2011, Volume 509, Issue 5, Pages 1534-1537.

5 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

CT	přenos náboje
RoHS	nařízení o zákazu používání nebezpečných látek
PNH	prášková nátěrová hmota
RAL	stupnice barevných odstínů
EP	epoxid
EP+PES	směs epoxidu a polyesteru
PES	polyester
PUR	polyuretan
XRD	rentgenová difrakce
AAA	kyselina aminooctová
TEA	triethanol amin
EDX, EDS	energiově-dispersní rentgenová spektroskopie
XPS	rentgenová elektronová spektroskopie
CV	cyklická voltametrie
SEM	skenovací elektronová mikroskopie
GDOES	optickoá emisní spektroskopie s doutnavým výbojem
XRF	rentgenová fluorescenční spektroskopie
OCP	potenciál bez průtoku proudu
QCM	mikrováhy s křemenným krystalem
IPPC	integrované povolení
BAT	nejlepší dostupné techniky