

POVRCHY A JEJICH ÚPRAVY

Ing.

V. Kraus, CSc.

Str.

OB	S A H	1
1	ÚVOD	3
2	POVRCH A JEHO VLASTNOSTI	6
2.1	Struktura povrchu	6
2.2	Fyzikální vlastnosti povrchu	12
2.3	Geometrické a mechanické vlastnosti povrchu	14
2.4	Chemické vlastnosti povrchu	16
3	PORUŠOVÁNÍ POVRCHŮ	18
3.1	Koroze	18
3.2	Opotřebení	25
3.3	Porušování povlaků	36
4	ZPŮSOBY OCHRANY POVRCHŮ	40
4.1	Úprava prostředí	40
4.2	Volba vhodného materiálu a povrchových úprav	42
4.3	Konstrukční řešení a technologie výroby	47
4.4	Elektrochemické a dočasné ochrany	49
5	PŘEDBĚŽNÉ ÚPRAVY POVRCHŮ	53
5.1	Mechanické úpravy povrchu	53
5.2	Chemické úpravy povrchu	59
6	ANORGANICKÉ NEKOVOVÉ POVLAKY A VRSTVY	68
6.1	Konverzní vrstvy	68
6.2	Keramické smaltování	72
6.3	Žárově stříkané povlaky	74
6.4	Anorganické nátěry	77
7	KOVOVÉ POVLAKY A VRSTVY	79
7.1	Plátování kovy	81
7.2	Žárové pokovování v roztavených kovech	81
7.3	Tepelné a chemicko-tepelné zpracování	85
7.4	Žárové stříkání kovů	88
7.5	Chemické pokovování	90
7.6	Elektrochemické (galvanické) pokovování	92
7.7	Fyzikální a fyzikálně-chemické povlakování	106

8	ORGANICKÉ POVLAKY	115
8.1	Organické povlaky z nátěrových hmot	115
8.2	Technologie nanášení nátěrových hmot	119
8.3	Povlaky z plastů	125
9	POVRCHOVÉ ÚPRAVY PLASTŮ	128
10	HODNOCENÍ POVRCHOVÝCH ÚPRAV	130
10.1	Organizace řízení jakosti	130
10.2	Kritéria jakosti povlakového systému	131
11	VSTUPNÍ KONTROLA MATERIÁLU, SUROVIN, LÁZNÍ	133
11.1	Konzistence, tekutost, sedimentace, hustota	133
11.2	Obsah netěkavých složek, ředitelnost, bod vzplanutí, hodnota pH	135
11.3	Rozliv, roztíratelnost, slévateľnost, stříkatelnost	137
11.4	Vydatnost, kryvost, zasychání	139
11.5	Velikost a tvar částic, vlhkost	141
11.6	Interval zpracovatelských teplot, tavitelnost frit, stékavost	141
11.7	Vlastnosti galvanických lázní	143
12	SLEDOVÁNÍ A ŘÍZENÍ TECHNOLOGICKÉHO PROCESU	145
12.1	Složení pracovní látky	145
12.2	Funkční zkoušení lázní	149
13	KONTROLA JAKOSTI POVLAKOVÝCH SYSTÉMŮ	151
13.1	Vzhledové vlastnosti	151
13.2	Funkční vlastnosti	153
13.3	Ochranné vlastnosti	160
13.3.1	Tloušťka	160
13.3.2	Pórovitost	167
13.3.3	Korozní zkoušky	170
13.3.4	Zkoušky opotřebení	171
	LITERATURA	174

1.0 TJVOD

Zvyšování technické úrovně, užitné hodnoty, jakosti a spolehlivosti strojírenských výrobků při dodržení ekonomických a ekologických limitů patří mezi hlavní směry rozvoje hospodářství. Při užití těchto výrobků dochází k jejich vzájemnému styku i k interakci s okolním prostředím a tím i k jejich povrchové degradaci vlivem opotřebení, koroze a dalších vlivů. Povrchové úpravy se tedy významně podílí na výsledné jakosti technického zařízení. Ovlivňují jeho životnost, provozní spolehlivost a tím i využitelnost, pohotovost, nároky na údržbu. Nedostatečná resp. nevyhovující povrchová ochrana může znehodnotit i vynikající technické dílo. Povrchová ochrana ovlivňuje a podmiňuje nejen funkčnost strojírenských výrobků, ale i jejich vzhled. I když vzhledově narušené zařízení jsou ještě funkčně využitelné, klesá jejich prodejnost a stoupá možnost znehodnocení okolního prostředí.

Řešení problematiky povrchových úprav vyžaduje souhrn základních znalostí z elektrochemie, metalurgie, fyziky, chemie, vlastností materiálů a v neposlední řadě i z teorie a technologií povrchových úprav.

Úspěšné vyřešení ochrany materiálů je podmíněno vždy přesným vymezením všech technických ekonomických i ekologických kritérií a faktorů charakterizujících daný problém.

Technická kritéria:

- vlastnosti a parametry povrchu
- životnost povlaku resp. výrobku
požadavky parametrů j akosti
- nároky na údržbu

Technicko-ekonomická kritéria:

- energetická náročnost výroby
závislost na surovinách
- prodejnost (výrobní cena)
- požadavky na spolupráci

Ekologická kritéria:

- recyklovatelnost výrobku
- ekologická výroba (omezení vlivů na životní a pracovní prostředí)
- eliminace odpadů
- zpracování odpadů

Význam rozvoje povrchových úprav nespočívá pouze v získávání dalších funkčních vlastností povrchu materiálů, ale především v rozšíření možnosti projekčních, konstrukčních a technologických záměrů ve strojírenství i dalších oborech.

Dlouhodobé cíle povrchových úprav v podstatě splývají s dlouhodobými cíly strojírenství jako celku a lze je formulovat takto:

- zvyšování provozní spolehlivosti a životnosti povrchových úprav
- zvyšování technických parametrů povrchových úprav
- snižování výrobních nákladů, hlavně úsporami energií a materiálů
- humanizace výroby, automatizací a robotizací
- omezení znečištění životního prostředí.

Celosvětově zostřené ekologické uvědomění ve spojení se stále se zmenšujícími zásobami surovin a pokračující energetické problémy nutí i obor povrchových úprav úsporně a ekologicky pracovat a myslet. Toto uvědomění si ekologických důsledků lidské činnosti má dnes zásadní vliv na vývoj jednotlivých technologií i celého oboru.

Nadále se proto musíme stále více i v povrchových úpravách orientovat na požadavky pracovní bezpečnosti i fyzické náročnosti, na bezodpadové technologie, bezpečný způsob likvidace odpadních produktů, zpracování druhotných surovin, na plně automatizovaná resp. robotizovaná pracoviště, i na přímou závislost energetické spotřeby s ekologií.

Obor povrchových úprav je z jednoho pohledu v životním prostředí naprosto pozitivním činitelem: brzdí a omezuje korozní a další destrukční děje a tím vede k úsporám materiálů, surovin, k jejich dokonalejšímu využívání, ke zvyšování jakosti, přispívá ke zlepšení estetické úrovně v našem prostředí.

Významnost oboru povrchových úprav dobře charakterizují některé dostupné údaje o problematice koroze kovů.

Hmotnost všech kovů, které jsou v ČR v užívání (tzv. kovový fond), činil v roce 1995 asi 70 milionů tun. Zcela rozhodující jeho část tvořila ocel. Kovový fond vzrůstá ročně průměrně o 5 až 10 %. Je však oprávněný předpoklad, že se rychlost růstu bude snižovat, takže pravděpodobný objem kovového fondu v roce 2000 bude kolem 100 milionů tun.

Vedle množství kovu je třeba znát jeho povrch vystavený působení korozního prostředí. V současné době je povrch všech kovů v ČR odhadován na 12 miliard m². Z tohoto množství je asi 35 % povrchu nechráněno, asi 65 % povrchu je opatřeno povlakem: plocha kovového povrchu opatřeného povlakem v současné době v ČR je tedy asi 8 miliard m².

Ročně se v ČR vytvoří povlak na asi 660 milionech m² kovového povrchu. Průměrná doba expozice povlaku v korozním prostředí je téměř 12 roků. Průměrná životnost povlaku je však nižší. V současné době se odhaduje na 6 roků. Vzhledem k tomu část výrobních povlaků nechrání plně výrobek po celou dobu expozice. Malý podíl povlaků se proto opravuje nebo renovuje (je to kolem 15 % všech vyrobených povlaků), zbytek povlaků ztrácí postupně svou ochrannou schopnost a kov pod povlakem koroduje.

Ochranná schopnost povlaku se většinou neztrácí náhle, ale postupně. Koroze u povlaku po překročení jeho životnosti bývá proto pomalejší než koroze kovu nechráněného a teprve později dosahuje rychlosti kovu nechráněného.

O jak velké ztráty se celkově jedná můžeme usoudit z celosvětově odhadovaných 3 % hrubého společenského produktu ve vyspělých průmyslových zemích.

Ztráty způsobené přímo na oceli jejím zkorodováním jsou poměrně nízké. Různé zahraniční studie vedly k výsledkům, že se ročně ztrácí korozí 1 až 2 % vyrobené oceli. Blíže skutečnosti považujeme spodní hranici. To znamená pro nás, že korozí ročně ztrácíme 70 kt oceli, jejíž cena je cca 0,8 mld. Kč. Skutečné ztráty způsobené korozí jsou o 2 řády vyšší.

Je-li nutno vyměnit zkorodovanou součást za novou, činí nejčastěji ztráta koroze kolem 1 až 5 % z její hodnoty často i méně. Není proto rozhodující množství kovu přeměněného v rez, nýbrž ztráta, schopnosti výrobku plnit funkci, pro níž je určen. Tato ztráta funkčnosti výrobku nebo součásti má někdy jen omezený dosah. V některých případech u vysoce exponovaných klíčových součástí však má ztráta funkčnosti jedné součástky za následek ztrátu funkčnosti celého zařízení nebo dokonce celého provozu, popřípadě i větších celků. Takové případy se vyskytují např. v provozu elektráren, chemických výrobních zařízení, ale i u dopravních prostředků a jinde.

2.0 POVRCH A JEHO VLASTNOSTI

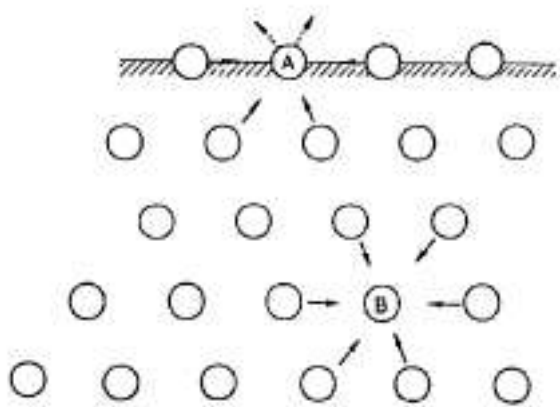
Uvažujeme-li obecně **povrch** jako **rozhraní dvou rozličných prostředí**, musíme se u kovových materiálů zabývat strukturou i vlastnostmi povrchů různě připravených; struktura přitom zahrnuje různé rozměry od atomů až po makroskopický popis. Přistoupí-li k tomu i hodnocení poruch a interakcí s prostředím i vliv vnějších sil, je studium povrchů širokou oblastí, přičemž je možno k této problematice přistupovat z různých hledisek.

Abychom mohli posuzovat vlastnosti povrchů, musíme znát nejprve modely a zákonitosti "dokonalého" povrchu fyzikálně čistého kovu bez interakcí s jiným prostředím a rozdíly, jimiž se uspořádání liší od objemu uvnitř kovu. Teprve potom si můžeme udělat představu, jak charakterizovat "skutečný" povrch kovu, s nímž se běžně setkáváme.

Mnohé vlastnosti těles souvisí víceméně s povrchem, např. drsnost povrchu ovlivňuje další fyzikální vlastnosti (odraz světla, opotřebení ap.). V mnohých případech skutečný povrch je prostředníkem působení vnějších podmínek a je tedy nutno zabývat se i vlastnostmi nebo změnami materiálu pod povrchem. Tento objem budeme nazývat **povrchovou vrstvou**, na rozdíl od **povlaku**, který vzniká nebo se vytváří na povrchu kovu nebo slitiny.

2.1 Struktura povrchu

Volný povrch kovů představuje zpravidla povrch velkého souboru zrn, tvořících rozhraní mezi pevnou fází a okolím. Povrch takového tělesa i z chemicky čistého kovu je fyzikálně velmi složitý systém. Relativně nejjednodušší je situace u monokrystalů, jejich hraniční roviny jsou určeny typem mřížky a orientací. I u monokrystalů však při podrobném zkoumání zjistíme, že žádná krystalografická rovina není v atomárních rozměrech dokonale geometricky hladká, uvažujme-li uspořádání atomů v dané rovině, jejich plošnou hustotu a přítomnost jen termodynamicky rovnovážných bodových poruch. V přítomnosti plynů budou pak povrchy reagovat podle typu materiálu a charakteru mřížkové roviny; tedy jejich interakce může být různá i u jednoho kovu.



Obr. 2.1: Schéma sil působících na atom v povrchu (A) a uvnitř krystalu

Charakteristickou vlastností každého povrchu pevné fáze je **skoková změna symetrie sil** působící na atomová jádra krystalové mřížky. Zatímco uvnitř objemu jsou tyto síly v různých směrech navzájem vykompenzovány, povrchová vrstva je v tomto smyslu "nenasycená" /obr. 2.1/. Tato okolnost má tyto důsledky:

- vzdálenost povrchové vrstvy od zbytku krystalu může být jiná, než je vzdálenost ekvivalentních rovin rovnoběžných s povrchem uvnitř objemu, pak hovoříme o **relaxaci povrchu** (uvádí se v procentech změny mezirovinové vzdálenosti např. Ni (001) +4,5%, (110) -5%)
- uspořádání atomů v rovině povrchu může být odlišné od struktury ekvivalentní roviny uvnitř

krystalu (**rekonstrukce povrchu**), což může být důsledek nestability krystalové plochy v povrchu ev. interakcí s plynem (příklady viz obr. 2.2)

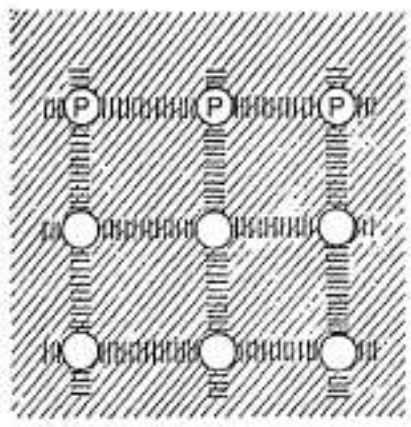
- povrchová vrstva **nemusí být rovinná**, může dojít k vytvoření soustavy nových stabilnějších mikrološek
- **neúplné nasycení povrchových vazeb** má za následek silové pole vedoucí k hromadění molekul plynu v blízkosti povrchu, tj. k adsorpci

Z hlediska fenomenologického rozhoduje o struktuře a tvaru makroskopických ploch na povrchu tělesa velikost **povrchové energie**, tj. energie potřebné k vytvoření nového povrchu o jednotkové ploše. Pro stabilní plochy v povrchu musí být tato energie minimální, jak vyplývá z obecné podmínky termodynamické rovnováhy:

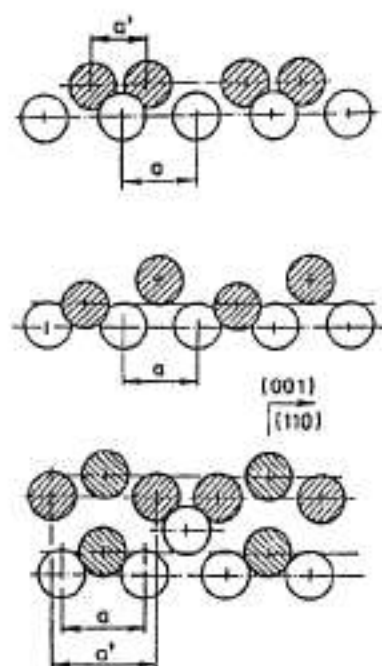
$$dG = dG_v + dG_s = 0$$

$dG_{v,s}$ - objemová (povrchová) složka energie

S geometrickou strukturou povrchu bezprostředně souvisí i jeho **struktura elektronová**. Tímto termínem rozumíme nejen prostorové rozložení elektronových hustot, ale i energetické spektrum elektronů. Elektronová struktura rozhoduje o **chemické reaktivitě** povrchu kovu. Stav atomů na povrchu kovu odpovídá



Obr. 2.3: Zjednodušené schéma rozložení nábojových elektronů



Obr. 2.2: Příklady různých rekonstrukcí povrchových vrstev u mřížky krychlové plošně středěné

situaci kdesi mezi stavem atomu izolovaného a stavem atomu uvnitř krystalu. Lze tedy předpokládat, že si povrchové atomy i u kovů zachovávají do jisté míry svůj individuální charakter i vliv elektronů částečně lokalizovaných v okolí povrchových atomů. Na obr. 2.3 je prostým šrafováním naznačena oblast delokalizovaných elektronů a hustší šrafování ve směrech nejbližších sousedů v krystalové mřížce ukazuje oblasti zvýšené elektronové hustoty, odpovídající stavům lokalizovaným. **Delokalizované elektrony** mají důležitou úlohu v povrchových interakcích jednak jako zásobník elektronů, které jsou k dispozici zachyceným částicím z plynné fáze, jednak jako medium pro disipaci (odvod) resp. konverzi přebytečné translační energie molekul plynu, které se musí při zachycení zbavit. U **lokalizovaných stavů** je důležitá jejich symetrie, protože má rozhodující význam pro chemickou reaktivitu povrchu (pro vytváření lokalizovaných vazeb mezi atomy).

Veličina, která charakterizuje první krok povrchové interakce plynu s pevnými látkami je **počet nárazů molekul** za 1s na cm^2 . Pro řádový odhad této veličiny pro jednoduché plyny za pokojové teploty se uvádí vztah z kinetické teorie plynů :

$$Z \ll 10^{18} \cdot p \quad p - \text{tlak /Pa/}$$

Jestliže na ploše 1 cm^2 kovového povrchu je řádově 10^{15} atomů, pak 10^{15} pokud by byl každý náraz

účinný, byla by **doba T potřebná k úplnému pokrytí**

$$T = \frac{10}{Z} \quad \frac{10^4}{p}$$

Součin $x.p = 10^{14} \text{ /Pa.s/}$ je pak jednotkou expozice označovanou jako jeden Langmuir /I L/ (při známém koeficientu pravděpodobnosti ulpění S).

Koeficient pravděpodobnosti ulpění S je definovaný jako poměr rychlosti adsorpce dn/dx a počtu

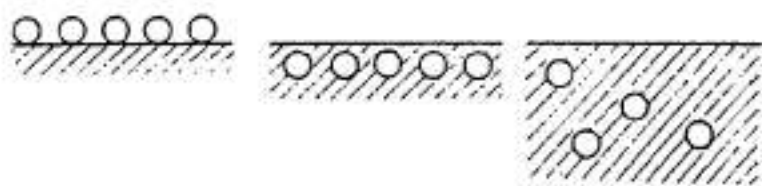
$$S = \frac{\frac{dn}{dx}}{Z.A}$$

nárazů Z na ploše povrchu A :

Tento koeficient závisí na teplotě a míře pokrytí povrchu adsorbátem a jeho hodnoty se liší pro různé dvojice plyn-kov (pro jednoduché plyny na přechodových kovech $0,001 < S < 1$). Z uvedeného je zřejmé, že doba potřebná k pokrytí povrchu za normální atmosféry je velmi krátká (cca 10^9 s). Proto pozorování povrchů bez adsorpce (chemisorpce) vrstvy může být prováděno jen za velmi nízkých tlaků.

Můžeme rozlišit dva různé případy **adsorpce** :

- **chemisorpce** jsou-li molekuly adsorbátu vázány k povrchu adsorbentu chemicky - vazba sdílením nebo přenosem elektronu
- **adsorpce fyzikální** zde se uplatňují především síly podobné silám při kondenzaci plynů (van der Waalovy síly) - probíhá zpravidla za nižších teplot

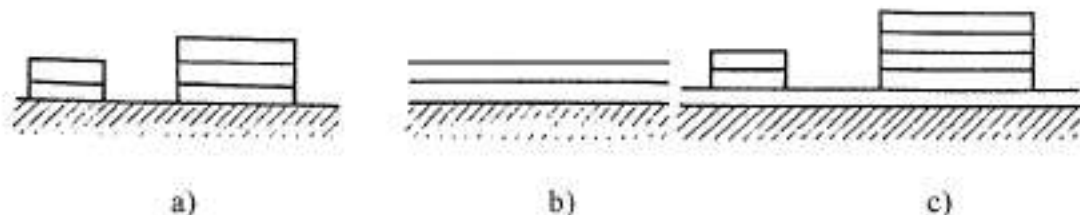


Obr. 2.4: Umístění částic při sorpci na rozhraní pevné a plynné fáze /a- chemisorpce, b- inkorporace, c- absorpce/

Proces adsorpce je většinou exotermní. Pohyb molekul nebo atomů je redukován z prostorového na rovinný, proto se mění i entropie systému. Experimentálně lze přímo měřit adsorpční tepla, která nejsou fyzikální konstantou dvojice plyn-kov, ale jejich hodnoty se mění s pokrytím povrchu adsorbátem.

Při interakci plynů s povrchy pevných látek můžeme pozorovat řadu jevů /obr. 2.4/:

- **vytvoření jedné vrstvy** adsorbovaných částic (tzv. monomolekulární vrstva - tento případ je charakteristický pro chemisorpci)
- **vytvoření více vrstev** (polymolekulární adsorpce - tento případ odpovídá fyzikální adsorpci)
- **pronikání částic do povrchové vrstvy** (tzv. inkorporace)
- **pronikání částic do větších hloubek** (absorpce až rozpouštění plynů v celé hmotě adsorbentu)



Obr. 2.5: Mechanismy růstu povrchových vrstev/a- Volmerův-Weberův, b-Frankův-van der Mervův, c- Stranskiho-Krastanova/

Při růstu vrstev na povrchu se mohou uplatnit různé mechanismy /obr. 2.5/ :

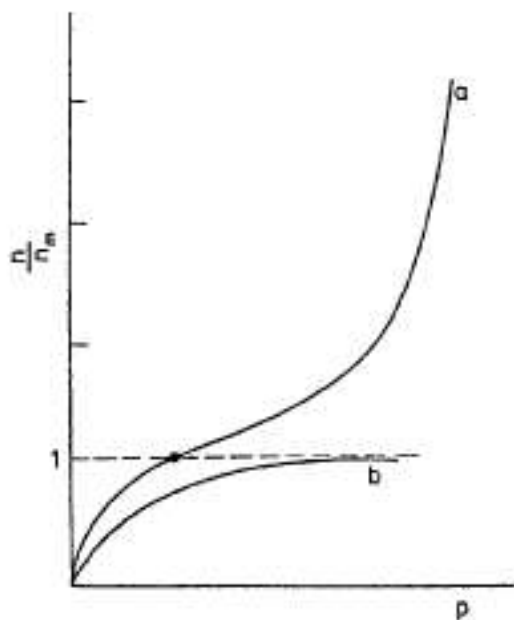
Volmerův-Weberův (VW-mechanismus, tvorba vícevrstevných objemových ostrůvků)

- Frankův-van der Mervův (FM-mechanismus, postupná tvorba úplných monovrstev)
- Stranskiho-Krastanova (SK-mechanismus, teprve po kompletaci první monovrstvy se tvoří prostorové ostrůvky)

Při interakci molekul plynů s povrchy se mění nejen povrchová vrstva adsorbentu, ale i molekuly plynu. Při chemisorpci dochází zpravidla k velmi silnému narušení zachycených molekul, vedoucí k jejich rozpadu (disociaci), takže chemisorbovanou vrstvu pak tvoří atomy (fragmenty adsorbátu) chemicky vázané k povrchu adsorbentu. Představa o "chemické sloučenině" na povrchu krystalu kovu nutně předpokládá určité strukturní uspořádání. Chemisorpce nemůže tedy proběhnout v libovolném místě povrchu krystalu kovu, ale např. nad jedním povrchovým atomem, v můstkové pozici nad dvěma povrchovými atomy adsorbentu ap. - tudíž na určitých adsorpčních místech (hovoříme o lokalizované adsorpci). V ideálním případě mohou být adsorpční místa navzájem ekvivalentní pak hovoříme o povrchu homogenním, nebo ekvivalentní nejsou (reálné povrchy) a pak hovoříme o površích heterogenních.

Reálné povrchy jsou vždy heterogenní, přičemž **heterogenita** může být biografická (vzniklá při přípravě) nebo indukovaná vlivem adsorbátu). Teorie adsorpce na heterogenních površích je fenomenologická a byla rozpracována hlavně pro fyzikální adsorpci. Jiný model předpokládá náhodná rozdělení adsorpčních míst o různé adsorpční aktivitě. Při chemisorpci může adsorpční místo vázat jen jednu adsorbovanou částici. **Interakce** adsorbovaných molekul může být buď přímá (mezi adsorbovanými ionty nebo dipóly) nebo zprostředkovaná adsorbentem (kovem - tj. adsorbovaná částice změní vlastnosti povrchu /adsorpčních míst/ ve svém bezprostředním okolí). Každé takové ovlivnění může podstatně změnit chemickou reaktivitu, jak povrchu samotného, tak adsorbovaných částic.

Polykrystalický materiál vystavuje do plynné fáze samozřejmě také heterogenní povrch. Je tvořen velkým počtem zrn různé orientace oddělených velkoúhlovými hranicemi, zrna mají i větší podíl mřížkových poruch. Ve styku s atmosférou se povrch stejně jako u monokrystalu pokrývá



Obr. 2.6: Průběh izotermy BET (a) a Langmuirovy (b) / n - počet adsorbovaných molekul, n_m - počet adsorpčních míst na povrchu, p - tlak v plynné fázi/

adsorbovanými vrstvami molekul plynů s různou tloušťkou, hustotou i složením. Adsorpce je dále komplikována přítomností nečistot v základním materiálu, jejichž obsah je pochopitelně větší a nehomogenní. Při jakékoliv změně poměrů v plynné fázi (tlak, chemické složení, teplota) dochází i ke změně adsorbované vrstvy (desorpce, změna povrchové struktury, chemická reakce s drive adsorbovanými částicemi či segregovanými nečistotami z objemu vzorku).

Základní informací o povrchové interakci je zřejmě množství molekul zachycených na povrchu - **adsorbované množství**. Závislost adsorbovaného množství na tlaku v plynné fázi za konstantní teploty se nazývá **adsorpční isoterma**. Z řady výrazů jsou nejznámější isoterma Langmuirova (pro monomolekulární adsorpci) a isoterma BET (Brunauer, Emmett, Teller - pro polymolekulární adsorpci) /obr. 2.6/.

Vliv teploty na adsorpční jevy se výrazně projevuje hlavně v případě tzv. aktivované adsorpce, kdy molekuly plynu musí překonat bariéru aktivační

energie E_a , aby dosáhly chemisorbovaného stavu /obr. 2.7/. V tomto případě zvýšení teploty povede ke zvýšení adsorbovaného množství. V případě fyzikální adsorpce, která probíhá s nulovou aktivační energií, zvyšování teploty (zvyšování kinetické energie molekul) vede naopak ke snížení adsorbovaného množství. Zvyšování teploty adsorpční vrstvy vede vždy ke snížení adsorbovaného množství, neboť se snižuje střední doba života částic v adsorbovaném stavu.

Při povrchových interakcích může důležitou úlohu hrát nejen transport částic z plynné fáze k povrchu, ale i difúze částic z objemu vzorku k jeho povrchu a povrchová difúze (migrace) částic v rovině vzorku.

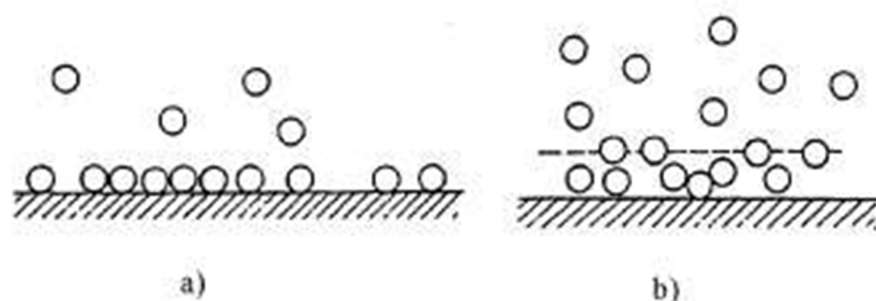
Povrchová difúze umožňuje vznik uspořádaných souborů (ostrůvků) na povrchu. Jejich vznik silně závisí na tom, která z interakcí, povrch-adsorbát, resp. adsorbát-adsorbát, je silnější. Vyšší teplota zvyšuje pohyblivost částí adsorbátu. Difúze na povrchu probíhá nesrovnatelně rychleji než v objemu materiálu. Difúzní koeficient je ovšem závislý na pokrytí.

Střední doba života částic

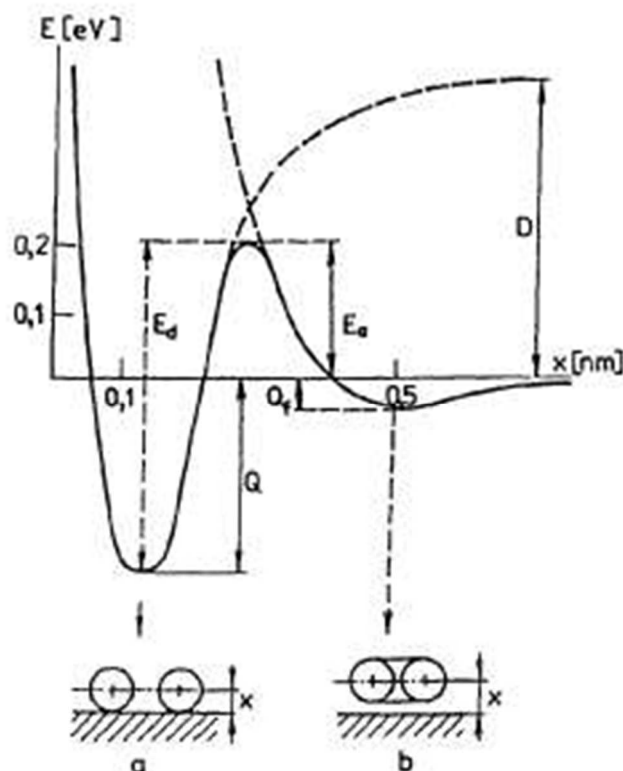
v adsorbovaném stavu určuje charakter

adsorbované vrstvy - může se vytvářet buď stabilní chemisorbovaná vrstva ($x = 10^3$ až 10^{60} s), nebo dynamický stav se střední dobou

života ($x = 10^{13}$ až 10^{10} s), za kterého je v časovém průměru větší koncentrace částic adsorbátu v blízkosti povrchu než v oblasti vzdálené /obr. 2.8/.



Obr. 2.8: Schéma chemisorbované (a) a fyzikálně adsorbované (b)

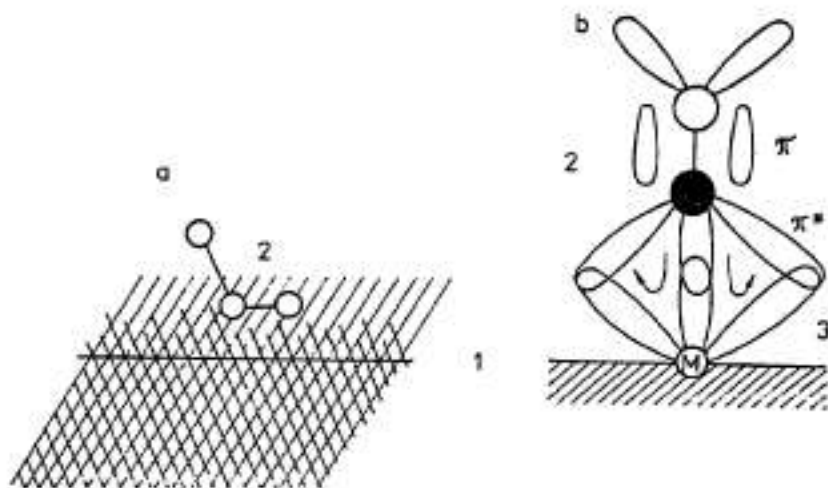


Obr. 2.7: Křivka potenciální energie E pro jednodimenzionální model a dvouatomovou molekulu / x - vzdálenost od povrchu, E_a - aktivační energie chemisorpce, E_d - aktivační energie desorpce, Q - adsorpční teplo chemisorpce, Q_r adsorpční teplo fyzikální adsorpce, D - disociační energie molekuly/ a- chemisorbované atomy, b- fyzikálně adsorbovaná molekula

Adsorbované (zejména chemisorbované) částice jsou narušeny vlivem povrchu pevné fáze. To může být důsledkem interakce molekuly se souborem delokalizovaných elektronů v povrchu kovu ("zanoření" části

nábojové hustoty vede k oslabení "zanořených" vazeb vlivem efektu stínění) nebo - případně i současně - důsledkem tvorby lokalizovaných vazeb s povrchovými atomy /obr. 2 9/ Při povrchových reakcích ($A+B$) na kovu (Me) se rozlišují dva základní mechanismy:

molekuly do nenulové



Obr. 2.9: Schéma dvou typů narušení molekul zachycených na povrchu: a- oslabení vazby vlivem stínění, b- vliv zpětné donace π -povrch kovu, 2- molekula, 3- d-orbitál

- Langmuirův-Hinshelwoodův (LH-mechanismus, reakce probíhá mezi chemisorbovanými partnery, oba reaktanty jsou narušovány povrchem - $A\text{Me} + B\text{Me} = C + 2\text{Me}$)

- Ridealův-Eleyho (RE-mechanismus, reakce probíhá mezi chemisorbovanou částicí a molekulou z plynné fáze, případně fyzikálně adsorbované vrstvy, pouze jeden reaktant je silně narušen povrchem - $A\text{Me} + B = C + \text{Me}$)

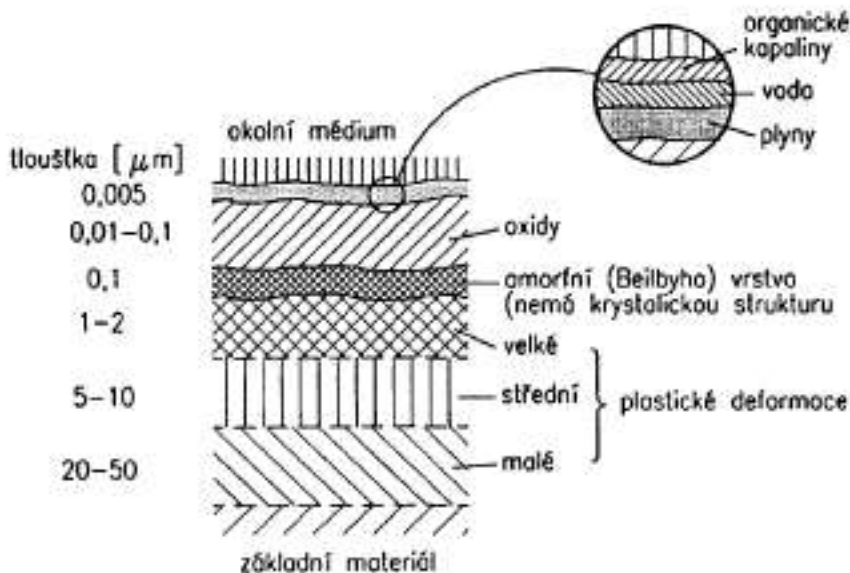
Povrchové reakce tvoří podstatu jevu nazývaného **heterogenní katalýza**. Heterogenně katalyzované reakce se kromě reaktantů účastní ještě další partner - katalyzátor - který s reaktanty vytváří meziprodukty (povrchové komplexy) s omezenou dobou života. Po jejich rozpadu na produkty vlastní reakce se obnoví prakticky nezměněný katalyzátor a účastní se další reakce. V důsledku tvorby meziproduktů povrchu katalyzátoru probíhá katalyzovaná reakce zcela jinou cestou než reakce nekatalyzovaná, a to cestou energeticky méně náročnou - s nižšími energetickými bariérami mezi výchozími reaktanty a produkty reakce, tj. katalyzovaná reakce proběhne rychleji.

Přechod od chemických individuál - kovů - ke slitinám znamená krok k podstatně složitějším systémům, neboť tyto materiály v sobě zahrnují od intermetalických sloučenin přes strukturně uspořádané systémy až po neuspořádané tuhé roztoky. Mnohem častěji se u slitin setkáváme s jevem **povrchové segregace**, tj. že se povrchová vrstva liší jak **strukturou**, tak **chemickým složením** od vrstev podpovrchových. V literatuře byla zformulována pravidla - v podstatě empirická - , kterými se povrchová segregace řídí :

- povrch je zpravidla obohacen tou složkou, která má nižší sublimační energii; pokud se podstatně liší poloměr atomů ve slitině o více jak 10 %, pak se v povrchu mohou přednostně hromadit větší atomy
- je-li tvorba slitiny značně exogenní, nemusí se tendence k segregaci uplatnit
- při kvantifikaci efektu povrchové segregace je nutno užít podmínku minima Gibbsovy energie, tj. uvážit vliv entropie míšení
- pro exotermní slitiny platí, že prvek nahromaděný v povrchové vrstvě je deficitní ve vrstvě druhé pod povrchem, pro endotermní slitiny je zpravidla obohacena pouze nejvrchnější vrstva

K segregaci různých složek slitin v povrchu ovšem dochází i vlivem povrchových chemických interakcí. Jestliže se totiž složky slitin navzájem liší svou aktivitou vůči adsorbátu, pak složka s vyšší aktivitou se hromadí v povrchové vrstvě. Ke změně povrchového složení může docházet i při dalších procesech např. při iontovém bombardování (liší-li se rozprašovací koeficienty složek slitiny) a tepelným zpracováním.

Při kombinaci aktivní a neaktivní složky v bimetalickém systému můžeme pozorovat další jevy. Při atomárním rozptýlení obou složek se **mění charakter adsorpčních míst**, může se např. potlačit tvorba můstkově adsorbovaných částic a zvýhodňuje se vazba na jediném atomu. Za určitých podmínek (teplota a pokrytí adsorbátem) mohou například disociované atomy migrovat ze zachytných a disociačních center (na povrchových atomech kovu majícího vhodnou aktivitu k adsorbátu) na centra "neaktivní" (na povrchové atomy složky, která není schopna původní atomy zachytit).



Obr. 2.10: Schéma řezu povrchovými vrstvami obrobené stykové plochy

V běžných provozních podmínkách nej sou stykové plochy těles dokonale čisté. V povrchové vrstvě jsou téměř vždy obsaženy adsorbované plyny, vlhkost, u kovů oxidy. Přítomnost těchto látek ovlivňuje třecí vlastnosti povrchů. Na obr. 2.10 je znázorněn řez jemně opracovaným kovovým povrchem ve styku s okolním médiem a jsou zde popsány jednotlivé vrstvy. Samovolně dochází ke vzniku oxidů, na povrchu kondenzuje

vlhkost a adsorbují se plyny. Vzhledem k výrobě obráběním zůstává na povrchu určité množství organických kapalin z použitých řezných olejů a emulzí. Řezné síly způsobí též plastické deformace povrchových vrstev.

2.2 Fyzikální vlastnosti povrchu

Mezi typické fyzikální vlastnosti povrchu patří **emise**. Za určitých podmínek se mohou z povrchu kovu uvolňovat elektrony, a to buď ohřevem na vysokou teplotu, nebo vnějším dopadem elektronů - mluvíme o tepelné nebo sekundární emisi. K uvolnění elektronu z Fermiho hladiny je třeba vynaložit výstupní práci. Výstupní práce není stálá, závisí na elektrických podmínkách a teplotě - obecně je práce tím větší, čím je těsnější uspořádání v kovu. Adsorbované plyny a nečistoty mají značný vliv na emisní vlastnosti. Emisi lze podstatně zvýšit pomocí umělých adsorpčních vrstev, které vytváří na povrchu kovu příznivé elektrické pole a snižují výstupní práci.

Dopadá-li elektromagnetické vlnění na těleso, rozdělí se energie tohoto vlnění na tři části:

odraženou, pohlcenou a část, která tělesem **projde**. Obecně však musíme počítat s tím, že i těleso samo vyzařuje energii, jejíž intenzita je funkcí teploty tělesa. Protože podíl prošlého elektromagnetického vlnění (propustnost) je nevýznamný, uvažují se pouze dva podíly z dopadající energie - poměrná **odrazivost p** a poměrná **pohltivost a** . Poměr p/a se s délkou vlny významně mění stejně jako u jednotlivých kovů a různé povrchové drsnosti. S dokonalým odrazem světla můžeme počítat jen na kovových plochách opticky hladkých, tj. takových, jejichž nerovnosti a nepravidelnosti jsou alespoň o řád menší než nejkratší uvažovaná vlnová délka dopadajícího světla.

U kovů a slitin roste nyní význam pohltivosti zejména ve vztahu k získání **solární energie** a u moderních technologií tepelného **zpracování laserem**. U materiálů soustav pro přeměnu sluneční energie na teplo se - mimo korozní odolnost a tepelnou vodivost - požaduje, aby hodnota pohltivosti **α** byla vysoká pro délky světla vlnové délky 200 až 300 nm a nízká **emisivita ϵ** v oblasti délek větších jak 300 nm (oblast infračerveného záření). Poměr **α / ϵ** vyjadřuje vhodnost pro toto užití a nazývá se selektivitou. Lze použít některé kovy a slitiny, které mohou být povrchově chemicky nebo galvanicky upraveny, aby se zvýšila hodnota α (např. u Ni moření v HNO_3 , u Cu roztok NaOH a NaClO_2 - "zčernání" povrchů).

Velká pozornost je věnována teoretickým otázkám **interakce laserového záření**

s povrchem kovů. Laserové záření je na rozdíl od světelného vysoce koherentní a jeho interakce s povrchem kovu se zcela liší. Intenzivní interakce s látkou je značně složitá, silně nelineární, kvalita interakce závisí na intenzitě záření a na frekvenci. Absorpce intenzivního laserového pulsu excituje části materiálů do stavů velmi vzdálených od termodynamické rovnováhy a rychle se mění. Primárně je laserovým zářením vybuzen **elektronový podsystem látky** a absorbovaná energie se rozptýluje na tepelnou formu **relaxací mřížky**. Řada otázek absorpce laserového pulsu je otevřená. Z hlediska kvantového popisu roste s teplotou pravděpodobnost absorpce s účinností fononů. Překročíme-li při ozáření teplotu natavení povrchu, objeví se nad povrchem i vrstva plasmy tvořené excitovanými, popř. ionizovanými atomy odpařeného kovu a volnými elektrony. Plasma silně absorbuje jak primární dopadající záření, tak i záření odražené povrchem kovu. Po absorpci energie dochází k poměrně rychlému rozvedení energie nejprve uvnitř dané zóny elektronových stavů a předání energie mřížce ve formě podélných optických fononů (charakteristická doba 10^{-13} s). Charakteristická doba relaxační následující fáze je 10^{-12} až 10^{-9} s. Při nanosekundových pulsech s hustotou absorbované energie 10^4 J.m^{-2} lze dosáhnout rychlostí ohřevu až 10^{12} K.s^{-1} . Výsledkem pohlcení a rozvedení energie záření pod povrchem kovů je zvýšení teploty tělesa v povrchové vrstvě, přirozené s nehomogenním rozložením do hloubky i rovnoběžně s povrchem, a to především v důsledku prostorového rozdělení dopadající energie i různého šíření tepla při teplotním gradientu. Důležitým ukazatelem využití laserového ohřevu je **součinitel odrazivosti** - ten by měl být co nejmenší, závisí však na řadě faktorů, z nichž jen některé lze ovlivnit.

Elektrické vlastnosti povrchu jsou určeny elektronovým stavem. Vůči teoretickým modelům jsou na reálných površích nejen změny vazebních sil a potenciálů (což mění hustotu energetických stavů a elektronů), ale i mřížkové poruchy, adsorbované vrstvy a změny složení. To vše se projeví ve změně elektrických vlastností povrchů a je zvláště důležité u polovodičů.

Významný vliv povrchu z hlediska vedení proudu je u **kontaktů**. Kontakt zařazený v elektrickém obvodu představuje elektrický odpor. Odpor je vyvolán jednak pohybem elektronů v matici, jednak vlivem povrchové vrstvy vznikající působením okolní atmosféry nebo jako důsledek elektrické zátěže při přestupu proudu z jednoho tělesa na druhé. V místě styku dvou těles, jimiž prochází proud, dochází ke zvětšení proudové hustoty a odporu, což je funkcí tvaru povrchů dotýkajících se ploch, elektrické vodivosti, tvrdosti materiálů i tlaku na styčných plochách. Při velkém zatížení kontaktů se může adheze zvětšit tak, že dojde ke spojení obou částí (svaření). Sklon ke svařování je tím větší, čím je větší elektrický odpor a horší tepelná vodivost kontaktních materiálů, čistší povrch a nižší teplota tání. Mimo povlaků oxidů, jež na povrchu působí zvětšení elektrického odporu a současně omezují svařování, ovlivňuje funkci kontaktů i přítomnost jiných látek, jako siřníků a chloridů i mechanických nečistot.

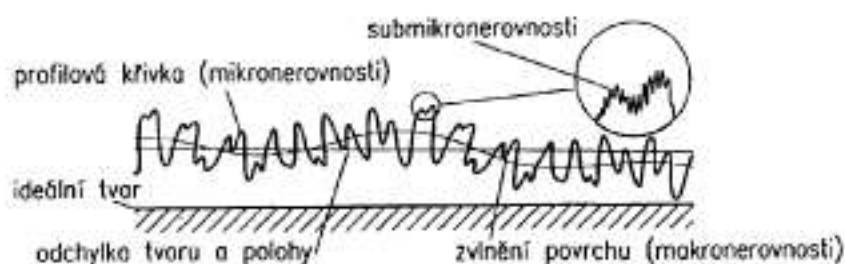
V okamžiku spínání a vypínání silnoprůdných kontaktů vznikají **elektrické výboje**, které působí na povrchu kontaktu a porušují ho. Přitom může nastat nejen opalování kontaktů (úbytek materiálu), ale i přenos složek jednoho kontaktu na druhý. V závislosti na napětí a proudu dělíme výboj na doutnavý (napětí 10^2 až 10^3 V) nebo obloukový (10 až 20 V). Z hlediska fyzikálního je napětí v oblouku blízké ionizačnímu potenciálu atomu katody nebo okolního plynu, ale má velké

proudové hustoty (10^8 až 10^4 A.nr²). Oblouk je charakterizován velkou koncentrací částic v katodové oblasti výboje v důsledku odpařování katody a uvolňování plynů. Místa na katodě, kde dochází k emisi elektronů z povrchových vrstev materiálu nazýváme **katodovými skvrnami**. V blízkosti katody nastává urychlení emitovaných elektronů, ionizace a vznik plasmových proudů. Emise elektronů a částic v katodové skvrně oblouku je ovlivňována materiálem katody a její teplotou, tlakem a teplotou atmosféry, magnetickým polem, proudem a dobou výboje. Obecně při zvyšování proudu doutnavého výboje dochází k přechodu na anomální doutnavý výboj a k růstu napětí - tím stoupá teplota povrchu, dochází k emisi elektronů a postupně ke vzniku katodových skvrn. Emitované elektrony jsou nositeli proudu a při obloukovém výboji se napětí mezi elektrodami výrazně snižuje. Oblouk vzniká i ve vysokonapěťovém průrazu ve vakuu nebo v plynném prostředí. Vznik oblouku s intenzivním **odpařováním materiálu** s povrchu katody je u obvodů spínačů nežádoucí (omezení životnosti), naopak je využíván jako materiálový zdroj pro vytváření povlaků. Pro udržení obloukového výboje musí být vytvořeno ionizované prostředí. Cílem je řízené odpařování katody, vytváření iontů a jejich urychlování směrem od katody - proud částic z katodové oblasti má hustotu 10^{17} až 10^{18} nr³, obsahuje atomy, ionty a makročástice, které se liší energetickým i prostorovým rozložením.

2.3 Geometrické a mechanické vlastnosti povrchu

Z hlediska funkce součásti jsou v mnoha případech geometrické vlastnosti povrchu rozhodující (např. v optice) nebo velmi důležité (tření, únava ap.). Jestliže ani povrch monokrystalů s úplnými atomovými rovinami nelze pokládat za dokonale rovinný, tím větší rozdíly jsou u polykrytalického materiálu, kde navíc se vytváří vrstvy odlišných vlastností, struktury, případně i složení. Příkladem je vznik oxidu hliníku tloušťky 0,003 až 0,004 nm na povrchu čistého kovu za normálních podmínek během velmi krátké doby, podobně se mění povrch železa.

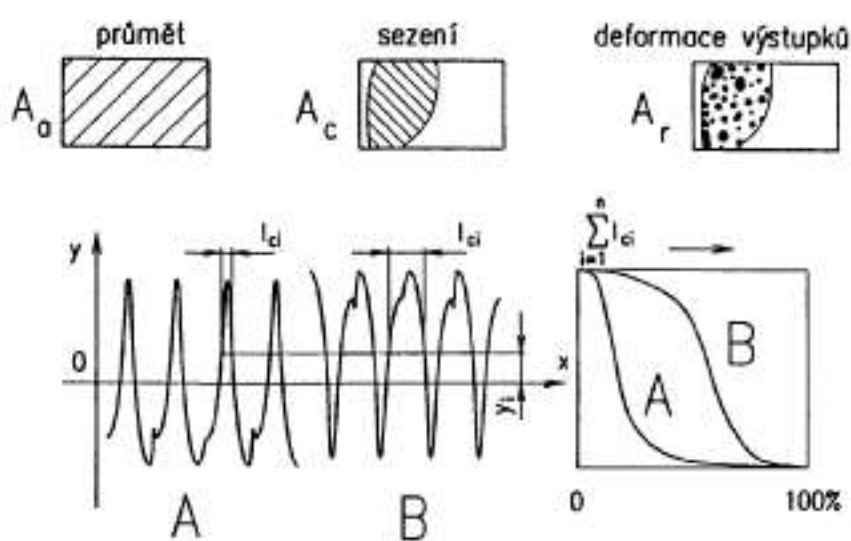
Odchyšky od ideální rovinnosti mohou vznikat při přípravě povrchu nebo výrobě součástí, ale také jako důsledek změn vyvolaných vnějšími silami nebo prostředím. Při plastické deformaci vznikají nerovnosti vlivem skluzových pásů, při leštění povrchu monokrystalu může vznikat polykrytalická vrstva s mnoha poruchami.



Obr. 2.11: Základní pojmy geometrie povrchu

Použitý výrobní postup, nástroj a stroj určují charakter opracovaného povrchu pro určitý materiál. Při třískovém obrábění vznikají na povrchu charakteristické nerovnosti, které jsou důsledkem vzájemného pohybu nástroje a obrobku. Po opracování je povrch zvlněn

makronerovnostmi a nástrojem vytvářené rýhy považujeme za mikronerovnosti /obr. 2.11 /. Tyto údaje jsou na výrobních výkresech předepsány pomocí přípustných hodnot odchylek tvaru a drsností povrchu. Pro vyšetřování tření a opotřebení povrchů je nutné uvést ještě další parametry. Při kontaktu se výstupky deformují, charakter tvaru výstupků se pro stanovení jejich tuhosti vyjadřuje pomocí tzv. nosné šířky profilu v určité výšce. Z tohoto hlediska udává charakter profilu Abbotova křivka profilu /obr. 2.12/ znázorňující závislost nosné šířky profilu na výšce vzhledem k základní čáře. Při myšleném kontaktu plochy s dokonalou rovinou lze přibližně považovat nosnou šířku profilu v určité výšce (součet stykových plošek jednotlivých výstupků) za přímo úměrnou



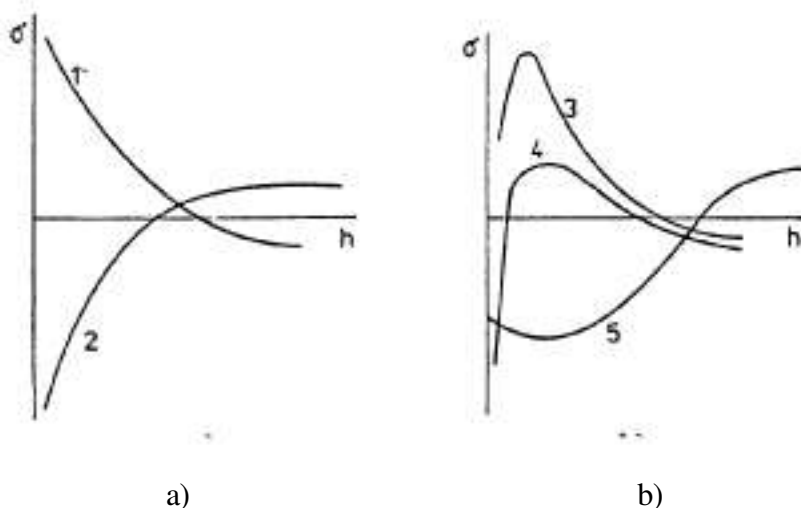
Obr. 2.12: Plochy kontaktu a nosná sírka profilu (Abbottovy křivky dvou profilů)

skutečné reálné kontaktní ploše A_r . Rozeznává se ještě plocha nominální A_a (daná vnějšími rozměry) a plocha obrysová A_c ; (část nominální plochy přicházející do styku vlivem makronerovnosti - vlnitosti- povrchu).

Funkční vlastnosti povrchu jsou vedle geometrických charakteristik zásadně ovlivněny i **mechanickými vlastnostmi**. Ve skutečnosti nelze mluvit o mechanických povrchu, vlastnostech povrchové tloušťky.

metodou hodnocení mechanických vlastností je měření **tvrdosti**. Podle tvaru indentoru, velikosti zatížení a typu materiálu je měřená tvrdost různé tloušťky povrchové vrstvy. Čím je rozdíl vlastností povrchové vrstvy a objemu materiálu menší a tloušťka této vrstvy také menší, tím je měření tvrdosti povrchové vrstvy obtížnější a výsledky jsou zatíženy větším rozptylem. Základním požadavkem je stanovení zatížení, při kterém je hodnota mikrotvrdosti povlaku nezávislá na vlastnostech podložky. Hodnota mikrotvrdosti v sobě zahrnuje informaci o elastickém i plastickém chování materiálů v relativně malém objemu vtisku a zahrnuje i účinek mnoha dalších veličin (dynamika zatěžování, tuhost přístroje, tvar i vlastnosti indentoru, přesnost hodnocení vtisku, creepové a relaxační chování materiálu ap.). Problémy s měřením tenkých povrchových vrstev nebo povlaků lze převést na studium **oblasti ovlivněné vtiskem**. Eliminace ovlivnění základním materiálem (podložkou) je možno řešit buďto použitím velmi malých zatížení nebo vyjádření vlivu podložky na změnu velikosti vtisku a ze známé tvrdosti podložky a velikosti ovlivněné oblasti přepočítat naměřenou hodnotu tvrdosti povlaku. Ještě obtížnější je určování pevnosti a meze kluzu povrchových vrstev, zejména jsou-li tyto vrstvy tenké a mikrostruktura i mechanické vlastnosti přecházejí postupně do neovlivněného základního materiálu. Nadějnější je řešení u povlaků, ale i zde se setkáváme s velkými problémy.

S mechanickými vlastnostmi souvisí i **pnutí** v povrchových vrstvách vznikající jako důsledek technologických podmínek zpracování tj. lití, tuhnutí, tváření, tepelného zpracování, obrábění nebo svařování. Povrchová pnutí vznikají také při montáži a někdy se vytvářejí záměrně s cílem zlepšení vlastností povrchové vrstvy. Příčinou vzniku pnutí jsou jednak **nehomogenity elastických a plastických deformací** v jednotlivých místech povrchových vrstev, ale i **fázové a nerovnovážné stavy**, které byly vyvolány technologickými operacemi, působením vnějších sil nebo prostředí. Průběh zbytkových pnutí (smysl, gradient, velikost) se s hloubkou pod povrchem mění podle příčin vzniku plastických deformací a jejich interakce s okolím - mnohé z nich se mohou uplatňovat současně, zásadní je však vliv základního materiálu. Rozhodující je velikost a průběh pnutí i tloušťka vrstvy. Na obr. 2.13 jsou uvedeny charakteristické průběhy pnutí - první dva (a) jsou převážujícím výsledkem tepelných nebo mechanických účinků, v praxi jsou však běžné složitější průběhy (b) vyvolané kombinovaným působením různých mechanismů. Experimentální metody jsou založeny na měření změn fyzikálních nebo mechanických vlastností materiálu. Patří sem metody měření deformace vyvolané porušením rovnováhy vnitřních sil



Obr. 2.13: Typické průběhy zbytkových pnutí pod povrchem

v daném tělese, měření relaxace pnutí v těsném okolí vyvrtaného otvoru, metody rentgenové tenzometrie i určování pnutí pomocí ultrazvuku. Při srovnávání naměřených hodnot pnutí je mezi jednotlivými metodami třeba zvýšené opatrnosti, protože zjištěné rozdíly mohou být zapříčiněny nejen principy jednotlivých metod, ale i charakterem měřených vrstev (tloušťka vrstvy, velikost zrn, textura ap.).

2.4 Chemické vlastnosti povrchu

Chemie povrchu se nutně překrývá s fyzikou povrchu, protože je nutné vycházet z vazebních sil mezi atomy. Fyzika preferuje energetický přístup operující s obsazením a rozložením stavů, chemie přístup strukturní, používající vazebné délky a úhly a parametrické vyjádření stavů pomocí elektronegativit a oxidačních stavů. Vzhledem k tomu, že chemická reakce znamená změnu elektronových stavů, je třeba při vysvětlení a popisu mechanismu transportních dějů vedle transportu hmoty respektovat i pohyb a bilanci elektrického náboje. Pod chemickými vlastnostmi rozumíme **změny chemického složení nebo oxidačních stavů** prvků na mezifázovém rozhraní. V případě povrchu pevných látek jde především o rozhraní s kapalinami a plyny. Změny čistého povrchu kovů začínají adsorpcí a chemisorpcí, o kterých již byla zmínka. Je potřeba se zmínit o změnách probíhajících ve styku s kapalným prostředím.

Základem těchto dějů je kombinace **anodické oxidace**, tj. rozpouštění kovů a **katodické redukce**, což je většinou redukce kyslíku nebo vylučování vodíku. Anodické rozpouštění kovů začíná ionizací atomů kovů na povrchu, ionty přecházejí pak do elektrolytický vodivého roztoku (elektrolytu). Snadnost, s jakou atom kovu ztrácí elektrony a přechází do roztoku, nazýváme **ušlechtilostí** a lze její hodnotu pokládat za jednu z chemických vlastností kovového povrchu. Je určena standardním potenciálem, jehož hodnota v kyselých prostředích je uvedena v tab. I. Kovy s kladným potenciálem pokládáme za ušlechtilé. V alkalických prostředích jsou hodnoty standardních potenciálů jiné, většinou záporné.

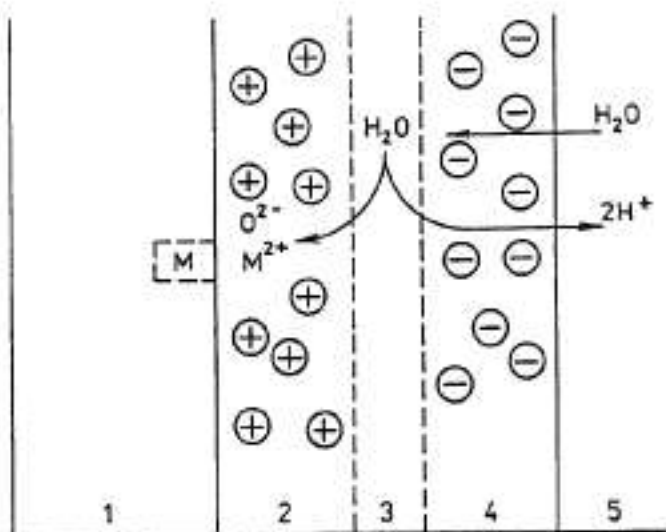
Iontová vodivost elektrolytu se od elektronové vodivosti kovů liší tím, že nositeli elektrického náboje v elektrolytu jsou dva druhy iontů, zatímco v kovech určují elektrickou vodivost elektrony. Ionty se ve vodním roztoku vážejí na molekuly vody - mechanismus této reakce se nazývá **hydratace** a je důsledkem dipólového uspořádání molekul vody. Při korozních pochodech je hydratace důležitá, protože má vliv na změnu energie při přechodu kovových iontů do roztoku. Při ponoření kovu do roztoku vzniká v těsné blízkosti u povrchu kovu v elektrolytu určitý potenciálový rozdíl (tzv. **elektroodová dvojvrstva**), který řídí další reakce. Ionizace povrchových atomů kovu je elektrochemická oxidace, hydrataci nebo tvorbu komplexních iontů lze následně pokládat za chemické procesy.

Rozpouštění kovu může probíhat v aktivním nebo pasivním stavu - děje popisují polarizační křivky, které vyjadřují závislost anodového proudu na potenciálu. Proudová hustota je

vyjádřena rychlostí všech současně probíhajících reakcí, což je nejen vlastní oxidace kovu, ale i redukce, příp. oxidace prostředí. Anodické rozpouštění v **aktivním stavu** probíhá u většiny kovových povrchů, které nejsou pokryty žádným filmem. U polykrystalických kovů jsou děje a změny povrchu ovlivněny strukturou povrchových vrstev a orientací zrn. U většiny kovů však na povrchu vznikají ve styku s atmosférou nebo i ve vhodných roztocích sloučeniny (nejčastěji oxidy), které ovlivňují (nejčastěji zpomalují) přechod iontů kovu do roztoku a aniontů z elektrolytu na povrch kovu. Rozdíl potenciálu mezi kovem a elektrolytem je veličinou měřitelnou jako relativní hodnota - rovnovážný potenciál pro určitou reakci lze předpovědět z termodynamických údajů, ale má i kinetickou podstatu vyjádřenou teorií rovnovážného potenciálu, který se ustavuje v důsledku současného průběhu anodického a katodického děje podle stejnojmenné chemické rovnice. Pokud se ustavuje potenciál v důsledku dvou různých chemických reakcí, mluvíme o **smíšeném potenciálu** - v tomto případě nejde o rovnováhu. Nejčastějším příkladem chemického potenciálu je korozní potenciál, který se ustavuje na hodnotě, při které rychlost anodické oxidace kovů je rovna rychlosti katodické redukce složek prostředí.

Podle teorie smíšeného potenciálu dochází ke korozi i na zcela homogenním povrchu kovu. K průběhu korozních procesů není třeba geometricky oddělených katodických a anodických míst. Každá heterogenita (jak fyzikální, tak chemická), a to na povrchu i v elektrolytu, korozní procesy velmi významně ovlivňuje - dochází ke vzniku **lokálních článků** s urychlením anodické reakce. Mechanismus rozpouštění kovu zahrnuje důležitou úlohu adsorpce molekul vody a aniontů na povrchu kovu.

Pasivní stav na polarizační křivce je charakterizován vznikem nerozpustných sloučenin, z praktického hlediska představuje oblasti s velmi malou korozní rychlostí (korozním proudem), jen málo závislé na potenciálu v potenciálové oblasti, ve které by mělo podle ušlechtilosti docházet

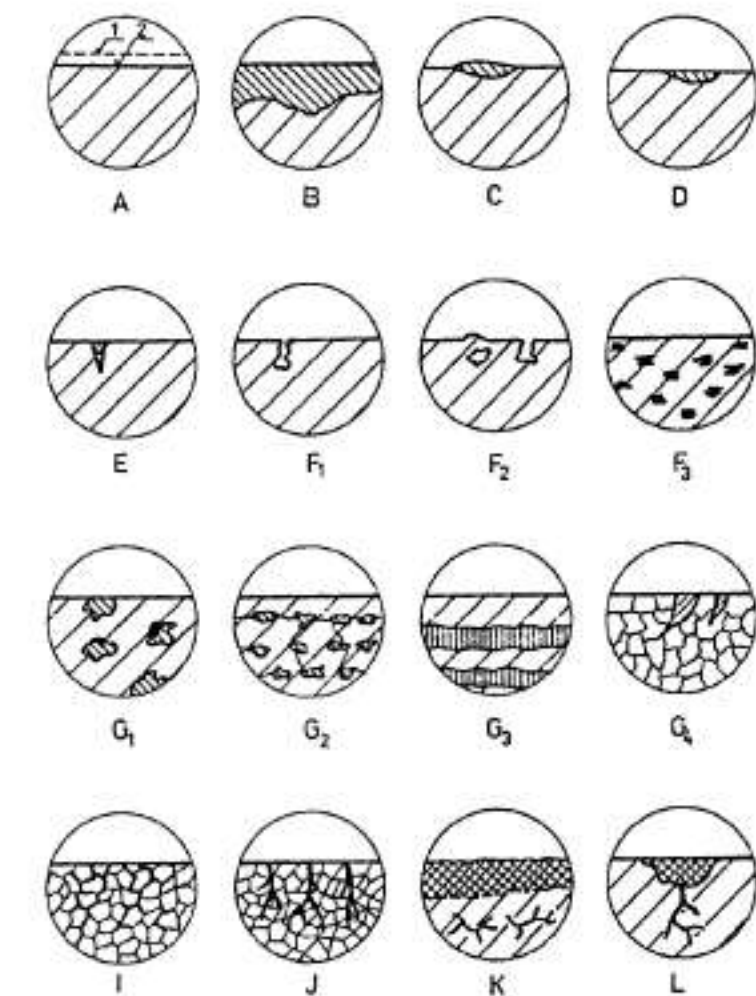


Obr. 2.14: Schéma bipolárního filmu (membrány) /1- kov, 2- vrstva citlivá na anionty, 3- vrstva citlivá na kationty, 4- vrstva neutrální, 5- elektrolyt/

k silnému anodickému rozpouštění. Vznikající filmy mají nejlepší ochranné vlastnosti, pokud potlačují transport kationtů kovu do roztoku a aniontů z roztoku k povrchu kovu. Pasivní stav je nejlepší pokud má vlastnosti bipolární membrány. Tu si lze představit také jako spojení n-polovodičové vrstvy u kovu a p-polovodičové vrstvy u elektrolytu /obr. 2.14/. Většinou jde o velmi tenké (1 až 10 nm) oxidické samovolně vznikající povlaky. O stabilitě pasivní vrstvy nerozhodují jen termodynamické předpoklady vzniku a její elektrické vlastnosti, ale také odolnost proti jejímu porušování chemickými nebo mechanickými vlivy.

3.0 PORUŠOVÁNÍ POVRCHU

Konstrukční materiály jsou při použití namáhány nejen mechanicky, ale jsou často vystaveny i vlivům agresivního prostředí, vysokých teplot i vzájemné interakci. V nepříznivých případech dochází k jejich porušování a je snižována jejich použitelnost, životnost a tím i spolehlivost, často i celých zařízení. Odolnost povrchové vrstvy nebo povlaku proti porušení je určována především jeho typem a složením, rozhodující však mohou být i další charakteristiky, zejména tloušťka, struktura, velikost pnutí, jakost spojení se základním materiálem a způsob namáhání součásti i povlaku. Při porušování těchto povrchových vrstev a povlaků je třeba vycházet ze základních modelů porušování, je nutné si však uvědomit komplexnost vztahů platných pro obecná tělesa a specifické podmínky porušování povlaků.



Obr. 3.1: Některé druhy korozního napadení / A- rovnoměrné napadení (1- původní povrch, 2- povrch po napadení), B- nerovnoměrné napadení, C- skvrnité napadení, D- důlkové napadení, E- bodové napadení, F- podpovrchové napadení, G- selektivní napadení, I- mezikrystalové napadení, J- transkrystalové napadení, K- extrakční napadení, L- korozní trhliny/

3.1 Koroze

Korozi můžeme definovat jako **samovolně probíhající nevratný proces** postupného narušování a znehodnocování materiálů chemickými a fyzikálně-chemickými vlivy prostředí, některých případech zahrnujeme do koroze i děje vyvolané fyzikálním rozpouštěním (např. v roztavených kovech), nebo vypařováním ap. Korozi podléhají nejen kovy a jejich slitiny, ale také nekovové materiály, jako jsou např. anorganické látky keramické či silikátové (sklo, beton), organické látky (guma, plasty) a další materiály. Poškození materiálů může být rozdílné, např. od změn jeho vzhledu (ztráta lesku, barvy) až po jeho úplný rozpad (porušení celistvosti v celém průřezu). Samovolný průběh korozního procesu je způsobován tím, že korozní systém - materiál-prostředí - směřuje do pravděpodobněji (neuspořádanějšího) stavu s menší volnou entalpií. Znehodnocování materiálů, v důsledku těchto samovolných reakcí, je znakem, který odlišuje korozi od jiných, třeba podobných, ale žádoucích reakcí, jimiž jsou materiály podrobovány s určitým záměrem (např. leptání

nebo rozpouštění kovů). Korozní děje mohou být často ovlivňovány i současným působením mechanického namáhání (korozní praskání, korozní únava), elektrickým proudem (koroze bludnými proudy), radiací, bakteriemi ap.

Koroze kovů se může projevovat jednak zcela zjevně - **úbytkem materiálů** a tvorbou korozních produktů, jednak změnami materiálů, které nejsou sice tak zjevné (např. ztráta pevnosti, tažnosti, vznik mikrotrhlin), ale projeví se za čas korozním **poškozením struktury** např. korozním praskáním. Korozní napadení či děje je možno hodnotit a členit z hlediska:

- typu napadení (makroskopické hledisko)
- charakteru korozního děje
- korozního (reakčního) prostředí
- rozhodujícího činitele majícího vliv na korozní napadení či děj

Různé **formy korozního napadení** závisí na materiálu (druh, struktura, vlastnosti, čistota), na korozním prostředí a na podmínkách, kterým je materiál v korozním prostředí vystaven. Některé nejběžnější typy jsou zobrazeny na obr. 3.1.

Rovnoměrná koroze způsobuje rovnoměrné úbytky materiálu (stejněměrné rozpouštění) po celé exponované ploše. Z hlediska spolehlivosti zařízení je rovnoměrná koroze nejpříznivější, protože je možné experimentálně stanovit rychlost úbytku a konstruovat zařízení s ohledem na korozní rychlost. Rychlost rovnoměrné koroze se vyjadřuje v ($\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{den}^{-1}$) nebo v ($\text{mm} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{rok}^{-1}$). Korozní rychlost se obvykle mění s časem - počáteční hodnota je větší než konečná a proto se udává její časový průměr.

Důlková a bodová koroze je charakteristická pro snadno pasivovatelné kovy jako železo, chrom, hliník, nikl, korozivzdorné oceli atd. Vzniká místním poškozením pasivní vrstvy zejména v prostředích obsahujících ionty Cl^- nebo jiné oxidující látky (kyslík, chromáty ap.). Jedná se o velmi nebezpečný typ koroze, který může vést až k proděravění poměrně tlustých stěn a tím k vyřazení celého zařízení z provozu. Důlkové napadení se od bodového liší tím, že průměr důlku je větší než jeho hloubka.

Štěrbínová koroze souvisí rovněž s bodovou korozí a objevuje se v jemných kapilárách nebo ve štěrbinách se špatným oběhem korozního prostředí. Vznikající místní rozdíly v koncentraci kyslíku vytvářejí podmínky pro vznik koroze.

Mezikrystalová koroze se objevuje při podstatně odlišném složení hranic zrn proti objemu zrna. S touto korozí se často setkáváme u korozivzdorných austenitických ocelí, které byly zcitlivěny ohřevem v oblasti teplot 500 až 800 °C. Tato koroze je tedy způsobena vyšší rychlostí koroze po hranicích zrn, než vlastního zrna. Někdy přechází napadení z hranic krystalů na samotné krystaly a pak se jedná o tzv. **transkrystalovou korozi**. Mezikrystalová a transkrystalová koroze jsou velmi nebezpečné protože unikají běžnému vizuálnímu pozorování.

Podpovrchové napadení je charakterizováno malým narušením povrchu, zatímco pod povrchem vznikají prostorné korozní dutiny. Velikost dutin je v řadě případů ovlivňována vznikajícími korozními produkty. Tím se mění vlastnosti korozního prostředí a v dutině nedochází k pasivaci. Dutiny mohou vytvářet podpovrchová pásma bez zjevného spojení s povrchem.

Selektivní napadení se vyskytuje u slitin s dvou a více fázovými strukturami. Korozní napadení se v některém prostředí omezuje pouze na jedinou fázi. Ve většině případů se korodující fáze liší chemickým složením od nekorodujících fází.

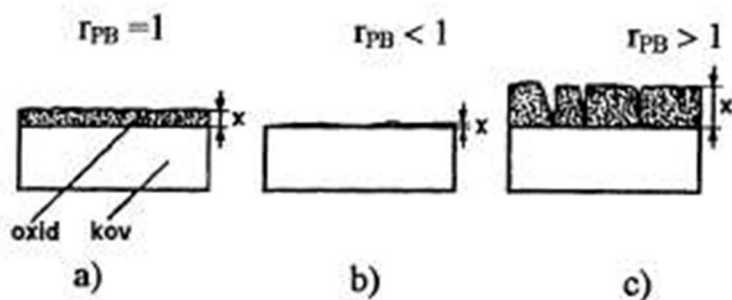
Extrakční napadení je způsobováno korozí jediné chemické složky slitiny. Napadení může být po celém povrchu rovnoměrné a rovnoměrně pronikat do hloubky, ale též může být místní nebo vytvářet důlky.

Podle **charakteru probíhajících dějů** se koroze člení na:

- chemickou (v elektricky nevodivých prostředích)
- elektrochemickou (v elektricky vodivých prostředích)

Chemická koroze probíhá v plynech, které mají oxidační či redukční povahu nebo v řadě bezvodých organických tekutin. Pro tento typ koroze je charakteristický vznik vrstev korozních produktů na povrchu materiálu. Na jakosti korozních produktů a možnosti průniku korozního prostředí touto vrstvou závisí její další růst a tím i rychlost koroze. Vznik tuhých korozních zplodin není ovšem obecnou vlastností všech kovů a prostředí, např. při působení chloru na železo při vyšších teplotách, kdy vznikající zplodina (chlorid) sublimuje.

Oxidace kovů a slitin je děj, při kterém ztrácí kov své valenční elektrony. Produktem této chemické reakce pak jsou korozní produkty tvořené nejčastěji oxidy kovů, ale také jinými sloučeninami (uhličitany, sírany nebo chloridy). Náchylnost kovu k tomuto typu napadení



v **oxidačních prostředích** se hodnotí Pillingovým-Bedwordovým číslem, r_{PB} definovaný podílem molárního objemu oxidu korozního produktu, V_o a atomárního objemu kovu V_{Me}

$r_{PB} = \frac{V_o}{V_{Me}} \cdot \frac{M_{Me}}{M_o}$ U alkalických kovů (Li, K, Obr. 3.2: Tloušťka a charakter oxidické vrstvy v závislosti na r_{PB}

hodnotě Pillingova-Bedwordova čísla

Ba, Sr) v oxidačním prostředí se

nevytváří ochranná vrstva,

neboť jejich produkty koroze mají menší molární objem V_o než atomový objem korodujícího kovu V_{Me} ($r_{PB} < 1$). Vzniklá nesouvislá a tenká vrstva oxidu podmiňuje tedy vysokou rychlost oxidace. U většiny technických kovů je Pilling-Bedwordovo číslo $r_{PB} > 1$, vzniká tedy povrchová vrstva, která je souvislá a má dobré ochranné vlastnosti. Při vysokém poměru V_o/V_{Me} dochází k porušení

celistvosti vrstvy, k jejímu praskání a odlupování, vrstva již dostatečně nechrání (obr. 3.2).

Pokud tedy reakční produkty jsou plynné nebo kapalné probíhá koroze při různých teplotách stejnou rychlostí a její průběh lze vyjádřit lineárním vztahem (obecný tvar křivek časové závislosti korozní rychlosti udává obr. 3.3):

$$m = k_j \cdot t$$

m - korozní změna (např. mm.rok⁻¹), k_j - konstanta, t - čas

Stejný průběh mají korozní reakce, při nichž vznikají tuhé

Obr. 3.3: Schéma závislosti korozní ^{korozní} plodiny bez

ochranného charakteru, tj. vrstvy, které rychlosti při oxidaci kovů // - pro svou porušivost nekladou pronikajícímu prostředí

lineární, 2- parabolická, 3- kubická, 4- logaritmická, 5- recipročně

5- recipročně

logaritmická/

Vznikají-li tuhé korozní zplodiny, které mají alespoň částečně ochranný charakter a tvoří překážku difundujícím iontům, zmenšuje se korozní rychlost podle parabolické závislosti:

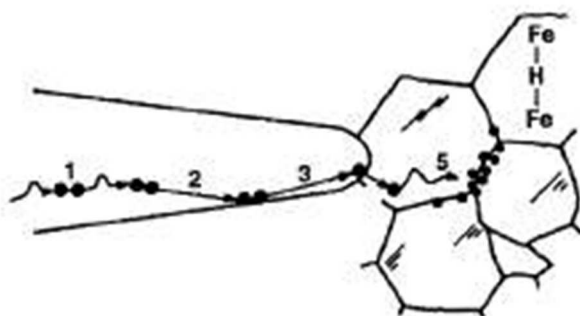
$$m^2 = k_2 \cdot T$$

Touto závislostí se řídí koroze převážné většiny kovů za vysokých teplot při dostatečně tlustých vrstvách, kdy je difúze řídicím dějem reakce.

Na přechodu mezi korozí za vysokých a nízkých teplot je možno v některých případech zjistit kubickou závislost rychlosti koroze:

$$m^3 = k_3 \cdot T$$

Při relativně nízkých teplotách a za vzniku velmi tenkých vrstev lze zjistit i další typy závislostí, z nichž je nejběžnější logaritmická:



krenkosii 11-transport molekul H_2 , 2-disociace molekul H_2 , 3-transport atomů H , 4-difúze atomů H do povrchu, 5-difúze atomů H strukturou kovu/

$$m = k_4(\ln k_5 + k_6 \cdot x) \text{ a}$$

recipročně logaritmická:

$$m'' = k_7 - k_8 \cdot \ln x$$

Koroze redukčními plyny je způsobována většinou případů difúzí redukujících plynů do kovu a reakcí s nekovovými složkami materiálu. V tomto případě nevznikají na povrchu korozní zplodiny. Jako příklad je působení vodíku na oceli, kde může docházet k poškození dvojího druhu: jednak k vodíkové korozi jako důsledek reakce rozpuštěného vodíku s uhlíkem

přítomným v oceli (tj. změna chemického složení materiálu, oduhličení event. vznik dutin), jednak k vodíkovému křehnutí vyvolané vodíkem rozpuštěným v oceli. Atomární vodík snadno difunduje do struktury oceli, kde se většinou hromadí v pórech nebo na fázových rozhraních, snižuje energii hranic zrn, nebo přechází zpět za vzniku vysokých tlaků na molekulární formu /obr. 3.4/.

K chemické korozi počítáme i korozní reakce probíhající v kapalném prostředí neelektrolytů obsahujících sirné sloučeniny jako jsou např. kapalná paliva, mazací oleje ap. Patří sem i poškození materiálu v roztavených kovech, zejména sodíku, který je chladivem v jaderných reaktorech.

Elektrochemická koroze je umožněna existencí iontů, které vzniknou disociací korozního prostředí - jedná se tedy o případy koroze při styku kovů s elektrolytem, tj. roztoky kyselin, zásad a solí. Každá korozní reakce může být rozdělena na dílčí reakce - **anodickou a katodickou**. Při anodické reakci dochází k oxidaci kovu tj. korozi. Při katodické reakci jsou v roztoku redukovány některé složky korozního prostředí spotřebováním elektronů (vybíjením iontů vodíku nebo redukcí kyslíku rozpuštěného v elektrolytu). Obě reakce probíhají současně a jsou na sebe vázány, tj. elektrony uvolněné při anodické reakci jsou spotřebovány redukční reakcí. Představa, že anoda a katoda musí být od sebe bezpodmínečně odděleny, je nepřesná, neboť u mikro a makro článků mohou oxidační a redukční reakce probíhat na téměř místě i na úplně homogenním povrchu. Vhodnější se jeví představa mikroelektrod atomového rozměru, kde se anoda a katoda ve funkci nahodile (statisticky) střídají. Mikročlánky nevznikají tedy pouze na chemických nehomogenitách (vměstky, odmíšeniny), ale i v místech po elektrochemické stránce méně ušlechtilých (různý stupeň tváření, tepelného zpracování ap.).

Atomy povrchu kovu mají snahu přejít v kladně nabité ionty, které jsou puženy do elektrolytu tlakem, jež nazýváme **rozpuštěním napětím**. Povrch kovu je tedy nabit záporně, elektrolyt kladně. Na rozhraní mezi kovem a elektrolytem vzniká určitý potenciální rozdíl. Velikost tohoto rozdílu, který má vliv na přecházení kovu do roztoku, nedovedeme stanovit. Proto obvykle stanovíme potenciální rozdíl mezi kovem a určitou srovnávací elektrodou. Jako srovnávací (standardní) volíme elektrodu vodíkovou (platinový plíšek povlečený platinovou černí nasycenou vodíkem). Standardní potenciál

Tab. I: Standardní elektrodové potenciály některých

kov	potenciál / V /	kov	potenciál rvi
Sodík	- 2,71	Cín	- 0,14
Hořčík	- 1,55	Olovo	- 0,12
Hliník	- 1,33	Vodík	0,00
Zinek	- 0,76	Antimon	+ 0,20
Chrom	- 0,56	Měď	+ 0,34
Železo	- 0,44	Stříbro	+ 0,80
Kadmium	- 0,40	Rtuť	+ 0,86
Kobalt	- 0,29	Zlato	+ 1,36
Nikl	- 0,23		

charakterizuje elektrochemickou ušlechtilost kovů /tab. I/, tj. snahu přecházet do iontového (oxidovaného) stavu a uvolňovat elektrony.

Postavení kovů v řadě je významné z korozního hlediska. Nejmenší korozní odolnost (nejméně ušlechtilé) mají kovy s největším negativním potenciálem (elektronegativní), proti kovům s kladným potenciálem (elektropozitivní). Kromě druhu kovu na rychlost koroze působí i další vlivy jako stav povrchu, druh a koncentrace korozního činidla, jeho teplota ap. Hodnoty elektrolytického potenciálu platí však pouze pro počátek koroze. Během krátké doby se vlivem

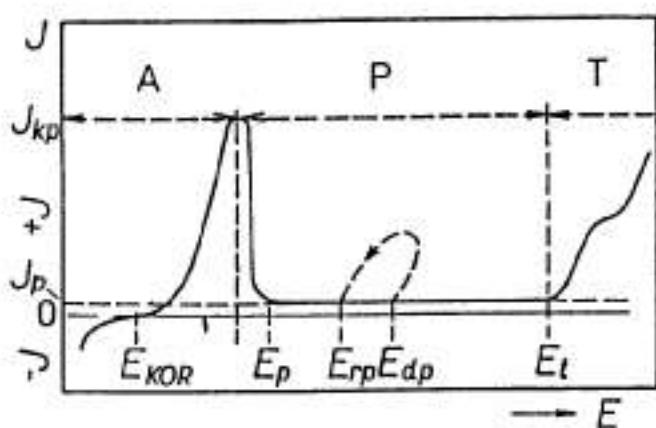
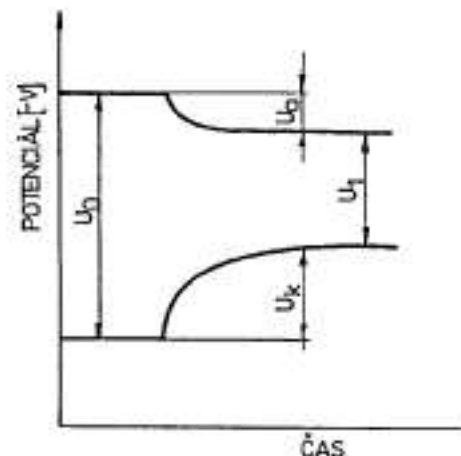
vzájemně přitažlivých sil v elektrickém rozvrstvení koroze zpomaluje pochodem nazývaným **polarizace**. Při polarizaci se zmenšuje potenciální rozdíl mezi anodou a katodou /obr. 3.5/, potenciály obou elektrod se k sobě přibližují a toto vede ke zmenšení koroze. Při činnosti polarizace na katodě jsou zejména vodíkové ionty, které pokrývají povrch katody a brání dalším iontům v přístupu na katodu. Polarizaci anody způsobují produkty rozkladu usazující se na anodě. Odstranění nebo zmenšení polarizace se nazývá **depolarizací** a může ji způsobit pohyb elektrolytu nebo vznik sraženiny, která jako produkt koroze padá z anody na dno nebo oxidace vodíku na katodě kyslíkem a jiné příčiny. Depolarizací se tedy rychlost koroze opět zvětšuje.

Vysoký záporný potenciál ještě neznamená, že kov bude značně korodován až do úplného zničení. V některých případech se na povrchu kovu vytvoří ochranná vrstva (oxidický povlak), který další korozi zmírní nebo ji zastaví. Vzniká tu vlastně nová dvojice, a to kysličník kovu a elektrolyt, kde kysličník je po elektrotechnické stránce ušlechtilejší než původní kov. Říkáme, že je kov **pasivován**. K pasivaci jsou náchylné především železo, chrom, nikl, titan, hliník a některé další kovy. Pasivitu lze studovat nejlépe pomocí potenciometrické polarizace, při níž získáme závislost proudu na změně potenciálu /obr. 3.6/. Na polarizační křivce lze rozlišit tyto oblasti:

- oblast aktivního rozpouštění -A- tj. přechod kovu do iontového stavu, při potenciálu E_{kor} se kov rozpouští
- vznik pasivního filmu po dosažení pasivačního potenciálu E_p . Rychlost rozpouštění kovu silně klesá, na povrchu vzniká vrstva oxidu nebo hydratovaného oxidu kovu
- oblast pasivity -P- od dosažení potenciálu plné pasivity E_p . Je charakteristická tím, že vzrůst potenciálu nemá vliv na rychlost rozpouštění. Jsou-li v korozním prostředí některé specifické ionty (např. Cl^-) dochází k porušení pasivní vrstvy. Stane se tak při potenciálu E_{dp} , který

označujeme jako potenciál průrazu nebo potenciál bodové (důlkové) koroze. Pasivita se obnoví při poklesu potenciálu na hodnotu E_{rp} (repasivační potenciál)

- oblast transpasivity -T-, začínající po dosažení potenciálu transpasivity E_t . Na rozdíl od aktivní oblasti (A) se kov rozpouští za vzniku iontů vyšších oxidů (např. železo přechází do roztoku jako Fe^{3+} , chrom Cr_2C^{7+})



Obr. 3.6: Schéma průběhu polarizační křivky pro korozi v prostředí /potenciály: E_{kor} - korozní, E_p - pasivační, E_{dp} - depasivační, E_{rp} - repasivační, E_t - transpasivační/

Obr 3J: Schéma změny potenciálu elektrod /U<r počáteční rozdíl na přechodu mezi anodou a katodou, U_l - ustálený rozdíl, U_k - katodová polarizace, U_a - anodová polarizace/

Z hlediska korozního prostředí členíme korozní napadení a děje na:

- korozi atmosférickou
- korozi v kapalinách (ve vodách)
- korozi v plynech
- korozi v půdách

Atmosférická koroze je nejrozšířenější formou koroze (cca 60 % ztrát). Jedná se o elektrochemickou korozi probíhající s kyslíkovou depolarizací. Základním faktorem určujícím rychlost tohoto děje je stupeň ovlhčení kovového povrchu, který je daný tloušťkou kondenzované vlhkosti a periodičností dosažení rosného bodu v podmínkách atmosféry. Rychlost atmosférické koroze je v rozhodující míře dále závislá na přítomnosti plynných nebo rozpustných tuhých nečistot. K nejvýznamnějším a nejagresivnějším složkám znečištění atmosféry patří především SO_2 , $NaCl$, H_2S , HCl , Cl_2 , prach, popílek a další látky vznikající řadou výrob (NO_2 , NH_3 , CO_2 ap.).

Velmi důležitým faktorem atmosférické koroze je kyslík, neboť tenké vrstvy vlhkosti

kladou minimální překážky jeho difúzi do zkondenzované vlhkosti. Pro průběh elektrochemické reakce není nutné, aby bylo dosaženo rosného bodu. Již při nižší vlhkosti, která bývá označována jako kritická korozní vlhkost (okolo 60 % relativní), vzniká na povrchu kovu velmi slabá vrstvička roztoku elektrolytu (0,005 až 0,150 mm). Příčinou jsou nerovnosti povrchu a přítomnost usazených tuhých částic. Rozbor klimatických faktorů, které řídí kinetiku atmosférické koroze, umožňuje předem určit přibližně agresivitu různých typů atmosfér (ČSN 03 8203).

Koroze ve vodách je nejčastější z případů koroze v kapalinách. V technické praxi se setkáváme převážně s vodou, ve které jsou rozpuštěny různé chemické látky kyselého i zásaditého charakteru, které přímo ovlivňují intenzitu koroze. Koroze kovů ve vodách je elektrochemický děj,

jehož rychlost může být ovlivněna řadou neelektrochemických činitelů, které se mohou projevovat samostatně jako např. chemické děje v roztoku, vliv mechanických nečistot, kavitace, vliv mikroorganismů ap. O tom svědčí i skutečnost, že rovněž nekovové materiály jako jsou např. plasty mohou být ve vodě napadány korozí, přičemž nemůže jít o elektrochemický děj. Jako při atmosférické korozi nejvýznamnější význam na rychlost koroze má přítomnost a obsah kyslíku ve vodě.

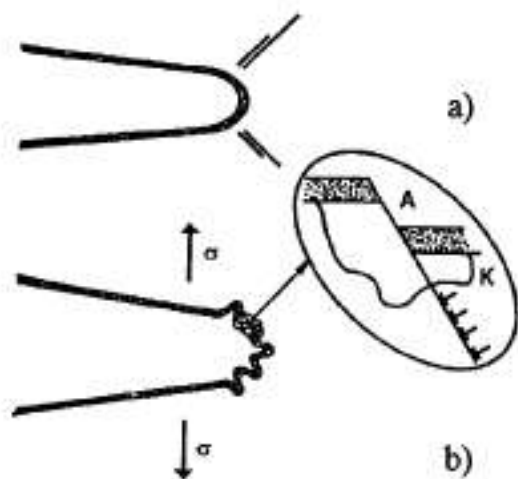
Koroze v plynech se projevuje působením plynného prostředí na kovový materiál za vzniku chemických sloučenin. Jedná se převážně o chemické děje vzhledem k tomu, že jde o korozi v nevodivých prostředích. Z hlediska technické praxe je nejdůležitější problematika koroze v plynech za vysokých teplot. Kromě vlivu chemického složení plynného prostředí má na proces koroze v plynech především vliv teplota a hodnota tlaku plynu (resp. parciálního tlaku oxidační složky).

Koroze v půdách patří mezi zvláštní případy koroze v roztocích elektrolytů, neboť půda je tvořena fází tuhou, plynnou i kapalnou. Z korozního hlediska má základní význam kapalná fáze představovaná vodným roztokem elektrolytů s různým množstvím rozpuštěných plynů. Koncentrace vodíkových iontů je velmi proměnná (bahnité od pH = 3, kamenité až pH = 9,5), stejně tak koncentrace solí se pohybuje od zlomků procent do 3 až 4 %. Plynnou fází půdní struktury tvoří kyslík, dusík a oxid uhličitý.

Z hlediska rozhodujících vnějších činitelů členíme korozní napadení a děje na:

- korozi za napětí
- korozi cizími (tzv. bludnými) proudy
- korozi biologickou
- korozi vibrační

Mechanické namáhání ovlivňuje mechanismus a kinetiku koroze a naopak koroze ovlivňuje mechanické vlastnosti kovových materiálů. Podle charakteru mechanického namáhání rozlišujeme dva základní typy koroze za napětí - korozní praskání a korozní únavu.



Obr. 3.7: Schéma mechanismu korozního praskání /a-plastická deformace a otupení kořene trhliny, b-opakované porušení pasivační vrstvy, K-katoda, A-anoda/

Korozní praskání vzniká za současného působení napjatosti materiálu a korozního účinku prostředí. Praskání se projevuje vznikem transkrystalových a mezikrystalových trhlinek, z nichž může vycházet křehký lom. Praskání se neprojevuje v podstatě u čistých kovů. Vzniká např. u měkkých uhlíkových ocelí (louhová křehkost), austenitických ocelí, slitin mědi ("sezónní" praskání mosazi) aj.

Korozní únavu je korozní napadení, které vzniká současným korozním a mechanickým namáháním materiálu (střídavou změnou napjatosti). Mez únavy kovových materiálů se značně snižuje vlivem současného působení agresivního prostředí, její hodnota je závislá na frekvenci střídavého namáhání a na době působení agresivního prostředí. Korozní únavu je tedy možno vysvětlovat účinkem koroze a fyzikálních dějů na povrchu kovu materiálu (povrchovou aktivitou, adsorpcí ap.). Příčinou je opakované porušování křehké pasivační vrstvy oxidů na povrchu kovu / obr. 3.7/, které podporuje jeho

anodické rozpouštění. Toto vede k urychlení šíření čela trhliny a zkrácení doby do lomu. Rychlost šíření trhliny při korozní únavě pod napětím má tvar — = C.K"

C a N-konstanty, K_i - faktor intenzity napětí

Korozní únava materiálu snižuje prahovou hodnotu rozkmitu faktoru intenzity napětí AK_{th} , pod kterou je šíření dlouhé únavové trhliny vyloučeno.

Koroze bludnými proudy úzce souvisí s korozi v půdách a probíhá za specifických podmínek průchodu elektrických proudů z vnějších zdrojů částí kovových zařízení uloženými v půdě (vodovodní a plynová potrubí, kabely). Zdrojem proudu je nejčastěji elektrická trakce. V místech vniku bludných proudů do země a ze země do potrubí se vyrván katodové pásmo. V místech, kde proud vystupuje z potrubí do půdy a z ní do kolejnice nebo měnirny vzniká pásmo anodové. Korozní ztráty jsou značné (při průtoku 1 A může dojít k rozrušení až 9 kg Fe, či 10 kg Cu, nebo 34 kg Pb ročně).

Koroze vibrační vzniká na styčných plochách kovových materiálů, které konají vzájemný kmitavý pohyb o malé amplitudě při určitém specifickém tlaku. Jde vlastně o opotřebení ploch, které však v důsledku oxidačních pochodů je mnohem výraznější než při rovnocenném tření bez současného působení prostředí.

Koroze biologická se může objevit za přítomnosti některých bakterií. Mohou být napadány jak materiály kovové, tak nekovové. Korozi způsobují aerobní bakterie, které mohou redukovat sulfáty až na sulfidy, i bakterie anaerobní, které jsou schopny oxidovat síru a srážet železo z jeho roztoků.

I když degradace vlastností kovových materiálů agresivním prostředím vyžaduje největší pozornost, je nutno počítat s tím, že i vlastnosti ostatních technických materiálů mohou být též nepříznivě ovlivněny prostředím. Z těchto materiálů mají největší význam polymery (plasty a pryže) a keramické materiály.

3.2 Opotřebení

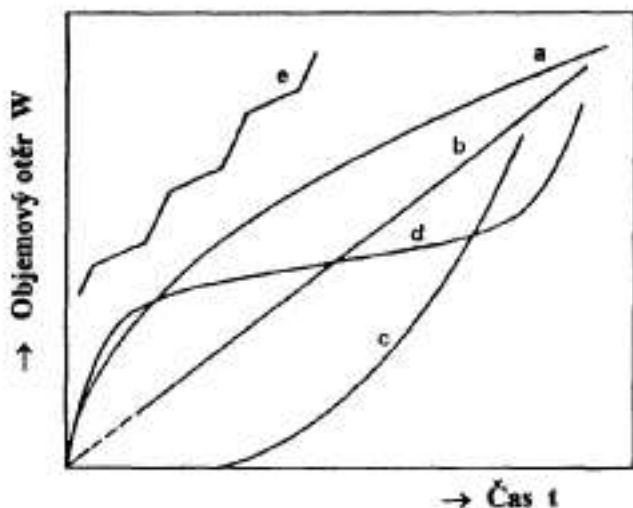
Životnost a spolehlivost strojních součástí je značně ovlivněna opotřebením, které se významně podílí na ztrátách energie a materiálu a má výrazný vliv i na náklady spojené s údržbou, opravami a renovacemi strojních částí. Opotřebení, ke kterému dochází při vzájemném styku a relativním pohybu těles (resp. funkčního povrchu a média, které opotřebení vyvolává) je i v nejjednodušších případech složitý děj, který je významně ovlivňován řadou faktorů. Vyplývá to jak ze složitosti vzájemného působení materiálů na funkčním povrchu součástí, tak z toho že proces opotřebení není ukončen tak jednoznačnou hranicí použitelnosti. Se zvětšujícím se opotřebením se zvětšují rázy ve stycích jiné poruše v důsledku únavy. Opotřebení může vést i k zmenšování průřezů v nebezpečných místech. Růst opotřebení se projevuje chvěním, hlukem a rázy a zvyšováním třecích sil, příj. i zadíráním.

Obecně opotřebení se projevuje **odstraňováním nebo přemísťováním částic hmoty** s povrchu materiálu mechanickým účinkem, jenž je obvykle doprovázen jevy fyzikálními, chemickými, popř. elektrickými. Podíl jednotlivých pochodů a jejich kinetiku lze jen velmi obtížně vyjádřit vhodnými vztahy. Namáhání při opotřebení se obecně projevuje:

- mikroplastickou deformací vyvolanou zatlačováním tvrdých částic do měkčího povrchu druhého členu
- únavou povrchových vrstev při opakovaném rázovém zatížení

- vznikem oxidů, který je podporován mikroplastickou deformací a zvýšením teploty v místě dotyku materiálů
- změnou struktury
- aktivací povrchových vrstev materiálu

Všechny mechanismy (mimo oxidační) jsou charakterizovány různým vznikem trhlin, které vytvářejí nové povrchy a vedou k oddělení částí povrchů. Pro zlepšení odolnosti proti otěru je tedy nutné hledat cesty k potlačení vzniku trhlin a jejich šíření.



Obecné hodnocení účinků opotřebení může být různé. Úbytek objemu nebo tloušťky vrstvy materiálu z funkčního povrchu přepočtený na jednotku délky relativního pohybu je definován jako **objemový W /m³ m V a lineární W , Δ m.m¹/ otěr** (objemové a lineární opotřebení). Úbytek hmotnosti materiálu z funkčního povrchu je definován jako **hmotnostní otěr W_m /g/** (hmotnostní opotřebení). Časovou derivací otěru je pak definována rychlost otěru -

$$W = \Delta W$$

Rychlost otěru nemusí být v každém okamžiku exploatace strojní součásti stejná a tak ani opotřebení (objemový otěr) se v závislosti na čase většinou nemění lineárně /obr. 3.8/. Časová rychlost otěru závisí především na působící tlakové síle N , velikosti kontaktní plochy $A_{,,}$ na její funkčního povrchu a média a v neposlední /m².s.y.

Obr. 3.8: Schéma závislosti objemového opotřebení W na čase /a-záběh kluzné dvojice, b-lineární závislost (charakteristická pro abrazi), c-průběh pro kavitaci a únavové opotřebení, d-kombinace záběhu, ustáleného a progresivního opotřebení, e-periodické zvyšování intenzity opotřebení povrchu/

drsnosti, na relativní rychlosti funkčních povrchů nebo řadě na mechanismu, který opotřebení kontroluje.

Významným faktorem vzájemného chování dvou pohybujících se těles je **tření**. Podle rychlosti pohybu a jeho druhu rozeznáváme různé druhy tření. Interdisciplinární nauka o vzájemném působení povrchů při jejich vzájemném (relativním) pohybu je **tribologie**. Při zkoumání třecích projevů a účinků pohlížíme na soustavu tvořenou dvěma tělesy a jejich stykovými plochami, látkou, která je mezi stykovými plochami, a blízkým okolím jako na tribologický systém.

Z hlediska mikromodelu je kluzné tření dvou tuhých těles možné buď jako čisté tření mezi plochami těchto těles nebo jako tření v tzv. adhezních vrstvách. V technické praxi se obvykle setkáváme s třením v adhezních vrstvách, které se vytvářejí samovolně účinkem okolního prostředí nebo jsou vytvářeny záměrně.

Vysvětlení principu tribologického procesu je spojováno se vznikem třecí síly a částic opotřebení. Třecí síla je z pohledu na mikromodel způsobována:

1. difúzí molekul a atomů vzájemně se dotýkajících povrch, kdy vznikají mikrosvary mezi stýkajícími se výstupky nerovností a dochází k adhezi označované jako molekulární působení

2. zachytáváním se mikronerovností povrchů, které může nastat i přes další částice, které se dostaly mezi povrchy, kdy síla působí pružné a plastické deformace a dochází k abrazi, která je označována jako mechanické působení.

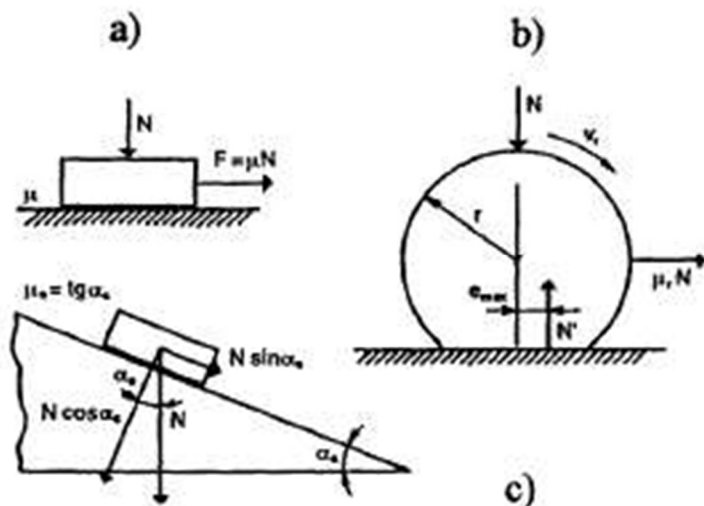
Z hlediska mikromodelu se tedy jedná o statisticky velmi četné jevy mezi velkými počty náhodně rozložených mikronerovností povrchů.

Z hlediska makromodelu je tření chápáno jako odpor proti pohybu vznikající mezi dvěma tělesy v oblasti styku jejich povrchů tečném směru k povrchům. Toto tření je označováno jako

vnější tření na rozdíl od tření vnitřního, které působí útlum chvění nebo zvuku uvnitř těles. Vnější tření se rozlišuje na:

- **kluzné** (smykové, vlečné)
- **valivé**

Popis tření a zavedením tohoto pojmu se poprvé zabýval Coulomb (1799) a dodnes je základní vztah označován jakou Coulombův zákon



Obr. 3.9: Definice součinitelů tření /a - kluzného μ , b - valivého μ_r , c - statického μ /

F - třecí síla působící proti směru pohybu, N - přítláčná síla

kolmo k směru pohybu,

součinitel tření /obr. 3.9a/

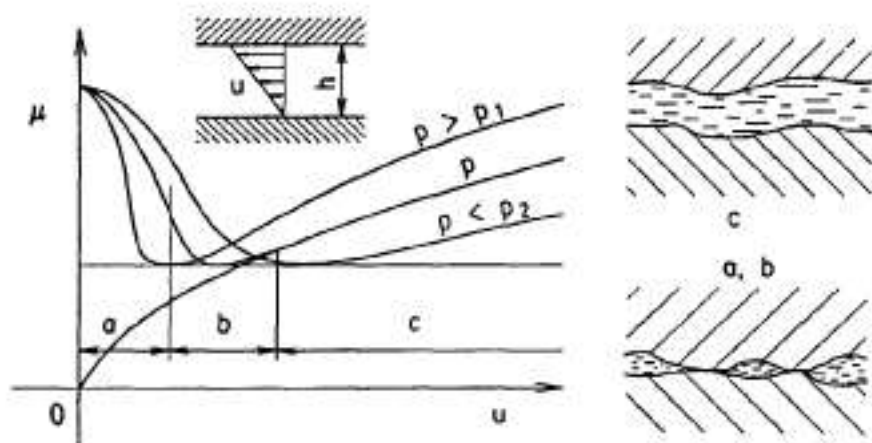
Síla, která udržuje těleso v rovnoměrném pohybu, je vzhledem k třecí síle záporně orientovaná a má menší hodnotu než síla, která je nutná pro uvedení téhož tělesa do pohybu. Proto také součinitel tření za klidu (statický součinitel tření μ) je větší než součinitel tření za pohybu (kinetický součinitel tření n). Statický součinitel tření tělesa na nakloněné rovině je určen sklonem roviny, kdy se těleso uvede samovolně do rovnoměrného pohybu /obr. 3.9c/. Kinetický součinitel kluzného tření s rostoucí rychlostí relativního pohybu funkčních povrchů klesá.

Valivé tření je z hlediska makromodelu charakterizováno podle obr. 3.9b vzdáleností e_{max} , která bývá v literatuře označována jako rameno valivého odporu. Při nestejných deformacích povrchu kola a roviny musí při vzniku deformace a při zpětném vypružení vzniknout rozdíl mezi uběhlou vzdáleností na povrchu kola a roviny (prokluzům). Deformace nemusí být pouze pružné, ale často dochází i k plastickému přetvoření. Podle obr. 3.9 platí pro sílu F_r potřebnou k pohybu

$$F = N \cdot \mu_r = R$$

V praxi jsou často obě tělesa oddělena vrstvou maziva a pak mluvíme o tření s mazivem. Za mazivo můžeme pokládat i povlak kovu na jednom z těles třecí dvojice. Na velikost součinitele tření působí i možný vznik chemických sloučenin na povrchu (hlavně vliv kyslíku). Prakticky používané principy mazání vyšetřoval experimentálně Stribeck (1902).

Oblast **suchého tření** přechází do smíšeného tření, které se při oddělení nejvyšších vrcholků nerovností mazivem mění na kapalinné. Pro jinou velikost přítláčné síly resp. měrného tlaku p , $p < p_2$ mezi plochami se změní třecí odpor a součinitel tření, takže platí jiná křivka /obr. 3.10/.



Při smíšeném a suchém tření nastane přímý kontakt některých výstupků

Obr. 3.10: Stribeckovy křivky závislosti součinitele tření μ na rychlosti u / a - suché tření, b - smíšené tření, c - kapalinné

a mikronerovností třecích ploch. V místě přímého kontaktu kovových povrchů může vzniknout mikrosvar, jako projev adheze. Může dojít k rytí výstupem jedné plochy do druhé, jako projev abraze. Při mnohonásobném opakování pružné deformace povrchu může nastat rozvoj mikrotrhlky jako projev

povrchové únavy. Všechny tyto účinky způsobují uvolňování a přemísťování částic z povrchů a vznik produktů opotřebení. Postupně tak dochází ke změnám tvaru a rozměrů třecích ploch. Samotné výstupky mají různý tvar a rozměry, také jejich vzdálenost je různá. V některých kontaktech dojde k pružné deformaci, v jiných k plastické deformaci stýkajících se výstupků. Při vzájemném pohybu se situace stále mění.

V technické praxi je častým jevem stav, kdy dochází při tření za přítomnosti maziva k občasným dotykům povrchových mikronerovností stýkajících se povrchů. Tyto případy se označují jako **smíšené tření**. Jako mezní tření bývá označován limitní případ smíšeného resp. kapalinného tření, kdy tloušťka vrstvy kapalného maziva je velmi malá, odpovídající několika molekulám, s vysokou přilnavostí k povrchu tělesa. Stribeckovy pokusy byly zaměřeny na vyšetřování závislosti součinitele tření na rychlosti vzájemného pohybu stykových ploch. Mezi plochami bylo mazivo, takže při vyšších rychlostech vzájemného pohybu nastávalo kapalinné tření. Závislost součinitele tření na rychlosti vyjadřují tzv. Stribeckovy křivky v diagramu na obr. 3.10.

O **kapalinném tření** lze hovořit, jsou-li povrchy těles při pohybu zcela odděleny souvislou vrstvou kapalného maziva nebo jiného kapalného média. Podobně lze charakterizovat plynné tření. I v případě tření mezi povrchy těles bez kapalinné mezivrstvy se projevuje vliv povrchových vrstev, které vznikají samovolně na povrchu tělesa nebo mohou být záměrně vytvořeny. Samovolně dochází ke vzniku oxidů, na povrchu kondenzuje vlhkost a adsorbují se plyny. Vzhledem k výrobě obráběním zůstává na povrchu určité množství organických kapalin z použitých řezných olejů a emulzí.

Při kapalinném tření prakticky nenastane opotřebení povrchu těles. Třecí síla je v tomto případě dána tečnými napětími v kapalině na povrchu tělesa. Pro rovnoměrně rozložené tečné napětí τ a plochu povrchu A je tečná třecí síla dána vztahem $F_t = A \cdot \tau$. Pro tečné napětí v kapalině

platí podle Newtonova zákona $\tau = \eta \frac{du}{dy}$

u - rychlost proudění kapaliny v mazací vrstvě; y - souřadnice ve směru kolmém ke směru pohybu a k ploše, v níž se určuje tečné napětí τ ; η - dynamická viskozita kapaliny

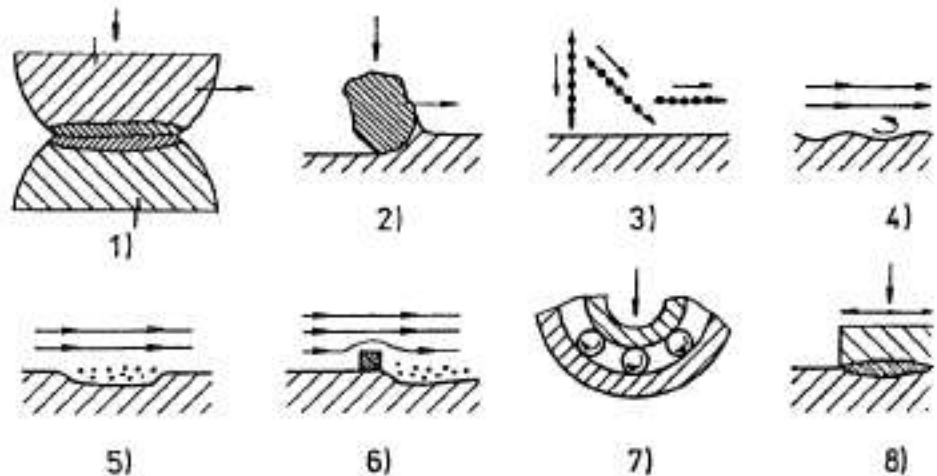
Pro součinitel tření, jako poměr tečné a normální síly, předpokládáme-li rovnoměrné rozložení měrného tlaku p na stykové ploše A a lineární rozložení rychlosti u ve směru y po

tloušťce spáry h a konstantní rychlost u ve směru pohybu x , platí $|l| =$
T)

u **h.p** Tento výsledek

ilustruje Stribeckova křivka v oblasti kapalinného tření. Neboť součinitel tření se zvyšuje s rychlostí a zmenšuje se s rostoucím tlakem.

Podle
vnějších
změn a
podmínek
vzniku
opotřebení
rozdělujeme
opotřebení na
/obr. 3.11/:

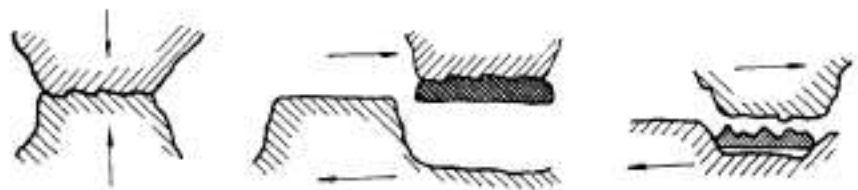


- adhezivní
- abrazivní
- erozivní
- kavitační
- únavové
- vibrační

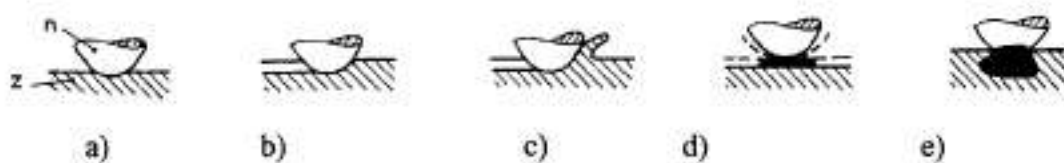
Adhezivní opotřebení nastává, když součástí při klouzavém pohybu částice kovu z jednoho povrchu vytrhávají a přenášeny na druhý, popřípadě odpadnou-li. K vytržení částic dochází proto, že mezi styčnými plochami se uplatňují značné meziatomové síly, které se snaží oba povrchy spojit v jeden kompaktní celek. Je to nejčastější způsob opotřebení součástí

z kovových materiálů. Pro vysvětlení adhezivního opotřebení existuje řada hypotéz, dosud však není vypracována obecná teorie tak, aby umožnila celkové kvantitativní hodnocení probíhajících procesů. V teorii Fenga je rozhodující význam při tvorbě mikrospojů přisuzován vzájemnému zablokování mikronerovnosti na dotkových ploškách následkem plastické deformace /obr. 3.12/.

Obr. 3.11: Schéma různého poškození materiálu opotřebením /1- adhezivní, 2- abrazivní, 3,4- erozivní, 5,6- kavitační, 7- únavové, 8- vibrační/



Obr. 3.12: Schéma porušování povrchů dle Fenga /a- styk mikronerovnosti, b- přenos materiálu, c- tvorba volných částic/



Obr. 3.13: Schéma porušování mikrospojů dle Kregelského /a- elastický dotyk, b- plastický dotyk, c- rýhování, d- porušování povrchových povlaků, e- vytrhávání základního materiálu/

Kregelskij podle stupně deformace v okolí dotyku nerovností rozlišuje pět typů porušování /obr. 3.13/:

- elastická deformace mikronerovností nastane nepřekročí-li napětí ve stykové oblasti meze pružnosti. Charakter deformace je závislý na hloubce vtlačení (a) mikronerovnosti (n) do druhého tělesa (Z) a na poloměru vtláčované mikronerovnosti (r). Pro hodnocení uvádí vztah:

$$\frac{c}{E}$$

c - součinitel zpevnění, R_{kd} - mez kluzu základního materiálu, E - modul pružnosti v tlaku základního materiálu

Hodnota poměru bývá v praxi $1 \cdot 10^2$ až $1 \cdot 10^4$ a opotřebení se projevuje jako únavové porušování povrchových vrstev

- při vyšší hodnotě r/a (suché povrchy < 1 až $2 \cdot 10^{-1}$, mazané < 5 až $6 \cdot 10^{-1}$) dochází k plastické deformaci materiálu, která pokračuje až do vyčerpání jeho deformační schopnosti. Opotřebení je pak vyvoláno nízkocyklovou únavou povrchových vrstev ve stykové oblasti
- proces rýhování se uplatní není-li povrch materiálu schopen další plastické deformace (obvykle u suchých povrchů je $a/r > 1$ až $2 \cdot 10^{-1}$, u mazaných > 5 až $6 \cdot 10^{-1}$). Stykové plochy budou poškozovány rýhováním a odřezáváním částic základního materiálu
- za přítomnosti povlaků vzniklých na povrchu obou dotykových materiálů chemickou reakcí, probíhá proces adhezivního opotřebení povrchovým porušováním slabých meziatomárních (adhezivních) mikrospojů mezi těmito vrstvami
- k hloubkovému porušování adhezivního mikrospoje dochází tehdy, když pevnost tohoto spoje je větší než pevnost podpovrchových vrstev. V tomto případě dochází k intenzivnímu poškozování stykových povrchů, k přenosu materiálu a k tvorbě volných částic.

Velikost objemového otěru (W_0) lze určit např. dle vztahu: $W_0 = \frac{K N L}{p_m}$

K - součinitel adhezivního opotřebení (kovově čisté povrchy 10^1 až 10^2 , chráněné oxidickými povlaky neb mazivy 10^6 až 10^7), N - zatížení, L - délka třecí dráhy, p_m - tlak potřebný k dosažení plastické deformace povrchových nerovností (cca trojnásobek R_{kd} tzv. vnikací tvrdost)

Normalizované opotřebení W_n definované jako objemový otěr na jednotku kontaktní plochy

$$W_n = \frac{W}{A_n N_n}$$

11

A_n - kontaktní plocha, N_n - normalizovaná tlaková síla, k_A - bezrozměrná Archardova konstanta adhezivního opotřebení.

Na vznik adhezivního opotřebení mají tedy vliv zejména hloubka a poloměr zakřivení mikronerovností, zatížení a rychlost relativního pohybu stykových povrchů a schopnost (příp. odolnost) materiálu vytvářet adhezivní spoje. Intenzitu adhezivního opotřebení může významně ovlivnit medium mezi stykovými povrchy. Vlivem podmínek a intenzity působících vlivů lze v praxi rozlišit různou intenzitu opotřebení od mírné až po intenzivní - zadíření.

Obecně tedy při nízkých hodnotách relativní rychlosti funkčních povrchů (v prakticky širokém rozsahu normalizované tlakové síly) se adhezivní opotřebení uskutečňuje mechanismem zplastisování povrchových vrstev a následným jejich oddělováním (po vyčerpání schopnosti plastické deformace) - delaminací. Při vyšších rychlostech se zvyšuje teplota i průběh oxidačních jevů a rychlost adhezivního opotřebení se zvyšuje. Při vysokých rychlostech a vysokých hodnotách normalizované síly dochází k natavování povrchových vrstev a k zadíření.

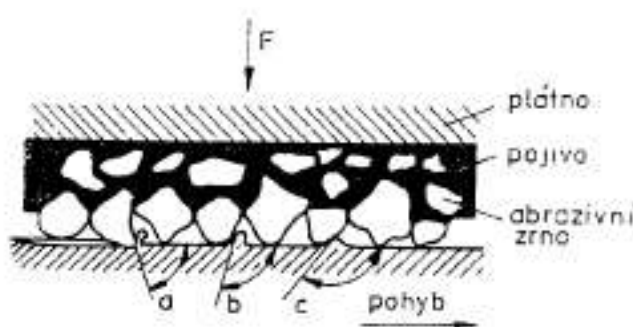
Zadírání je považováno za velmi intenzivní formu adhezivního opotřebení, která se rozvíjí vytvářením větších svarových spojů mezi třecími povrchy. V tomto případě jde o výrazné a relativně hluboké rozrušování funkčních povrchů nejen mikrooblastí, ale i makrooblastí. Pokud není teplo vznikající třením odváděno v dostatečné míře a zvyšuje se teplota třecích ploch, začínají se s teplotou měnit některé vlastnosti materiálů třecích ploch a mezivrstvy. S původním zvětšováním svarových spojů souvisí zesílený přenos materiálů mezi klznými plochami a abraze vnikáním uvolněných částic mezi klznoucí plochy a rytím. Vznikající porucha se může progresivně vyvíjet až k úplné devastaci třecího uzlu. Vzrůst odporu proti relativnímu pohybu může vést až k jeho přerušení (zablokování součásti).

Pro zadírání jsou důležité fyzikální vlastnosti materiálů, specifická tepelná kapacita c_p , tepelná vodivost X , součinitel tepelné roztažnosti α a hustota ρ . Posuzuje se přestup a odvod tepla a pro tyto problémy je rozhodujícím kritériem Pécletovo číslo

$$Pe = \frac{u \cdot d \cdot \rho \cdot c_p}{k}$$

d - charakteristická délka, u - rychlost

Souhrn vlastností třecích ploch, mezi které patří tvrdost povrchů, výše uvedené fyzikálně tepelné vlastnosti, smáčivost a přilnavost maziva k povrchu, vytváří odolnost třecí dvojice proti zadírání. Tato vlastnost bývá rovněž označována třecí kompatibilitou.



Obr. 3.14: Schéma oddělování částic /a- v podobě třísky, b- tvorba nárůstku, c- tvorba valu/

různou měrou, jež závisí na podmínkách provozního zatěžování /obr. 3.14/.

Oddělování částic z opotřebovávaného povrchu závisí na úhlu, který svírá hrana abrazivní částice s povrchem. Částice může povrch jen rýhovat a vytvářet podle své dráhy "val", nebo dojde při rýhování ke vzniku "třísky", obdobně jako u obrábění. Rýhovací účinek převládá tehdy, když se abrazivní částice pohybují podél povrchu součásti, přičemž silové působení není výrazné (např. rýpání zemin, broušení ap.). Oddělování materiálů v důsledku únavových pochodů a křehkého lomu v povrchové vrstvě probíhá obvykle vyskytují-li se abrazivní částice mezi funkčními povrchy (např. čelisti drtičů, články pásů).

Obvykle závislost normalizovaného opotřebení má tvar Archardova zákona (podobně jako u opotřebení adhezivního)

$$W_n = k_{ab} \cdot N_n$$

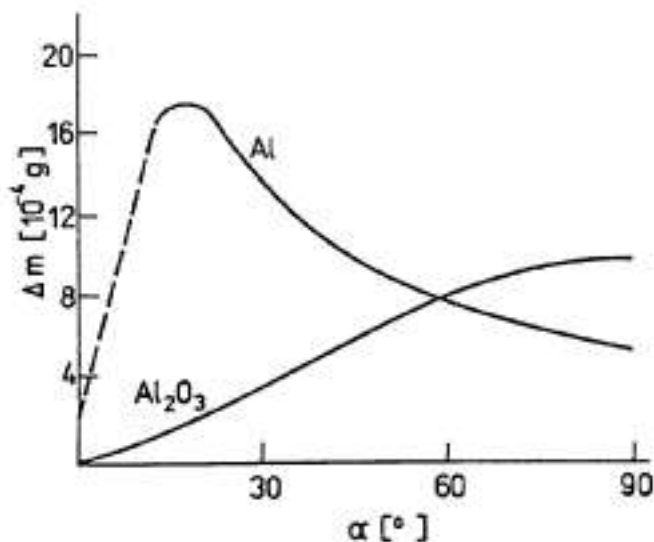
k_{ab} - Archardova konstanta abrazivního opotřebení, N_n - normalizovaná tlaková síla

Závislost objemového otěru (mimo působící tlakové síly a relativní rychlosti funkčních povrchů) se udává na podílu tvrdosti abraziva H_a a tvrdosti materiálu funkční části H_0

$$W = K \cdot l$$

K - konstanta pro neměnné podmínky abrazivního opotřebení

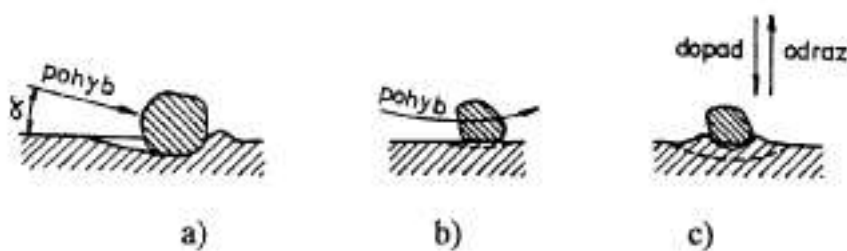
Rozsah poškození funkčního povrchu součásti v podmínkách abrazivního opotřebení závisí tedy na mnoha činitelích, jako jsou např. velikost, tvar, pevnost a tvrdost abrazivních částic, struktura a vlastnosti funkčního povrchu, zatížení, klzná rychlost ap. Rozdílný účinek mají také abrazivní částice, které se chovají jako pevně vázané nebo jako volné. Podrobnějším studiem se zjistilo, že pro každý materiál existuje tzv. kritická velikost abrazivního zrna, při které dochází k výrazné změně závislosti abrazivního opotřebení na velikosti částic. Z uvedeného vyplývá složitost celého děje. Aby se usnadnilo vzájemné porovnávání různých materiálů byl zaveden pojem tzv. poměrné odolnosti proti opotřebení. Používá se kovových etalonů (např. 12050) i etalonových abraziv.



Obr. 3.15: Závislost erozivního opotřebení na úhlu nárazu dvou odlišných materiálů /úbytek Δm /

Erozivní opotřebení je rozrušování materiálu stykem s tuhými částicemi unášenými proudícím médiem (kapalina, plyn). Proces erozivního opotřebení je složitý, je ovlivňován zejména:

- podmínkami nárazu (úhel a rychlost dopadu)
- vlastnostmi media a částic (velikost, tvar, tvrdost a druh částic, rozložení částic v mediu, druh a teplota media a jeho chemické působení)
- vlastnostmi materiálu, který je



Obr. 3.16: Poměry při dopadu částice na exponovaný povrch. Zásiláný dopad, b-rovnoběžně s povrchem, c-kolmo k povrchu/

K porušování povrchu tělesa erozí dochází následkem opakovaných srážek tvrdých částic s povrchem. Při nárazu se kinetická energie částice mění v deformační práci, na povrchu vzniká stopa po dopadu částice, popř. dojde k oddělení malého objemu

povrchové vrstvy. Opakované nárazy mají charakter únavového zatěžování. Současné názory na mechanismus děje jsou založeny na dislokačních modelech zpevnění, vzniku a růstu mikrotrhlin při cyklickém zatěžování. Vliv dopadu (nárazu) částic SiC na čistý hliník (houževnatý materiál) a oxid hlinitý (typ křehkého materiálu) je na obr. 3.15. Zřetelně rozdílné mechanismy erozivního opotřebení podle typů materiálů, ale také rozdílný vliv úhlu nárazu /obr. 3.16/. Závislost energie nárazu částice na povrch na dopadající rychlosti je exponenciální, přičemž hodnota exponentu (1,5 až 4) se mění dle materiálu a úhlu nárazu. Velikost objemového úbytku materiálu není jen závislá na velikosti dopadajících částic, ale důležitou úlohu hraje i tvar částice. Erozivní opotřebení nemusí být způsobeno jen částicemi tvrdšími, ale i měkčími jak porušovaný materiál.

K erozi může docházet i vysokou rychlostí použité proudící kapaliny, avšak jen v případě, když pevnost v tlaku materiálu funkčního povrchu je nižší než tlak, který kapalina dopadající na povrch vyvolá. Velikost tohoto tlaku je dána vztahem:

$$P = \frac{\rho v^2}{1 + k \frac{v}{c_0}}$$

ρ - měrná hmotnost kapaliny, v - rychlost proudící kapaliny, c_0 - akustická rychlost dopadající kapaliny, k - konstanta

Objektivní hodnocení odolnosti proti erozivnímu opotřebení tvrdými částicemi vyžaduje respektovat všechny faktory, které mají vliv na vzájemné působení materiálu s částicemi a nosným médiem. Na odolnost proti opotřebení mají vliv také strukturní parametry. V mnohých případech je nutno uvažovat vedle eroze i korozní působení prostředí. Na mechanismus odstraňování oxidických vrstev působí mimo podmínek eroze i tloušťka povlaku a vliv základního materiálu. Oxidické vrstvy mohou zpomalovat objemový úbytek (vyšší tvrdost) nebo jej zvyšovat (praskání a odlupování oxidických částic).

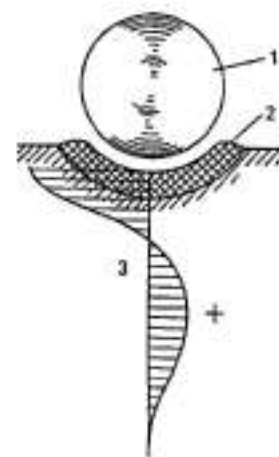
Z uvedených hledisek vyplývá velmi dobrá erozní odolnost tvrdých a křehkých materiálů (kalená ocel, tavený čedič, slinuté karbidy ap.) při malých úhlech dopadu, naopak při velkých úhlech dopadu odolávají materiály s velkou pružnou deformací (např. pryže) nebo kovové materiály s velkou houževnatostí, které jsou schopny absorbovat bez porušení kinetickou energii dopadajících částic.

Kavitační opotřebení způsobují dynamické účinky vyvolané vznikem a zánikem bublin vyplněných sytou párou v kapalině v místech, kde náhle klesne tlak kapaliny pod tlak syté páry a opět stoupne na tlak syté páry. Dosud neexistuje všeobecně přijatelná teorie o mechanismu kavitačního opotřebení. Podle mínění většiny badatelů se předpokládá, že kavitační opotřebení je ve své podstatě mechanickým jevem. Vznik mechanických sil objasňují v podstatě dva modely:

- sférické rázové vlny od místa zániku bubliny k přilehlému povrchu tělesa (Rayleigh) /obr. 3.17/
- bezprostřední náraz paprsků kapaliny (Kornfeld, Suvorov)

Makroskopické pozorování v počátečních periodách porušování povrchu ukazuje, že zpočátku se stává kovový povrch drsným, objevuje se reliéf, který lze pozorovat pouhým okem. Reliéf povrchu se v závislosti na době kavitačního působení značně mění, ukazuje se různorodost charakteru vývoje prohlubenin a nerovností, které závisí na vlastnostech materiálu. Poškozování se postupně rozšiřuje do hloubky a částečně i do šířky a materiál mění své vlastnosti v povrchové vrstvě. Se zvýšeným stupněm deformace se mění pevnost i plastičnost materiálu. Charakter zpevnění závisí na době zatížení (mžikové působení), mnohonásobnosti působení a hloubce průniku, velikosti energie nárazu, způsobilosti materiálu k propouštění vlny plastické deformace. Z hlediska přenosu energie při zániku bubliny a velikosti energie absorbované materiálem možno rozlišovat tyto vlivy:

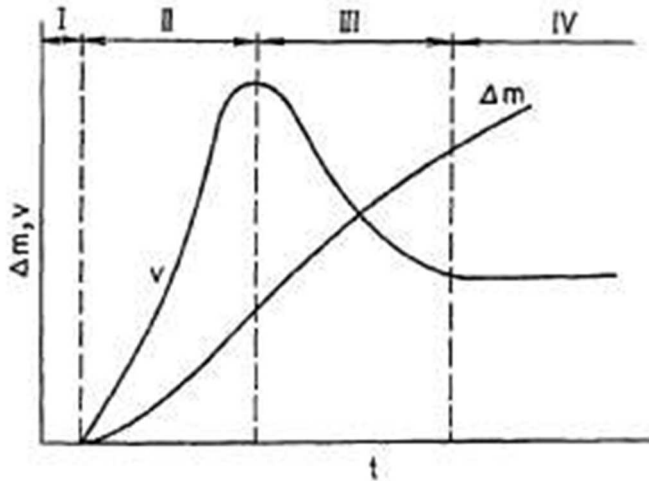
- vzniklá napětí jsou pod hodnotou prahu opotřebení - nedochází k mechanickému poškození, možnost poškození elektrochemickým
plastická
působením
průběh



Obr. 3.17: Schéma působení rázové vlny při zániku kavitační bubliny
1- bublina, 2- deformace, 3- napětí/

- napětí nižší než mez kluzu - opotřebením následkem únavových dějů v povrchových vrstvách, analogie vysokocyklové únavy
- napětí vyšší než mez kluzu - dochází k plastické deformaci povrchu, zpevňování (analogie nízkocyklové únavy)
- překročena pevnost materiálu - povrchová místa ihned porušována (mechanický lom)

Časový průběh kavitačního opotřebením má stádium "inkubační", při kterém ještě nedochází k měřitelnému hmotnostnímu úbytku, ale může probíhat zpevňování povrchových vrstev materiálu i vznik mikrotrhlin /obr. 3.18/. V druhé části nastává vzrůst rychlosti opotřebením se začátkem



oddělování částic materiálu s povrchu. Po dosažení maximální rychlosti opotřebením se rychlost zmenšuje až k určité konstantní rychlosti odpovídající pro dané podmínky. Kavitační opotřebením je ovlivňováno řadou faktorů. Teplota a tlak kapaliny určují velikost a počet trhlin. Důležitý je obsah plynů v kapalině, závislost rychlosti kavitačního opotřebením na rychlosti proudění je exponenciální (nejčastěji 5-6). Obvykle možnost vzniku kavitačních bublin se posuzuje podle

$$\text{Thomova součinitele} \quad Th = \frac{0,5 \cdot p \cdot v^2}{P}$$

Obr. 3.18: Časový průběh kavitačního opotřebením // počáteční stádium, II- vzrůst rychlosti, III- snížení rychlosti, IV- ustálený stav/ v- rychlost opotřebením, Δm- hmotnostní úbytek měrná

$P \sim \text{tlak proudící kapaliny, } p_p - \text{tlak nasycených par kapaliny, } p -$

hmotnost, v - rychlost proudící kapaliny

Přirozeně, že rozhodující vliv na velikost kavitačního opotřebením mají vlastnosti materiálu - rozhodující se považuje tvrdost. V poslední době se dává přednost charakteristikám, které hodnotí schopnost pohlcení deformační energie ($R_m^2/2E$) nebo velikosti energie pro deformaci a vznik trhlin. Nestejnorodost struktury a lokálních vlastností materiálu vede k selektivnímu porušování míst a k urychlenému poškození povrchu a povrchových vrstev.

Působí-li současně nárazy tvrdých částic i kavitační bubliny, může **kombinované opotřebením** probíhat podle jiných zákonitostí než u samotné eroze či kavitace. Závislost hmotnostních úbytků při kombinovaném působení může mít složitý průběh a nelze vyjadřovat prostým součtem jednotlivých dějů. Např. prosté přidávání tvrdých částic do čisté vody může dokonce zmenšit kavitační opotřebením až do určitého obsahu částic, pak se opotřebením zvětšuje.

Únavové opotřebením se projevuje v místech opakovaného styku dvou těles, kde je povrch tělesa vystaven působení normálových a smykových sil a může docházet k uvolňování částic z povrchu a k porušení geometrie tělesa. Nejvýrazněji se projevuje v místech dotyku zakřivených povrchů a mluvíme o **kontaktní únavě** nebo o kontaktním únavovém porušování. Toto je běžné u různých mechanismů jako jsou valivá ložiska a převodová soukolí. Charakteristickým rysem je opakované působení velkých kontaktních tlaků na povrchu tělesa při působení třecí síly, únavový proces může být kombinován i s adhezním opotřebením.

Při rozboru podmínek porušování je nutno vycházet z napjatosti, která vzniká při dotyku dvou těles, ze změny napjatosti v průběhu a při opakování zatěžování. Při záběru dvou boků

ozubených kol dochází k čistému odvalování jen v určitém bodě (valivém), jinde je odvalování s prokluzem různé velikosti. V místě styku je eliptické rozložení dotykového napětí v obdélníkové deformační plošce - rozložení složek napětí pod povrchem je schematicky znázorněno na obr. 3.19.

V průběhu zatěžování se velikost složek mění, důležité jsou zejména smykové složky napětí i orientace roviny, kde působí

maximální smyková napětí. Velká

smyková napětí na povrchu i pod

povrchem mohou vést ke vzniku

únavového porušení. Vedle toho

může působení normálové síly při

cyklickém kontaktním zatěžování

vyvolat opakovanou plastickou

deformaci, která je příčinou vzniku

kontaktního porušování. Napětový

a deformační cyklus závisí na

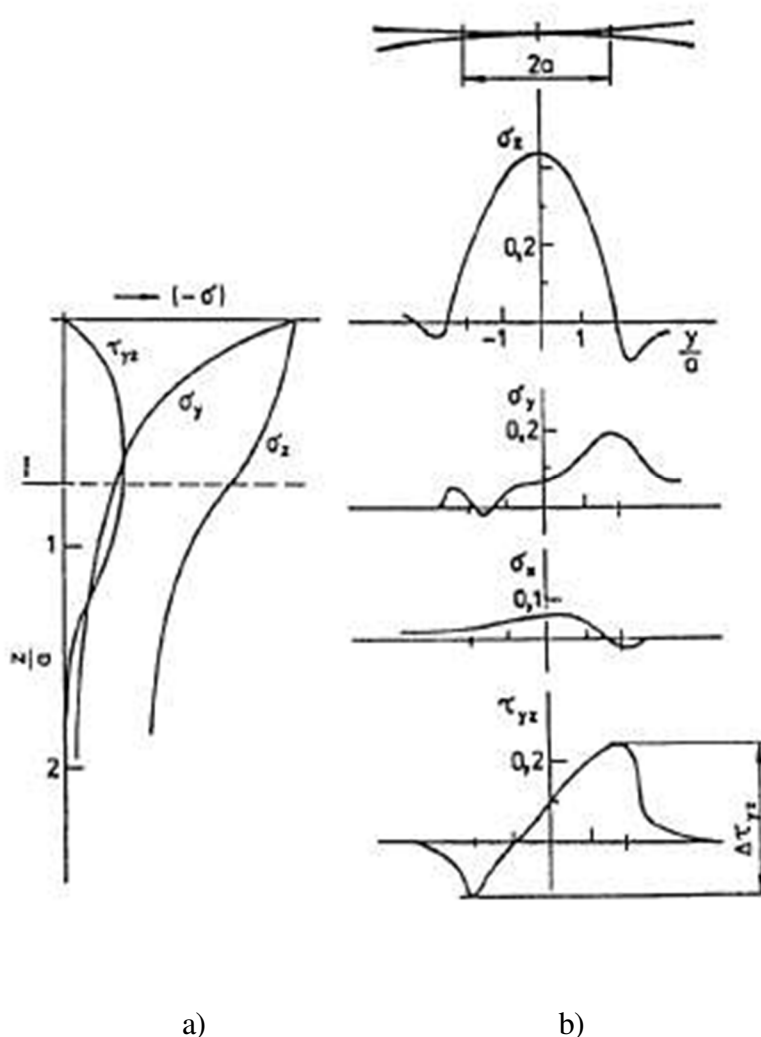
konkrétních podmínkách zatížení

povrchu tělesa. Důležité je určit

kritické místo pod povrchem,

v němž dochází k extrémním

změnám smykového napětí.



Obr. 3.19: Rozložení složek napětí pod povrchem

a- v ose styku obou těles /I- oblast max. smykových napětí, a - poloviční šířka plochy styku, z/a - redukovaná hloubka/

b- rozložení složek napětí v rovině I pro redukovanou vzdálenost od osy styku

plastické deformace na povrchu a pod ním, ke vzniku trhlin a vylamování částíček. Trhliny mají různý sklon k povrchu a propojují se pod povrchovou vrstvou, což vede ke vzniku síťové trhlin v hloubce až 0,35 mm pod povrchem. Tento mechanismus se týká především oblasti kolem valivého bodu. V oblasti hlavy zubu se uplatňuje vliv velkých skluzů na vznik plastické deformace povrchu a únavových trhlin z povrchu. Na rozdíl od klasické únavy neexistuje při únavovém opotřebení zjištělá mez únavy, takže porušení může nastat i při poměrně malých hodnotách napětí.

Vibrační opotřebení vzniká vlivem vzájemného kmitavého pohybu o různé amplitudě, frekvenci a proměnlivém zatížení částí, které jsou v bodovém, čárovém nebo plošném styku. Amplituda pohybu u tohoto porušení je omezená (max. 0,075 mm), při větší amplitudě převládá

opotřebení adhezní. Vzájemný pohyb těles bývá důsledkem střídavých únavových napětí nebo deformací. Vibrační opotřebení se někdy označuje jako **třecí únava** nebo vibrační koroze. Probíhá vždy v oxidačním prostředí a důležitou roli při tom mají drobné částice oddělené od povrchu, které vytvářejí přechod k abrazivnímu opotřebení. Hlavním znakem je tedy kombinace adheze, abraze a oxidace - proto je průběh opotřebení velmi citlivý na teplotu, prostředí a reakční schopnost. V silně oxidačním prostředí je třecí únava velmi zrychlována a může přejít na třecí korozi. Oxidace může urychlit ztráty materiálu tím, že se oxidy lépe oddělují a znovu se na čistém povrchu vytvářejí. Závislost na teplotě souvisí se změnou kinetiky oxidace a s tloušťkou oxidů i jejich přilnavostí. Důlky a trhliny vznikající při vibračním opotřebení působí v dynamicky namáhaných součástech jako koncentrátoři napětí a výrazně snižují mez únavy. Hmotnostní otěr při vibračním opotřebení je rostoucí funkcí působící dynamické síly, amplitudy vibračního pohybu, ale klesající funkcí frekvence vibrace.

3.3 Porušování povlaků

Pro zvýšení užitečných vlastností výrobků se na povrchu součástí záměrně vytvářejí povlaky. Povlak spolu se základním materiálem může být namáhán vnějšími mechanickými silami, pnutím, teplotními změnami i okolním prostředím a ke změně funkce povlaků může dojít vznikem trhlin, odloupenutím povlaku nebo jeho části. Proto vedle vlastností povlaku je nutno posuzovat změny, k nimž během funkce součásti může dojít jak v základním materiálu, tak i v povlaku a hodnotit je v širších souvislostech a návaznosti. **Odolnost povlaku proti porušení** je určována především jeho **typem a složením**, rozhodující však mohou být i ostatní charakteristiky, zejména **tloušťka, struktura, velikost pnutí, jakost spojení** se základním materiálem a **způsob namáhání** součásti i povlaku. Porušování povlaků vychází ze závislosti pro obecná tělesa, specifické podmínky pro jejich porušování však mnohdy brání zobecnění zásad.

Při mechanickém zatěžování součástí s povlaky je nutné zdůraznit **vliv rozhraní** na porušování těles s povlaky a připomenout vliv pnutí na podmínky porušování. Vzhledem k obvykle menší plasticitě povlaků je vhodné se zmínit o podmínkách plastické deformace povlaků - těžiště využití povlaků je však v posouzení jejich odolnosti proti porušení ve spojení se základním materiálem. Vzhledem k vyššímu výskytu apriorních vad a defektů v blízkosti rozhraní může porušování probíhat při nižších napětích a na mnoha místech najednou, může mít tedy **diskontinuální, kvantový charakter**. V lokální anizotropii mechanických vlastností materiálů i v porušování složených materiálů je rozhodující rozhraní jednotlivých složek - rozhraní představuje novou kvalitu specifických vnitřních povrchů a odráží především rozdíly vlastností fyzikálních, mechanických, technologických i chemických obou složek - základního materiálu i povlaku. Rozhodující je kvalita spojení a rozdíly v roztažnosti. Popis elastického chování ostrého rozhraní mezi dvěma elastickými a ideálně vázanými kontinui je prováděn pomocí tzv. **kompozitních parametrů** $a, (3)$. Parametry $a, (3)$ jsou definovány ze smykových modulů pružnosti materiálů G a jejich Poissonových čísel.

$$\langle X, p = f(k, v) \rangle$$

$$k = \wedge$$

Dalším používaným parametrem je **koefficient K_t teplotně vyvolané napět'ové intenzity**:

$$t = \frac{\dots}{4-V1-P}$$

α_T - rozdíl teplotních roztažností (povlaku a podložky), E^+ - efektivní modul pružnosti

Tento koeficient lze chápat jako reprezentativní parametr mechanické kompatibility materiálů s různými teplotními roztažnostmi. Může sloužit jako prvotní a rychlá orientace pro posouzení vlivů teplotních gradientů na napětí v rozhraní.

Pro hodnocení adheze je však nutno používat metody lomové mechaniky, které by popsaly napětí na čele trhliny v rozhraní. Přímé řešení úloh s trhlínami v rozhraní při různých typech a podmínkách zatížení vedly k oscilačnímu charakteru složek napětí v kořeni trhliny, který nelze fyzikálně vysvětlit. Odpadá tedy klasické kritérium K faktoru, protože v kořeni trhliny se vždy objevuje smíšené namáhání. Je to důsledek nikoli asymetrie geometrické či zátěžové, ale i materiálové. Nabízí se **kritérium energetické**, ale při něm někdy ztrácíme možnost určení kritické velikosti defektu pro danou materiálovou kombinaci nebo kritického zatížení pro známou velikost defektu. Využívá se tzv. komplexního faktoru intenzity napětí. Výhodou energetického hodnocení lomového chování je odstranění potíží oscilací a singularit spojených s napětovým lomovým kritériem - navíc energetické kritérium se opírá o veličiny fyzikálně snadněji interpretovatelné. Tyto modely vedou ke stejným výrazům pro rychlost uvolňování elastické energie G v rozhraní

$$G =$$

$$: (K_1^2 + K_2^2)^{1/2} E \cdot K$$

absolutní hodnota **komplexního faktoru intenzity napětí** $= K_1^2 + K_2^2$

Kritickou velikost faktoru intenzity napětí K_c lze formálně pokládat za paralelu hodnoty lomové houževnatosti $K = \frac{E^b}{1-p} - G_c$

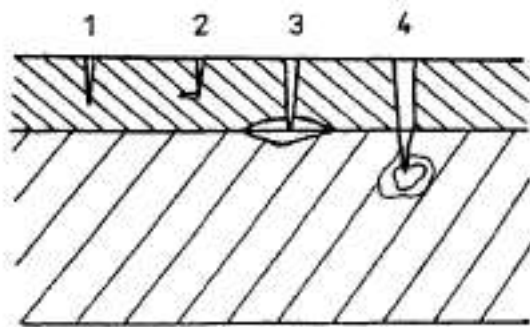
i když se uvádí jako mezifázový lomový odpor, umožňující srovnání pevnosti rozhraní různých materiálových kombinací a pevnosti homogenních materiálů. K porovnání může posloužit i samotná mezifázová lomová energie jako kritická hodnota hnací síly trhliny G_c . Nevýhodou energetického přístupu je to, že nenabízí explicitní závislost na rozměru trhliny a na napětí.

Pnutí v tenkých povlacích jsou tak velká, že mohou vyvolat plastickou deformaci i lom. Změny mikrostruktury, které mohou probíhat v povlacích komplikují interpretaci naměřených hodnot, např. růst zrna způsobí pokles měřených tlakových pnutí změnou hustoty povlaku - tato změna může být vykládána jako relaxace napětí. Plastická deformace kompaktních krystalických látek je určena pohybem dislokací. U povlaků je však deformační napětí mnohem větší než u kompaktního materiálu především v důsledku větší hustoty dislokací, nadbytku vakancí, jemnozrnnosti i vyšší koncentrace nečistot. Uplatňuje se i **vliv tloušťky povlaku** - navržený model vysvětluje růst pevnosti s klesající tloušťkou povlaku vázáním dislokací na povrchu povlaku a v místě spojení. Tento vliv může být významný pro tenké povlaky, kde zrno je větší než tloušťka povlaku. Vyšší pevnost bývá též zdůvodňována vlivem spojení se základním materiálem, oxidy na povrchu povlaku, které jsou často pevnější než povlak i vlivem volných povrchů. Základní materiál pod povlakem zvětšuje odpor proti pohybu dislokací, proto napětí i pružné deformace jsou při ploše styku větší. Nelze tedy předpokládat homogenní deformaci v celém průřezu povlaku.

Při vyšších teplotách a menších napětích se deformace uskutečňuje i difúzí po hranicích zrn, neumožňuje úplnou relaxaci napětí v tenkém povlaku, protože je omezená jen na okolí zrn. Mikrostruktura (zejména výskyt sloupcových zrn) a vliv podložky omezuje difúzi po hranicích - podíl relaxace napětí je tím větší, čím je poměr velikosti zrna k tloušťce povlaku menší.

Z hlediska mechaniky lze tělesa s povlaky chápat jako **kompozity dvou nebo více materiálů** odlišných vlastností, které jsou zatěžovány vnějšími silami, které vytvářejí elastické a plastické deformace v obou složkách. Překročením mezních podmínek mohou v povlaku vznikat **trhliny** buď **kolmo** na povrch **nebo v ploše spojení** se základním materiálem - v povlaku může vzniknout velký počet trhlín a jejich hustota i orientace závisí na zatížení, zbytkovém pnutí

v povlaku a jeho tloušťce. Trhliny vzniklé mechanickým zatěžováním jsou většinou kolmé a rovnoběžné se směrem zátěžné síly, trhliny vzniklé působením teplotních pnutí jsou rozvětvené, mají nepravidelný průběh a při pohledu na povlak připomínají hranice zrn.



Obr. 3.20: Schéma šíření trhlín v povlacích /1- ukončení v povlaku, 2- šíření v povlaku, 3- šíření na rozhraní, 4- ukončení hloubky pod povrch základního materiálu, tam se

plastická zóna. Zastaví-li se růst trhliny v povlaku na nějaké překážce, pak při větším zatížení překážku překoná nebo se trhlina začne šířit smykovým napětím rovnoběžně s plochou spojení u základního materiálu nebo přímo v tomto spojení a vyvolá odtržení povlaku od podložky. Šíření trhliny v povlaku není závislé na její délce, je-li délka mnohem větší než tloušťka povlaku. Protože odtržení povlaku závisí na efektivní povrchové energii trhliny lze měněním podmínek odtržení tuto energii určit, nelze však vypočítat lomovou houževnatost rozhraní. Jakost spojení se místně mění, odlupování má náhodný charakter, je však přirozeně značně ovlivněno zbytkovým pnutím.

Při jednoosém tahovém napětí je povlak zatěžován kolmo na směr působící síly - v důsledku rozdílu Poissonových konstant mezi tvrdým povlakem a měkčím základním materiálem může vznikat tlakové napětí spolu s tlakovým zbytkovým pnutím může vyvolat místní **částečné odlupování povlaku**. Za určitých podmínek a ve zvláštních případech (velmi tenké a pevné povlaky) může vzniknout odtržení povlaku, ale bez trhlín v něm - vytvoří se "zvrásnění" na povlaku a "tunel" mezi povlakem a základním materiálem v přímém nebo nepravidelném směru o výšce až 0,002 mm a šířce 0,01 až 0,02 mm.

Z uvedených případů vyplývá rozmanitost porušování povlaků i nutnost zabývat se především vazbou mezi povlakem a základním materiálem i vlastnostmi povlaku. Pevnost spojení povlaku s podložkou bývá označována jako **adheze**, kdežto pevnost spojení částic v povlaku jako **koheze**. V zásadě se autoři shodují, že pevnost spojení je výsledkem těchto sil:

- síly mechanického působení
- síly fyzikálního působení (Van der Waalse)
- síly chemického působení

Mechanické spojení je v zásadě ovlivněno geometrií povrchu a vhodnou deformovatelností nanášeného povlaku (zakotvení - vyplnění nerovnoměrností povrchu). I když velikost sil mechanického zakotvení je poměrně nízká (řádově MPa), v některých případech zajišťuje až 99% pevnosti spoje. Pro síly chemického působení při vytváření povlaků musí být vytvořeny vhodné energetické podmínky, mohou zde vznikat vazby kovové, iontové i kovalentní. Na dokonalosti spojení závisí užité vlastnosti celku. Není tedy divu, že značná pozornost je věnována i vývoji metod pro hodnocení jakosti spojení povlaků se základním materiálem. Existuje řada zkoušek, které dle způsobu vyhodnocení je možno rozdělit na:

- technologické zkoušky
- metalografický rozbor
- zkoušky s měřením síly

Je třeba zdůraznit, že volba vhodných metod kontroly soudržnosti (přilnavosti povlaku) záleží nejen na typu povlaku, ale i na jeho rozměrech a vlastnostech.

Odlupování povlaků může být vyvoláno existencí a šířením defektů rozhraní, vznikem a šířením trhliny v povlaku při vytvoření "krajového efektu" a urychlením růstu trhlin v rozhraní. Kritická deformace pro odtržení povlaku je silně závislá na tloušťce povlaku. Často se uvádí pro

odtržení povlaku od základního materiálu **dekohezní bezrozměrné číslo Q** výrazem: $Q = \frac{K}{j \sim}$

K_c - vyjadřuje odolnost proti lomu hodnotou vrubové houževnatosti, σ_0 - napětí povlaku, h - tloušťka povlaku

Při studiu **opotřebení** je důležité rozlišit děje probíhající u kompaktních těles s případnou povrchovou úpravou od těles s povlaky - u těchto je třeba věnovat pozornost vlivu tloušťky povlaku. U malých tloušťek může být vliv vyšší tvrdosti potlačen menší tuhostí základního materiálu, která při větších zatíženích působí rozrušení povlaku. Samozřejmě je nutné uvažovat i defekty povlaku, dokonalost spojení a vlastnosti povlaku i pnutí v něm. Význam má i charakter dvojice materiálů a rozdíly jejich vlastností i povrchů. S rostoucí tloušťkou povlaku mohou se zdůrazňovat vlastnosti povlaku, a to jak strukturní a mechanické, tak i technologické i vliv podmínek přípravy povlaku.

Mnohem složitější jsou podmínky porušování povlaků při **cyklickém zatěžování**, zde nelze stanovit obecné zákonitosti. V žádném případě nelze určovat únavové vlastnosti vlastních tenkých povlaků, ale vždy těles z daných konstrukčních materiálů s různými povlaky. Při hodnocení únavových vlastností je rozhodující způsob zkoušení jako u materiálů bez povlaků, nejvíce se však projevuje vliv technologie přípravy povlaků - je nutno si uvědomit možnost ovlivnění základního materiálu. Lze se oprávněně domnívat, že u součástí s tenkými povlaky bude mez únavy výjimečně vyšší než u základního materiálu, a to za předpokladu dokonalého provedení povlaku (bez trhlin) a s tlakovým vnitřním pnutím. Malá tloušťka povlaku bude mít hlavní vliv na vznik mikrotrhlin, jejich šíření bude ovlivňováno přechodem do základního materiálu. Při výskytu vad nebo trhlin v povlaku, stejně jako při tahovém napětí v něm, je nutno počítat se snížením meze únavy. V oblasti malocyklové únavy není zlepšení vlivem povlaků výrazné.

Při **tečení** jsou podmínky ještě složitější. Zde je nutno uvažovat vliv oxidačních, případně korozních dějů, rozdílné vlastnosti povlaku i vliv spojení, resp. přechodových vrstev a změny struktury tím vyvolané. Pokud je povlak kompatibilní se základním materiálem vzniká při zatížení specifický typ kompozitu. Uplatňuje se rozdílná rychlost creepu (odlišné řídicí mechanismy) i přerozdělení napětí mezi povlakem a materiálem. Mohou se projevit i další zpevňující efekty vyplývající z omezené možnosti pohybu dislokací a znesnadňování jejich vzniku a zániku blízko rozhraní kov-povlak. Na druhé straně transport prvků (vlivem difúzních dějů) povlakem do základního materiálu nebo naopak může vyvolat změnu složení a tedy odolnosti proti creepu, stejně jako změnu vlastností hranic zrna a podílu pokluzu na nich na rozvoj deformace.

4.0 ZPŮSOBY OCHRANY POVRCHU

Aplikacemi poznatků o mechanismech a kinetice poškozování povrchů lze vhodnými způsoby zabránit jednotlivým formám poškozování povrchů nebo je omezit na přijatelnou mez. Vzhledem k různým podmínkám, kterými jsou konstrukční materiály vystaveny, nelze použít jednotného, univerzálního systému ochrany a je nutno volit případ od případu podle charakteru kovu a podmínek jeho namáhání nejúčelnější způsob ochrany. Při návrhu je velmi důležité vzájemné sladění a kombinace jednotlivých způsobů provádění ochrany při současném zvážení hlediska ekonomické efektivity a ekologického působení.

V zásadě lze požadované ochrany dosáhnout dvojím způsobem. Může se použít **uspořádání soustavy** tj. prostředí a předmětu, založené na zmenšení termodynamické nestability soustavy nebo **ovlivnění rychlosti průběhu reakcí**. Prvá opatření mohou spočívat ve volbě termodynamicky stabilnějšího konstrukčního materiálu nebo povlaku, ve volbě prostředí s menším degradačním účinkem, v oddělení reagujících partnerů izolační vrstvou ap. Druhá opatření ovlivňují rychlost reakcí použitím materiálů a povlaků s pomalejším průběhem reakcí, úpravu prostředí přidávkou látek vytvářejících bariéry brzdící korozi a opotřebení, převedením kovu do oblasti pasivity ap.

Požadované úrovně ochrany lze dosáhnout těmito hlavními způsoby:

- úpravou prostředí
- volbou vhodného materiálu a povrchových úprav
- vhodným konstrukčním řešením a optimální technologií výroby
- elektrochemickými a dočasnými ochranami

4.1 Úprava prostředí

Uskutečnitelnost i rychlost porušování povrchu závisí na vlastnostech prostředí. Je-li známo, kteří činitelé významně ovlivňují příslušné prostředí a pokud to dovolují technické aplikace, je možno dosáhnout účinné ochrany záměrnou úpravou resp. změnou složení tohoto prostředí. Úpravu lze provést dvěma způsoby:

- **odstraněním činitelů** zvyšujících stupeň agresivity prostředí
- **ovlivněním vlastností** prostředí látkami zabraňujícími resp. zpomalujícími porušování

Jednotlivá prostředí (atmosféra, voda, půda, spaliny ap.) jsou charakterizována **rozhodujícími činiteli**, kteří významně ovlivňují stupeň agresivity prostředí, nebo-li míru intenzity působení těchto činitelů na materiál exponovaný v tomto prostředí. Na agresivitě prostředí se podílí i řada samostatně nevýznamných činitelů, jejichž účinek se uplatňuje teprve v komplexním působení. Odstranění nebo snížení koncentrace agresivních činitelů lze prakticky aplikovat v mnoha případech.

V prostředí atmosféry jde zejména o snížení vlhkosti vzduchu pod kritickou mez tj. pod 60 % relativní vlhkosti. Tohoto může být dosaženo zvýšením teploty vzduchu či větráním (sklady, garáže), vysoušením popřípadě pohlčováním vlhkosti vysoušedly (při dlouhodobém skladování a

přepravě), zamezením kondenzace vodní páry (při střídání a změně teplot), hermetizací nebo vakuováním.

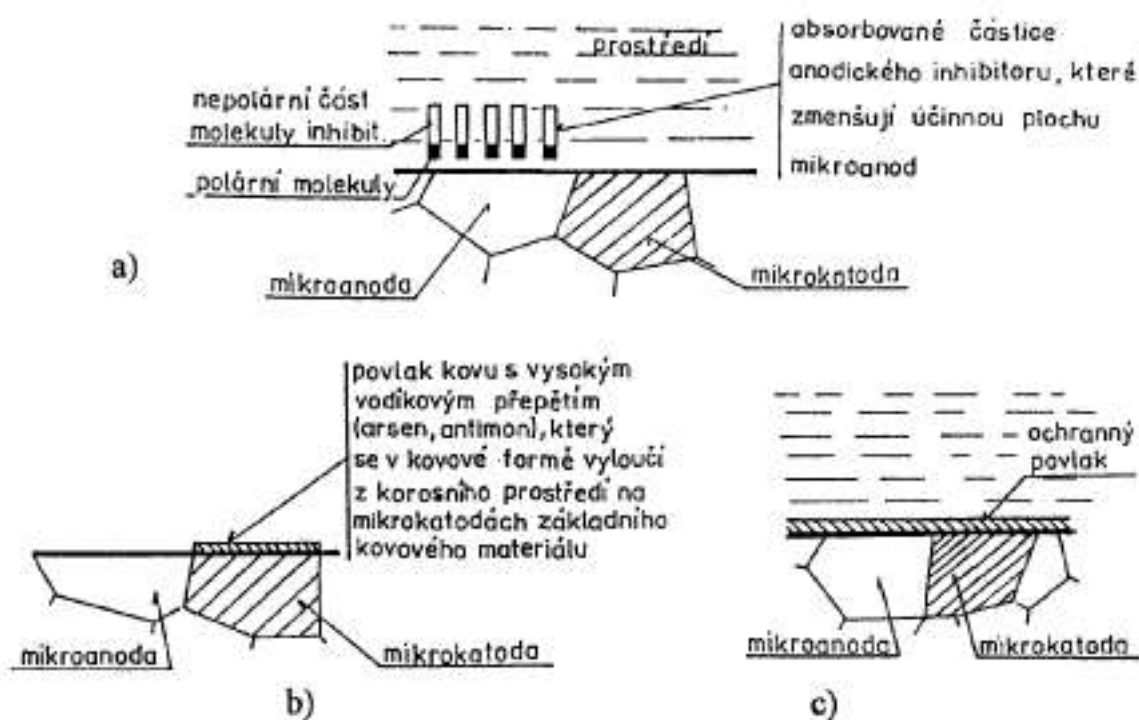
V prostředí vody má velký význam odstranění korozně aktivní složky především kyslíku resp. dalších látek a plynů v uzavřených cirkulačních systémech (energetika, vytápění). Snížení obsahu kyslíku v napájecí vodě (pod 30 Hg.l^{-1}) můžeme dosáhnout fyzikálními metodami

(předběžný ohřev, snížením parciálního tlaku vzduchu nad kondenzátem) nebo metodami

chemickými (vazbou na alkalizační látky - hydrazín nebo siřičitan sodný ap.). Obsah plynů v kapalném prostředí zvyšuje i intenzitu kavitace a opotřebení.

V pecních atmosférách při ohřevu kovů je třeba vyloučit přístup vzduchu zavedením ochranných atmosfér, resp. změnou parciálních tlaků oxidačních složek dosáhnout jejich eliminace.

Z hlediska opotřebení zabránit zvýšené prašnosti a možnosti vniku částic mezi třecí dvojice, kde přechod k abrazivnímu opotřebení zvyšuje hodnoty otěru. Usazené prachové částice vytvářejí i vhodné podmínky pro elektrochemickou korozi.



Obr. 4.1: Schéma funkce různých inhibitorů /a- s anodickou účinností, b- s katodickou účinností, c- vytvářející povlak

Do průběhu korozních reakcí lze zasáhnout především **inhibitory** koroze. Jsou to látky, které v nepatrných množstvích (i několik setin procenta) chrání povrch kovu v daném agresivním prostředí tím, že změní vlastnosti fázového rozhraní kov-prostředí. Reakcí kovu s inhibitory při spolupůsobení korozního prostředí vznikají na povrchu kovu tenké povlaky (filmy) prvků a jejich sloučeniny, které v závislosti na svých fyzikálně-chemických vlastnostech snižují rychlost korozního procesu. Bez přítomnosti oxidačních látek vzniká jen gelovitý fosforečnan železnatý s minimálními ochrannými vlastnostmi. Křemičitany alkalických kovů se hydrolyzují tak, že prostředí má slabě alkalickou reakci. Hydrolyzou uvolněné složité ionty křemičitých kyselin reagují s kationty kovu za vzniku komplexního ochranného povlaku. Schéma mechanismu působení různých inhibitorů je znázorněno na obr. 4.1.

V technické praxi se nejvíce používá pasivačních inhibitorů. K ochraně oceli před atmosférickou korozi při skladování a přepravě se používá dusitan sodný. Vrstva se nanáší máčením

předmětů nebo obalením dusitanem impregnovaným papírem. Dusitany se též používají pro chladicí emulze k obrábění a jsou též složkou vypařovacích inhibitorů, které adsorpcí na kovovém povrchu vytvářejí pasivační povlak. Z inhibitorů používaných ve vodách chladicích systémů jsou známy především anorganické inhibitory (hlavně chromany, fosforečnany, křemičitany, boritany), jsou velmi účinné v neutrálních a zásaditých prostředích (např. 0,1 nebo 0,01 % $K_2Cr_2O_7$ stačí, aby se koroze ocele silně snížila).

Při moření kovů v kyselinách či pro mazací a konzervační oleje se používá organických inhibitorů (tzv. absorpčních) jako jsou např. škrob, dextrin, kliš ap., jejich účinek není vymezen zcela jednoznačně. Z povlakových inhibitorů se používá benzoan sodný a fosforečnany alkalických kovů. Benzoan sodný (podobně jako fosforečnany) slouží pro úpravu vodních prostředí s neutrální reakcí, při impregnaci obalových materiálů pro dočasnou ochranu kovových povrchů ap.. V praxi se proto používá směsi inhibitorů, aby se komplexně bránilo koroznímu procesu.

Z hlediska adhezního opotřebení se dosáhne dobrých výsledků pomocí maziva. Mazivo odděluje stykové plochy, odstraňuje místní špičky napětí ve styku mikronerovností a působí jako chemická ochrana obou povrchů. Pomocí maziva lze snížit hodnotu součinitele adhezního opotřebení (K) asi 10 až 1000x. Z tohoto hlediska je optimální hydrodynamické nebo hydrostatické mazání, kdy funkční plochy jsou odděleny dostatečnou vrstvou maziva.

4.2 Volba vhodného materiálu a povrchových úprav

Různé materiály za srovnatelných podmínek korodují nebo se opotřebovávají různou rychlostí a různými morfologickými formami. Využití specifických vlastností materiálů lišících se vzájemně fyzikálními i mechanickými vlastnostmi a korozní odolností je jedním ze základních způsobů ochrany. Prvým předpokladem pro správnou volbu materiálů a povrchových úprav je dobrá znalost jejich chování za různých podmínek a v různých prostředích. Požadavky na **stupeň odolnosti kovů** a povrchových ochran se řídí těmito hledisky:

- součást musí mít z důvodů funkčních nebo vzhledových trvale kovový stav povrchu bez viditelných poškození po celou dobu životnosti
- součást musí být chráněna proti poškození povrchu, ochrana zajišťuje zachování základních konstrukčních vlastností, přičemž určitý stupeň degradace (vznik korozních zplodin, míra opotřebení) není funkčně ani vzhledově na závadu

Korozní odolnost posuzujeme podle charakteru kovu, prostředí a podle fyzikálních podmínek korozního systému. Volbu kovového materiálu proto provádíme s ohledem na tato kritéria:

- termodynamická stálost
- schopnost snadné a účinné pasivace
- stupeň chemické čistoty

Termodynamická stálost je odolnost kovu proti přeměně na jeho sloučeniny. Vysoká korozní odolnost je kvantitativně vyjádřena standardním elektrodoým potenciálem.

Schopnost snadné a účinné pasivace je vytvoření takového stavu povrchu kovu, který se stává odolným proti účinkům prostředí. Řada termodynamicky nestálých kovů jako jsou např. Ti, Al, Cr, Mg, Fe vykazují v oxidačních prostředích zvýšenou korozní odolnost způsobenou vznikem pasivního stavu vlivem vytvoření oxidické vrstvy. Snadno pasivovatelné kovy, jsou-li obsaženy ve slitině v dostatečné koncentraci, dodávají tyto vlastnosti i jí (např. slitiny FeCr, NiCr). Přítomnost

depasivujících činitelů (např. chloridů), látek redukčních, katodická polarizace či zvýšená teplota působí na pasivaci negativně.

Schopnost vytvoření stabilních korozních vrstev vyvolává zvýšenou odolnost proti dalšímu průběhu koroze. Je to např. tvorba $\text{Zn}(\text{OH})_2$ na zinku v neutrálním prostředí, vznik PbSO_4 na olovu v prostředí H_2SO_4 či vytvoření velmi přilnavé ochranné vrstvy oxidů u ocelí typu Atmosfix (ČSN 15217) v atmosféře.

Stupeň chemické čistoty kovu do značné míry ovlivňuje jeho korozní odolnost. U slitinových materiálů velmi záleží na legujících prvcích a na vztahu jednotlivých složek ke koroznímu prostředí. Některá prostředí mohou vyvolávat u těchto materiálů selektivní druhy koroze (např. odzinkování mosazi, grafitizace litiny), případně dojde vlivem určitého legujícího prvku ke zhoršení korozních vlastností slitiny (např. u slitin hliníku vlivem katodických příměsí Cu, Fe, resp. CuAl_2).

Vzhledem k rozdílným korozním úbytkům kovů v různě agresivních prostředích a k jejich rozdílným cenám je volba kovu vždy spjata s **ekonomickými aspekty**. Použití materiálu kvalitnějšího a tudíž i dražšího může být celkově po dobu životnosti výrobku levnější především jde-li o náročné podmínky. Mnohdy se naopak dá využít znalosti korozní odolnosti materiálu a použít materiál levnější v kombinaci s vhodnými protikorozními ochranami.

Z hlediska opotřebení jsou důležité mechanické vlastnosti navrhovaných materiálů. Mimo legování lze s úspěchem docílit zvýšení mechanických vlastností tepelným zpracováním. Na odolnost proti opotřebení mají vliv i strukturní parametry materiálů. U konstrukčních kovových materiálů, především ocelí, záleží na velikosti, rozložení a množství tvrdých strukturních složek (obvykle karbidů), na tvrdosti základní kovové hmoty a na pevnosti mezifázového rozhraní. V mnoha případech je možno nahradit klasické kovové materiály výrobky práškové metalurgie (zejména slinuté karbidy), technické keramiky nebo využít vlastností pryží a plastů v kombinaci s vhodnými plnivými.

Po vyčerpání všech konstrukčních a provozních možností je otázka životnosti a funkční spolehlivosti povrchů vystavených korozi a opotřebení odvislá od vhodně volených a provedených **povrchových úprav**. Vhodná povrchová úprava propůjčuje materiálu kvalitativně nové vlastnosti, odlišné od vlastností základního materiálu. Důvodem použití povrchových úprav není pouze získání požadovaných mechanických, korozních nebo jiných funkčních vlastností, ale i hledisko ekonomické. Ochranné povlaky tedy nabývají velké důležitosti protože jejich pomocí lze hospodárně dosáhnout požadované životnosti výrobků při využití vlastností základních konstrukčních materiálů.

Jednotlivé povrchové úpravy, resp. ochranné povlaky, se vzájemně liší svými fyzikálními a mechanickými vlastnostmi, chemickým složením a mechanismem svého vzniku, tj. způsobem přípravy materiálu pod povrchovou úpravu i vlastní technologií povrchové úpravy. To vše pak určuje charakter jejich ochranného účinku, způsobu jejich použití, možnosti provedení i dobu jejich životnosti.

Existuje řada metod vhodných úprav povrchů zamezujících (nebo omezujících) nepříznivým účinkům opotřebení. Podle vztahu provedených úprav **k základnímu materiálu** můžeme rozlišovat několik typů:

- vrstvy vzniklé přímým zpracováním povrchu základního kovu (např. povrchové kalení, otryskání)
- vrstvy vzniklé legováním (sycením) povrchu dalšími prvky (např. cementace, difúzní chromování, CVD metody)
- vrstvy nebo povlaky jiného chemického složení (nástriky, PVD metody, galvanické chromování)

Z hlediska protikoročních ochranných povrchových úprav na různých **mechanismech působení** ochranných povlaků a vrstev:

- povlak nebo vrstva poskytuje podkladovému kovu katodickou ochranu (např. zinkové povlaky na oceli)
- vrstva slitiny vytvořená obohacením povrchu kovu legujícím prvkem má v souladu s principem antikoročního legování lepší odolnost (např. difúzní chromování, hliníkování)
- povlak izoluje chráněný povrch od korozního prostředí (např. povlaky z nátěrových hmot a plastů, povlak cínu na oceli)
- vrstva uměle vytvořených sloučenin chráněného kovu s lepšími ochrannými vlastnostmi (např. fosfátové vrstvy na oceli, oxidické na hliníku)
- vrstva látek má na chráněný kov inhibiční účinek (např. chromátování zinku, inhibované nátěry)

Volba vhodného konstrukčního materiálu je tedy podmíněna těmito vlivy:

- maximální teplotou, při níž je materiál využíván
- složením prostředí a koncentrací jednotlivých agresivních látek
- intervaly působení vlivu prostředí
- mechanickým působením prostředí
- druhem spojování vodivých odolných materiálů
- pnutím uvnitř materiálů
- namáháním, chvěním, nárazy ap.

V přirozených podmínkách (v atmosféře, půdě a vodách) korodují **uhlíkové oceli** v rozmezí několika desetin milimetru za rok. V alkalických roztocích jsou uhlíkové oceli stálé. Ochrannou vrstvu tvoří nerozpustné hydroxidy, které se rozpouštějí teprve za vyšších koncentrací (technicky 50 % NaOH). V praxi, zejména u nízkouhlíkových ocelí, je známa louhová křehkost, která vzniká při vyšší teplotě a za vyšších koncentrací. Projevuje se trhlinami, jejichž příčinou je mezikrystalová koroze. V kyselinách se uhlíkové oceli rozpouštějí velmi rychle. Výjimku tvoří koncentrovaná kyselina sírová a dusičná, kdy ocel přechází do pasivního stavu.

Legováním ocelí lze snížit korozi rychlost. Příkladem může být ocel 15 217 (0,7 % Si, 1,2 % Cr, 0,3-0,55 % Cu, 0,15 % P). Korozi úbytky ve středně znečištěné atmosféře jsou o 50 % nižší než u uhlíkové oceli. Ocel nepotřebuje povrchovou úpravu, vytváří se u ní ochranná oxidická vrstva, která je velmi přilnavá a dobře chrání konstrukci před korozi.

Vysoký obsah chrómu (nad 12 % v tuhém roztoku) umožňuje vznik pasivního stavu u vysocelegovaných ocelí. Další legující přísady (Ni, Mo, Cu aj.) dodávají speciální vlastnosti odolnosti v aktivním stavu.

Maximální korozi odolnosti martenzitických chromových ocelí lze dosáhnout vhodným tepelným zpracováním (kalením z teplot nad 900 °C a popouštěním při cca 750 °C). Vznik karbidů při teplotách 500 až 650 °C ochuzuje matici o chrom a korozi odolnost se podstatně snižuje (mezikrystalová koroze). **Feritické chromové oceli** (17-18 % Cr, 0,1 % C, stabilizované Ti) nejsou kalitelné. Atmosférickým podmínkám odolávají velmi dobře, v neutrálních roztocích solí s výjimkou chloridových roztoků (porušení pasivační vrstvy) jsou zvláště odolné za přítomnosti oxidačních látek. V kyselinách stoupá jejich odolnost se stoupajícím obsahem chrómu za předpokladu, že kyseliny mají oxidační charakter (HNO₃). V alkalickém prostředí nemají tyto oceli dobrou odolnost (za vyšších koncentrací korodují rychleji než oceli uhlíkové). Feritické chromové

oceli se používají rovněž jako žárovzdomé, žárovzdomost ocelí se zvýšeným obsahem chrómu (do 26 %) a legované dalšími prvky (Si, Al) dosahuje 1 050 °C. vyšší korozní odolnost mají též v prostředí oxidu siřičitého i v redukčním prostředí než oceli austenitické.

Na rozdíl od chromových ocelí se **austenitické** oceli používají i v aktivním stavu. Hlavními legujícími prvky jsou chrom a nikl resp. s jeho částečnou nebo úplnou náhradou manganem. Nevýhodou těchto ocelí je náchylnost k mezikrystalové korozi. Omezení vzniku této koroze lze docílit snížením obsahu uhlíku, vazbou uhlíku na stabilnější karbidy (Ti, Nb - stabilizace) ev. rozpouštěcím žíháním. V přírodních podmínkách je korozní odolnost velmi dobrá. Mořská voda za přítomnosti kyslíku způsobuje bodovou korozi. V kyselinách jsou tyto oceli odolné (v pasivním stavu koroze zanedbatelná, v aktivním stavu větší). V kyselině sírové (klesne-li obsah kyslíku pod určitou hranici) přechází ocel do aktivního stavu a rychlost koroze stoupá. V kyselině dusičné probíhá koroze i v pasivním stavu. V redukční kyselině chlorovodíkové jsou tyto oceli málo odolné. V alkalickém prostředí mají odolnost dobrou. Oceli s vyšším obsahem chrómu, niklu ev. i křemíku jsou pro svoji žárovzdomost použitelné do 1 000 °C.

Korozní odolnost šedé **litiny** je poněkud větší než odolnost uhlíkových ocelí (vyšší obsah uhlíku, vliv licí kůry). Chromové litiny (2,5-3,0 % C, 25-35 % Cr) jsou velmi odolné zvláště proti oxidačním účinkům (HNO₃), jsou odolné i proti mechanickému opotřebení a mají zvýšenou žárovzdomost. Křemíkové litiny (14-16 % Si) jsou zvláště odolné v kyselině sírové a dusičné. Tyto litiny legované molybdenem jsou do jisté míry použitelné i pro kyselinu chlorovodíkovou. Jsou zcela nevhodné pro alkalická prostředí a kyselinu fluorovodíkovou. Obrábět se mohou pouze broušením a mají sklon k praskání při mechanických a tepelných rázech. Slitina železa s cca 35 % Al (Pyroferal) je vhodná pro vysoké teploty a prostředí s oxidem siřičitým. Pro běžnou atmosféru nebo vodu je tento materiál nevhodný.

V atmosférických podmínkách je **měď** velmi stálá. Ochranná vrstva je složena obvykle ze síranů, uhličitánů, chloridů a siřníků. Velmi stálá je rovněž ve vodním prostředí (i mořské vodě). Ve vodní páře lze měď použít do 500 °C. V kyselých prostředích, zejména oxidačních je měď silně napadána. V alkalickém prostředí je měď odolná do koncentrace 50 % a teplot 80 °C.

Jednorázové **mosazi** mají lepší korozní odolnost než mosazi dvoufázové. V atmosféře je mosaz dobře odolná (oxidaci odolává do 500 °C). Ve vodách se rychlost koroze v závislosti na obsahu solí, plynů a organických látek pohybuje od 0,06 do 0,25 g.m².den⁻¹. Pro organické kyseliny je mosaz nepoužitelná. Přísada cínu zvyšuje odolnost proti mořské vodě, přísada manganu proti vodě a páře, hliník působí příznivě za vyšších teplot, arzén a antimon zmírňují sklon k selektivní korozi.

V atmosféře jsou **bronzy** velmi odolné, stejně jako v neoxidačních roztocích solí a v kyselinách. Cínový a hliníkový bronz je odolný do teplot 700 °C. Slitina s 30 % Ni (Kupronikl) odolává nasycenému roztoku NaOH až do 80 °C. Pro kyselinu solnou, roztoky chloridů i mořskou vodu je vhodná slitina s 15 % Ni.

Nikl v atmosféře je stálý stejně jako ve vodách (i mořské). V prostředí vodní páry je použitelný do 450 °C. Vynikající odolnost má v alkalickém prostředí. V kyselinách nebo roztocích solí oxidačního charakteru je značně napadán, v neoxidačních kyselinách je použitelný není-li přítomen kyslík. Redukční prostředí (uhlík) a přítomnost síry zhoršují vlastnosti niklu. Ze slitin niklu je nejpoužívanější monel (35 % Cu), odolává všem typům agresivních atmosfér, neutrálním a kyselým roztokům solí. Inconel (70 % Ni, 15 % Cr, 4-6 % Fe) má v oxidačním prostředí vyšší odolnost než monel. Používá se i v prostředích za přítomnosti halogenů, oxidů dusíku a sirovodíku. Pro vyšší teploty se používají žárovevné a žárovzdomé slitiny typu NiCr (Nimonic).

V mírné atmosféře je odolnost **hliníku** velmi dobrá (úbytek nepřesahuje 0,001 mm.rok⁻¹). Oxid **siřičitý** urychluje korozi jen při větších koncentracích. Také ve vodách je plošný úbytek

nepatrný, v mořských vodách dochází k bodové korozi hliníku. Z anorganických kyselin je použitelný pouze pro koncentrovanou kyselinu dusičnou. V alkalickém prostředí je hliník silně napadán. Vytvrditelné slitiny hliníku (duraly) jsou málo odolné proti korozi a musí být chráněny. Slitiny typu AlMg (hydronalium) jsou odolné slabým kyselinám, mořské vodě, potravinám i slabým alkalickým roztokům.

Olovo v atmosféře má poměrně dobrou odolnost, nejodolnější je v kyselině sírové. Jeho nízké mechanické vlastnosti se zlepšují legováním antimonem. Využívá se do teplot 100 až 150 °C (při vyšších hrubnutí zrna).

Zinek je odolný proti korozi v neutrálním prostředí. Korozní rychlost zinku ve venkovní atmosféře je asi 20x pomalejší než uhlíkové oceli. Nižší životnost v průmyslové atmosféře je způsobena výskytem kyselých složek. V povrchových vodách a půdě je korozní odolnost dobrá.

Titan má vynikající korozní odolnost, která je založena na pasivační adsorpční vrstvě kyslíku. Je odolný v silně oxidujících prostředích a to i za přítomnosti iontů Cl^- . V koncentrovanějších redukčních prostředích je titan za vyšších teplot málo odolný. Vysoce agresivně na titan působí kyselina fluorovodíková a roztoky fluoridů. Titan odolává teplotám do 500 °C, příznivé jsou jeho vlastnosti za teplot nízkých. Ve slitině s 0,2 % Pd dobře odolává v redukčním prostředí a zlepši se i odolnost proti kyselině chlorovodíkové, sírové, mravenčí a šťavelové, rovněž i roztokům chloridu horečnatého a hlinitého. Vynikající odolnost proti kyselině sírové a chlorovodíkové mají slitiny titanu s 20-30 % molybdenu.

Technické **vysokomolekulární látky** (plasty) mají velmi dobrou odolnost proti řadě prostředí, proti atmosféře, mají dobré izolační vlastnosti, zpracovatelnost. Na druhé straně jejich použití je omezeno poměrně nízkými provozními teplotami, hořlavostí, omezenými pevnostními vlastnostmi, které jsou navíc ovlivňovány teplotou, časem a stárnutím. Chemická odolnost vysokomolekulárních látek je obecně velmi dobrá, působením některých prostředí však mohou tyto materiály podléhat nepříznivým fyzikálním a chemickým změnám. Fyzikální působení je podmíněno difúzí a vede často k bobtnání plastu. Obvykle se polární makromolekulami látky rozrušují v polárních prostředích, stejně jako nepolární látky v prostředích nepolárních. Polární makromolekulami látky obsahují skupiny -OH, COOH nebo jiné skupiny s kyslíkem nebo dusíkem (polyvinylacetát, polyester, polyamid, polyuretan). Polárními prostředími jsou např. kyseliny, roztoky hydroxidů a solí, alkoholy, estery a jiné organické sloučeniny s kyslíkem, sírou nebo dusíkem v molekule. Jako nepolární označujeme látky na bázi polymerních uhlovodíků obsahujících i málo polární halogeny (polyethylen, polypropylen, polystyren, polyvinylchlorid, polytetrafluorethylen). Nepolární prostředí tvoří alifatické a aromatické uhlovodíky (benzen, toluen, xylen) i chlorované uhlovodíky. Chemické rozrušování plastů je způsobováno zmýdelňováním např. všech druhů polyesterů, polyuretanů a polyamidů zásadami nebo kyselinami, dále působením oxidujících kyselin vyvolávajících degradaci i reakcí s halogeny. Chemické působení vede vždy k nevratným změnám struktury. Další nepříznivou vlastností polymerních materiálů je jejich stárnutí vlivem ultrafialového záření, vlhkosti, kyslíku a dalších složek atmosféry. Prvním stupněm korozních procesů a jevů stárnutí vysokomolekulárních materiálů je jejich zkřehnutí v důsledku změn struktury, především zesítnění, příp. dále vznik propustnosti plynů a kapalin plastomery i elastomery.

Skla odolávají všem prostředím mimo kyselinu fluorovodíkovou, fosforečnou a horké alkalické roztoky. Koroze ve vodních roztocích u skel probíhá jejich vyluhováním, kdy dochází k přeměně ochranné vrstvy kyseliny křemičité na snadněji rozpustné sloučeniny. V málo koncentrovaných minerálních kyselinách se vyluhují snadněji rozpustné složky a vytváří se ochranná vrstva gelu kyseliny křemičité. Ve značně koncentrovaných kyselinách je napadení nepatrné (kromě HF a H_3PO_4). V kyselině fluorovodíkové a v kyselině fosforečné za vysokých teplot i v koncentrovaných roztocích hydroxidů se složky skla rozpouštějí.

Keramické materiály jsou vesměs korozně velice odolné, navíc proti sklu mají lepší mechanické vlastnosti a vysokou žárovzdornost. Povrchová glazura značně zlepšuje vlastnosti keramických materiálů.

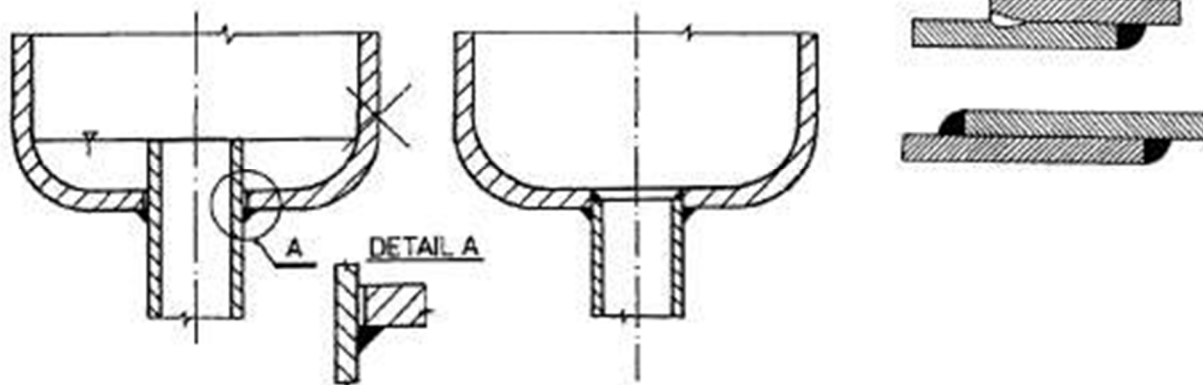
Beton koroduje působením agresivních, vlhkých prostředí i neutrálních prostředí. Ke korozi betonu dochází vyluhováním, výměnnými reakcemi mezi rozpustnými sloučeninami a vznikem krystalů sádrovce nebo hy drátovaných sulfoaluminátů vápenatých za současného růstu objemu. Nejnebezpečnější jsou sírany, které vyvolávají korozi betonu. Všeobecně platí, že všechna kyselá prostředí působí na beton škodlivě, roztoky hydroxidů jsou naproti tomu neškodné.

Přez odolává do 60 °C všem vodným roztokům kyselin mimo kyseliny silně oxidující. V neutrálních vodních roztocích odolává přez do 100 °C. Bobtnání způsobují organická rozpouštědla, zejména aromatické a alifatické uhlovodíky.

4.3 Konstrukční řešení a technologie výroby

Součástí každého projektu a konstrukce má být úplné vyřešení ochrany proti korozi a opotřebení, přičemž samotné konstrukční řešení má zaručit minimalizaci uvedeného namáhání. Optimální konstrukční řešení je podmíněno respektováním všech poznatků a pravidel platných pro tyto ochrany. K základním pravidlům, která by měla být respektována vždy v konstrukční praxi patří tyto zásady:

- zkrácení doby styku povrchu s prostředím
- zrovnoměnění podmínek



- přizpůsobení konstrukce povrchovým úpravám

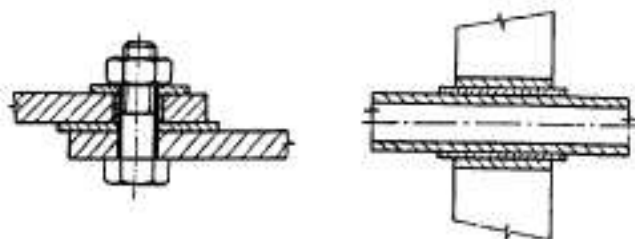
Obr. 4.3: Vznik štěrbin /řešení: a-nevhodné, b-vhodné/

Zkrácení doby styku povrchu s agresivním *hlediska* P^{ro} středím má velký význam na jeho poškození. Je proto třeba konstrukčně řešit předměty tak, aby agresivní prostředí se nikde nezdržovalo déle než je nezbytné. Je důležité vyloučit všechny styky stěn s ostrými úhly, uzavřené prostory a kouty, kde by docházelo k zadržování kapalin a usazování kalů či koncentrátů /obr. 4.2/. V nutných případech je třeba konstrukci provést buď hermeticky uzavřenou nebo neuzavřenou s odvodem vody, která do těchto prostor vnikla. Podobně je nutno se vyvarovat přítomnosti štěrbin a švů, kde kapilárními silami je nasávána vlhkost /obr. 4.3/. Nebezpečí vzniku makročlánků a tím štěrbinové koroze je možné při nedokonalém sevření nýtovaných nebo šroubových spojů. Rovněž ve stykových místech nekovových konstrukčních materiálů s kovy a u přírubových spojů vznikají spáry, které je nutno

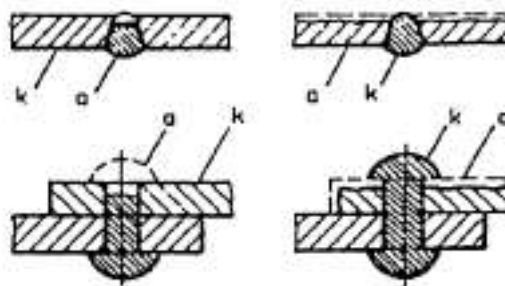
Obr. 4.2: Rozdílné umístění odtokového potrubí korozního namáhání

utěsnit tmelem nebo tlustou vrstvou nátěru.

Zrovnoměrnění korozních podmínek podél celého povrchu předmětu směřuje k tomu, aby nedošlo neúměrným zvýšením účinku některého korozního činitele k urychlení korozní reakce. V důsledku nestejných korozních podmínek či různého složení prostředí a materiálu v různých místech konstrukce může dojít v elektrolytech ke vzniku korozního makročlánu. Tyto **makročlány** mohou vznikat mezi elektricky vodivými částmi, mezi mechanickým napětím jednotlivých částí kovu, mezi k



Obr. 4.5: Příklady zamezení vzniku makročlánu

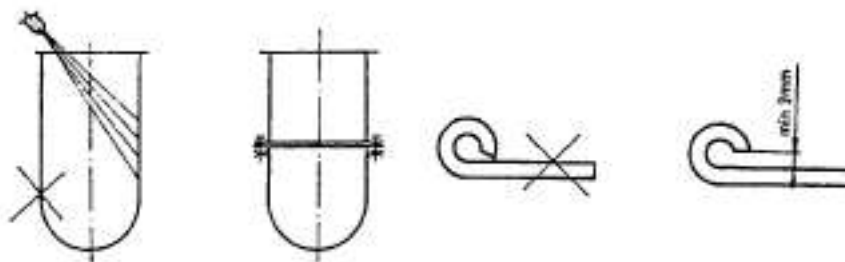


Obr. 4.4: Korozní spoje při nestejné korozní odolnosti základního materiálu a spoje /a- anoda, k- katoda/

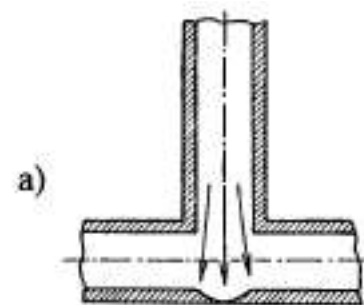
styku s prostředím o rozdílné rychlosti proudění či rozdílném složení. Klasické makročlány vznikají spojením dvou elektricky vodivých materiálů majících rozdílnou reaktivitu k danému elektrolytu, který s nimi uzavírá galvanický okruh /obr. 4.4/. Je proto třeba se vystríhat spojení součástí s různými elektrochemickými (korozními) potenciály nebo je oddělit vhodným izolátorem či povrchovou úpravou /obr. 4.5/. Je nutno přihlídnout k tomu, že některé elektricky izolační materiály (např. azbest, dřevo i některé plasty) mohou uvolňovat korozně aktivní látky, které vyvolávají korozi kovových materiálů.

Reakce na povrchu kovu ovlivňuje též vzájemný **pohyb předmětu a prostředí**. Mírné proudění bývá obvykle příznivé, neboť zabraňuje usazování nečistot a sedimentů a tím nerovnoměrnému napadání kovů. Místní prudké zvýšení rychlosti proudění je škodlivé neboť turbulentní proudění odstraňuje tuhé korozní produkty, působí na povrchovou ochranu a vyvolává vznik makročlánu. Podobný účinek rychlosti proudění je na intenzitu erozivního a kavitačního opotřebení. V konstrukci se proto nemají vyskytovat místa, kde dochází k zvyšování rychlosti proudění nebo prudkým změnám toku /obr. 4.6/.

Konstrukční řešení musí umožňovat **provedení, resp. obnovu** předpokládaných povrchových úprav /obr. 4.7/. Požadavky, které jednotlivé povrchové úpravy na tvar a kvalitu povrchu kladou se od sebe liší tak, jak se odlišují vlastnosti těchto ochranných a technologických jejich



Obr. 4.7: Konstrukční povrchové řešení z hlediska možnosti vytvoření



Obr. 4.6: Konstrukční řešení ohybů potrubí /a- nevhodné, b- vhodné/

vytváření /obr. 4.8/. Při navrhování je nutno počítat s možností ovlivnění základního materiálu technologickým procesem při provádění povrchových úprav (např. navodíkování při galvanických, tepelné ovlivnění při difúzních procesech).

Tvar navrhovaných těles má být takový, aby plocha povrchu vystaveného koroznímu prostředí byla co nejmenší. Z hlediska technologičnosti jsou vhodné hladké a přístupné plochy, je třeba zamezit ostrým hranám na nichž se udrží jen slabá vrstva povlaku.



a)

b)

Obr. 4.8: Rozdílnost tloušťky povlaku /a- nátěrové materiál předmětu může mít odlišné vlastnosti (i korozní) než měl polotovar. b- galvanického povlaku/

Na znehodnocování materiálu koroze mají značný vliv jednotlivé výrobní operace a technologie, kterými je materiál zpracováván. Strojírenské operace mohou pozměnit strukturu kovu, který přichází do strojírenské výroby ve formě odlitků, výkovků a vývalků, takže

Nejčastěji k takovému ovlivnění dochází při svařování. Zvýšenou pozornost je proto třeba věnovat umístění svarů, jejich typu a způsobům svařování, které vyplývají z konstrukce předmětu a žhání k odstranění vnitřního pnutí po svařování. Použitím svařovacího materiálu stejného složení jako základní materiál se zabrání vzniku makrochlánku, stejně jako minimalizaci tepelného ovlivnění.

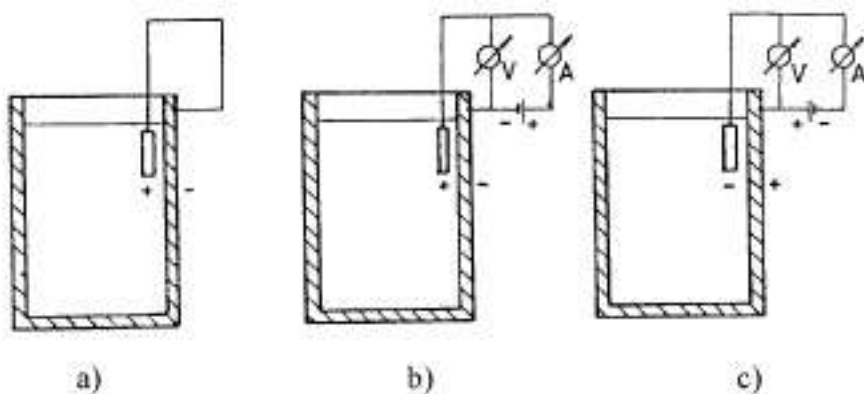
Při posuzování tvaru součástí je nutno přihlížet k tomu, zda při jejich výrobě nebude tváření, tepelným zpracováním a svařováním vyvoláno vnitřní pnutí, které by mohlo nepříznivě působit na korozi. Povrchová vnitřní pnutí mohou být vyvolána i operacemi třískového obrábění (tupé nástroje, zanesené brusné kotouče) nebo operacemi montážními (rovnání).

Drsnost, struktura a znečištění povrchu ovlivňují korozní odolnost materiálu a při nerovnoměrném rozložení po povrchu mohou být příčinou vzniku makrochlánku. Z hlediska korozní odolnosti jsou vhodnější technologie obrábění, jež zanechávají povrch s nejmenší drsností. S tímto souvisí i nevhodnost tuhých korozních produktů např. okují, vzniklých při tepelném zpracování a tváření za tepla na povrchu předmětů.

Z hlediska opotřebení je při konstrukci třeba vždy brát ohled na to, že se jedná o třecí dvojice. Snížení adhezního opotřebení je možno tedy dosáhnout použitím dvou kovů tvrdých materiálů (zvýšením hodnoty p_m) nebo volbou třecí dvojice s nízkou interakcí (nízkou vazebnou energií, např. kov-nekov). Při výběru dvojice vhodných materiálů je nutné vzít v úvahu nejen vlastnosti základních materiálů, ale také změny, ke kterým může docházet během provozu. Významné je zejména zpevnění povrchu materiálu plastickou deformací, která může vést až k jeho porušení. Tuto nežádoucí změnu je možno omezit buď použitím silně zpevněných materiálů nebo naopak materiálů, jejichž rekrytalizační teplota je nižší než teplota stykových povrchů při provozu. Při volbě třecí dvojice je také důležitá vzájemná přizpůsobivost povrchů umožňující snížit vysoká místní zatížení na vrcholcích nerovnosti povrchů, která jsou příčinou poškození povrchové vrstvy materiálu. Obecně pro adhezivní i vibrační opotřebení nejsou vhodné kluzné dvojice ze stejných materiálů a o stejné tvrdosti.

4.4 Elektrochemické a dočasné ochrany

Podstata elektrochemické ochrany spočívá v záměrné změně potenciálu vůči danému elektrolytu. Tato změna je způsobována ovlivňováním velikosti proudu na rozhraní kov-elektrolyt.

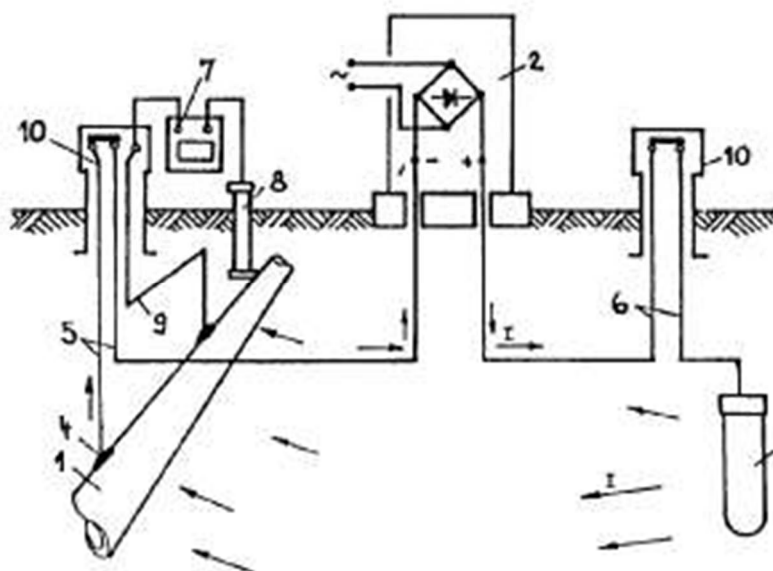


Obr. 4.9: Schéma principů elektrochemické ochrany /a- katodická ochrana obětovanou anodou, b- katodová ochrana vnějším zdrojem proudu, c- anodická ochrana/

Rozeznáváme dva způsoby elektrochemické ochrany /obr. 4.9/:

- katodická ochrana (chráněný kov je v důsledku tzv. katodické polarizace převeden do stavu imunity)
- anodická ochrana (chráněný kov je v důsledku tzv. anodické polarizace převeden do pasivního stavu)

Katodické ochrany lze dosáhnout polarizací tzv. **obětovanou anodou** (protektorováním) nebo **vnějším zdrojem proudu**. Obětovaná anoda (protektor) je vodivě spojena s chráněným povrchem, produkuje vlastní anodickou reakcí (rozpuštěním) potřebný polarizační proud a napětí a zastaví rozpouštění katodického (chráněného) kovu. Pro ocel a litinu se v neutrálních prostředích používají méně ušlechtilé (zápornější potenciál) kovy nebo slitiny na bázi Zn, Mg a Al. Při



Obr. 4.10: Schéma katodické ochrany kovového potrubí /1- chráněné kovové potrubí, 2- napájecí stanice, 3- anoda, 4- místo připojení, 5,6- katodické a anodické vedení, 7- měření potenciálu, 8- srovnávací elektroda, 9,10- potenciální a kontrolní vývody/

Anodické ochrany se používá u pasivovatelných materiálů, /obr. 4.10/ kde se polarizací obnovuje pasivní vrstva porušovaná korozi v daném prostředí (např. u

polarizaci vnějším zdrojem proudu je anodou v daném prostředí málo rozpustný elektricky vodivý materiál (např. grafit v chloridovém prostředí, titan či

V tomto případě se potřebný potenciál (v praxi -0,85 V) udržuje potenciostatem nebo proudově napětím článků.

Technická aplikace této ochrany se soustřeďuje převážně na ochranu uložených potrubí, ropovodů, plynovodů ap., další oblastí jsou zařízení vystavené korozi mořskou vodou. Výkon jedné zdrojové stanice podle vodivosti půdy postačuje k ochraně 10 až 20 km potrubí

chromniklových korozivzdorných ocelí v roztocích kyselin a hydroxidů a u uhlíkových ocelí v hydroxidech). Podobně jako u katodické ochrany se polarizace uskutečňuje spojením s korozně ušlechtilým kovem (Pt, Ag, Cu), nebo s vnějším zdrojem napětí, kdy chráněný kov je zapojen jako anoda, tím se posunuje potenciál

chráněného kovu do oblasti pasivity. Umělým udržením kovu v pasivním stavu prostřednictvím anodické ochrany zajistíme kovu lepší korozní odolnost než ve stavu aktivním.

Pojem **dočasná ochrana** zahrnuje ochranu strojírenských výrobků během skladování a přepravy. Dočasná se nazývá proto, že před použitím výrobku se většinou prostředek dočasné ochrany odstraní. Dočasná ochrana v sobě zahrnuje:

- čistění
- konzervaci
- balení

Čistění se provádí proto, že žádný konzervační prostředek ani způsob ochranného balení není účinný když je výrobek nečistý, již korozně napadený, nebo orosený se stopami potu ap. O čistících způsobech bude pojednáno v kapitole 5.

Konzervace je nanášení konzervačních prostředků na výrobky. Konzervace se má provádět co nejdříve po očištění na všech plochách, které nemají ochranu proti korozi. Z konzervačních prostředků je nejdůležitější a nejrozšířenější použití výrobků **na bázi ropy**. Tyto prostředky mají mnohé výhody jako např.: mají určitou mazací schopnost a lze konzervovat i součásti, které se po sobě pohybují, umožňují snadné a rychlé nanášení i odstraňování, dají se použít na těžko přístupných místech a jsou poměrně levné. Patří sem konzervační oleje tvořící tenký olejový film, chránící nebalené výrobky po dobu 2 až 3 měsíců, zabalené až 1 rok. Dále pak konzervační vazelíny tvořící tužší, ale ještě měkký povlak (0,5 až 1 mm), jež chrání nebalené výrobky po dobu cca 6 měsíců. Konzervační vosky za přídavku parafinu, látek hydrofobních a inhibičních chrání 1 až 2 roky. Aplikace všech přípravků se provádí stříkáním, natíráním nebo máčením (u vosků se používá 3 až 5 % roztok v benzínu nebo jiných organických rozpouštědlech). Nečistoty v ovzduší silně rozrušují ochrannou účinnost konzervačních prostředků. Protože oleje a vazelíny dobře rozpouští korozní složky ovzduší (vodu, kyslík) je obtížné při vysokém obsahu těchto látek v ovzduší a dlouhodobém působení dosáhnout dokonalé izolace výrobku. Proto výhodnější je použití ropných olejů s přídavky pasivačních inhibitorů.

Pro konzervaci se používají i nátěrové hmoty. **Smývatelné nátěrové konzervační hmoty** jsou tvořeny filmotvornými látkami jako bitúmen, lanolin a plastifikovanými pryskyřicemi rozpuštěnými v lakovém benzínu s přídavkem antikorozních pigmentů. Tloušťka filmu bývá cca 0,1 mm. Ochranná účinnost je menší než u normálních nátěrových hmot, zejména při přímém vlivu povětrnosti. Odstranění povlaků se provádí benzinem, petrolejem, trichlorethylenem ap. **Snímatelné nátěrové hmoty** jsou na bázi plastických hmot a mají výhodu opětného použití. Jsou však drahé a nelze je použít pro nepřístupná místa. Používají se např. k ochraně vrtáků ap.

Dle **funkce obalu** rozeznáváme:

- **přepravní obal** (ochrana proti vnějším mechanickým vlivům)
- vnější obal (vyložení beden chránící výrobek a vnitřní obal před účinkem povětrnosti)
- vnitřní obal

Vhodnost obalových materiálů se hodnotí obvykle podle nepropustnosti pro vodní páru (množství prošlé páry $\text{g/m}^2 \cdot 24 \text{ h}$), jednak podle mechanické pevnosti tzv. gramáže (g/m^2). **Vnější obal** může být zhotoven jako:

- kovový (pocínovaný nebo pozinkovaný plech)
- termoplastické folie (měkčený PVC, polyetylén - propustnost vodní páry $6 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ h}$ při 38°C a 90 % vlhkosti)

- lepenka dehtovaná
- papír různě upravený (bitům enový, impregnovaný olejem, parafinovaný, potahovaný polyetylénem - kašírované folie)
- papír potahovaný polyetylénem s hliníkovou folií

Neuzavřený vnitřní obal zamezuje vnikání tuhých částic k zabalenému předmětu, spočívá v přebalení několika vrstev papíru nepropustného pro vodu.

Uzavřený vnitřní obal může být buď vodotěsný (V) nebo parotěsný (P).

Vodotěsný obal zabraňuje vnikání kapalných složek atmosféry a zhotovuje se vodotěsným spojením nepropustného papíru nebo svařením folie z plastické hmoty. Podmínkou je zaručená těsnost spojů.

Parotěsný (plynotěsný) nebo-li hermetický obal omezuje vnikání par a plynů. Proti vodotěsnému obalu využívá vysoušedel, aby relativní vlhkost byla pod 40 %. Vysoušedlo váže vodní páry, které byly uzavřeny ve vzduchu v obalu i páry, které vlivem propustnosti do obalu vniknou jeho stěnami. Dosahuje se 5 až 7 % relativní vlhkosti. Jako vysoušedel se nejčastěji používá silikagel (gel kyseliny křemičité). Absorpční schopnost silikagelu je omezená, po nasycení se regeneruje sušením při 150 až 160 °C.

K balícím materiálům patří i vypařovací inhibitory. Jedná se o látky, které vytváří páry kolem předmětu, jež ve styku s povrchem snižují rychlost atmosférické koroze. Nejčastěji používanou látkou je DCN (DICHAN), který chrání ocel, nikl a chrom, nechrání ale měď, mosaz, cín, hliník a urychluje naopak korozi zinku, kadmia a hořčíku. Použitím vypařovacích inhibitorů se doba ochrany konzervovaných výrobků prodlouží na 5 až 7 let.

5.0 PŘEDBĚŽNÉ ÚPRAVY POVRCHU

Vhodnou přípravou povrchu zajišťujeme dostatečnou přilnavost konečných povlaků, stejnoměrný vzhled výsledné úpravy i její dobrou odolnost proti korozi nebo opotřebení. Úprava povrchu je obvykle dvoustupňová a rozděluje se na dvě základní skupiny pracovních operací:

- mechanické úpravy povrchu
- chemické úpravy povrchu

Takto se postupně plní dva **základní požadavky** na předběžné úpravy kovů:

- příprava určité požadované mikrostruktury resp. mikrogeometrie a kvality povrchu
- zajištění požadované čistoty povrchu

Volba a provedení způsobu předběžných úprav se řídí druhem následující povrchové úpravy a jejím účelem. Kvalita přípravy povrchu rozhoduje často o úspěchu či nezdaru dalších prací. V některých případech se operace předběžných úprav povrchů mohou vyskytovat i jako konečné úpravy povrchu výrobků.

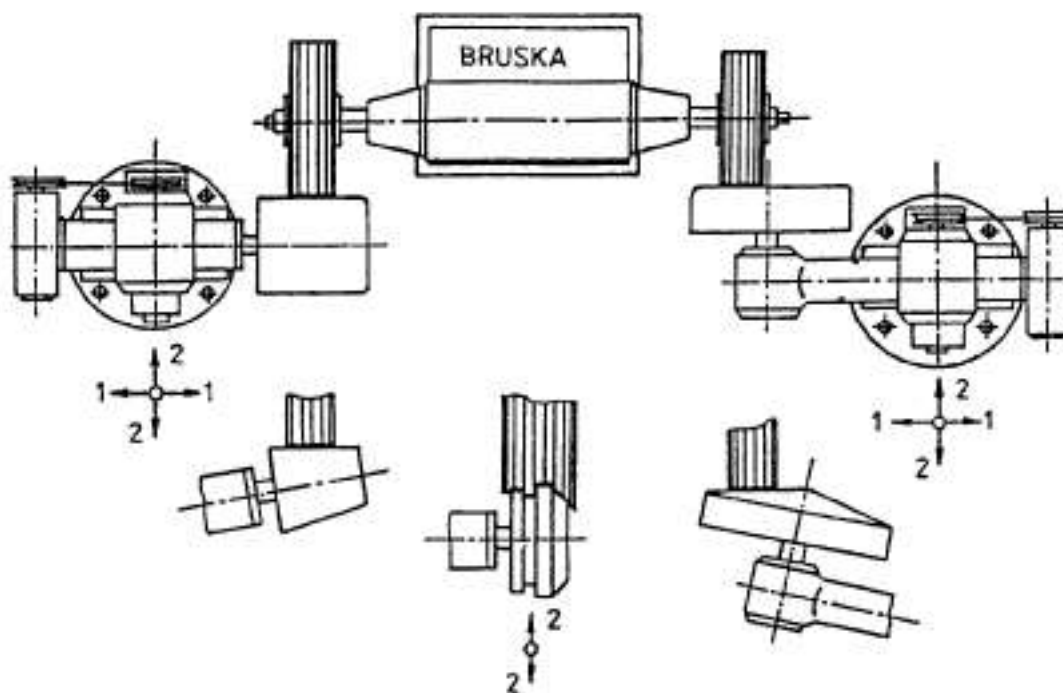
5.1 Mechanické úpravy povrchu

Předběžnými mechanickými úpravami povrchu nedodáváme předmětu přesný, výkresem stanovený tvar a rozměr (jako u třískového obrábění), ale vytváříme určitou požadovanou jakost a kvalitu povrchu (obvykle hodnocenou drsností). Účelem mechanických úprav je především:

- očistit povrch od nečistot
- zajistit podmínky pro vyhovující přilnavost následujících vrstev
- vytvořit podmínky pro zvýšení odolnosti proti korozi a opotřebení
- vytvořit povrch odpovídající vzhledovým požadavkům
- zlepšit mechanické vlastnosti povrchu

Nejrozšířenější způsoby mechanických úprav povrchu jsou **broušení, leštění a kartáčování**. Tyto technologie se používají jako úpravy před vytvářením povlaku (především galvanickým pokovováním) nebo jako konečné. Broušení a leštění má v povrchových úpravách poněkud odlišný charakter než při přesném obrábění broušením, zde jde především o odstranění nerovností a sjednocení kvality povrchu. Broušení a leštění je nejnákladnější operací z mechanických úprav, proto se volí jen tam, kde jsou maximální nároky na jakost povrchu. Sled broušení a leštění probíhá tak, že povrch je v jednotlivých operacích opracováván postupně jemnějšími brusnými prostředky, přičemž směr broušení jednotlivých operací by měl být různý.

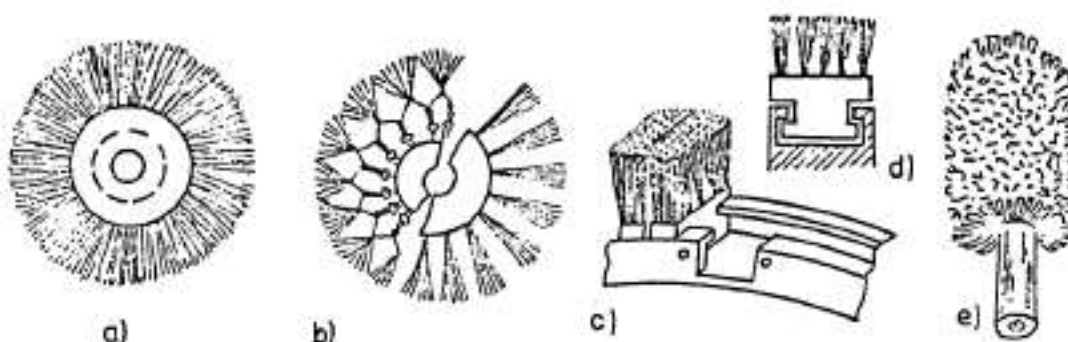
Hlavním účelem **broušení** je postupný úběr materiálu a tím odstranění hrubých nerovností povrchů (švy odlitků, výkovků, rýhy ap.). Postup se volí podle stupně nerovnosti povrchu. Hrubé broušení (hrubování) se provádí za sucha brusivem o zrnitosti 24 až 100. Při jemném broušení (vyhlazování - zrnitost 120 až 240) se brusné kotouče přimazávají z důvodů snížení tření a tím zahřívání broušených předmětů i dosažení jemnějšího povrchu. Předlešťováním (zrnitost 280 až 500) dosáhneme výchozího povrchu pro leštění látkovými kotouči. Zrnitost brusiva poslední



Obr. 5.1: Ukázka strojů a přípravků pro broušení a leštění

operace musí splňovat požadavky následující technologie. Pro broušení se používá kotoučů s pevnou nebo volnou vazbou abraziva či brusných pásů /obr. 5.1/.

Hranice mezi broušením a leštěním není přesně určena. **Leštění** chápeme jako operaci při níž dochází k nižšímu úběru materiálu a dochází navíc k plastické deformaci povrchové vrstvy, jedná se tedy o odstraňování nejjemnějších stop po předchozích operacích za dosažení velmi nízké drsnosti (po 0,1 Ra) a vysokého lesku. Provádí se leštění jak základního materiálu, tak provedených povrchových úprav (galvanické povlaky). Na výši lesku má kromě leštícího nástroje a jeho obvodové rychlosti vliv i použitá leštící pasta. Mimo homogenizované tukové komponenty obsahují pasty různé abrazivní látky jako leštící zeleň (oxid chromitý), leštící červeň (oxid železitý), umělý korund (oxid hlinitý), vídeňské vápno (oxid vápenatý), jemnou křemelinu, pemzu ap. Při předlešťování se používají tvrdší látkové nebo plstěné či kožené kotouče a mastnější i ostřejší pasty při větších obvodových rychlostech. Pro doleštění měkké kotouče, sušší a jemnější pasty a menší obvodové rychlosti.



Obr. 5.2: Druhy kartáčů /a-fibrový, b- drátěný spolétavými svazečky, c- s dlouhými svazečky, d- s vyměnitelnými svazečky, e- drátěné štětky/

Kartáčováním se provádí dva druhy úprav povrchu. Jednak se používá k odstranění hrubých nečistot (např. rzi, volných korozních produktů, starých nátěrů, jednak jako operace

zařazované po broušení nebo před leštěním k zjemnění a sjednocení upravovaného povrchu, resp. k odstranění oxidické vrstvy vzniklé předchozím broušením. V prvním případě se k čištění a matování ocelových předmětů používá kartáčů z ocelového rovného nebo vlnitého drátu. Pro úpravu neželezných kovů jsou vhodnější dráty z jiných materiálů např. mosazi, fosforového bronzu ap. Kartáčováním obvykle nelze dosáhnout úplného odstranění všech nečistot (korozní zbytky v pórech). Ve druhém případě se používá měkkých a pružných kartáčů z přírodních a umělých vláken na nichž dobře lpějí brusné pasty. Elasticita nástroje se s výhodou používá především u členitých výrobků. Ukázka různých druhů kartáčů je na obr. 5.2.

Omílání je mechanický způsob úprav povrchu spočívající v úběru materiálu a jeho vyhlazování účinkem vzájemného působení omílaných výrobků a omílacích prostředků, resp. kapaliny s chemickými prostředky. Tato technologie je vhodná především pro zpracování velkých sérií drobných tvarově náročných součástek (např. nábytkové kování, bižuterie, špendlíky ap.). Při omílání větších předmětů (cca nad 1 kg) je nutné tyto upevnit v omílacím zařízení. Výhodou této technologie je:

- odstraňuje se namáhavé ruční broušení a leštění
- snižují se výrobní náklady
- zvyšuje se výrobnost
- snižuje se zmetkovitost
- zpevňuje se povrch a zvyšuje korozní odolnost

Jako případné nevýhody je třeba uvažovat:

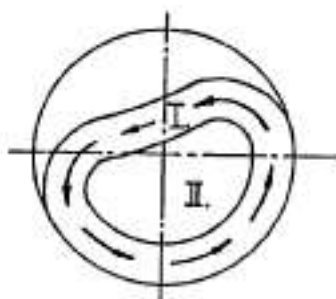
- nerovnoměrný úběr z povrchu předmětu (největší na hranách)
- možnost poškození členitých výrobků

Omílání se používá pro vyhlazování povrchů jako brusná a leštící operace, k zaoblování hran, k odstranění ostřin nebo okují (korozních zplodin) i k povrchovému zpevňování. Jedná se o celkem univerzální technologii, neboť úpravou zařízení a přidavkem chemických prostředků lze odřezovat, odmašťovat, pokovovat, sušit i lakovat.

Při omílání se vytváří v bubnu dvě oblasti /obr. 5.3/:

- nosná vrstva mající tvar prstence I, která sleduje stoupání stěny bubnu a v určitém okamžiku se odtrhuje od stěny a klouže jako aktivní vrstva, nebo padá na převalující se směs předmětů a

brusiva



- jádro II, které se převaluje jen mírně, přičemž rozhraní není mezi oběma vrstvami přesně odděleno

V aktivní vrstvě probíhá 90 % omílání. Velikost aktivní vrstvy závisí na naplnění bubnu (optimální plnění 40 až 60 % - předmět setrvává cca 3/4 otáčky). Výsledek omílání ovlivňují tyto činitele:

- průměr bubnu a jeho otáčky
- doba omílání
- tvar a velikost součástí
- poměr množství součástí a omílacích těles
- druh a velikost omílacích

- druh a množství omílací kapaliny
- plnění bubnu

n =

k

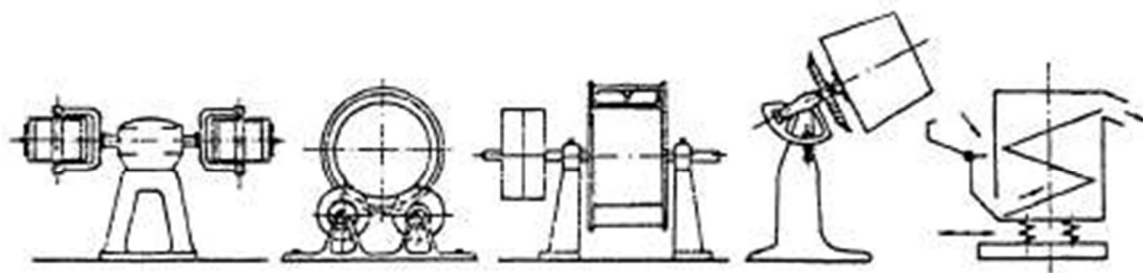
Optimální otáčky se stanoví podle empirického vzorce:

k - 28,1 pro lehké předměty resp. - 15,9 pro těžké

n - otáčky /ot.min⁻¹/, D - průměr bubnu /mm/,
předměty

Pro hrubování se obecně používá větších omílacích prostředků s vyšší tvrdostí a hrubší zrnitostí. Používají se přírodní nebo umělé kameny (křemen, čedič, vápenec, umělý korund) nebo kovová tělesa, organické hmoty, kožené odpady, dřevěné piliny ap. Omílací kameny a brusiva se obrušují a vyhlazují, čímž jejich ubírací schopnost klesá. Poměr součástí a omílacích těles se volí obvykle 1:3 (u těžších předmětů až 1:20).

Mimo omílání za sucha (nebezpečí poškrábání od úlomků a prachu) se provádí mokré omílání v kapalném prostředí. Fyzikálně kapalina tlumí nárazy na předměty a omílací tělesa, ovlivňuje smáčivost jejich povrchů. Funkcí chemických prostředků používaných při omílání je čištění omílaných součástí i omílacích prostředků, ovlivnění brusných účinků omílacích tělísek a zabránění koroze součástí během a po omílání. Zvláštním druhem omílání je tzv. kuličkování. Podstatou je omílání součástí za mokra ocelovými kalenými kuličkami s cílem dosažení sklovité lesklého povrchu.



a)

b)

c)

d)

e)

Obr. 5.4: Schéma způsobů omílání /a- odstředivé, b, c, d- rotační, e- vibrační/

K omílání se používá bubny a zvonů /obr. 5.4/ a podle jejich pohonu mluvíme o rotačním, vibračním nebo odstředivém omílání. Obvykle se omílání provádí v bubnech s horizontální osou, ev. osa rotace může být skloněna pod určitým úhlem. Materiál bubnů bývá kovový případně vyložený pryží nebo dřevem (leštění).

Účelem **otryskávání** je čištění od korozních produktů, písku, grafitu ap., dodání vhodné drsnosti povrchu upravovaného výrobku a jeho zpevnění. Při tryskání dopadají abrazivní částice na povrch velkou rychlostí (kinetickou energií). Výkon otryskávání (tzv. úběr) se reguluje:

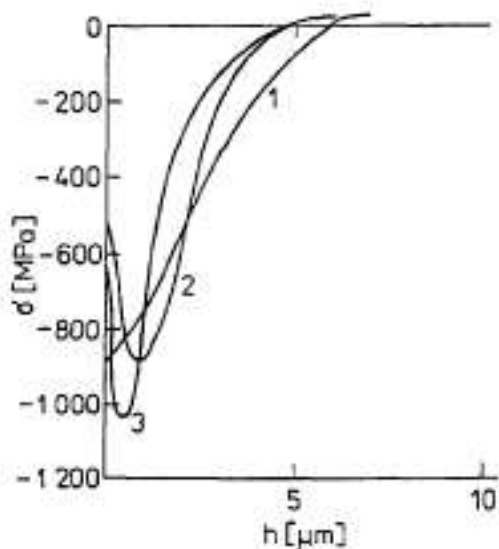
- druhem otryskávaného materiálu
- velikostí zrn
- tlakem
- úhlem a vzdáleností tryskání
- velikostí trysky

Jako **tryskáci hmoty** se nejvíce používají:

- litinová drť a broky (výroba granulací litiny, dobrá úběrová schopnost i trvanlivost -60x vyšší než křemičitý písek-, dražší celkově hospodárnější a hygieničtější, používá se do tlaku 0,7 MPa)
- křemičitý písek (levný, úběrová schopnost malá, třísť se, nebezpečí vzniku silikózy, použití do tlaku 0,3 MPa)
- sekaný drát (nejpevnější -patentovaný drát 160 MPa-, neštěpí se, 5x dražší než litinová drť, méně opotřebovává metací kola)
- umělé a speciální materiály (drť z pecek a plastických hmot, skleněné kuličky -balotina-vyhlazování, snížení drsnosti)
- brusiva (karbid křemíku, korund - ostřejší zrna, stejnoměrnější a trvanlivější než křemičitý písek)

Výsledek tryskání je ovlivňován řadou parametrů především typem materiálu použitého pro tryskání (hmotnost, tvrdost, velikost a tvar), rychlostí dopadajících částic a hustotou částic dopadlých za jednotku času, úhlem dopadu a dobou tryskání. Při dopadu částice na povrch se přemění část (cca 90 %) kinetické energie na teplo a odvede se povrchem součásti, část na práci spotřebovanou na plastickou deformaci ev. oddělování třísky a část zůstává po odražení částic. Ostrá a tvrdá zrna působí podle úhlu dopadu /obr. 3.16/ a vysekávají z povrchu částice kovu, přičemž předmět zbaví nečistot, rzi, okují a výsledný povrch je podle velikosti a druhu otryskávaného materiálu příslušně zdrsňen. Při dopadu tupých a tvrdých zrn naproti tomu nedochází k úběru materiálu, ale povrch se otloukáním očistí, zpevní a upravený povrch je pokryt malými důlky.

Při tryskání (zejména použitím ostrohranných tryskacích prostředků) dochází k zasekávání zrn do povrchových vrstev materiálu. Proto při ošetřování výrobků z nerezavějících ocelí a neželezných kovů se používají tryskací prostředky nezanechávající na povrchu zbytky železného prachu (sekaný nerezový drát nebo granulát, hliníkový, bronzový a mosazný drát resp. písek).



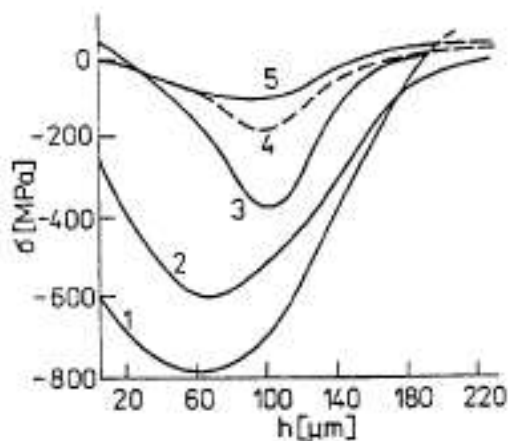
Obr. 5.5: Rozložení pnutí v ocelích různé tvrdosti po tryskání /1- HV<300, 2- HV 350-600, 3- HV>600/

nepříznivé jak technicky, tak ekonomicky. Změna doby tryskání má menší vliv než rychlost a rozměr dopadajících kuliček.

Určitým druhem přípravy povrchu je tzv. **hydrofinišování**, které spočívá v otryskávání brusivem s kapalinou (vodou), která je urychlována vzduchem ze směšovací pistolí. Použití jemného brusiva rozptýleného v kapalině zaručuje jemný a stejnoměrný povrch vhodný i pro galvanické pokovení.

Otryskávání se užívá jako velmi produktivní způsob čištění a přípravy povrchu pod nátěry, smalty, žárové nástřiky kovů a keramických materiálů. Je to nejúčinnější mechanický způsob odstraňování rzi a okují z povrchu hutních výrobků, ale i rozměrných a velkoplošných konstrukcí.

Otryskávání však může být i konečnou operací s cílem **zpevnění povrchu**. Základním předpokladem pro tuto technologii je kulovitost částic, stejná velikost i hmotnost a určitá tvrdost. S rostoucí velikostí částic roste intenzita i hloubka ovlivněné vrstvy přičemž optimální velikost je určena i rozměrem tryskané součásti. Doba tryskání se má volit tak, aby stačila k zajištění požadované intenzity - její prodloužování je



Účinek dopadajících kuliček na povrch materiálu je analogický zkoušce tvrdosti podle Brinella. Průměrný odpor materiálu proti dopadu kuličky σ_p je v rozsahu 2 až 3 $R_{p0,2}$. Při běžných podmínkách tryskání bývá poměr vtisku d a průměru kuličky D d/D v mezích 0,1 až 0,2. Podobně lze vypočítat i hloubku vrstvy h_p ovlivněnou plastickou deformací, u ocelí bývá h_p cca 1,5 d . Z průběhu a velikosti deformace se odvozuje i výpočet pnutí. Skutečné rozdělení tlakových pnutí je výsledkem plastické deformace povrchové vrstvy i hlubších vrstev vlivem Hertzových tlaků /obr. 3.19/. Je-li větší část energie spotřebována na plastickou deformaci

Obr. 5.6: Vliv teploty na změnu pnutí povrchové

vrstvy není vliv Hertzových tlaků tak

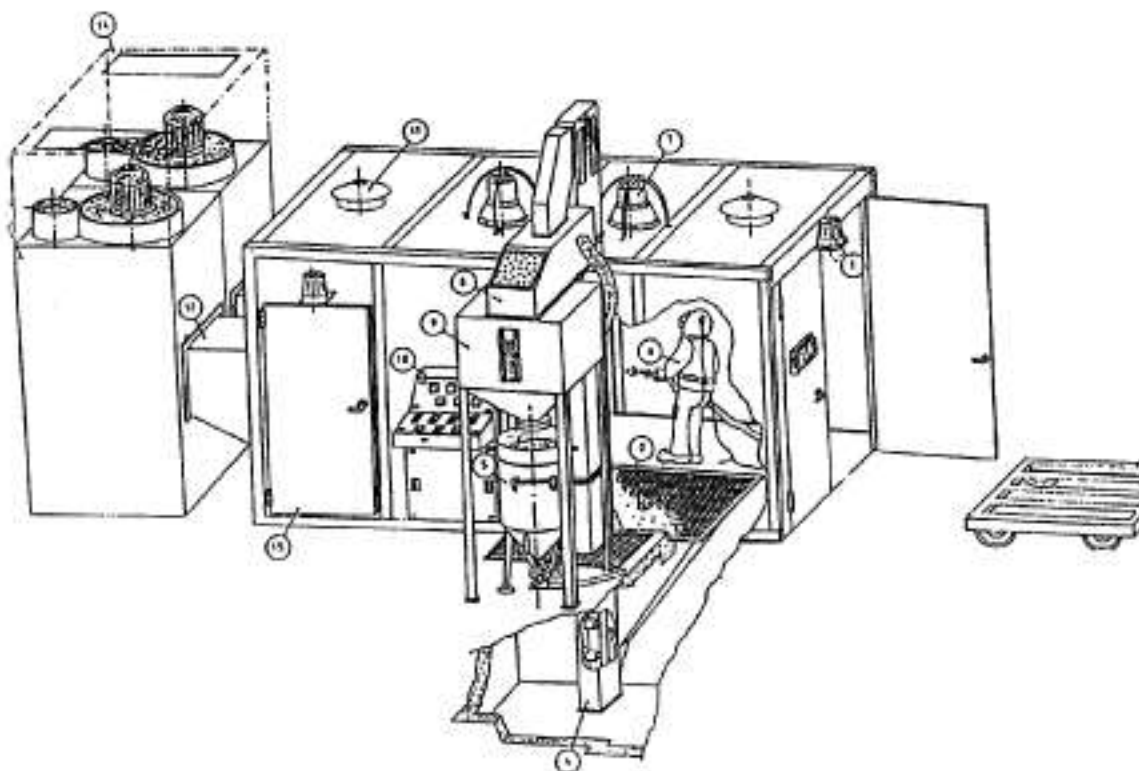
slitiny TIA16V4 /1- stav po tryskání, 2- významný a naopak, záleží to na parametrech 350°C/30h 3- 500°C/1h, 4- 500°C/30h, 5- tryskání. Obr. 5.5 znázorňuje rozložení pnutí 600°C/1h/

v ocelích různé tvrdosti. U měkkých materiálů je rozhodující plastická deformace - maximum tlakových pnutí je u povrchu. U materiálů s vysokou tvrdostí je plastická deformace na povrchu malá, převládá vliv Hertzových tlaků, hloubka maximálních tlakových napětí je malá. Důsledkem plastické deformace povrchu je zpevnění, které lze prokázat větší tvrdostí a větší hustotou dislokací. Je třeba počítat s tím, že zpevnění a pnutí vzniklá tryskáním (deformací za studena) nemohou být stabilní. Tlaková pnutí lze zmenšit nebo zcela odstranit ohřevem na relativně nízké teploty /obr. 5.6/, nižší než rekrytalizační. Obdobně se tlaková pnutí snižují i cyklickou plastickou deformací a to především v tahových cyklech.

Zvyšování tvrdosti a tlaková pnutí v povrchové vrstvě jsou využívány pro zlepšení **únavových vlastností** některých součástí. Zvýšení meze únavy je přičítáno jednak odstranění povrchových defektů z předchozího zpracování, především oduhličené vrstvy příp. povrchových oxidů a inkluzí, jednak ovlivněním vzniku a šíření prvních trhlin v povrchové vrstvě. Naproti tomu nevýhodou tryskání může být zhoršení povrchové drsnosti, jež může zvyšovat negativní vrubový účinek. Mezi příznivé vlastnosti tryskání u oceli patří i zmenšení podílu zbytkového austenitu v povrchové vrstvě např. tepelně zpracovaných ozubených kol. Zvláště významná zlepšení byla prokázána při cyklickém zatěžování v korozním prostředí a zvýšení odolnosti nerezavějících ocelí proti koroznímu praskání. Zlepšení povrchových vlastností je využíváno i u slitin titanu a hliníku zejména v leteckém průmyslu.

Urychlení částic je dosaženo mechanicky metacímí koly (Wheelabratory) nebo proudícím plynem (nejčastěji vzduchem) či kapalinou. Pneumatické tryskače se vyrábí jako tlakové (tryskáci prostředek v tlakové nádobě) nebo injektorové (tryskáci prostředek nasáván podtlakem nosného proudícího plynu - plynulá práce, nižší výkon). Vzduchových tryskačů se často využívá v uzavřených tryskáčích komorách /obr. 5.7/. Zařízení mechanických tryskačů (s metacímí koly) jsou velice výkonná a proti pneumatickým tryskačům hospodárnější. Nevýhodou je nedokonalé řízení směru tryskajícího paprsku a opotřebování lopatek metacího kola (hlavně brusivem, křemičitým pískem a litinovou drtí). Mechanické tryskače mohou být různě konstruovány jako např. stolové, komorové, bubnové nebo průběžné.

Pro zpevnění povrchu jako konečné operace není využíváno jen předchozích metod. Tlaková pnutí v povrchových vrstvách lze mechanicky vyvolat i dalšími způsoby jako např. **válečkováním** ap. Výhoda těchto metod mechanického zpevňování povrchu tkví především v možnosti získání povrchu vhodné drsnosti, naopak nevýhodou je obtížné zpracování tvarově složitých výrobků.



Obr. 5.7: Schéma uzavřené tryskací komory se vzduchovým tryskačem /1- výstražná lampa, 2- jáma pro tryskací materiál, 3- vozík, 4- korečkový dopravník, 5- tryskač, 6- dělník, 7- osvětlení, 8-čistič tryskacího materiálu, 9-zásobník, 10-řídící pult, 11- přívod vzduchu, 12- odsávání, 13- filtry, 14- vývod vzduchu, 15- nouzový východ/

Odstraňování okují nebo silných vrstev korozních produktů na rozměrných předmětech je obtížným problémem. Proto je někdy nutno provádět úpravy speciálními metodami. Jedním z těchto způsobů je **oklepávání**. K tomuto účelu se používají většinou pneumaticky poháněná zařízení, která pohybují ocelovými dráty, kladívky, trny ap. Rychleji lze čistit povrch pomocí rotačních kladívkových kotoučů, které se upínají na brusky s ohebnou hřídelí. Oklepáváním lze čistit pouze masivní předměty, u kterých nemůže nastat deformace.

Opalování plamenem lze použít k odstraňování rzi na hmotných předmětech. Při tomto způsobu je upravovaný povrch přejížděn speciálním hořákem. Následkem rozdílné roztažnosti korozních produktů a základního kovu se rez uvolňuje a je tlakem plynů odfukována. Zbylá rez se vysušuje a unikají z ní těkavé sloučeniny urychlující korozi. Tímto způsobem lze s dobrým úspěchem čistit povrch v případech, kde jiné selhávaly.

K odstraňování hrubých nečistot, případně podkorodovaných starých nátěrů se používá **vodního paprsku** o velké výtokové rychlosti. Tato technologie vyžaduje speciální vysokotlaké zařízení a je odvislá od možnosti čištění odpadních vod.

5.2 Chemické úpravy povrchu

Chemické resp. elektrochemické úpravy povrchu mají především význam v odstraňování nečistot z povrchu materiálů před úpravami následujícími. K těmto úpravám patří technologie odmašťování, moření, odřezování a leštění.

Nečistoty, které mohou ulpět na kovovém povrchu během nejrůznějších výrobních procesů lze zhruba rozdělit do dvou skupin :

- **ulpělé nečistoty** jsou k povrchu vázány pouze adhezními silami. Patří sem všechny zbytky mastných látek (např. zbytky past, emulzí, olejů ap.), kovové nečistoty (např. prach, třísky), nerozpustné anorganické nečistoty (např. brusiva, grafit, prach z ovzduší ap.). Protože sem patří převážně mastné látky, označuje se proces, kterým jsou odstraňovány, jako odmašťování.
- **vlastní nečistoty** jsou vázány ke kovu chemisorpcí a jsou tedy s kovem spojeny určitou chemickou vazbou. Jde o tzv. korozní zplodiny (např. okuje, rez ap.), proces jejich chemického ev. elektrochemického odstraňování nazýváme mořením.

Odmašťování je tedy souhrnný název pro odstraňování všech druhů ulpělých nečistot z povrchu, kde jsou vázány buď fyzikální adsorpcí (látky tukového charakteru) nebo adhezními silami (anorganické nečistoty, prach, kovové třísky ap.). Úkolem odmašťovacích prostředků je uvolnění nečistot z povrchu, převedení do roztoku nebo emulze a zabránění jejich zpětnému vyloučení na kovovém povrchu. Odmašťovací operace lze zhruba rozdělit na tři základní postupy **podle druhu** probíhajících pochodů a použitých prostředků:

- odmašťování v organických rozpouštědlech
- odmašťování ve vodných alkalických roztocích
- odmašťování emulzní

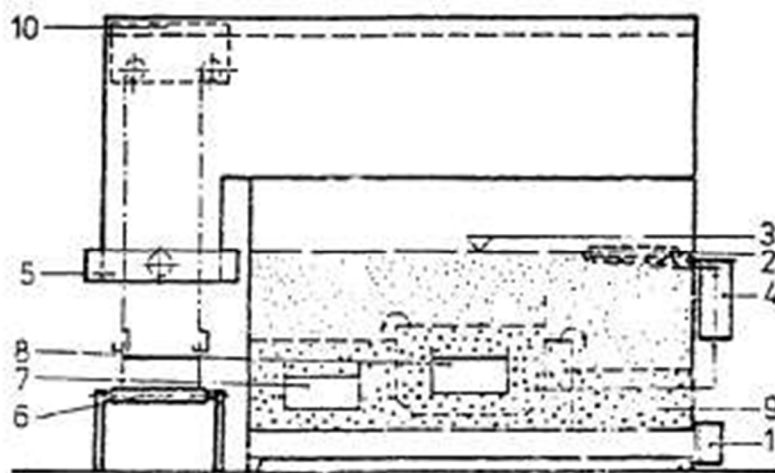
Podle **způsobu aplikace** ev. styku s rozpouštědly rozlišujeme:

- odmašťování ponorem
- odmašťování postřikem
- odmašťování v parách
- odmašťování elektrolytické
- odmašťování ultrazvukem
- odmašťování mechanické a tepelné

Odmašťování v **organických rozpouštědlech** je nejjednodušší způsob odmašťování s vysokou čistící mohutností při poměrně jednoduchosti procesu. Nevýhodou je, že je nelze použít na vlhké povrchy, nelze odstraňovat heteropolární nečistoty (anorganické soli, pot ap.) a likvidace použitých rozpouštědel je obtížná.

Čistění hořlavými rozpustidly se provádí obvykle jen ručně. Jejich hlavní nevýhodou je hořlavost a malá rozpouštěcí schopnost na mastnoty z leštících past, naopak výhodou je poměrná levnost. Pro hrubé čištění silných vrstev nečistot se používá petrolej. Toto rozpouštědlo je však vhodné pouze pro předběžné ruční čištění, po odmaštění zůstává povrch slabě mastný a je nutno jej dočistit jinými způsoby. Často se používá také benzin (vysoká hořlavost a výbušnost) pro ruční čištění velkých a rozměrných předmětů upravovaných částečně nátěrem, který nemá být poškozen.

Nejvíce vyhovují rozpouštědla z řady chlorovaných uhlovodíků, trichlorethylen a perchlorethylen. Tato rozpustidla mají mohutnou rozpouštěcí schopnost tuků a olejů, jsou nehořlavá, nenapadají kov a jsou poměrně stálá. Jejich nevýhodou jsou narkotizační účinky a možnost rozkladu teplem a světlem. Rozkladem vzniká chlorovodík (případně jedovatý fosgen), který způsobuje korozi předmětů a zařízení. Proto je nutná pravidelná kontrola pH a přísady tzv. stabilizátorů rozkladu. Po znečištění rozpouštěnými mastnotami se dají regenerovat oddělením vody



Obr. 5.8: Schéma zařízení pro odmašťování v chlorovaných uhlovodících /1- topení, 2- chladič, 3- hladina par, 4- odlučovač vody-alkalizátor, 5- odsávání, 6- válečková dráha, 7- lázeň I, 8- lázeň II, 9- destilátor, 10- dopravník/

chemicky mění - zmýdelňují. Mastné látky minerálního původu jsou chemicky odolnější a nedají se tímto způsobem odstranit. Tyto mastnoty se působením některých přísad v odmašťovací lázni rozptýlí ve formě jemných kapiček do roztoku (emulgují) a tím se odstraňují z povrchu. Další přísady podporují suspenzační a antiredepoziční schopnost lázně, tj. schopnost rozptýlu tuhých látek v roztoku a zabráňování jejich zpětnému usazování na čistěný předmět. Alkalické odmašťovací přípravky se dodávají pod různým firemním označením i v hotových práškových směsích pro různé materiály, nečistoty (zamaštění) i pro rozličné technologie. Ve srovnání s organickými rozpouštědly mají řadu výhod: nejenže jsou nehořlavé a mnohem levnější, ale odmašťovací proces je hygienicky méně závadný a dokonalejší (odstranění tuhých látek nerozpustných v organickém rozpouštědle). Odmašťování v alkalických prostředcích se nehodí pro čištění velmi členitých předmětů s malými dutinami a pro čištění litiny před nátěrem. V takových případech je obtížné vypláchnout zbytky odmašťovací lázně a špatně vysychající tekutiny v nepřístupných místech způsobují korozi nebo závady při dalších úpravách. Při odmašťování hliníku, cínu a zinku se korozní účinek alkálií zmírňuje přísadou křemičitanů. Alkalické prostředky obsahují buď volný hydroxid (louh) nebo zásadité soli, které alkálie uvolňují (uhličitan, fosforečnan, křemičitan). Pro zlepšení smáčecí schopnosti a oplachovatelnosti se stále více používá obohacení povrchově aktivními látkami - tenzidy. V nových odmašťovacích prostředcích jsou alkalické složky nahrazeny boritany a polyfosfáty, přitom se klade důraz na používání účinných a pokud možno nepěnivých a snadno odbouratelných tenzidů. Odmaštění se provádí nejčastěji ponorem při teplotách 70 až 90 °C. U velkých nebo silně znečištěných předmětů se používá postřiku (mechanické působení).

Elektrolytické odmašťování je v podstatě alkalické odmašťování za použití elektrického proudu. Fyzikálně chemické působení jednotlivých složek elektrolytu je stejné jako u alkalických odmašťovačů, kromě toho však dochází průchodem stejnosměrného proudu lázni k disociaci látek v roztoku. Plyny vyvíjející se na elektrodách ruší adhezni síly, které vážou nečistoty na povrch kovu a odtrhují je od něho. Elektrolytické odmašťování je poslední nezbytnou operací před vlastním pokovením. Jeho účelem je odstranit poslední zbytky nečistot, které na povrchu kovu zbyly po hrubém odmaštění ve formě monomolekulární vrstvy. Podle způsobu zapojení (umístění předmětu v lázni) můžeme elektrolytické odmašťování rozdělit na katodické, anodické a katodicko-anodické (reversní).

a destilací. Odmašťování lze provádět ponorem i postřikem, ekonomicky nejvýhodnější a nejrychlejší je odmašťování v parách /obr. 5.8/.

Odmašťování ve vodných alkalických prostředcích spočívá hlavně v koloidně chemických pochodech tj. emulgaci a dispergaci nečistot. Přitom samozřejmě se rozpouštějí i ty heteropolární sloučeniny, které jsou ve vodě nerozpustné. Alkalické odmašťovací roztoky působí na mastné látky ulpělé na kovovém povrchu různým způsobem. Rostlinné a živočišné tuky i oleje se při odmašťování

Katodické odmašťování je účinnější než anodické, protože mechanický účinek vyvíjeného vodíku je větší (dvojnásobné množství než kyslíku na anodě). Nevýhodou je tedy možnost difúze vodíku do povrchu materiálu a tím nebezpečí vzniku vodíkové křehkosti. Další nevýhodou je vylučování kovových nečistot z lázně a jejich usazování na odmašťovaném předmětu. Mimo vodíku se na katodě vylučuje i alkalický kov, který je nestálý a slučuje se hned s vodou na alkalický hydroxid. Místní zvýšení alkality v katodovém prostoru zintenzivňuje odmašťování chemickým působením alkalického koncentrovaného hydroxidu, je však nutno počítat s tím, že u barevných kovů (Pb, Sn, Zn, Cu) může docházet ke korozi součástí.

Při anodickém odmašťování nedochází ke vzniku vodíkové křehkosti. Kromě mechanického působení vyvíjejícího se kyslíku dochází i k částečnému naleptání povrchu, takže kovový povlak může k povrchu lépe přilnout. Nevýhodou je menší mechanický účinek kyslíku a také okolnost, že vyvíjející se kyslík může způsobit oxidaci mastnot, které se pak nesnadno odstraňují.

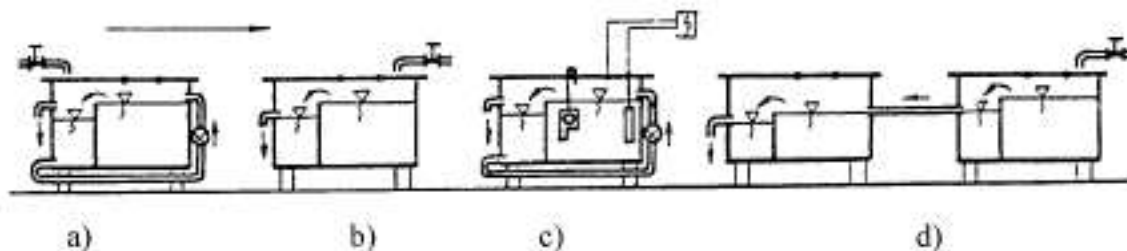
Kombinace katodického a anodického odmašťování využívá výhodných vlastností obou zapojení. Vlastní odmašťovací proces probíhá z větší části při katodickém zapojení, kdežto v anodickém zapojení se katodicky vyloučené nečistoty rozpustí a povrch mírně naleptá. U ocelových předmětů je možné cykly měnit v jedné vaně, jelikož ocel se v alkalickém roztoku nerozpouští. Pro barevné kovy jsou nutné dvě samostatné vany, jinak by se po odleptání v anodickém cyklu opět vylučovaly v katodickém cyklu na předmět ve formě špatně přilnavého filmu.

Pro zvýšení účinnosti čistících procesů se často aplikuje **ultrazvukové** vlnění, které svým intenzivním mechanickým účinkem -kavitací- v daleko větší míře uvolňuje nečistoty i z nepřístupných míst povrchu a z pórů a zajišťuje jejich dispergaci v čistícím mediu. Doba čistícího procesu se tedy zkracuje a vlastní odmaštění je dokonalejší. Princip spočívá v zavedení ultrazvukového vlnění do odmašťovací lázně. Jeho šířením se zhušťuje a zředňuje prostředí s obrovskými rozdíly tlaku. Tyto tlakové změny vedou ke vzniku kavitace projevující se intenzivními údery mikroskopických "částic" /obr. 3.17/ na povrch předmětu. Uvolněná nečistota je odplavována pohybem kapaliny působením elektromagnetického vlnění. Kromě vlastní lázně proces ovlivňuje intenzita a frekvence použitého ultrazvukového vlnění. Většinou se používá magnetostrikčních budičů s frekvencí 20 až 40 khz s intenzitou 2 až 5 W.cm².

V chemických a elektrochemických předúpravách povrchu je též velmi důležitá **problematika oplachů** mezi jednotlivými operacemi resp. na závěr celé technologie. Při přenosu předmětů z jednotlivých lázní vznikají jednak ztráty lázně vynesemím na povrchu ev. v dutinách předmětů, jednak možnost sekundárního znečištění plovoucími nečistotami na hladině lázní. Na výsledný efekt, ale i kvalitu a stav jednotlivých lázní a tím na celkovou ekonomii provozu mají oplachy velký vliv. Proto součástí každého návrhu technologie musí být i návrh oplachových operací. Podle teploty oplachové vody rozeznáváme oplachy studené a teplé, které dodávají předmětu teplo, aby se rychleji osušil. Dle uspořádání může se oplach uskutečňovat různými způsoby:

- oplach postřikem je nevhodný, spotřebuje mnoho vody a je nečistý, použit u velkých výrobků
- oplach ve vaně s občasnou výměnou vody není dokonalý, voda se obohacuje vynášenou lázní a je brzy znehodnocena
- oplach ve vaně s jednoduchou výměnou vody (obr. 5.10 c) bývá nejčastěji používaným typem
- dvoustupňový oplach s protiproudou výměnou vody (obr. 5.10 d) je nevhodnějším typem oplachu

Ekonomika oplachu vyplývá z příkladu: na důkladný oplach 1 m² plochy výrobků ve vaně s jednoduchou výměnou vody je třeba 100 l vody, ve dvojité protiproude vaně jen 3,2 l vody. Na obr. 5.9 je schematický návrh linky pro odmašťování v alkalických roztocích včetně oplachů.



Obr. 5.9: Schéma linky pro odmašťování v alkalických roztocích /a- chemické odmašťování, b- jednostupňový oplach s přepadem, c- elektrolytické odmašťování, d- dvoustupňový oplach /

Emulzní odmašťování spočívá v používání organického rozpouštědla (obvykle úzké destilační ropné frakce s vyšším bodem vzplanutí), která osahuje určité množství organických emulgátorů (sulfonáty, mýdla) a alkálií udržujících mírnou alkalitu. Aplikace je ponorem nebo postřikem. Rozpouštědlo rozpouští mastnoty, snižuje jejich viskozitu, přičemž penetraci rozpouštědla do vrstvy nečistot podporuje přítomný emulgátor. Oplachem vodou se jak nečistoty, tak použité rozpouštědlo odstraní z povrchu ve formě vodné emulze. Proces je velmi účinný a vhodný pro odstraňování velkých množství mastných nečistot. Emulzní odmašťovace pracují obvykle při normální teplotě a je možno je aplikovat i ručním způsobem (natíráním). Velkému rozšíření emulzního odmašťování však brání nevýhoda vzniku někdy velmi stabilních emulzí, které způsobují potíže při zneškodňování odpadních vod.

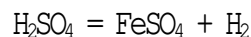
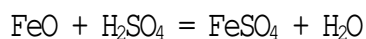
Pro velmi znečištěné rozměrné předměty lze k hrubému čištění použít **odmašťování parou**, do které přidáváme emulgátor nebo alkalický odmašťovací roztok. Po odmaštění se povrch očistí čistou parou. K výrobě páry se obvykle používá pojezdných vyvíječů páry s naftovým topením.

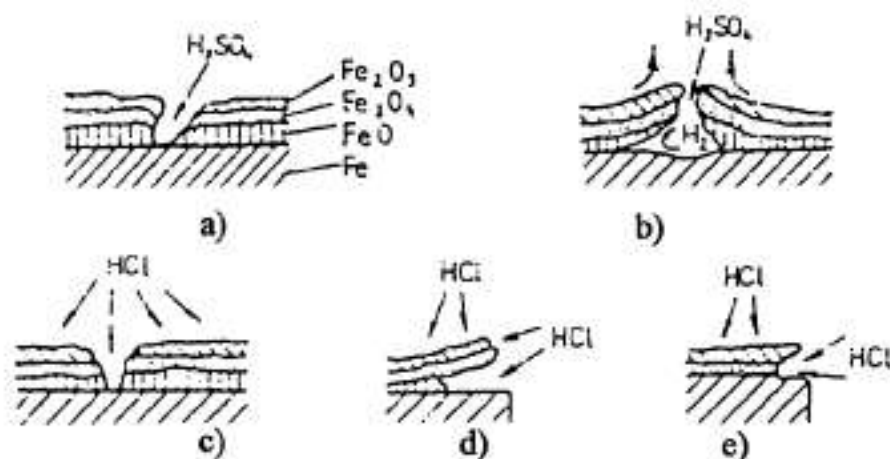
Tenčí vrstvy mastnot na tenkostěnných výrobcích je možno hrubě očistit **spalováním**. Ohřátím předmětu na vhodnou teplotu se mění mastnoty na plynné zplodiny a vodu a na povrchu zbudou jen práškové nečistoty, které lze snadno odstranit. Teplota ohřevu se volí podle druhu mastnoty a čištěného materiálu tak, aby nevznikala oxidická vrstva.

V některých případech je používáno i **mechanické odmašťování** s přísadou suspenzí čistících látek, jde o spojení mechanické úpravy povrchu velkých výrobků spolu s odmaštěním (např. kartáčování za použití kaše z vídeňského vápna ap.).

Mořením nazýváme odstraňování korozních produktů z povrchu kovu chemickým nebo elektrochemickým způsobem. Nejčastěji k moření používáme kyselin a kyselých solí, méně často alkalických činidel.

Ponejvíce se setkáváme s mořením **ocelí a litiny**. V tomto případě jde o odstraňování okují vznikajících při ohřevu ke tváření za tepla a při tepelném zpracování i rzi, která vzniká působením atmosféry za běžných podmínek. K odstranění okují z výrobků, které byly žíhány nebo válcovány i jako předběžné operace např. před fosfátováním, se nejčastěji používá moření v kyselině sírové H₂SO₄. Moření v kyselině sírové má několik výhod, které spočívají v její nízké ceně, malé spotřebě, vhodnosti dodávky i nízké exhalaci okolí. Kyselina sírová vniká trhlinkami a póry do vrstvy okují a rozpouští převážně oxid železnatý FeO a kovový povrch:

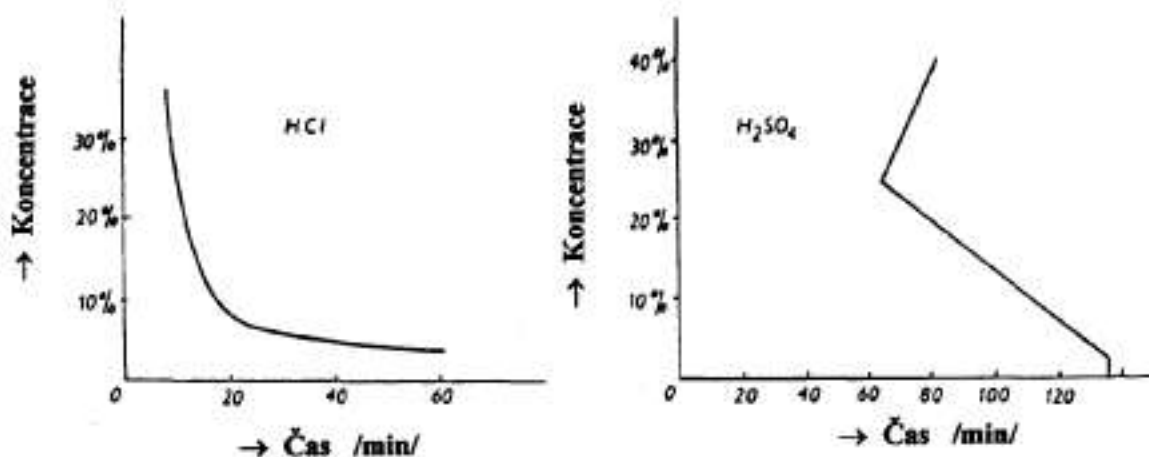




Obr. 5.10: Schéma rozpouštění a odlupování okují /a- H_2SO_4 odleptávání, b- H_2SO_4 odlupování, c- HCl odleptávání, d- HCl rozpouštění vysokoteplotních okují, e- HCl rozpouštění nízkoteplotních okují/

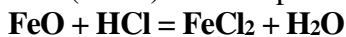
Rozpouštěním spodní vrstvy okují zbavují se tyto svého základu a odpadávají za současného působení vznikajícího vodíku, odprýskávají a klesají ke dnu /obr. 5.10/. Nejpodstatnější vliv na intenzifikaci procesu moření má koncentrace a teplota lázně. Maximum rychlosti moření dosahuje kyselina sírová při koncentraci 25 % /obr. 5.11/. Abychom dosáhli ekonomických časů moření je nutno použít vyšší teploty.

Nejčastěji se používá lázně o koncentraci 10 až 20 % při teplotách 40 až 70 °C. Doba moření závisí na struktuře a tloušťce okují a za uvedených podmínek je obvykle 10 až 30 minut. Při provozu lázeň ztrácí svoji účinnost, klesá její koncentrace a stoupá obsah železa.



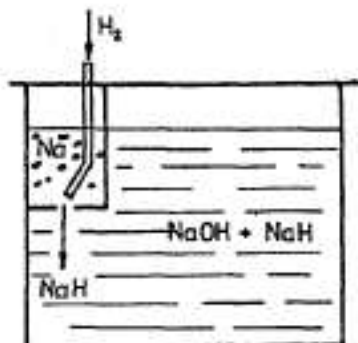
Obr. 5.11: Vliv koncentrace lázně HCl a H_2SO_4 na rychlost moření

Kyselina chlorovodíková (solná) HCl rozpouští kysličníky železa většinou na chlorid železnatý /obr. 5.10/:



Jen malé množství odpadá čistě mechanicky působením vodíku. Kovový povrch je kyselinou chlorovodíkovou méně napadán než kyselinou sírovou. Tím, že kyselina chlorovodíková rozpouští okuje převážně chemicky, zatímco v kyselině sírové zůstává jejich převážná část nerozpouštěná jako kal, je spotřeba kyseliny chlorovodíkové mnohem větší. Na druhé straně má moření kyselinou chlorovodíkovou některé výhody: je to jednak vyšší rychlost moření /obr. 5.11/, jednak ocel je méně povrchově napadána a tedy je čistší. Kyselina chlorovodíková se používá v koncentracích 10 až 20 %. Horní hranice se nemá překračovat, protože pak prudce stoupá exhalace chlorovodíku. Z tohoto důvodu i dostatečné rychlosti moření se pracuje bez ohřevu lázně. Moření v kyselině chlorovodíkové se nejčastěji používá před smaltováním, cínováním a galvanickými pochody.

V okujích legovaných ocelí je přítomen oxid chromitý a další oxidy legujících přísad, které se obtížně v kyselinách rozpouští. Obvykle se k moření používají směsi kyselin (např. 20-40 % HNO_3 , 3-10 % HCl), v některých případech se kyselina chlorovodíková nahrazuje kyselinou fluorovodíkovou HF . Kyseliny fluorovodíkové se využívá i k odstraňování písku z povrchu odlitků. Používá se v 2-5 % roztoku spolu s kyselinou sírovou nebo chlorovodíkovou. V případě, že nepostačí moření legovaných ocelí ve směsi kyselin používají se alkalické způsoby moření. Z nich



Obr. 5.12. Schéma zařízení pro alkalické moření legovaných ocelí v hydridu sodíku

je nejvýznamnější redukční způsob, kdy oxidy jsou redukovány na kovy, jež se rozpouští krátkým ponorem do kyseliny chlorovodíkové. Provádí se v tavenině hydroxidu sodného NaOH (350 °C) s přidavkem hydridu sodného produkovaného v mořícím zařízení (1-3 %) /obr. 5.12/.

Při moření se vyvíjí atomární vodík, který se pohlcuje ocelí a způsobuje jednak zhoršení přídržnosti ochranných povlaků, jednak zhoršení mechanických vlastností tzv. **vodíkovou křehkost**. Stupeň pohlcení vodíku závisí na :

- druhu kyseliny
- teplotě
- stavu povrchu
- čistotě oceli (vměstky jako katodová místa)

Odstranění vodíku a vodíkové křehkosti se provádí žíháním, vhodnější je však snížit rychlost napadání kovu kyselinou a tím vnikání vodíku do kovu při moření, bez vážnějšího snížení rychlosti odstraňování oxidů. K tomu jsou určeny inhibitory, vysokomolekulární organické povrchově aktivní látky. Tyto vytvářejí na povrchu oceli tenký ochranný povlak bránící vnikání vodíku do kovu. Účinnost inhibitoru (koncentrace 1-3 g na 1 l lázně) se vyjadřuje tzv. inhibičním koeficientem (poměr rychlosti rozpouštění oceli v lázni s přidavkem inhibitoru a bez něho), dosahuje až 99,9 %.

Odřezováním se rozumí technologie, při které se z povrchu předmětů, které jsou pokryty rží (hydrátované oxidy - nejsou přítomny okuje), odstraňují korozní produkty. Rez je možno z povrchu oceli odstraňovat kyselinami, hlavně pak roztoky kyseliny fosforečné H_3PO_4 . Většinou se však používá odřezovačů, které mimo kyseliny fosforečné obsahují inhibitory koroze, smáčedla a odmašťovačla. Podstata chemického odřezání spočívá ve dvou způsobech :

- v odstranění rzi minerální kyselinou, která obsahuje inhibitory a látky usnadňující penetraci (oplachové odřezovače)
- v převedení korozní vrstvy na komplexy s vysokou adhezí k povrchu kovu, tvořící anodickou ochranu kovu (bezoplachové odřezovače)

Odřezování je možno provádět ponorem do lázně, postřikem nebo natíráním. Optimální volba způsobu odřezování závisí na následujících technologických operacích.

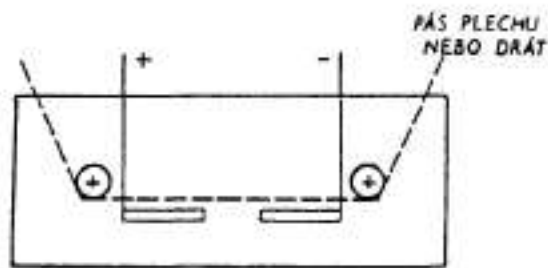
Moření **mědi a jejích slitin** se většinou provádí tzv. opalováním, tj. ponořením do směsi kyselin dusičné HNO_3 a sírové ev. solné. Expozice je velmi krátká, lázeň naleptává základní kov. Protože se vyvíjí červenohnědý dým jedovatých oxidů dusíku (odtud název) je potřebné zajistit vhodné odsávání. Pokud okuje neobsahují oxid měďný Cu_2O pouze oxid měďnatý CuO , je možno provádět moření v kyselině sírové.

Hliník a jeho slitiny lze mořit v lázních kyselých (zředěná kyselina sírová, chlorovodíková, fosforečná aj.), nejčastěji pak v lázních alkalických (10 až 15 % hydroxid sodný)

po dobu několika vteřin za tepla. Slitiny obsahující měď nebo křemík je třeba po moření vyjasnit ve zředěné kyselině dusičné resp. fluorovodíkové.

Zvláštním druhem moření je tzv. **dekapování**, které se používá při galvanickém pokovování pro odstranění tenkých oxidických vrstev vznikajících např. působením kyslíku při anodickém odmašťování.

Moderním způsobem je tzv. **sdržené moření s odmašťováním**. Jde v podstatě o aplikaci roztoků minerálních kyselin obsahující větší množství organických tenzidů. Tyto kyselé roztoky mají vedle mořící schopnosti i schopnost odmašťovací, takže lze provádět moření současně



s odmašťováním v jedné lázni. Vzhledem k stabilitě tenzidů vznikají potíže při likvidaci odpadů.

Stejně jako u odmašťování i u moření je možno zintenzívnit proces použitím **elektrolytického moření**. Různé způsoby elektrolytického moření se od sebe liší jednak druhem použitého proudu a způsobem zapojení,

Obr. 5.13: Schéma zapojení jako středový proud

vodič při elektrolytickém leštění

Jednak druhem elektrolytu. Používá se

stejnosměrného nebo střídavého s přepólováním v určitých intervalech. Zapojení stejnosměrného

proudu může být katodické, anodické, katodicko-anodické nebo jako středový vodič /obr. 5.13/. Jako elektrolyt se používá kyselin, alkalických látek, roztoků solí i tavenin alkalických hydroxidů.

Při katodickém moření v kyselině je mořený předmět katodou. Anodou jsou desky olova, někdy také desky grafitové. Vlastní mechanismus katodického moření záleží v rozrušování a rozpouštění okují a oxidů nebo jiných korozních zplodin v kyselině za účinné mechanické i chemické podpory vodíku. Chemický účinek vodíku záleží v redukci vyšších oxidů železa na nižší, které jsou v kyselině lépe rozpustné. Vyvíjející se vodík mechanicky odtrhuje ulpělé korozní zplodiny. Při tomto zapojení je větší nebezpečí difúze vodíku do materiálu než při moření chemickém.

Při anodickém moření je mořený předmět anodou. Mechanismus tohoto způsobu je obdobný jako u katodického moření. Na anodě dochází k oxidačním dějům a vývinu kyslíku. Není zde nebezpečí vzniku vodíkové křehkosti.

Katodicko-anodické moření odstraňuje nevýhody předchozích způsobů. Mořený předmět se nejprve zapojí jako katoda, čímž se kysličníky okují zredukuje na oxid železnatý FeO, který se při přepólování na anodu snadno rozpouští.

Zapojení jako středový vodič je výhodné, protože není třeba přímého kontaktu v proudovém zapojení na předmět či drát. Porušení kontaktů může mít totiž za následek místní přehřátí materiálu vznikem elektrického oblouku.

Elektrochemické a chemické leštění je v podstatě moření kovů ve speciálních leštících lázních za specifických podmínek. Proces chemického a elektrochemického leštění je čistší, rychlejší a kvalitnější než leštění mechanické. Tohoto způsobu leštění se používá u drobných, tvarově složitých součástí, u kterých není např. proveditelné mechanické leštění nebo při požadavku vysoké hladkosti, odrazivosti povrchu i nepřítomnosti Beilbyho vrstvy (např. chirurgické nástroje, jehly, v metalografii ap.).

Chemické leštění je v podstatě rozpouštění kovu agresivními roztoky, přičemž je proces řízen tak, aby se přednostně odleptávala vyvýšená místa mikronerovností. Povrch se při leštění obnažuje, mikronerovnosti se vyrovnávají (avšak vady zaleštěné mechanicky se objevují).

Chemické leštění se používá pro hliník, měď, nikl a jejich slitiny, ocel se chemicky neleští (ztrácí lesk, rezaví).

Při elektrolytickém leštění, na základě zvýšené koncentrace proudokřivek na vrcholcích nerovností (vytvoření anodického viskózního filmu o vysokém odporu - odpor menší na vrcholcích nerovností než v prohlubních), dochází k intenzivnějšímu odleptávání vrcholků oproti prohlubním a tím se celková výška nerovností snižuje do určité míry vlnitosti povrchu. Je to vlastně určitý způsob anodického odleptávání ve vhodném elektrolytu stejnosměrným proudem. Leštěné předměty jsou tedy anodami, katodou bývá olovo, titan ap. Vysoká proudová intenzita vyžaduje dostatečně dimenzované zdroje a přívody proudu. Lázeň sestává obvykle z koncentrovaných kyselin, hlavně fosforečné, sírové, chromové ap. Dobře se elektrochemické leštění osvědčuje u hliníku a korozivzdorných austenitických ocelí i u některých slitin mědi.

6.0 ANORGANICKÉ NEKOVOVÉ POVLAKY A VRSTVY

Ochranná funkce nekovových anorganických povlaků a vrstev vychází z charakteru materiálů a způsobu jejich vytváření, přičemž chrání především bariérovým způsobem (např. smalty), případně změnou korozní odolnosti (např. pasivací, oxidací) materiálu i dalšími způsoby např. katodicky u materiálů anorganických s obsahem zinku). Vazby nekovových povlaků a vrstev jsou obdobně jako u kovových povlaků a vrstev odvislé od způsobů jejich vytváření a jsou mechanické, fyzikální a chemické.

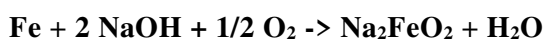
6.1 Konverzní vrstvy

Tyto vrstvy vznikají chemickou nebo elektrochemickou reakcí kovového povrchu s prostředím, jemuž je daný kov vystaven během povrchové úpravy. Na vytvoření anorganické konverzní vrstvy se **podílí jak kov, tak i prostředí** (vzniklá sloučenina obsahuje složky kovu i prostředí), přičemž tyto vrstvy se vytvářejí směrem od povrchu do materiálu. Konverzní vrstvy se využívají k různým účelům. Mimo využití v protikorozní ochraně jsou některé vrstvy vhodné jako určitý druh mazadla při tváření nebo zabíhání, jiné se uplatňují svými elektroizolačními vlastnostmi, tvrdostí, odolností proti otěru i dekorativním účinkem. Nejčastěji se jedná o vrstvy oxidů, fosforečnanů a chromátů kovů.

Barvení (oxidace) kovů. K nejstarším způsobům povrchové ochrany oceli patří ochrana tenkou vrstvou oxidů, které získáme ohřevem při zvýšené teplotě. Tímto způsobem můžeme vytvořit **oxidické vrstvy** různé tloušťky v závislosti na teplotě a době ohřevu (od popouštěcích barev po kovářské černění). Při ohřevu na vzduchu nedocílíme obvykle stejnoměrně zabarvenou vrstvu následkem nestejnoměrného rozdělení teploty na povrchu předmětu a následkem kolísání teploty. Stejněměrnější zabarvení (tzv. modření oceli) se provádí ohřevem (240 až 300 °C) v solné dusičnanové lázni.

Oxidické vrstvy na oceli mají většinou zvýšit ochranný účinek proti korozi a dodat povrchu určitý dekorační vzhled. Vzhledem k malé tloušťce těchto vrstev (500-800 nm) je jejich ochranný účinek malý a pro zvýšení korozní odolnosti se ještě impregnují. Vrstvy obvykle dobře chrání proti povětrnostním vlivům, odolávají potu a těžko se odírají.

Nejčastěji používaným oxidačním procesem je **černění oceli** v alkalických lázních (tzv. brunýrování), vzniklá tenká oxidická vrstva hnědočerné až černé barvy zlepšuje vzhled i korozní odolnost výrobků. Při alkalickém černění vzniklý reakcí koncentrovaného hydroxidu sodného se železem za přítomnosti oxidační látky železnatá sůl



která se působením oxidačních látek (NaNO_2 , NaNO_3) oxiduje na sůl železitou $\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$. Při vzájemném působení železnaté a železité soli se tvoří přesycený roztok oxidu železnato-železitého, který krystalizuje na povrchu výrobků a vytváří černý povlak. Černění je vhodné pro uhlíkové a nízkolegované ocele, méně vhodné pro litinu a vysoce legované ocele. Předměty, které jsou pájeny cínovou pájkou, nedají se tímto způsobem upravovat (alkalické prostředí - teplota 130 °C).

Dokonale korozně odolný a vzhledný oxid je možno získat jen na dobře mechanicky opracovaném povrchu. Povrchové vady (vrypy, poškrábání, místní zdrsnění ap.) se černěním nezakryjí, naopak po úpravě jsou ještě výraznější. Povrch výrobků musí být kovově čistý bez rzi, okují, mastnot a jiných nečistot, které by byly příčinou výrazných skvrn. Požadovaného vzhledu se

tedy dosáhne nejen dodržováním technologického postupu, ale i vhodnou předúpravou (např. pro lesklé povrchy předběžné leštění v omílacím bubnu, pro matové povrchy zdrsňení otryskáním nebo hydrofinišem). Dodatečné leštění vrstvy pro její malou tloušťku není obvykle možné.

Do této skupiny povrchových úprav patří i **barvení neželezných kovů**. Technický význam má ponejvíce oxidování mědi a jejích slitin v optice a jemné mechanice. Měď se barví persulfátem sodným v alkalickém prostředí, mosaz amoniakálním roztokem uhličitanu měďnatého. Hnědého zabarvení se dosáhne sulfidy. Sulfidy lze rovněž barvit stříbro nebo jeho povlaky. Podobný účel má i **patinování** mědi a bronzů. Dosahuje se jím nazelenalých povlaků, které na uměleckých dílech tlumí reflexy čistého kovu a napodobují staré předměty.

Oxidace hliníku. Zvláštní důležitost mají oxidické vrstvy na hliníku a jeho slitinách. Oxid utvořený na povrchu hliníku chemickou cestou je zpravidla hydrátován, proto se vytváření provádí elektrochemickým způsobem, **anodickou oxidací** (tzv. eloxování). Technologický postup eloxování spočívá jednak v předběžné mechanické úpravě, odmaštění, moření a v konečném vyloučení oxidické vrstvy. Podle způsobu leštění lze docílit matného i vysoce lesklého povrchu. Na vznik a vlastnosti vytvářených vrstev má vliv složení kovu a použité lázně, použité proudové podmínky, teplota lázně a doba působení. Změnou těchto činitelů možno ovlivnit barvu a tloušťku povrchové vrstvy, její tvrdost i pórovitost.

Podstata elektrochemické oxidace hliníku spočívá v tom, že v lázni, kterou tvoří elektrolyt, se hliník málo rozpouští. Průchodem stejnosměrného proudu mezi anodou (předmět) a katodou (hliníkový plech nebo olovo) dochází na počátku k rozpouštění hliníku na anodě, ale současně se zvyšuje počet hydroxylových iontů OH^- . Chemickou reakcí mezi ionty Al^{3+} a OH^- se tvoří na předmětech povlak nerozpustného hydroxidu hlinitého $\text{Al}(\text{OH})_3$. Vrstva vzniklého hydroxidu hlinitého postupně zabraňuje průchodu elektrického proudu a proto dochází vlivem odporu ke značnému ohřevu kovu. Tím se vrstva dehydratuje a mění na oxid hlinitý. Na rozdíl od galvanických pochodů vzniká při eloxování vrstva stejně silná bez ohledu na členitost výrobku. Vyplyvá to z předchozí podstaty oxidace (vytvořením tlustší vrstvy stoupá odpor - vrstva se tvoří na místech s nižším odporem).

Vrstvy vzniklé anodickou oxidací skýtají, jsou-li dostatečně tlusté a mají-li utěsněny póry, velmi dobrou ochranu proti korozi. Jsou trvalé i za vyšších teplot a odolávají dobře mechanickému opotřebení, slouží i jako elektrická izolace. Vrstvy mají velmi dobrý vzhled (snižují drsnost povrchu), který lze zlepšit barvením anodické vrstvy. Tvrdší a tlustší vrstvy mohou při tváření praskat, avšak porušená vrstva zůstává pevně lpět a neodlupuje se. Kromě toho vrstvy podstatně zvyšují přilnavost organických povlaků, nátěrů. Nejčastěji se eloxování provádí u výrobků spotřebního průmyslu (např. kuchyňské potřeby, galanterie ap.). Eloxování se však stále více používá i na předměty silně korozně namáhané (konstrukce letadel, lodí ap.) nebo ve stavebnictví (např. portály, zárubně oken ap.). Pro výborné izolační vlastnosti vrstvy se eloxované dráty používají jako náhrada vodičů měděných.

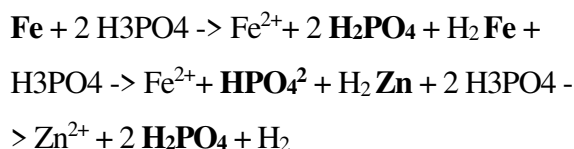
Existuje **řada způsobů** provádění anodické oxidace :

- nejběžnějším způsobem je eloxování v kyselině sírové stejnosměrným proudem. Pracuje se s lázni o koncentraci 15 až 27 %, při napětí kolem 12 až 18 V a proudové hustotě 1 až 2 A.dm^{-2} , za normální teploty. Doba eloxování závisí především na požadované tloušťce.. Pro běžné účely postačuje doba eloxování 20-30 minut, pro větší hloubky vrstev (max. 0,025 mm) až 120 minut. Získané vrstvy jsou průhledné až opalizující a poměrně křehčí.
- pro předměty méně korozně namáhané (galanterie ap.) se používá eloxování v kyselině sírové střídavým proudem. Proces oxidace je pomalejší, získané vrstvy mají menší tloušťku (0,005 mm) a jsou pórovité. Výhodné je vyšší využití lázně i možnost následného tváření výrobků bez poškození oxidické vrstvy.

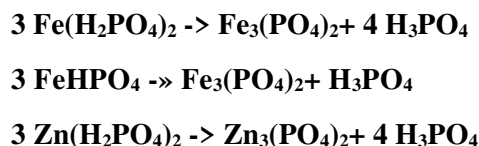
- u součástí namáhaných otěrem se požaduje úprava tvrdým eloxováním. U běžných vrstev bývá tvrdost 350 - 400 HV, tvrdé eloxované vrstvy dosahují tvrdosti 500 - 800 HV při tloušťce 0,025 až 0,075 mm (max. 0,150 mm). Jedná se o modifikovaný způsob úprav povrchu v kyselině sírové stejnosměrným proudem při hlubokém chlazení lázně (-5 až +5 °C) a intenzivním míchání. Vzniklé šedé a černé vrstvy se používají ve speciálních případech.
- eloxování v kyselině chromové se používá tam, kde se požaduje velmi dobrá korozní odolnost. Zbytky lázně z předchozích způsobů se velmi obtížně odstraňují z členitého povrchu ev. pórů, spojů ap., jsou pak příčinou tzv. vykvétání a hluboké koroze. Toto nebezpečí nehrozí při použití kyseliny chromové. Získané vrstvy jsou mléčně zakalené a nehodí se pro vybarvování organickými barvivy.
- existuje i řada lázní pro barevné eloxování. Jsou to buď lázně kyseliny šťavelové nebo lázně kyseliny sírové doplněné jednou nebo více organickými kyselinami (např. šťavelovou, sulfosalicylovou, maleinovou ap.). Vrstvy různých barevných odstínů jsou stálé na slunečním osvětlení i povětrnosti.

Fosfátování. Jedním z nejrozšířenějších způsobů chemické úpravy povrchu je fosfátování, při kterém se na povrchu vytvářejí nerozpustné krystalické terciální fosforečnany zinku, železa, vápníku a manganu. Je to ekonomicky levný a jednoduchý proces.

Podstatou fosfátování je **přeměna rozpustného dihydrogenfosforečnanu** (hlavní složka fosfatizačního přípravku) **na nerozpustný hydrogenfosforečnan** a fosforečnan příslušného kovu, jenž vzniká vlivem reakce kovového povrchu s fosfatizačním roztokem. Nejprve proběhne úvodní reakce, při které volná kyselina (přítomná v lázni) rozpouští kov za současného vzniku vodíku



Na styčné ploše kov-fosfátovací lázeň nastává úbytek volné kyseliny (zvýšení pH) v lázni a tím je porušena hydrolytická rovnováha fosfátovací lázně. Následkem toho dojde k disproportionaci hydrogenfosforečnanu na nerozpustný normální fosforečnan a volnou kyselinu fosforečnou



Vzniklá volná kyselina obnoví rovnováhu v lázni. Nerozpustný normální (terciální) fosforečnan zinečnatý krystalizuje na povrch oceli a vytváří tak ochrannou vrstvu. Převážně se fosfatizační přípravky vyrábí na bázi zinku (bonderizace), železa (walterizace), jen zčásti manganu (parkerizace) a vápníku.

Snaha po urychlení vlastního procesu vedla k použití tzv. urychlovačů, které jsou součástí moderních fosfatizačních lázní. Jsou jimi dusičnany, dusitany, chlornany ap., zajišťují stabilitu lázně a mají příznivý vliv na snížení pracovní teploty. Jestliže u původních lázní proces fosfatizace probíhal za teplot 95 až 98 °C po dobu 45 až 60 minut, u moderních lázní se snižuje teplota na 50 až 60 °C a dobu 5 až 10 minut - při ponorovém způsobu. Je však možno provádět fosfátování i postřikem.

Fosfátové vrstvy jsou odolné proti korozi (i proti mořské vodě), ale přímá ochrana samotnými fosfátovými vrstvami má význam jen ojedinělý. Mechanická pevnost vrstev je malá, vrstva je měkká a nesmí být poškozena. Fosfátová vrstva je také vždy pórovitá, přestože působí

dojem celistvosti. Má šedou až černou barvu. Důležitou vlastností pevně lpících fosfátových vrstev

je jejich schopnost vázat na sebe některé organické látky, čímž získá požadovanou ochranu. Dodatečná úprava spočívá v nasycení konzervačními a impregnačními prostředky, nátěrovými hmotami nebo pasivací.

Technologický postup fosfátování spočívá v předběžné úpravě (mechanické, odmaštění, moření), vlastní fosfatizaci a oplachu se sušením. Pro fosfátování ponorem se používá vyhřívaných ocelových van. Lázeň se vyčerpává nejen tvořením vrstvy na kovu, ale i vznikem nerozpustné sraženiny u dna. Proto při konstrukci vany je nutno dbát, aby sedlina nevířila a dala se odstraňovat. Použití fosfátových vrstev je široké, je tedy důležitý vhodný výběr fosfatizačních přípravků, protože na nich především závisí tloušťka a typ fosfátové vrstvy.

Má-li být využito fosfátování jako **ochrana před korozí** hromadně vyráběných strojních součástí je nutno spojit fosfatizační proces s **impregnací**. Vázané množství impregnačního prostředku je tím větší, čím je fosfátová vrstva tlustší. Proto se používají převážně zinečnaté fosfátové vrstvy o hmotnosti 150 až 300 mg.dm². Do fosfatizačního procesu se zařazuje ještě chromátový oplach po fosfátování, který zajišťuje pasivaci pórů a zvýšení odolnosti fosfátové vrstvy. Konečnou operací je impregnace olejem, vazelínou nebo vosky.

Fosfátová vrstva ve spojení s vhodnými mazivy vytváří mezivrstvu, která snižuje tření mezi nástrojem a tvářeným výrobkem, je tedy vhodná jako **úprava před tvářením za studena**. Za tímto účelem se fosfátované předměty ponořují do horkého roztoku mýdla (tzv. mýdlování), kde dochází k adsorpci mýdla fosfátovou vrstvou a současně vznikají nerozpustná zinečnatá mýdla. Při tváření se část mýdla odstraní, ale zbytek se změní v sklovitou vrstvičku soudržného filmu, který pevně přilne ke kovu a velmi podstatně snižuje tření. Používá se většinou zinečnatých fosfátových vrstev o hmotnosti 30 až 200 mg.dm², s vyšším stupněm tváření se volí větší tloušťky fosfátové vrstvy.

Dalším využitím fosfátových vrstev je vytvoření **podkladové vrstvy pod organické nátěry**. Zvýšení korozní odolnosti je způsobeno tím, že fosfátová vrstva brání podrezávání nátěru a zvyšuje jeho přilnavost ke kovovému povrchu. Protože u tlustých fosfátových vrstev může docházet k uvolňování jednotlivých krystalů, požadují se pro tyto účely jemnozrnné a tenké vrstvy o hmotnosti 10 až 60 mg.dm². Mimo úpravu složení lázní (urychlovače) a vhodnou technologii (postřik) je hlavním prostředkem pro zjemnění zrna fosfátových vrstev tzv. aktivační oplach před fosfátováním. Jde v podstatě o velmi zředěné roztoky alkalických fosforečnanů s přísadkou tzv. aktivovaného Ti-fosfátu ev. slabý roztok kyseliny šťavelové. Při aktivačním oplachu se na kovovém povrchu zvýší tvorba krystalizačních center, ve kterých začíná vlastní růst fosfátové vrstvy.

Pro fosfátování pohyblivých strojních součástí za účelem **zlepšení záběhu** se používá manganových fosfátových vrstev. Vrstva fosforečnanu manganatého se vyznačuje větší tvrdostí než fosfátové vrstvy s obsahem zinku a v důsledku odlišné krystalické struktury mají tyto vrstvy s obsahem manganu i větší nasáklivost oleje. Fosfátová vrstva zkracuje dobu záběhu, zmenšuje opotřebení součástí a snižuje i hlučnost.

Fosfátování se využívá i pro **vytváření izolačních vrstev** např. na povrchu trafoplechů. Používají se zinečnaté fosfátové vrstvy podobné jako u vrstev, jež slouží jako ochrana proti korozi.

Fosfátování se neprovádí jen u oceli nebo zinku. Nově vyvinuté fosfatizační přípravky se používají i pro úpravu povrchu dalších barevných kovů pro zvýšení korozní odolnosti a hlavně zlepšení přilnavosti nátěrů organických hmot. Takto je možno např. upravovat hliník a jeho slitiny - při pokojových teplotách se vytváří barevné povlaky o hmotnosti 5 až 30 mg.dm².

Chromátování. Chromátování je nejrozšířenějším způsobem **pasivace**. Používá se v široké míře pro zvýšení korozní odolnosti oceli i neželezných kovů, tedy jako konečné úpravy pro lehká korozní prostředí i jako mezivrstvy pod organické nátěry, zvyšující jejich přilnavost a zamezující pronikání korozního media pod povlak. Chromátování je levnější než fosfátování. Chromátovací lázně mohou být alkalického nebo kyselého typu.

Alkalické lázně se dnes používají již méně. Mimo chromové soli obsahují alkálie ev. zásadité soli příp. křemičitany pro utěsnění pasivační vrstvy. Kov reaguje s chromany za vzniku hydroxidu kovu, hydroxidu chromitého, sodné soli kovu a vodíku. Z nerozpustných hydroxidů se vytváří nerozpustný chromátový povlak. Průběh chemických reakcí při chromátování není dosud jednoznačně vysvětlen.

Modernější jsou **kyselé chromátovací lázně**. Jejich hlavní složkou je kyselina chromová, komplexotvorné látky pro vázání kovových iontů na urychlovače. Lázně pracují v kyselé oblasti (pH 1 až 2,5), jsou stálé a odolné v provozu, dají se regenerovat. Šestimocný iont chrómu (Cr^{6+}) se při reakci s kovovým povrchem v kyselé lázni částečně redukuje na troj mocný (Cr^{3+}), se současným vzrůstem pH a vytváří se vrstva, složená ze směsi sloučenin chrómu a základního kovu. Mechanismus tvorby chromátových vrstev je závislý na anionech přidávaných do kyselých roztoků chromových sloučenin. Kvalitu chromátové vrstvy ovlivňuje nejen složení lázně, ale i pracovní podmínky při vytváření chromátové vrstvy.

Známe je chromátování oceli ve vroucí lázni obsahující 1 až 2 g.dm⁻³ oxidu chromového i chromátování hliníku a jeho slitin v kyselých lázních pracujících za normální teploty. Nejrozšířenější je však chromátování zinkových a kadmiových povlaků. Chromátové vrstvy zajišťují zvýšenou korozní odolnost těchto povlaků jednak pasivačním účinkem chromových sloučenin, přítomných ve vrstvě, jednak vytvořením fyzikálně bariérového efektu. Chromátové vrstvy lze vylučovat od tenkých čirých, přes jasně modré, žlutě irizující až po olivové, hnědé a černé. Rozdílnost barvy je způsobena především interferencí barev tenkých vrstev a přítomností sloučenin chrómu ve vrstvě. Při chromátování povlaků je nutno počítat s tím, že některé chromátovací lázně jsou dosti agresivní a během úpravy odleptávají část vytvořených povlaků.

6.2 Keramické smaltování

Smalty jsou typickým představitelem nekovových anorganických povlaků. Jejich ochranná funkce spočívá ve vytvoření nerozpustné, celistvé vrstvy natavené na podkladovém kovu, která izoluje kov od působení agresivních prostředí. Základní podmínkou této funkce je vyhovující přídržnost a neporéznost povlaku.

Smalty - jsou v podstatě **skla modifikovaných vlastností**, které umožňují jejich přilnavost k povrchu kovů. Základní stavební jednotkou smaltů jsou tetraedry (SiO_4)⁴⁻, vyskytují se v krystalickém i amorfním stavu. Vyrábí se ze skloviny, která je složena :

- ze sklotvorných oxidů, ať již kyselých (křemen, kyselina boritá), neutrálních (živec, kaolin, borax), nebo zásaditých (uhličitan sodný, draselný, vápenatý)
- z pomocných surovin jako jsou přídržné oxidy (nikelnatý, kobaltnatý), kalidla (oxid ciničitý, titaničitý), barvítka (oxid chromitý, kobaltnatý, manganičitý, železitý), oxidační látky (dusitan draselný, oxid manganičitý)

Existuje řada názorů na podstatu spojení smaltu s kovem. Vlastní přídržnost souvisí s tvorbou tenké vrstvy oxidů Fe₂CU při vypalování. Tato adheze se zvyšuje přítomností přídržných oxidů ve smaltu.

Smalt chrání bariérovým způsobem a proto nesmí být povlak pórovitý, což zaručuje jeho dostatečná tloušťka. Povlak musí mít též dostatečnou korozní odolnost, určenou složením frity, aby se neztenčoval. Smalty jsou narušovány výhradně chemickými procesy (rozpuštění ev. vyluhování). Kyselinovzdornost zvyšují SiO₂, Al₂O₃, TiO₂ ap., snižují naopak Na₂O, PbO, CaO ap. Obvykle vyšší korozní odolnost vykazují smalty s krystalickou fází. Pro dobrou tepelnou a

chemickou odolnost smaltů je to vhodná úprava pro silně agresivní prostředí (mimo kyselinu fluorovodíkovou a koncentrované hydroxidy - štěpí síť SiO_4), zvláště při vysokých teplotách a tlacích. Předností sklovitých minerálních smaltů je to, že jsou souvislé, mají vysokou odolnost proti otěru a izolační schopnost při současném ozdobném efektu. Výhodou je i dlouhá životnost za vyšších teplot (běžně 700 °C, speciální až 1100 °C), je však nutno počítat s možností poškození při rychlých a častých teplotních změnách prostředí v důsledku nižší tepelné vodivosti a nižší tepelné roztažnosti smaltů. Mechanické vlastnosti smaltů závisí na podílu krystalické fáze a velikosti pórovitosti (obvykle pevnost v tlaku bývá 700 - 1300 MPa, pevnost v tahu 70 - 90 MPa, tvrdost mezi 5. a 7. stupněm Mohsovy stupnice). Další nevýhodou smaltů je jejich křehkost a tím možnost poškození povlaku nárazem nebo při upevňování šrouby. Vzhledem k výhodným vlastnostem se technického smaltování poměrně často používá, zejména v chemickém a potravinářském průmyslu.

Vrstvy smaltu se na povrch nanášejí ve formě suspenze (břečky) poléváním, máčením nebo stříkáním (u litinových předmětů i poprášením) a po vysušení se vypalují při 800 až 950 °C. Nanášejí se základní a krycí vrstva nebo jednovrstvé smalty. Moderními způsoby je nanášení v elektrickém poli (bez sušení) a elektroforézou.

Základní smalt - je určen k natavování přímo na kov a k vytvoření přídržné mezivrstvy mezi kovem a funkčním povlakem. V důsledku přídržné reakce dochází k pevnému spojení sklovitého povlaku a kovu.

Krycí smalt - se natavuje na vypálený základní povlak a vykazuje požadované příslušné vlastnosti chemické, fyzikální, mechanické, které závisí od složení tohoto povlaku. Krycí smalty mohou být zakalené nebo transparentní. Hlavním typem zakalených smaltů jsou v současné době smalty titaničité a titaničitozirkoničité. Menší význam již mají typy antimonové, cíničité a ceričité. Zakalené smalty lze barvit na pastelové odstíny, transparentní smalty jsou většinou univerzálně barvitelné.

Jednovrstvé smalty - spojují aplikační vlastnosti základních smaltů a funkční vlastnosti smaltů krycích. Jsou ekonomicky (energeticky) výhodné a používá se jich zvláště na konstrukčně složitější výrobky, kde tlustší nános smaltů dvouvrstvých je nevýhodný z hlediska vzniku pnutí, které působí porušení celistvosti povlaku.

Podle použitého povlakového kovu rozdělujeme smalty na ocel, litinu, hliník a smalty speciální. Oceli s vyšším obsahem uhlíku (nad 0,1 %) se smaltují obtížně, neboť uhlík reaguje s oxidy ve smaltu za vývinu plynů během vypalování, jež způsobují vady povlaku (bublíny, krátery ap.). Obdobně u šedé litiny je požadována rovnoměrná, jemnozrnná, perlitická struktura o vhodném chemickém složení litiny. Volný cementit, stejně jako hrubozrnný grafit, způsobují nesnáze při smaltování. Nepříznivý vliv má také vyšší obsah a nerovnoměrné rozložení fosforu ve struktuře (vznik steaditu - teplota tání 950 °C). Negativní vliv na jakost povlaku (výskyt šupin) má i vodík, jehož zdrojem může být samotný kov (metalurgie, moření), pecní atmosféra i volná a vázaná voda ve smaltu. Hliníkové slitiny s vyšším obsahem hořčíku a mědi se smaltují obtížně.

Ve všech případech povrch součástí před smaltováním musí být zcela čistý. Čistění se provádí mechanickými nebo chemickými způsoby. Odlitky se obvykle žíhají pro odstranění různých nečistot z pórů, zmenšení obsahu plynů i ke snížení vnitřního pnutí. Obdobnou pozornost vyžaduje i předúprava svařenců.

Podle způsobu zpracování rozdělujeme smalty pro aplikaci :

- za mokra ve formě vodních suspenzí,
- za sucha ve formě pudrů (na litinu),
- ve formě suchých hydrofobizovaných prášků (pro nanášení v elektrostatickém poli vysokého napětí).

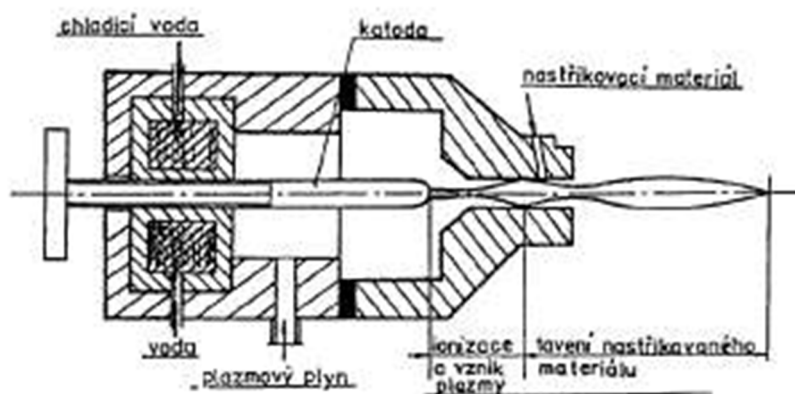
Navážené a homogenizované suroviny se taví za teplot 1150 až 1400 °C podle druhu skli oviny. Rztavená sklovina se vypouští do vody, kde vznikají zrníčka skli oviny, tzv. frita, která se pak suší a mele za sucha nebo za mokra s různými přísadami. Těmito přísadami jsou např. soda, borax, dusitan sodný, jež mají za úkol upravit tečení smaltové břečky. Dále látky působící na vypalovací interval povlaku (křemen, živec).

Vlastnosti smaltu závisí na složení smaltu (frity) i technologii smaltování. Při navrhování smaltového povlaku je nutné znát a přihlížet k vlastnostem základního kovu, neboť při smaltování dochází k pevnému spojení dvou různých materiálů o různých chemických i fyzikálních vlastnostech.

6.3 Žárově stříkané povlaky

Keramické a kovokeramické povlaky mají výbornou odolnost proti žáru a často i proti kyselinám a roztaveným kovům, velkou tvrdost (odolnost proti opotřebení) a malý součinitel tepelné i elektrické vodivosti. Podle přizpůsobivosti ke kovovým základním materiálům (substrátu) a druhu chemické vazby je možno tyto materiály rozlišit do tří skupin :

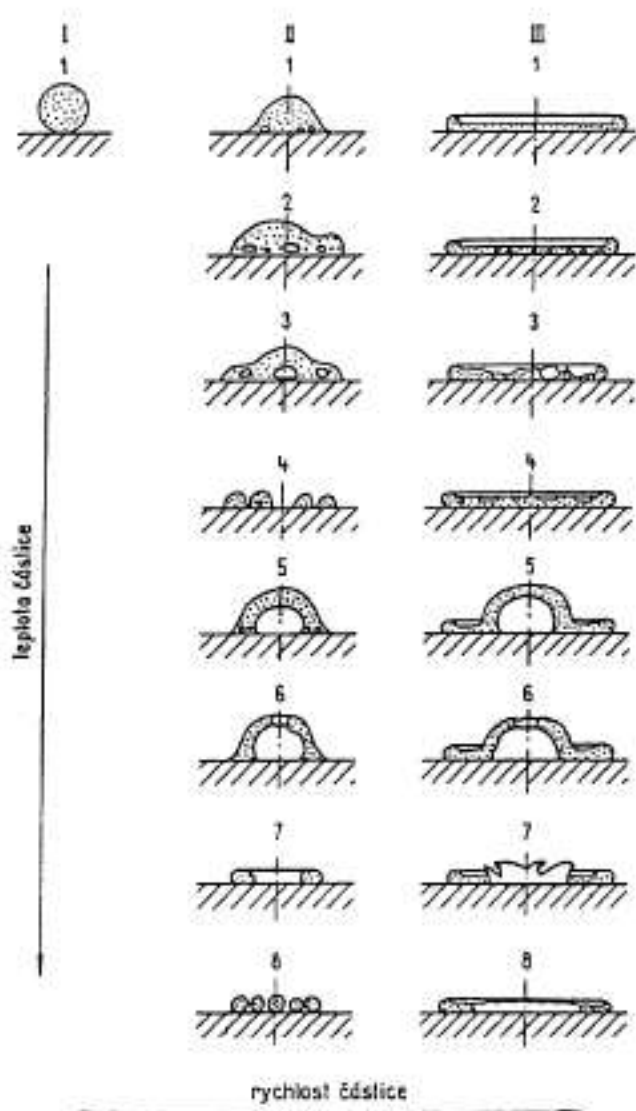
- materiály metalické (boridy, karbidy a nitridy přechodových kovů) - vysoká adheze k základnímu materiálu, vysoký bod tání, dobré únavové vlastnosti, použití jako mezivrstva,
- materiály kovalentní (boridy, karbidy a nitridy hliníku, křemíku a bóru) - vysoká tvrdost, špatná přilnavost k základnímu materiálu,
- materiály (keramické) iontové (oxidy hliníku, zirkonia, titanu, berylia) - vysoká chemická a strukturní stabilita, vysoké hodnoty koeficientu tepelné roztažnosti, nízká schopnost interakce s okolím.



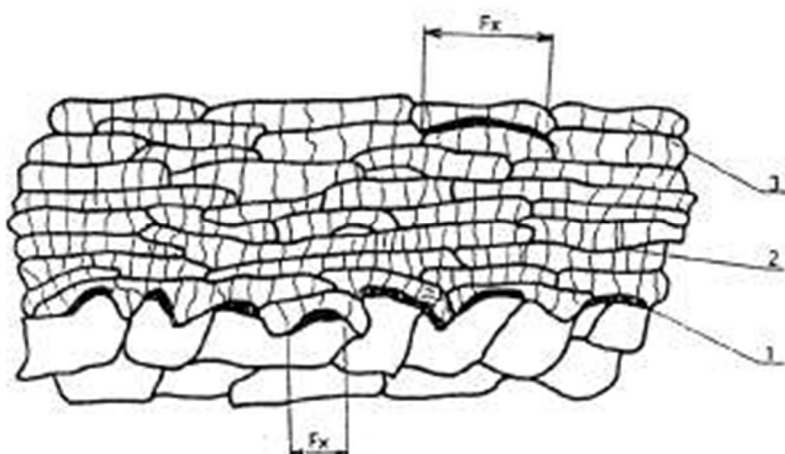
Obr. 6.1: Schéma zařízení plazmového hořáku pro stříkání

Vzhledem k vysokým teplotám tání těchto látek teprve použití plazmových hořáků /obr. 6.1/ rozšířilo možnosti vytváření stříkaných povlaků. **Plazmové technologie** mají svůj základ v rychlém natavení prášků přiváděných nosným plynem do plazmy a vržením velkou rychlostí na povrch substrátu. I když čas setrvání částic prášku v plazmě je velice krátký (10^4 až 10^2 s) vysoká teplota plazmatu (až 20 000 °C)

je ovlivňuje nejen tepelně, ale může docházet i k dalším fyzikálně chemickým reakcím. Vysoké výtokové rychlosti (80 až 500 m.s⁻¹) udělují prášku kinetickou energii, která se při nárazu na substrát mění na tepelnou a deformační. Dopadem se kapkovitá částice mění na plochý disk (čočku), způsobí tlakovou vlnu a event. rozstříknutí materiálu /obr. 6.2/. Impulsní tlak může dosáhnout až 1 GPa a působí po dobu 10^7 až 10^5 s. Tvary a rozměry ztuhlých částic jsou ovlivněny řadou faktorů - teplotou a viskozitou dopadajících částic, jejich smáčivostí, rychlostí dopadu a ochlazování, rozměry, ale i vlastnostmi substrátu, geometrií povrchu, jeho teploty atd. Ztuhnutí a ochlazení částice trvá 10^{-7} až 10^{-4} s. Tyto extrémně vysoké rychlosti na jedné straně se promítají do potlačení likvačních a překrystalizačních procesů (vznik nestabilních fází), na druhé straně se



Obr. 6.2: Schéma charakteristické deformace dopadajících částic (kapek) na základní



Obr. 6.3: Schéma struktury povlaku /rozhraní 1- mezi povlakem a substrátem, 2- mezi jednotlivými vrstvami, 3- mezi částicemi/

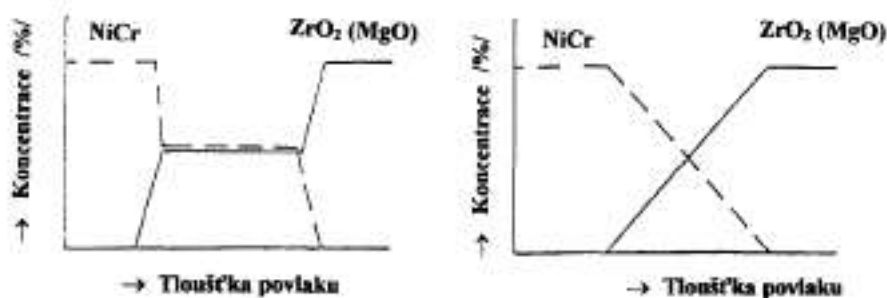
projevuje možnost ovlivnění těchto procesů substrátem a okolním prostředím. Současně s dopadem částice nastává i tepelné ovlivnění substrátu do hloubky několika μm s rychle klesajícím gradientem teploty (10^5 K.cm^{-1}). Při obvyklých podmínkách plazmatického nástřiku nepřestoupí průměrná teplota povrchu základního materiálu 200°C . Následující částice a její dopad resp. překrytí částice ztuhlé se realizuje za $0,01 \text{ s}$, tedy následně deponované částice tepelně více neovlivňují částice zakotvené než původní základní materiál. Takto vzniklý povlak má charakteristickou **lamelární strukturu** (překrývající se rozprostřené droplety) až s hustotou $80-95\%$ ideálního materiálu v důsledku kompaktního a pórů, jak uzavřených, mikrodutin a otevřených tak /obr. 6.3/. Mimo pórovitosti

jsou tyto povlaky charakteristické i velkým vnitřním pnutím vzniklým rozdílem roztažnosti materiálů a rychlými teplotními změnami.

Složení povlaku je výrazně rozdílné od základního materiálu, aby splnilo požadované mechanické, fyzikální a chemické požadavky. Existují tedy snahy o odstranění skokového rozhraní mezi substrátem a vlastním povlakem, tj. minimalizovat rozdíly tepelné roztažnosti, modulu pružnosti, v krystalografické struktuře, vzájemné rozpustnosti, obtížnosti difúze ap. Stav je možno dosáhnout:

- vytvářením vhodných mezivrstev,
- skládanými (sendvičovými) povlaky,
- stupňovitými (gradientními) povlaky /obr. 6.4/.

Teoretický rozbor a popis vlastností gradientních povlaků není v současné době znám. Mimo roli spojení jednotlivých částic zde svou úlohu má i jejich rozložení. Např. při nerovnoměrném



Obr. 6.4: Schéma složení gradovaných povlaků /a- jednostupňový, b- plynule gradovaný/

obsahu jednotlivých složek může jedna z nich vytvářet síťoví, které pak význačně ovlivňuje konečné vlastnosti povlaku.

Výsledky vlastností povlaků jsou především dány vazbou mezi jednotlivými částicemi a mezi základním materiálem.

Pevnost spojení

povlaku s podložkou (substrátem) bývá označováno jako adheze, kdežto pevnost spojení částic v povlaku jako koheze. V zásadě se autoři shodují, že pevnost spojení je výsledkem působení těchto sil:

- síly mechanického zakotvení,
- síly fyzikálního působení (Van der Waalse),



- síly chemického působení

a)

b)

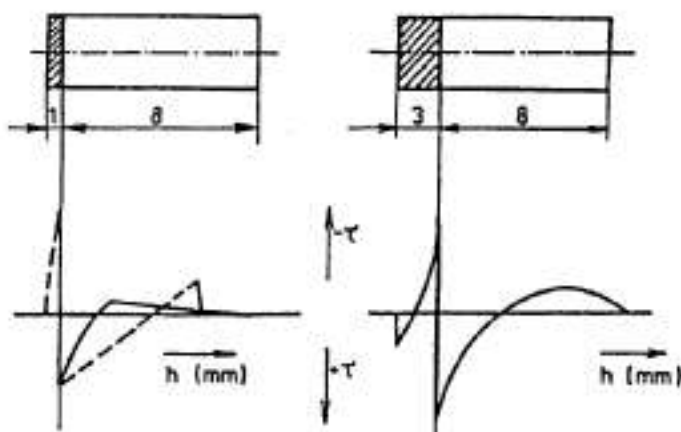
Obr. 6.5: Typy mechanického spojení nástřiku se substrátem /a- klínové, b- kotvové/

Mechanické spojení je v zásadě ovlivňováno geometrií povrchu (aktivizace mechanickým čištěním) a vhodnou deformovatelností dopadající částice, což zaručuje vyplnění nerovnoměrností povrchu /obr. 6.5/. I když velikost sil mechanického působení je poměrně nízká (řádově MPa), v některých případech zajišťuje (kov-keramika) až 99 % pevnosti spoje. Objasnění povahy jednotlivých typů vazebních sil je složitou otázkou. Přehlednutí fyzikálně-chemických procesů při vytváření povlaků (i když probíhají vysokými rychlostmi), stejně jako jejich upřednostňování vede k nepřesnostem. Obecně pro vytvoření chemické vazby je nutno vytvořit potřebné energetické podmínky a přivést materiály do vhodné vzdálenosti (10 až 100 nm), aby mohly být uplatněny atomární vazby. Vytvoření aktivační energie ke spojení jednotlivých částic přispívají při zárověm nástřiku především :

- tlaková energie částice,
- doba vzájemného působení,
- teplota a teplotní cyklus kontaktu.

Mechanická aktivace při plazmatickém nástřiku je nedostatečná a pro vytvoření chemické vazby je rozhodující aktivace termická. Vazba mezi keramikou a kovem může probíhat nejen přímým spojením, ale i prostřednictvím vzájemně rozpustných oxidů (např. Cr-Al₂O₃ resp. Cr₂O₃ - Al₂O₃). Pevnost spojení může být ovlivňována i dalšími faktory jako je např. vytváření kvazikoherentního rozhraní vlivem topotaktických vztahů ap.

Pro všechny druhy stříkaných povlaků, keramických i kovových platí, že jejich přilnavost k základnímu materiálu klesá se stoupající tloušťkou povlaku. Snižování přilnavosti povlaků je zapříčiněno vznikem **vnitřních pnutí**. Hlavním důvodem vzniku těchto pnutí jsou velké teplotní rozdíly a různé součinitele teplotní roztažnosti povlaku a základního materiálu. Je však nutno uvážit i ostatní zdroje, jako jsou fázové přeměny, deformace základního materiálu vyvolané teplotním gradientem i nehomogenním teplotním polem. Výpočet napětí je značně složitý nejen vzhledem k tomu, že jde o dynamický děj, ale i proto, že děj je ovlivněn dopadem velkého počtu částic nestejnoměrných vlastností. Proto také vypočtené hodnoty se liší od hodnot zjištěných experimentálně. Důležitá není jen absolutní hladina napětí, ale i charakter rozložení v průřezu. Na obr. 6.6 je schéma rozložení napětí v tenkém a tlustém povlaku. Gradient napětí i skok napětí v dělicí rovině je u tlusté vrstvy vyšší, přičemž dochází i ke změně znaménka napětí. Jako další faktor působící na snížení pevnosti s rostoucí tloušťkou povlaku se uvádí vyšší výskyt trhlin a nespojitostí.



Obr. 6.6: Schéma rozložení napětí u tenkého a tlustého povlaku

třecích dvojicích. Nástřiků se používá nejen jako prvotní technologie, ale i často k renovaci opotřebovaných dílů, jež mnohdy získají vyšší užitné vlastnosti. Velkou výhodou této technologie je její mobilita, možnost opatřovat povlaky rozměrné předměty, které jinými způsoby nelze zpracovávat.

Využití plazmatických nástřiků

rozšiřuje možnosti zlepšení odolnosti základních materiálů zejména proti:

- vysokým teplotám (tepelné bariéry),
- korozi za běžných i vysokých teplot i tepelné únavě,
- opotřebení otěrem a erozí,
- elektrickému průrazu.

Typické vlastnosti jako např. pórovitost nástřiku mohou být ovlivněny technologií (např. snížení vlivem detonačního způsobu nanášení) a využity u biokompatibilních materiálů, tepelných bariér nebo jako zásobníky maziva ve

6.4 Anorganické nátěry, obklady a vyzdívky

Jako katodické ochrany oceli se používají anorganické nátěry obsahující velký obsah zinku (90 až 95 %), kde jako pojivo je křemičitan olovnatý a vytvrzují se fosforečnany. Nanášejí se natíráním nebo stříkáním. Podobný účinek mají i nátěry ze zinkového cementu, jejich výhodou je, že mohou být nanášeny na mokrý ocelový povrch, což je důležité zejména při stavbě lodí. Jejich podstatou je směs oxidu zinečnatého a roztoku chloridu zinečnatého, která tuhne podobně jako cement.

Dalším typem mohou být nátěry nebo pasty s bariérovým ev. separačním účinkem. Jsou to např. nátěry chránící kovové součásti před účinky atmosfér při tepelném ev. chemicko-tepelném zpracování. Jako plnidla se tedy používá látek bránících průchodu jednotlivých složek z vnějšího prostředí k povrchu předmětu. Je to např. měď při cementaci, cín při nitridaci, kaolin, křemelina, oxid boritý při oxidaci ap. Důležitým technologickým požadavkem pro tyto nátěry není jen dobrá

nanášecí schopnost a ulpění povlaku během zpracování, ale i neovlivnění kalících lázní a vhodný způsob odstranění. Jiným příkladem je používání nátěru vápenného mléka jako separačního prostředku zabráňujícího ulpění rozstříků při svařování.

Ocel určená k zalití do betonu může být chráněna před korozí nanesením upravené suspenze cementu. Jako suspenzní prostředí se použije voda, v níž jsou rozpuštěna pojiva, obvykle škrobovité látky. Ochranné vlastnosti cementu lze zvýšit přidavkem pasivačních prostředků (např. chromáty). Pórovitost a nasáklivost cementu se snižuje přidavky mazlavého mýdla, hydraulického vápna, dehtovými přípravky - možno ji snížit i parafinovými, asfaltovými nátěry nebo nátěry vodního skla. Protikorozi ochrana cementem (torkretace) se hodí pro prostředí vody a organických látek, rozpustidel a pohonných hmot. Nehodí se pro prostředí minerálních kyselin (ani zředěných). Povlaky nejsou odolné proti mrazu, nehodí se ani tam, kde jsou značné změny vlhkosti a teploty (různá tepelná roztažnost kovové konstrukce a nátěru).

Obklady a vyzdívky sice nepatří do vlastního vytváření povlaků nebo vrstev u kovových materiálů, ale velmi často se používají k ochraně nosných konstrukcí proti těžkým korozním podmínkám a abrazivnímu i tepelnému vlivu prostředí. Z hlediska koroze a opotřebení se používají nejčastěji hutné, bezpórovité dlaždice, cihly nebo tvarovky kameninové, porcelánové, čedičové, skleněné nebo z kyselinovzdorného betonu. Jsou zakládány do hydraulických nebo kyselinovzdorných tmelů. Vedle těchto tmelů, které mají určitou propustnost, se používají i nepropustné tmely na pryskyřičné bázi.

Z hlediska tepelných bariér se používají hutné, pórovité, práškové i vláknité tepelně izolační materiály dle výše provozní teploty a mechanického namáhání. Materiály mohou být kyselé, zásadité nebo neutrální povahy. Nejvyšší žárovzdornost vykazují oxidické materiály na bázi hliníku, hořčíku, vápníku, křemíku a zirkonu. Pro nižší teploty a namáhání se volí porézní materiály ev. čedičová, skleněná vlákna, křemelina ap.

7.0 KOVOVÉ POVLAKY A VRSTVY

Pro vytváření kovových povlaků a vrstev se používá řady kovů od velmi ušlechtilých - vzhledem k železu pozitivních, až po kovy méně ušlechtilé - vzhledem k železu negativní. Přes velkou rozmanitost materiálů a používaných technologií je možno uvést řadu obecných vztahů pro mechanismus ochranného působení kovových povlaků. Nejdůležitějším hlediskem pro hodnocení ochranné funkce kovových povlaků je **tloušťka a poréznost** povlaku. Životnost povlaku je přímo závislá na tloušťce, neboť se tak snižuje počet korozně významných pórů. Optimální je ten stav, kdy povlak je neporézní. Mezi tloušťkou a životností povlaků však není jednoduchá závislost, protože korodující povlak se postupně stává poréznějším a tak je nutné brát v úvahu i vliv podkladového materiálu. Stejně tak není zanedbatelný ani vliv nestejnorodosti a nehomogenity povlakového kovu zapříčiněný obvykle změnou některé určující veličiny technologie pokovení.

*Tab. Srovnání elektrochemické
II: a průměrné korozní odolnosti
ušlechtilosti*

Elektrochemická ušlechtilost	Korozní odolnost
Au	Au
Ag	Zr
Cu	Ti
Pb	Ag
	- Cr a CrNi oceli - pasivní stav
Sn	Cr
Ni	Cu
Cd	Ni
Fe	
Cr	Pb
	- Cr a CrNi oceli - aktivní stav
Zn	Al
Mn	Sn
	- ocel a litina -
Zr	Fe
Ti	Cd
Al	Zn
	- Mg slitiny -
Mg	Mg
	Mn

S ohledem na svou funkci v elektricky vodivém prostředí se kovové povlaky rámcově dělí na katodické a anodické vzhledem k základnímu kovu (obvykle oceli) v daném prostředí. Elektrochemickou ušlechtilost kovu, nebo také, fyzikálně vyjádřeno snahu kovu uvolňovat elektrony a přecházet do iontového stavu (oxidovat), je možno charakterizovat standardním potenciálem kovu (viz tab. I, kap.2). Takováto řada však nepodává přesný obraz o skutečné korozní odolnosti, která je podmíněna mnoha dalšími činiteli, např. ochrannými vlastnostmi tenkých vrstev na povrchu některých kovů (Al, Cr ap.). To má za následek i rozdíly v jejich postavení v řadě průměrné korozní odolnosti kovů a jejich slitin (tab. II). Korozní rychlosti mohou být za různých podmínek a stavu materiálu odlišné.

Katodické ochranné povlaky fungují oproti základnímu materiálu jako katoda, jsou tedy ušlechtilejší. Nebezpečí jejich použití spočívá v tom, že v případě větší poréznosti nebo porušení povlaku nastane intenzivní koroze anody,

tj. základního kovu pod ochrannou vrstvou. Poréznost zde však nehraje většinou podstatnou roli, ačkoliv anoda je oproti katodě příliš malá a měla by prudce korodovat. Podstata zdánlivé nesrovnalosti spočívá v tom, že většinou nejsou dostatečně splněny podmínky pro funkci takového článku. Výjimku tvoří silně agresivní elektrolyty. Životnost katodických povlaků v atmosférických podmínkách je zpravidla dobrá, protože i za podmínek vzniku článku dochází ke korozi, ale korozní produkty mají většinou ochrannou funkci.

Anodické ochranné povlaky fungují proti základnímu materiálu jako anoda. Jejich funkci však nelze chápat jako jednoduchý elektrochemický děj, při kterém by vlastně povlak fungoval jako obětovaná anoda. Jako anodické povlaky se uplatňují takové kovy, které sice reagují v daném prostředí, ale výsledkem je vznik korozních zplodin odolných proti další korozi. Vlastní ochrannou funkci mají tedy korozní zplodiny na povrchu anodického povlaku. Příkladem takového ochranného kovu je hliník, který v atmosférických podmínkách reaguje za vzniku ochranného korozního produktu (oxidu Al_2O_3), podobně se chová i zinek, reagující za vzniku oxidu ZnO .

Základním hlediskem, které ovlivňuje volbu kovových povlaků je, zda funkční i vzhledové požadavky dovolí, aby se během času na povrchu povlaku utvořila vrstva korozních zplodin, které působí postupnou ztrátu lesku nebo i dalších vlastností. Jsou-li korozní zplodiny nežádoucí, je nutno volit neporézní povlak z ušlechtilého kovu. Povlaků z drahých kovů se používá pouze na speciální účely, především v elektronice a elektrotechnice. Základními zástupci katodických povlaků pro atmosférické podmínky jsou různé typy Cu-Ni-Cr vrstev. I v agresivních podmínkách je chrom odolnější, je proto nezbytnou složkou dekorativních povlaků. Z anodických povlaků se proti korozi v atmosférických podmínkách používá zejména povlaků zinkových a hliníkových

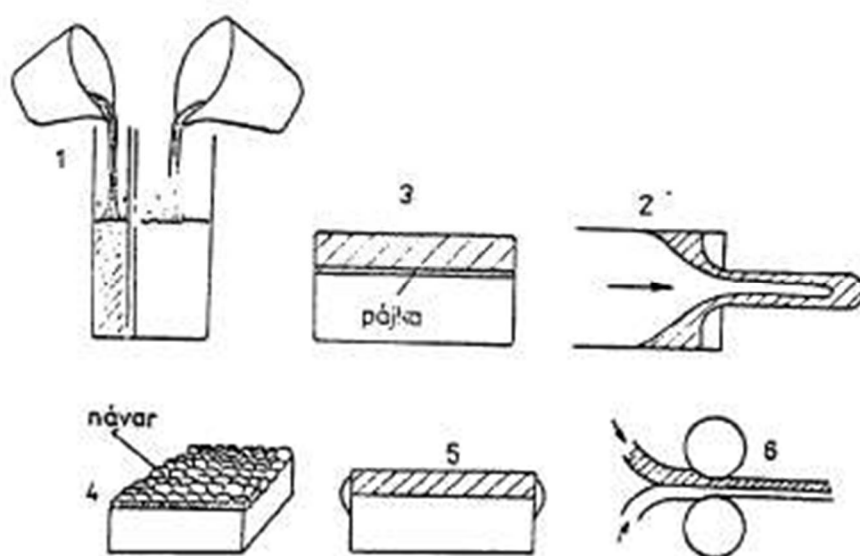
Ochranná funkce kovových povlaků a vrstev spočívá v protikorozním legování, katodické ochraně a bariérové ochraně povrchu. Vytvoření difúzní vrstvy (např. termodifúzním chromováním) se povrch obohatí legujícím prvkem a vlastnosti jsou určeny složením materiálu této vrstvy. Vytvoří-li se vrstva či povlak, který je v daném prostředí i z hlediska elektrochemického méně ušlechtilým kovem (např. u oceli zinkem), stává se povrch anodičtější a poskytuje podkladovému kovu katodickou ochranu. Mnohdy se tvorbou korozních produktů s lepšími ochrannými vlastnostmi výrazně zmenší korozní rychlost. Kovový povlak, který má k prostředí menší afinitu

než podkladový kov, chrání bariérovým způsobem (např. Cu, Ni, Sn, Cr ap.) a jeho ochranná

účinnost proto závisí na pórovitosti povrchu.

Výsledné vlastnosti kovových vrstev a povlaků závisí i podstatně

na podkladovém (základním) materiálu a jeho zpracování. Jedná se hlavně o spojení (zakotvení) kovových povlaků s podkladovým kovem a vztah mezi původním povrchem podkladového kovu a novým kovovým



Obr. 7.1: Schematické znázornění různých metod plátování kovů /1- povrchem povlaku. První lití, 2- protlačování, 3-pájení, 4-navarování, 5- tváření výbuchem, 6- Projevení nejvíce mechanickém

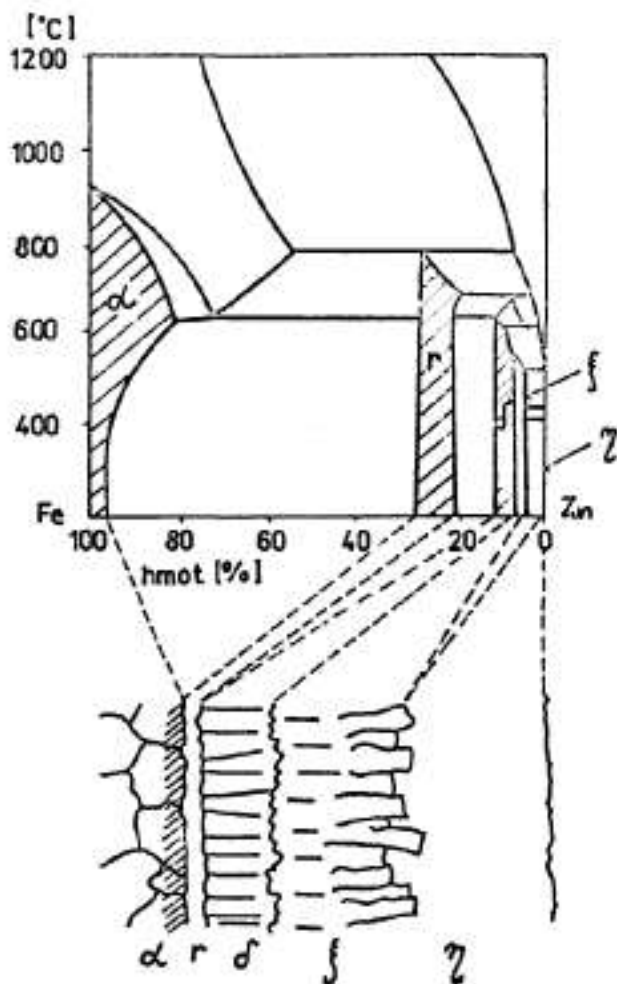
a

tepelném namáhání na úroveň poškození vzniklých povlaků. Ve druhém případě se jedná o zvýraznění nebo zarovnání drsnosti a vlnitosti původního povrchu. Tito činitelé jsou ponejvíce ovlivňováni jednotlivými způsoby pokovení (technologii).

7.1 Plátování kovy

Plátování neboli obkládání kovu se používá k vytváření tlustších ochranných povlaků (řádově 0,1 až několik mm). Vhodně kombinuje mechanické vlastnosti a levnost základního kovu s požadovanými vlastnostmi (korozivzdornost, odolnost proti opotřebení ap.) dražších materiálů vytvářených povlaků. Základní materiál má tedy funkci nosnou a plátovací pak funkci ochrannou. Jako příklady použití mohou být uvedeny povlaky kluzných materiálů na oceli (např. měď a její slitiny), korozivzdorné oceli na oceli konstrukční, čistého hliníku na duralu, cínu na olovu ap.

Spojení vrstvy s podkladovým kovem, dle použité technologie, je převážně mechanické (obkládání), ale dodatečným tepelným zpracováním, ev. procesy, které probíhají za vyšších teplot, lze dosáhnout difúzního spojení povlaku se základním materiálem. Příklady několika používaných technologií jsou uvedeny na obr. 7.1.



Obr. 7.2: Rovnovážný binární diagram Fe-Zn a schéma kolmého řezu zinkového povlaku

Volba jednotlivých metod plátování závisí především na fyzikálních vlastnostech použitých kovů (např. teplotě tavení, schopnosti tváření ap.) a stupně tepelného ovlivnění základního kovu.

7.2 Žárové pokovování v roztavených kovech

Touto metodou lze poměrně jednoduše vytvořit povlaky o dostatečně velkých tloušťkách a s malou pórovitostí. Vlastní pokovení je rychlé, poměrně levné a velmi vhodné pro úpravu polotovarů, pásů, drátů trub ap. Princip žárového pokovení ponorem spočívá v tom, že předměty předem očištěné se přes tavidlo ponořují do roztaveného kovu. Ulpěná vrstva roztaveného kovu po ztuhnutí je hlavní částí ochranného povlaku. Tepelným zatížením a reakcí s roztaveným kovem vznikají difúzní mezivrstvy intermetalicových fází, které slouží k dobré přídržnosti (zakotvení) povlaku, na druhé straně však zhoršují jeho mechanické vlastnosti. Proto základním problémem těchto procesů je zvládnutí počátku a konce difúze (teplotou, legujícími přísadami). Nevýhoda této technologie spočívá v omezení na povlakové kovy s nízkou teplotou tání (Zn, Sn, Pb, Al).

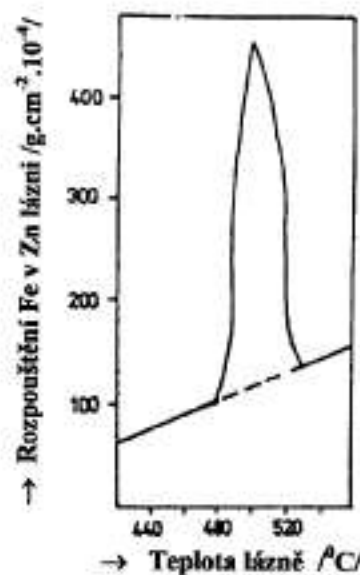
Žárové zinkování je nejrozšířenější a nejdůležitější způsob této technologie, který upravuje rozmanitý sortiment výrobků (plechy, dráty, pletivo, trubky, fitinky, konstrukce, plechové spotřební zboží ap.). Může se používat ručního zinkování i kontinuálního způsobu. Je-li téměř 85 % pokovované oceli zinkováno, pak 65 % výroby zinku je spotřebováno na ponorové pokovování.

Zvláštním typem koroze zinku čistou vodou je vznik "bílé rzi" při skladování ve vlhkém prostředí (hydroxid zinečnatý - nemá ochranné vlastnosti). Teprve soustavným vysycháním povlaku za přítomnosti oxidu uhličitého a siřičitého vznikají korozní zplodiny složené ze zásaditých solí, které mají ochranný charakter. Aby se zabránilo vzniku "bílé rzi" povrch zinku se chromátuje. Korozní odolnost zinkových povlaků se obvykle posuzuje podle úbytků tloušťky povlaku, které se podle agresivity prostředí pohybují od 0,01 do 80 $\mu\text{m.rok}^{-1}$. Tloušťky zinkových povlaků jsou často uváděny hodnotami v g.m^{-2} (7 g.nr^{-2} odpovídá cca 1 μm tloušťky Zn povlaku). Odolnost zinkových povlaků proti korozi je velmi dobrá na vzduchu s malým obsahem oxidu siřičitého a v neutrálních nebo slabě alkalických prostředích.

Zinkování ponorem se děje při teplotách 440 až 470 °C, kdy dochází k reakcím mezi zinkovou lázní a ocelí za vzniku růstu intermetalických fází v pořadí odpovídající binárnímu diagramu Fe-Zn /obr. 7.2/. Jedná se o tyto fáze:

- fáze a- maximální rozpustnost zinku ve feritu při 450 °C je 4 %
- fáze γ - $\text{Fe}_5\text{Zn}_{21}$, velmi tenká (méně než 5 % tloušťky povlaku)
- fáze δ - tuhý roztok FeZn_7 tvoří sloupkovité krystaly kolmé na povrch povlaku (hlavní strukturní fáze)
- fáze ϵ - FeZn_{11} tvoří hrubé sloupcové krystaly s přednostní orientací kolmo na povrch (často odpływají do vrchní vrstvy)
- fáze η - tuhý roztok železa v zinku (0,008 %), při tuhnutí možnost vyloučení krystalů fáze ϵ ; (v tekutém stavu vyšší rozpustnost železa)

Rozpouštění železa v zinkové lázni má obecně parabolický průběh, protože narůstající povlak zmenšuje postupně rozpouštění železa v zinkové lázni a tím i tvorbu povlaku. V rozsahu teplot 480 až 530 °C vykazuje rozpouštění železa anomálie /obr. 7.3/. Maximum rozpouštění kolem 500 °C vykazuje až čtyřnásobné zvýšení. Proto teplota zinkové lázně musí být udržována pod 470 °C. Mimo teploty na růst zinkového povlaku má vliv jak složení pokovované oceli, tak složení zinkové lázně. Obecně platí, že čím více obsahuje ocel příměsí, tím rychleji se tvoří intermetalické fáze. Největší vliv má křemík, urychluje rozpouštění železa a tak zvyšuje podíl intermetalických fází v povlaku. Růst povlaku zinku a jeho strukturu nejvíce ovlivňuje přísada hliníku do zinkové lázně. Na rozhraní mezi ocelí a zinkovou lázní se nejprve vytvoří intermetalická sloučenina Al_5Fe_2 , která zabraňuje reakci mezi železem a zinkovou lázní. Teprve po jejím rozpuštění dochází k normální tvorbě intermetalických fází δ , ϵ ; a to rychlejším způsobem než bez hliníku. Hliník v malém množství zlepšuje lesklost povlaku a tím i tvárnost povlaku. Struktura povlaku rozhoduje o mechanických vlastnostech, zejména o tažnosti a schopnosti dalšího zpracování. Obecně platí, že houževnatost povlaků klesá s jejich rostoucí tloušťkou, u zinku nepříznivě působí přítomnost fáze δ ve fázi η . Výskyt hrubých precipitátů nebo intermetalických fází mezi vrstvami zhoršuje pevnost

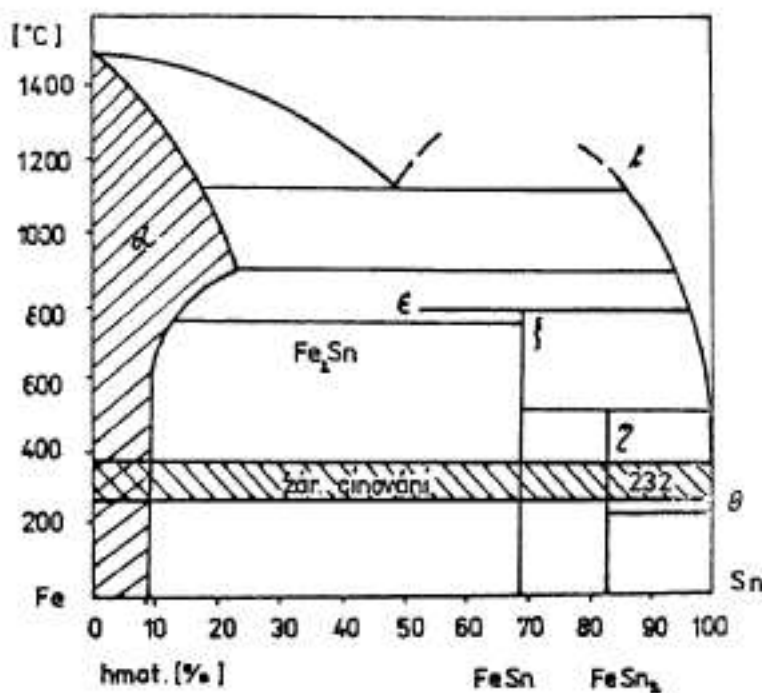


povlaku. Rozpouštěním železa v zinkové lázni, oxidací lázně a reakcí mezi tavidlem a zinkovou lázní vznikají při pokovování tři druhy odpadu - "tvrdý zinek" (fáze i;), zinkový popel a salmiaková struska.

Rozeznáváme několik základních způsobů žárového zinkování :

- suchý způsob - pokovované předměty jsou předem namočený do roztoku tavidla, po vyjmutí usušeny, poté jsou ponořovány do zinkové lázně
- mokrý způsob - jedna polovina lázně je pokryta tavidlem, pokovované předměty vstupují do zinkové lázně přes vrstvu tekutého tavidla a vytahované jsou přes čistou hladinu
- speciální způsoby zpravidla při kontinuálním způsobu zinkování - např. způsob dle Sendzimira -

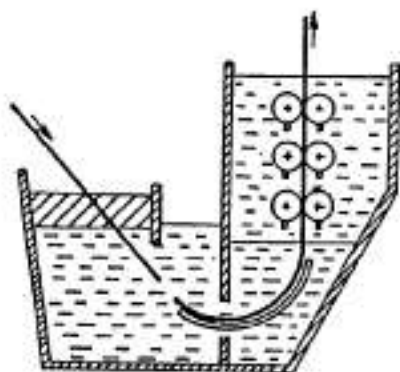
při oxidačním ohřevu je pás zbaven mastných nečistot a po redukování vodíkovou atmosférou (650 až 700 °C) vstupuje do zinkové lázně



Jako tavidla se pro suché i mokré zinkování používá chlorid zinečnatý $ZnCl_2$ a chlorid amonný NH_4Cl .

Žárové cínování je zaměřeno především na pokovení plechů (tzv. "bílý plech") a zařízení pro potravinářské účely. V tomto případě se musí používat cín s vysokou čistotou. Zatím co se dříve výlučně cínovalo tímto způsobem, nastává v nynější době přesun z ponořového na galvanické cínování, pro zbytečně tlustý povlak cínu vznikající při žárovém cínování. Cínování je na ústupu i pro velké rozšíření hliníkových výrobků a výrobků z plastických hmot. Někdy se nesprávně nazývá "cínování" i žárové např. pro elektrotechnické účely, pokovení v pájce Pb-Sn

Obr. 7.4: Rovnovážný binární diagram Fe - Sn



Obr. 7.5: Schéma žárového cínování ocelových

Cínuje se při teplotách 270 až 350 °C. Železo a cín tvoří intermetalické sloučeniny. Při ponoření oceli do roztaveného cínu dochází k reakci za vytvoření tenké vrstvy $FeSn_2$ /obr. 7.4/. Tato vrstva má vliv na přilnavost povlaku a na jeho korozní odolnost. Základními způsoby žárového cínování jsou :

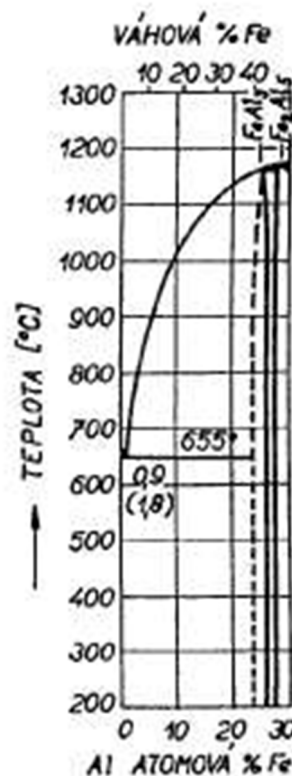
- cínování ve třech lázních /obr. 7.5/ - plechy po moření kyselinou chlorovodíkovou ještě mokré procházejí vrstvou tavidla chloridu zinečnatého a amonného do cínové lázně. Z cínové lázně se vyjmají lázní palmového oleje, "cínovacími" válečky se reguluje tloušťka povlaku

- cínování ve dvou lázních - používá se pro kusové zboží. Prvá lázeň (přes 300 °C) je pokryta tavidlem ($\text{ZnCl}_2 + \text{NH}_4\text{Cl}$), druhá (cca 250 °C) je pokryta olejem nebo lojem
- cínování litiny - je obtížné, protože je nutné odstranění grafitu z povrchu, aby se cínový povlak uchytil. K odstranění grafitu se používá moření v solných taveninách chloridového ($\text{ZnCl}_2 + \text{NaCl}$) nebo nitrátového ($\text{NaNO}_3 + \text{KNO}_3$) typu ev. v tavidle z hydroxidu sodného a chloridu zinečnatého. Jinou možností je vytvoření povlaku mědi na očištěných litinových předmětech ponořením do roztoku chloridu měďnatého CuCl_2 .

Žárové hliníkování nabývá stále většího významu. Průmyslově se rozšířilo hliníkování pásů nebo drátů Sendzimirovou metodou. Pás nebo drát se průběžně žihá v řízené atmosféře (štěpený čpavek) a pod velmi čistou atmosférou vstupuje do roztaveného hliníku resp. siluminu. Lázeň má teplotu 700 °C. Regulace tloušťky povlaku se děje válci nebo vzduchovou tryskou. Poloprodukt se hliníkuje i kusové zboží. Těžkostí způsobuje vysoká afinita hliníku ke kyslíku. Hladina lázně je stále pokryta velmi stálým oxidem Al_2O_3 . Oxid hliníku se dá jen obtížně rozrušit pomocí tavidla (obvykle fluoridová).

U systému Fe-Al /obr. 7.6/ jsou nebezpečné intermetalické fáze, především FeAl_3 , které mohou vzniknout pod povlakem v důsledku velmi malé rozpustnosti železa v hliníku. Vzniku křehké sloučeniny lze zabránit, nebo tloušťku potlačit, vhodnou úpravou povrchu oceli nebo přidáním křemíku do hliníkové lázně. Přidané prvky mohou zlepšovat i povrchový vzhled povlaku. Pro zlepšení soudržnosti (a také odolnosti proti oxidaci) se mohou výrobky ještě tepelně zpracovat. Struktura povlaků je duplexní, vnější vrstva je čistý hliník, druhou vrstvu tvoří intermetalická sloučenina Fe_2Al_5 . Struktura této vrstvy je charakterizována hrubými kolumnárními zrny. Prvky přidané do hliníkové lázně (Si, Cu, Cr, Ti, Be) potlačují její vznik ve prospěch vylučování sloučeniny FeAl_3 , která tvoří bariéru pro další difúzi. Na vznik povlaků má vliv i obsah uhlíku v pokovované oceli, při vysokých obsazích uhlíku může dojít i k oduhličení.

Hliníkový povlak má velmi dobré protikorozi vlastnosti, je však nutná určitá (minimální) tloušťka povlaku. Nepříznivě se mohou projevit některé přísady do hliníkové lázně. Výhodou je také značná žárovzdornost, která roste s obsahem hliníku. Při obsahu 8 až 10 % je dostatečná pro 1000 až 1100 °C, připisuje se vzniku Al_2O_3 , resp. spinelu $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. Do 500 °C lze použít pohliníkované oceli v dodaném stavu bez tepelného zpracování. Použití při vyšších teplotách vyžaduje předem tepelné zpracování s cílem zajistit zvýšení obsahu hliníku i železa. Nesmí se však vytvořit ostrý koncentrační gradient, který by vedl k odlupování při tepelných pnutích.



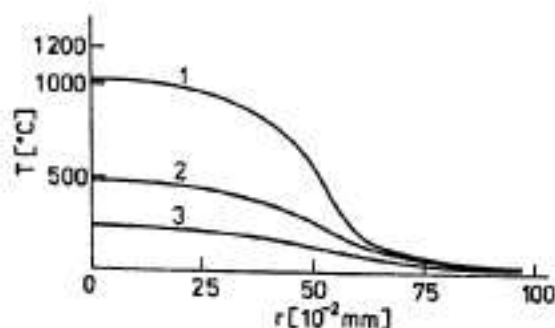
Rovnovážný binární

Žárové olovění. Železo s olovem netvoří intermetalické sloučeniny, ani se vzájemně nerozpouštějí. Toto se dříve využívalo pro tepelné zpracování např. patentování drátů. Aby se však mohl vytvořit povlak na oceli, je nutno olověnou lázeň legovat kovem, který s ocelí reaguje. K tomuto účelu se využívá buď cínu nebo antimonu. Běžně se leguje 12 až 15 % Sn, někdy se obsah cínu zvyšuje až na 50 %. Koncentrace antimonu v oloví lázni bývá 2 až 6 %. Postup žárového olovění ve slitině je obdobný ostatním způsobům žárového pokovení ponorem. Předměty se moří a přes tavidlo (ZnCl_2) ponořují do lázně ohřáté na teplotu 370 °C. Chladnou na vzduchu. Poolověné plechy se používají ke zhotovení nádrží a pro zařízení chemického průmyslu, vzhledem k dobré odolnosti olova proti sloučeninám síry.

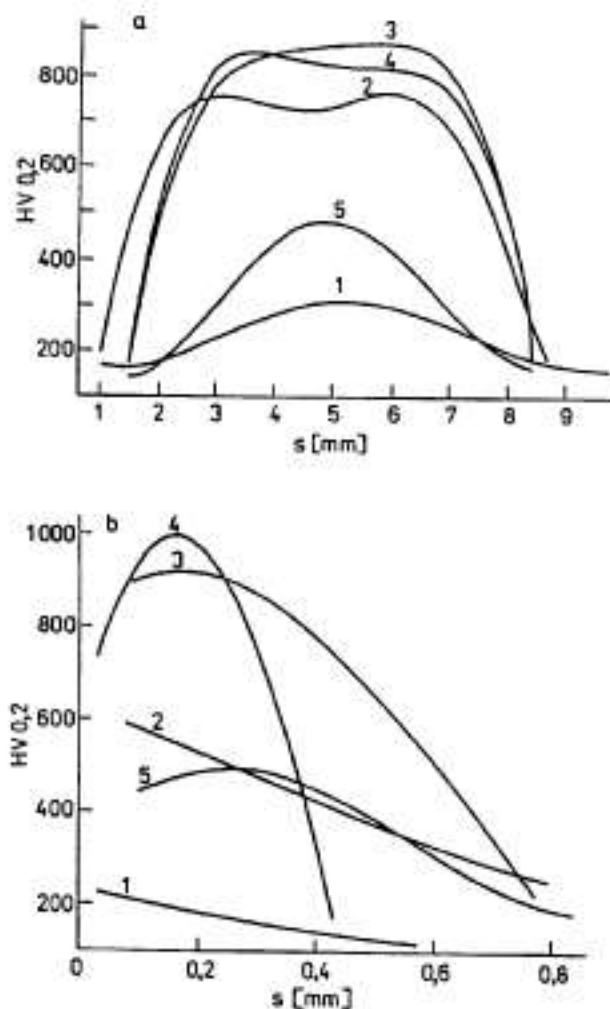
7.3 Tepelné a chemicko-tepelné zpracování a pokovení

Zpevnění fázovou transformací patří svou podstatou do technologie tepelného zpracování. Povrchové kalení je běžný způsob změny mechanických vlastností povrchových vrstev především u ocelí. Účelem tohoto zpracování je zvýšení tvrdosti a odolnosti proti opotřebení povrchu součástí. Rozhodující jsou podmínky přeměny nebo rozpadu austenitu v závislosti na teplotě, době a rychlosti ochlazování. Pro austenitizaci povrchové vrstvy je nutné provádět ohřev vyšší rychlostí, než jakou je teplo odváděno dovnitř součásti. V praxi se běžně využívá ohřevu plamenem nebo elektrickou indukci. V poslední době soustřeďují na sebe pozornost změny vyvolané ozářením laserem.

Laserové záření umožňuje koncentrovat výkonovou hustotu až do 10^{16} W.m^{-2} a dodat zpracovávanému povrchu bezkontaktně a rychle značné množství energie. Na charakteristiku teplotního pole mají velký vliv energetické parametry záření, délka pulzu nebo rychlost pohybu teplotního zdroje (u kontinuálního laseru), teplotně fyzikální charakteristiky a geometrické rozměry zpracovávaného tělesa. Ve většině případů je gradient teploty v povrchové vrstvě 10^4 až 10^6 K.s^{-1} (ale může být i větší) a zmenšuje se s hloubkou - s tím souvisí i velké rychlosti ochlazování (až 10^6 K.s^{-1}). Podle výkonové hustoty a doby působení probíhá v povrchové vrstvě buď jen ohřev a ochlazení v tuhé fázi, nebo dochází k natavení povrchu a možnosti vytvoření amorfního stavu při zvlášť rychlém ochlazení. Při zvětšení plošné hustoty záření na 10^7 až 10^{10} W.m^{-2} a délce impulsu 10^{-8} až 10^{-9} s může materiál na povrchu přecházet v plazmu a vznikat rázová vlna, jejíž tlak může dosáhnout 10^3 až 10^4 MPa . Při vzájemném působení světla a plazmy nad povrchem kovu lze vyvolat i zpevnění šokem v důsledku rázové vlny. Rychlé teplotní a strukturní změny vyvolají teplotní pnutí, která mohou mít za následek i vznik trhlin.



Obr. 7.7: Průběh teplot pod povrchem ($Q = 2,5 \text{ kW}$, $v = 37 \text{ mm.s}^{-1}$) /1- 0,03 mm, 2- 0,15 mm, 3- 0,27 mm/



Obr. 7.8: Průběh mikrotvrdosti na povrchu stopy (a) a v řezu (b) po ozáření laserem ($Q=2,5 \text{ kW}$, $v=1,6 \text{ m.min}^{-1}$) /1- 12014, 2- 12040, 3- 12060, 4- 12091, 5- 15230/

Pro posouzení vlivu laserového zpracování je nutné se zabývat především teplotními a napětíovými poli, strukturními změnami a jejich vlivem na vlastnosti povrchových vrstev. Velká rychlost ohřevu, ale i fázových přeměn přitom probíhajících ovlivňuje nehomogenitu rozložení teploty v materiálu i změny fyzikálních vlastností /obr. 7.7/. Z toho vyplývá nehomogenita pnutí jak v prostoru, tak během ozařování a ochlazování. Složitým problémem je pak rozdělení a průběh pnutí při interakci více stop laserového ozařování. Výsledkem zpracování by měla být povrchová vrstva s tlakovým napětím a minimem tahových pnutí, jež mohou být příčinou podpovrchových trhlin. Při velkých výkonových hustotách dochází i k ovlivnění drsnosti povrchu vlivem nejen jeho natavení, ale i selektivního odpařování event. vytrhávání částic kovu z povrchové vrstvy bez známek natavení.

Typickou charakteristikou všech vzniklých struktur je pozvolný přechod do základního materiálu. Transformační zpevnění se nejvýhodněji hodnotí měřením mikrotvrdosti /obr. 7.8/. Charakter vzniklých mikrostruktur je silně ovlivněn chemickým složením a hustotou dodané energie. Podle obsahu uhlíku vznikají v blízkosti povrchu feritické nebo martenzitické (laťkový martenzit) struktury s vysokou hustotou dislokací a hustě vyloučenými drobnými precipitáty. Při zpracování šedé litiny lze nepříznivý vliv lupínkového grafitu odstranit natavením povrchové vrstvy, vznikají velmi jemné perlitické dendrity v eutektické ledeburitické matici bez grafitu.

Laserového ozařování se využívá i ke změně složení povrchové vrstvy, jež se projeví změnou fyzikálních, chemických i mechanických vlastností. Princip **povrchového legování** spočívá v nanesení tenkého povlaku, v různé formě, s obsahem prvku, kterým má být povrchová vrstva obohacena, a jeho natavení laserem. Příkladem je povrchové legování nízkouhlíkatých ocelí chromem nebo niklem pomocí předem připravených povlaků nebo prášků nanesených ve formě emulze. Natavením se vytvoří povrchové vrstvy tloušťky 0,10 až 0,15 mm obohacené legujícími prvky. Podobně lze vytvořit tvrdé a ořezuvzdorné povrchové vrstvy např. legováním Mo a B. Plazmovým nástřikem a následujícím natavením povrchové vrstvy laserem je možno vytvořit vrstvu s vysokou tvrdostí (800 až 1000 HV) s velkým podílem WC. Výhodou je dobré spojení se základním materiálem a jeho malé ovlivnění při natavení i velká odolnost proti opotřebení.

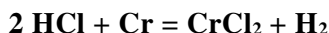
Chemicko-tepelným zpracováním označujeme způsoby **difúzního syčení povrchu** různými prvky. Nasycujícími (resp. legujícími) prvky mohou být kovy i nekovy. Cílem chemicko-tepelného zpracování bývá nejčastěji zvýšení tvrdosti povrchu, odolnosti proti opotřebení, zvýšení odolnosti proti cyklickému namáhání (únavě) - to vše při zachování houževnatého jádra. Další způsoby chemicko-tepelného zpracování zvyšují hlavně odolnost proti korozi a žáru (termodifúzní pokovování). Povrchová vrstva, která se vytváří metodami chemicko-tepelného zpracování se nazývá difúzní vrstvou a svým chemickým složením se liší od chemického složení základního materiálu. Tuto vrstvu může tvořit, v závislosti na podmínkách jejího vytváření, buď tuhý roztok či chemická sloučenina anebo jejich kombinace. Pro chemicko-tepelné zpracování se užívají jako aktivní prostředí látky plynné, kapalně nebo sypké (tuhé). Při dostatečně vysoké teplotě ve styku s povrchem kovu toto prostředí uvolňuje rozkladem molekul sloučenin (disociace) příslušný prvek v atomárním stavu (tzv. aktivní atomy), který vstupuje do povrchu (adsorpce) a pohybuje se mřížkou (difúze) ve směru koncentračního spádu. Intenzita těchto pochodů, tzn. rychlost s jakou se dosáhne nasycení do požadované hloubky, závisí na druhu materiálu, chemickém složení a aktivitě prostředí, teplotě, při níž difúzní reakce probíhá atd. Jedním z limitujících faktorů pro provozní využití je právě dostatečná rychlost těchto pochodů.

Postupy nasycování povrchu oceli uhlíkem (cementace), dusíkem (nitridace), případně sírou a jejich kombinacemi (nitrocementace, karbonitridace, sulfonitridace ap.), jsou probírány v rámci technologie tepelného zpracování.

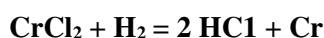
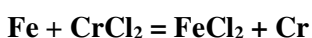
Termodifúzní chromování (inchromování). Účelem difúzního chromování je získání povrchové vrstvy se zvýšeným obsahem chromu, vyznačující se odolností proti opotřebení,

zvýšenou povrchovou tvrdostí a odolností proti atmosférické korozi i tepelné oxidaci. Princip spočívá v difúzním sycení povrchu ocelového předmětu chromem při teplotách v rozmezí 900 až 1200 °C v příslušném prostředí (tuhém, kapalném i plynném), obvykle halových sloučenin chromu. Tloušťky vrstev dosahují 0,05 až 0,3 mm a doba inchromování je podle způsobu 1 až 12 hodin. Tvrdost chromové vrstvy na nízkouhlíkatých ocelích dosahuje 150 až 300 HV (tuhý roztok). Karbidické vrstvy mají tvrdost 1200 až 1300 HV (obvyklé tloušťky 0,025 až 0,030 mm). V praxi se často používají i procesy komplexního nasycování uhlíkem a chromem (karbochromování), chromem a hliníkem (chromalitování), chromem a křemíkem (chromkřemíkování).

Příkladem technologie je difúzní chromování způsobem DBS, které používá keramické hmoty smíchané s nízkouhlíkovým ferochromem. Před vlastním pochodem se do této směsi při teplotě asi 1050 °C vhání chlorovodík, přičemž dochází k chemické reakci:



Chlorid chromnatý, který je keramickou hmotou pohlcován, se při žhání součástí ve vodíku při teplotě 1050 až 1100 °C uvolňuje a dochází k dalším reakcím :



Tyto reakce zajišťují dostatečné množství volného atomárního chromu. Obalová (zasýpací) hmota se musí před každým použitím regenerovat chlorovodíkem. Jiné způsoby termodifúzního chromování (např. DAL, SVUOM) používají keramické směsi s jodidem amonným, (NHJ). Je možno provádět i difúzní chromování ve vakuu 10⁻² torr, kdy při teplotě 1050 °C, je tlak par chromu vyšší než železa a povrch součástí se obohacuje chromem.

Velmi důležitý je obsah uhlíku chromovaných součástí. Při difúzním chromování uhlík difunduje k povrchu, kde se slučuje s chromem na karbidy. Zvýšený obsah karbidů snižuje rychlost difúze a pochod se zpomaluje. Proto u mechanicky méně namáhaných součástí s požadovanou vysokou korozní odolností se používají nízkouhlíkové oceli (pod 0,1 % C) s přísadou prvků (Ti, V, Nb, Mo) vytvářejících stabilnější karbidy. Pro součásti více mechanicky namáhané je však nutno použít oceli s vyšším obsahem uhlíku, popř. legovaných. Odolnost proti korozi i tloušťka difúzní vrstvy bude sice snížena, ale odolnost proti opotřebení bude vysoká. Jakost termodifúzně chromovaných součástí je možno zvýšit ještě dalším tepelným zpracováním jako např. zušlechťováním ap.

Termodifúzní zinkování se provádí dvěma způsoby. Nejčastější je způsob nízkoteplotního zinkování tzv. sherardování. Je dobrou ochranou tam, kde se nepožaduje velký lesk povrchu. Vrstva sleduje obrysy povrchu (např. vnitřní závity), neodlupuje se a je vhodná pro spojovací materiál. Vlastní proces spočívá v žhání předmětů v rotační peci ve směsi práškového zinku s příměsí oxidu zinečnatého (zinkového prachu) nebo křemičitého písku k zabránění slepování. Proces probíhá při teplotách pod bodem tání zinku, tj. 350 až 400 °C, po dobu 1 až 10 hodin. Dosahuje se tloušťek vrstev 0,03 až 0,08 mm. Tloušťka vrstvy je závislá na expoziční době, teplotě i na složení použité práškové směsi. Vlastní vrstva se skládá z intermetalických fází Fe-Zn 8, i;, y a r|. Korozní odolnost je závislá na složení vrstvy a odpovídá přibližně korozní rychlosti čistého zinku.

Méně častý je vysokoteplotní způsob vypracovaný pro ochranu zařízení naftového průmyslu. Spočívá v nasycování povrchu v parách zinku při teplotách 700 až 1000 °C v peci s atmosférou vodíku. V závislosti od podmínek nasycování se v povrchové vrstvě může tvořit tuhý roztok zinku v železe, případně i intermetalické fáze.

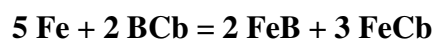
Termodifúzní hliníkování. Účelem termodifúzního hliníkování je získání povrchové vrstvy se zvýšeným obsahem hliníku, vyznačující se po případném difúzním žhání především odolností proti oxidaci do teploty 900 °C a korozní odolností proti sirovovodíku (nebo jiným

sloučeninám síry) za zvýšené teploty (400 až 600 °C). Nejčastěji se zpracovávají nízkouhlíkové oceli a žárovzdorné slitiny. Je známo několik způsobů termodifúzního hliníkování:

- alitování spočívá v žíhání ocelových předmětů v práškové směsi obsahující 90 % feroaluminia, 9 % oxidu hlinitého a 1 % chloridu amonného. Teplota alitace je 800 až 1000 °C, doba 1 až 10 hodin. Zvolenými podmínkami možno dosáhnout tloušťky vrstvy od 0,06 do 0,8 mm. Získaná vrstva je houževnatá a dobře odolává žáru.
- kal olizování spočívá rovněž v žíhání předmětů za teplot 900 až 1000 °C po dobu cca 2 hodin. Předměty v krabicích jsou zasypávány směsí stejného dílu hliníkového prášku a oxidu hlinitého s přísadou NH_4Cl . Získaná vrstva má vysoký obsah hliníku a je méně houževnatá.
- alumetování je způsob, při kterém se hliník nastříká metalizací na předmět a pod ochranou, např. nátěry vodního skla, se pak difúzně žíhá v peci při teplotě 800 až 1000 °C po dobu několika hodin do vytvoření difúzní vrstvy. Tento způsob je vhodný i pro větší části konstrukcí. Chrání proti oxidaci oceli do 900 °C.

Termodifúzní křemíkování patří k často aplikovaným difúzním procesům. Tyto povlaky vykazují vysokou korozní odolnost proti působení kyselin, tepelné oxidaci a opotřebení. Korozní odolnost se projevuje u křemíkových slitin od 3 % Si, zvláště výhodné jsou slitiny s 14 až 18 % (fersilit). Nesnadná opracovatelnost a v některých případech i problémy s odléváním složitých tvarů z křemíkových slitin, určují výhodnost procesu termodifúzního křemíkování. Pokud jde o vlastní proces našly uplatnění metody kontaktní (žíhání ve směsi prášku karbidu křemíku nebo ferosilicia, písku a chloridu železitého), tak i metody z plynné fáze (přímé působení sloučenin křemíku, hlavně chloridu křemičitého - SiCl_4). Teplota procesu se pohybuje od 700 do 1000 °C. Křemíkové vrstvy získané v zásypu vykazují pouze nízké zvýšení korozní odolnosti, nedosahují minimálního obsahu křemíku (12 %). Podstatné zvýšení tohoto obsahu nastává použitím metod z plynné fáze, kdy je možno vytvořit i povlaky na legovaných ocelích a litině. Vrstva křemíkové slitiny je poměrně křehká, zlepšení přilnavosti možno dosáhnout dodatečným difúzním žíháním. Difúzním křemíkováním molybdenu možno získat vrstvu s vysokou žárovzdorností.

Termodifúzní boridování umožňuje vytvořit povrchové vrstvy pozůstávající z boridů železa (resp. komplexních boridů železa a legujících prvků) a tuhého roztoku boru v oceli. Tato povrchová vrstva se vyznačuje vysokou tvrdostí, odolností, proti otěru a zadírání, aniž je nutno po boridování předmět dále tepelně zpracovávat. Existuje řada metod sycení povrchu borem (např. elektrolyticky v tavenině, ponorem do lázně, žíháním nanášených past nebo v plynné fázi. Poslední postup spočívá v tom, že za nepřístupu vzduchu se při teplotě 500 až 600 °C přehání přes vzorky uložené v křemenné trubici směs trichloru boru s vodíkem :



Termodifúzní beryliování zvyšuje odolnost proti různým korozním prostředím především tím, že vrstva oxidů vytvářejících se na povrchu je pevnější a odolnější než obdobné vrstvy (Cr, Si), zejména proti oxidaci spalovacími zplodinami. Beryliování v plynné fázi lze provádět působením chlorovodíku na součásti zasypané v prášku feroberylia, složitější je použití oxidu berylnatého. Charakter beryliové vrstvy závisí na složení základního materiálu, především obsahu uhlíku. U nízkouhlíkových ocelí se tvoří dvě fáze, vnější je tvořena v podstatě intermetalickou fází FeBe_2 , vnitřní tuhým roztokem berylia v a železe, ve kterém je při běžné teplotě rozpuštěno cca 4,5 % Be.

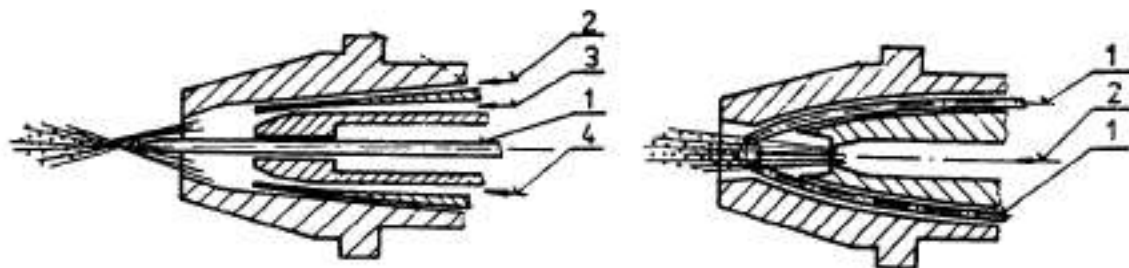
7.4 Žárové stříkání kovů

Principem žárového stříkání kovů, neboli metalizace, je nanášení natavených částic kovu proudem vzduchu (nebo spalin) na povrch předmětu. Tímto způsobem lze nanášet povlaky libovolného kovu nebo slitiny na kov nebo jiný materiál (dřevo, papír, sádra, plastické hmoty, sklo, keramiku, tkaninu ap.). Tloušťka povlaku se dá řídit od tenkých vrstev po tlusté. Z toho vyplývá i široké použití této technologie jako např.:

- k ochraně proti korozi a vysokým teplotám
- k povrchové úpravě nekovových materiálů
- k renovaci strojních součástí
- při opravách vadných nebo porézních odlitků, speciální výrobu forem ap.

Podstata pochodu je obdobná žárovému stříkání anorganických povlaků (kap. 6.3). Různost spočívá v rozdílných fyzikálních a chemických vlastnostech kovů a anorganických látek. Jedná se hlavně o nižší teplotu tání kovů, jejich vyšší tepelnou vodivost a vyšší afinitu ke kyslíku. Proto také se jako zdroje energie k tavení stříkaného kovu používá více kyslíko-acetylenového plamene nebo elektrického oblouku a jen výjimečně plazmy. Pro dobrou tvařitelnost a nižší teplotu tání kovových materiálů se jako výchozího stříkaného polotovaru používá nejčastěji drátu, méně taveniny nebo prášku.

Stříkaný kov, resp. drát, se ohřívá v metalizační pistoli jednak vedením tepla, jednak přímým dotykem plamene u plynových pistolí, nebo teplem oblouku u pistolí elektrických /obr. 7.9/. Odtavované množství je závislé na druhu materiálu, intenzitě zdroje tepla a současně i rychlosti podávání drátu do pistole. Při tavení, stejně jako během dalšího rozprašování dochází k fyzikálně-chemickým reakcím (hlavně oxidaci), takže chemické složení nastříkaného povlaku se liší od chemického složení vstupního drátu. Rychlost letu částic (stržených z natavené špičky drátu) je závislá na rychlosti proudu vzduchu (ev. směsi vzduchu a spalin). Vlivem značného zvětšení povrchu rozprašeného kovu a jeho přehřátí mimo zvýšené oxidace dochází (hlavně u nízkotavitelných kovů) i k jeho odpařování. Množství oxidů, které obsahuje nastříkaný povlak, je hlavní veličinou určující výslednou jakost povlaku. Toto je odvislé i od stavu oxidického obalu částice v době dopadu. Kinetická energie částice se změní na deformační práci. Vnitřní pnutí vznikající při ochlazování částic po dopadu je možno ovlivnit teplotou základního materiálu - jeho předeřevem, ochlazováním nebo rozložením přivedeného tepla na větší plochu. Limitující teplota závisí na materiálu podložky a možnosti sekundární oxidace stříkaného povlaku.



Obr. 7.9 : Schéma metalizační pistole plynové (a) a elektrické (b) / 1- drát, 2- přívod vzduchu, 3- přívod kyslíku, 4- přívod plynu /

Vlastnosti stříkaného povlaku se tedy liší od vlastností materiálu, ze kterého je nástřik proveden. Tyto hodnoty jsou do značné míry závislé na technologii stříkání (množství vzduchu, vzdálenosti trysky od stříkané plochy, úhlu stříkání ap.). Pevnost nástřiků, vlivem nehomogenní struktury, je nižší než výchozích materiálů v litém stavu. Naopak tvrdost přítomnými oxidy stoupá. Pórovitost je charakteristickou vlastností nástřiků, pohybuje se v rozmezí 5 až 15 %. Zvýšená odolnost proti opotřebení stříkaných povlaků je zdůvodňována přítomností pórů a to samomazivostí

povlaku a tím, že částice uvolněné z třecí plochy se ukládají do pórů a nepůsobí abrazivním účinkem.

Pro dobré zakotvení vytvářeného povlaku musí povrch součásti být před metalizací zbaven nečistot (odmaštění, moření) a vhodným způsobem zdrsňen. Nejvíce rozšířená je technologie plynové metalizace pro poměrně jednoduché a levné zařízení. Její určitou nevýhodou je nízká teplota plamene (2850 °C), která omezuje rozsah jejího využití. Výhodou elektrometalizace je vysoký výkon a snížení ztrát stříkaného kovu. V porovnání s plynovou metalizací je možno získat vrstvy s několikanásobně vyšší přilnavostí a nižší pórovitostí. Omezení použití této metody je u kovů se špatnou elektrickou vodivostí a kovů, které v elektrickém oblouku silně odpařují za vzniku toxických výparů (např. Pb). Při metalizaci je možno použít současně dva různé kovy a získávat kvalitativně nové povlaky tzv. pseudoslitiny se specifickými vlastnostmi. Velká výhoda této technologie nepozůstává jen v možnosti automatizace provozu, ale hlavně v mobilitě zařízení, které umožňuje metalizovat rozměrné konstrukce, které nelze jinak opatřit povlakem. I když metalizované povlaky jsou 2 až 3 x dražší než organické nátěry, vzhledem ke své životnosti (20 až 30 let), jsou v porovnání s ochranným nátěrem levnější.

7.5 Chemické pokovování

Podstatou chemického (bezproudového) pokovování je vylučování ušlechtilějšího kovu na povrch kovu méně ušlechtilého vlivem rozdílu potenciálů v roztoku, nebo vyredukováním kovu z jeho soli příslušným redukčním činidlem. Pokovovací lázeň se nejčastěji skládá ze soli kovu, který má být vyloučen a z redukčního činidla, které redukuje kovovou sůl na kov. Chemicky lze vylučovat povlaky téměř všech kovů. Výhodou chemického pokovování je především to, že není potřeba složitých zařízení a vlastní práce je jednoduchá. Velkou předností je neomezená hloubková účinnost lázně, tzn. že lze pokovovat i členité předměty v dutinách (např. v potrubí ap.). Nevýhodou tohoto typu pokovení je menší vylučovací rychlost a to, že při provozu dochází k vyčerpávání lázní. Proto je nutné lázeň regenerovat, což bývá obtížné. Chemicky lze kovové povlaky v podstatě vylučovat těmito způsoby :

- ponorem do roztoků kovových solí, většinou síranů, za studena i za tepla. Proces trvá většinou jen několik vteřin, při delším ponoru vznikají málo přilnavé a tlusté povlaky
- potíráním, přičemž se roztok na upravovaný předmět natírá (popř. společně s práškem kontaktního kovu). Je variantou pokovování ponorem pro rozměrné předměty, kde by bylo příliš nákladné pořízování velké vany.
- vyvarováním, tj. ponorem do vroucích roztoků kovových solí. Tyto lázně vylučují dobře přilnavé tenké vrstvy, ale velmi pomalu.
- kontaktem, tj. pokovovaný základní kov je vodivě spojen s elektronegativním materiálem (např. Al, Zn). Kontaktní kov se rozpouští a ušlechtilější kov je z roztoku vytěšňován a usazuje se na pokovovaném ponořeném předmětu. Tohoto způsobu se používá pro kovy, které se jinými způsoby špatně vylučují, případně pro dosažení větších tloušťek povlaku.
- redukcí - přidávkou redukčních chemikálií do roztoku kovové soli umožňujeme vyredukování kovu, jež se pak vylučuje na kovovém nebo nekovovém základním předmětu. Vzniklé povlaky mají dobrou přilnavost a podle doby pokovení mohou být libovolně tlusté. V závislosti na velikosti předmětu se pracuje ponorem, potíráním nebo postřikem.

Chemické mědění je nejdůležitější způsob chemického pokovení na bázi výměnné reakce. Nejjednodušší a nejznámější je způsob mědění oceli ponořením do roztoku síranu měďnatého

CuSO_4 (modrá skalice). Měděné vrstvy jsou měkké a používá se jich např. při úpravě drátů před tažením za studena, při lisování plechů a pro hromadné úpravy drobných součástek. Hliník lze také chemicky pomědit, vyžaduje však pečlivou přípravu (horší přilnavost vlivem oxidického povlaku).

Chemické cínování se používá hlavně na hliníku a jeho slitinách pro usnadnění zabíhání pístových strojů. Cínování mědi a jejích slitin se provádí především pro potřeby elektrotechnického průmyslu. Cínování železa je obtížné. Získané povlaky jsou dobře přilnavé, stejnoměrné, ale velmi tenké.

Chemické chromování je výhodné proto, že vyloučený povlak je i u členitých předmětů rovnoměrný. Vzniklý povlak je pružný a neodloupává se, jeho korozní odolnost je dobrá. Rychlost vylučování je poměrně malá asi 2 $\mu\text{m.hod}^{-1}$. Chemické vylučování chromu na železe je někdy obtížné, proto se předměty slabě poměďují, ev. je někdy nutné katalytické zavedení reakce (kontakt předmětu s méně ušlechtilým kovem). Lázně na chromování, stejně jako i ostatní, jsou patentovány nebo jinak chráněny a jejich složení je mnohdy obtížné analyzovat.

Chemické zinkování se provádí na hliníku před galvanickým pokovováním. Zinkový povlak vytvořený tzv. zinečnatým mořidlem je vhodnou podkladovou vrstvou pod galvanický povlak, neboť je dobře přilnavý. Zinkování mědi a mosazi lze provádět v obdobných roztocích.

Chemické stříbření se většinou provádí na mědi a mosazi, železo se před stříbřením poměďuje. Získané povlaky jsou velmi tenké. Nejčastěji se stříbření používá pro zlepšení vzhledu při výrobě bižuterie, může být též využito pro vytvoření elektricky vodivého povlaku na nevodivých materiálech.

Chemické niklování se rozšířilo teprve po zavedení redukčního způsobu. Vzhledem k aplikacím i k poměrně nejvíce propracované technologii patří chemické niklování k nejčastějším způsobům chemického pokovování. Nikl ovací lázně mohou být slabě kyselé nebo slabě alkalické. Kyselé lázně jsou více rozšířeny, alkalické dávají proti lázním kyselým povlak vysoce lesklý s nižším obsahem fosforu a také vylučovací rychlost je nižší - používají se pro niklování hliníku. Hlavními složkami nikl ovacích lázní jsou :

- nikelnaté ionty - jako zdroj iontů Ni^{2+} bývají nikelnaté soli (např. síran nikelnatý, uhličitán nikelnatý, chlorid nikelnatý a nejnověji fosfornan nikelnatý)
- redukční činidlo - převážně fosfornan sodný, draselný nebo nikelnatý - slouží k redukci nikelnatých iontů na kovový nikl a jako zdroj fosforu v povlaku
- komplexotvorné činidlo je v lázni pro udržení pH a působí také jako komplexotvorná složka pro udržení niklu ve formě komplexu a zabraňuje srážení fosforitanu nikelnatého. Podobně jako soli organických kyselin působí přímo i tyto kyseliny, avšak snižují rychlost pokovování. Výjimku tvoří kyselina mléčná a aminooctová.
- urychlovače zvyšují vylučovací schopnost tím, že aktivují fosfornanové ionty. Používá se organických (např. kyselina manolová, jantarová, propionová) a anorganických (jedině fluoridy) sloučenin.
- stabilizátory se přidávají do niklovacího roztoku pro zabránění vylučování niklu na mechanických nečistotách v lázni. Těmito stabilizátory bývají nerozpustné sloučeniny např. arzenu, molybdenu, vizmutu a sirníku olova. Koncentrace stabilizátoru v lázni je pouze stopová (0,1 až 0,5 mg.l^{-1}). Koncentrace je však kritická, neboť při vyšších koncentracích zastaví úplně vylučování kovu.

Vyloučený povlak není čistý nikl, ale složitou sloučeninou především niklu a fosforu. Ostatní prvky jsou zde v malém množství a nežádoucí. Z metalurgického hlediska je povlak binárním eutektikem nikl-fosfor. Nejvýhodnější je poměr 8,7 % P, při kterém se nevyskytuje

porezita. Povlak chemicky vyloučeného niklu má dokonalou přilnavost k základnímu materiálu a jeho odolnost proti korozi je větší než u povlaků vyloučených galvanicky. Tvrdost vzniklých povlaků je možno zvýšit tepelným zpracováním až na 1200 HV. Povlak chrání i proti mechanickému vzniku zápalné jiskry.

7.6 Elektrochemické (galvanické) pokovování

Technologie galvanicky vylučovaných kovů a slitin je známa velmi dlouho, a to jak pro vytváření povlaků na modelech složitých tvarů (galvanoplastika), tak i tenkých povlaků na předmětech s cílem ochrany povrchu především proti korozi (galvanostegie). Základní důležitost pro tento obor mají elektrochemické děje a to zejména elektrolýza a pochody probíhající v galvanických článcích.

Rozpouštěním anorganické soli ve vodě (NaCl , CuSO_4) nastává její elektrolytická disociace. Záporné ionty nesou přebytečné elektrony (Cl^- , SO_4^{2-}), kladně nabití ionty mají elektronů nedostatek (Na^+ , Cu^{2+}). Zavedeme-li do roztoku disociované látky pomocí elektrod stejnosměrný proud z vnějšího zdroje, vylučují se záporně nabití ionty na kladné elektrodě (Cl , SO_4) a kladně nabití ionty (Na , Cu) na záporné elektrodě. Při vylučování záporně nabitých aniontů dochází na elektrodě k jejich oxidaci tj. zvyšování kladného mocenství (odevzdávání elektronů). Tato elektroda se označuje jako anoda. Naopak kladně nabití kationty se vylučují na záporné elektrodě, kde nastává jejich redukce (přijímání elektronů). Tato elektroda se označuje jako katoda.

/ U galvanických článků se jedná o děje opačného charakteru nežli při elektrolýze (na základě oxidačně redukčních dějů vzniká elektrický proud). Budou tedy elektrody galvanických článků mít opačné znaménko nežli při elektrolýze. Tedy anoda je elektroda, kde dochází k oxidaci -u elektrolýzy je kladným pólem, u článků záporným. Katoda je elektroda, kde dochází k redukci -u elektrolýzy je záporným pólem, u článků kladným pólem./

Trvalou **elektrolýzou roztoku** mezi dvěma nerozpustnými elektrodami (Au nebo Pt) by se stále vylučovaly jednotlivé složky soli z roztoku, až by se úplně vyčerpaly a průchod proudu by byl přerušen velkým odporem čisté vody. Aby bylo možno v elektrolýze pokračovat, bylo by nutné ve zbylé vodě znovu rozpustit určité množství soli. Použije-li se však při elektrolýze rozpustné anody, většinou z téhož kovu, který má být vylučován, začne se anoda při zapojení proudu rozpouštět a do roztoku přecházejí kladně nabití částice kovu. Přechodem kladně nabitých částic do roztoku zůstává v kovu anody určité stejné množství záporných elektronů, které jsou v průběhu děje na katodě okamžitě spotřebovány k vybití kationtů. Prakticky to znamená, že vychází-li se z určité počáteční koncentrace kovové soli v roztoku, nezeslabuje se při elektrolýze její koncentrace, nýbrž vyloučené množství kovu je ihned doplňováno příslušným množstvím kovu rozpuštěného z anody. Tohoto způsobu se používá nejčastěji. Jen výjimečně, hlavně tehdy, když vylučovaný kov se na anodě velmi obtížně rozpouští, se pracuje s nerozpustnými anodami a obsah lázně se pravidelně doplňuje solí příslušného kovu.

Elektrolýza vodných roztoků kovových solí však neprobíhá vždycky tak jednoduše jak byla popsána. Spolu s vylučovaným kovem se mnohdy na katodě vylučují i jiné kovy, především pak vodík (z elektrochemického hlediska je považován za kov). Každý kov ve vodném roztoku své soli určité koncentrace (správněji aktivity) nabývá určitého potenciálu. Změření potenciálních rozdílů proti jinému kovu lze pak jednotlivé kovy sestavit do určité řady. Jako základní člen této řady s potenciálem rovným nule byl zvolen vodík (standardní elektrodové potenciály - tab.I). Z této řady vyplývá, že jsou-li v roztoku rozpuštěny soli několika kovů, pak se zprvu vylučuje kov s nekladnějším potenciálem a postupně pak kovy s méně ušlechtilými potenciály. Teoreticky by tedy bylo možno vylučovat z vodných roztoků pouze kovy ušlechtlejší (elektropozitivnější) než je

vodík. Většinu technicky použitelných kovů (elektronegativních) by nebylo možno vůbec vyloučit. Dříve než by nastalo vylučování kovu, vyloučil by se na katodě všechen vodík obsažený v roztoku, nastal by vlastně úplný rozklad vody a tím by byla znemožněna další elektrolýza. K tomu však prakticky nedochází. Potenciály, při nichž se ve skutečnosti vylučuje vodík na jednotlivých kovech jsou mnohem zápornější než je teoretický nulový potenciál vodíku. Rozdíl mezi skutečným potenciálem vylučování a teoretickým potenciálem vylučování vodíku se nazývá **vodíkové přepětí**. Hodnoty vodíkového přepětí na jednotlivých kovech jsou různé. Je-li potenciál vodíkového přepětí zápornější než potenciál vlastního kovu, vylučuje se z vodného roztoku pouze kov. Jsou-li oba potenciály blízké a je-li přitom potenciál přepětí vodíku ušlechtilější, vylučuje se kov společně s vodíkem. První případ je pro galvanické pochody nejideálnější, druhý případ pak nejčastější.

Vztahy mezi množstvím vyloučeného a rozpuštěného kovu při průchodu elektrického proudu lázni jsou vyjádřeny **Faradayovými zákony**.

První zákon říká, že **množství vyloučené látky účinkem elektrického proudu je přímo úměrné velikosti elektrického náboje prošlého elektrolytem.**

$$m = A_e \cdot I \cdot T$$

m - množství látek vyloučených (přeměněných) účinkem elektrického proudu /g/, Q - elektrický náboj /A.s/, I - elektrický proud /A/, x - čas /s/, A_e - konstanta úměrnosti - tzv. elektrochemický ekvivalent, tj. množství látky vyloučené nábojem 1 coulombu

Prvý vztah se nazývá zákonem stálého elektrochemického působení a lze ho demonstrovat jednoduchým pokusem. Elektrolyzuje-li se v sériovém zapojení několik vodných roztoků (např. H₂SO₄, NaOH, Na₂SO₄), potom na katodách všech tří lázní se vyloučí stejné množství vodíku, jako na všech anodách se vyloučí poloviční, avšak stejné objemy kyslíku.

Druhý zákon říká, že **množství různých látek vyloučených na elektrodách průchodem stejného elektrického náboje jsou v poměru svých ekvivalentů.**

/Chemický ekvivalent je poměr atomové hmotnosti prvku, nebo molekulové hmotnosti sloučeniny, dělené mocenstvím. Chemický ekvivalent vyjádřený v gramech nazýváme gramekvivalent./

Tento vztah, tzv. zákon o ekvivalentech, je možno také demonstrovat dalším pokusem, elektrolýzou v sériovém zapojení jednotlivých roztoků (např. AgNO₃, H₂SO₄, CuSO₄, AuCl₃) stejným proudem po stejnou dobu. V tomto případě se vylučuje na katodě uvedených roztoků jednomocné stříbro, jednomocný vodík, dvojmocná měď a trojmocné zlato ve vzájemném poměru

$$\frac{107,86}{196,9} \quad \frac{1,008}{2} \quad \frac{63,54}{3}$$

svých chemických ekvivalentů

$$- \frac{m_{Ag}}{A_{Ag}} : \frac{m_{Cu}}{A_{Cu}} : \frac{m_{Au}}{A_{Au}} = \frac{1}{1} : \frac{1}{2} : \frac{1}{3} : \dots$$

Podle uvedeného zákona je k vyloučení nebo rozpuštění ekvivalentního množství kterékoliv látky třeba vždy stejného náboje. Tento náboj se označuje jako Faradayův náboj.

$$/g \cdot A \cdot s/$$

M - molární hmotnost kovu /g.mol⁻¹/, n - mocenství kovového kationtu v lázni, resp. počet vyměněných elektrických nábojů při elektrolýze, F - Faradayova konstanta 96 487

Elektrochemický ekvivalent je tedy dán výrazem :

$$A_e = \frac{M}{n \cdot F}$$

Oba Faradayovy zákony je pak možno vyjádřit ve tvaru :

$$m = \frac{M}{n \cdot F} \cdot I \cdot T$$

V galvanotechnice se často používá jako jednotky elektrického množství tzv. ampérhodiny - Ah. K vyloučení jednoho gramekvivalentu pak je zapotřebí 26,8 Ah.

Při galvanickém pokovování na obou elektrodách vedle hlavních elektrochemických reakcí probíhají ještě vedlejší reakce, jež způsobují, že dodané množství elektrického proudu není zcela spotřebováno na vylučování a rozpouštění kovu. Skutečné množství elektrického proudu spotřebovaného na vyloučení nebo rozpouštění kovu nazýváme **proudovým výtěžkem**. Pro

proudový výtěžek r (katodický nebo anodický) pak platí :

$$r = \frac{m_{\text{teor.}}}{m} \quad [\%]$$

m skut - množství skutečně vyloučeného, popř. rozpouštěného kovu, m_{teor} - množství kovu vypočteného z Faradayova zákona

Katodický proudový výtěžek obvykle snižuje vývin vodíku a u jednotlivých typů lázní se značně liší. U kyanidových lázní se pohybuje mezi 60 až 90 %, u slabě kyselých mezi 95 až 98 % a u chromových lázní s kyselinou sírovou je pouze 10 až 20 %. Vodík, který se současně vylučuje, nezhoršuje jen výkonnost lázně, nýbrž působí mnohdy nepříznivě i na povlak nebo dokonce na podkladový kov (vodíková křehkost). Je tedy nutno potlačovat vylučování vodíku v galvanických lázních co nejvíce. **Anodický** výtěžek je často vyšší než 100 %. Způsobuje to čistě chemické rozpouštění anod v lázni, jež může při malém výnosu komplikovat chod lázně. Z uvedeného je zřejmé, že proudová účinnost katodového a anodového pochodu je důležitým hospodářským hlediskem, podle něhož lze posuzovat proces pokovování.

Uvažujeme-li proudový výtěžek a hmotnost vyloučeného kovu vyjádříme hodnotami pokovovaného zboží, získáme rovnici:

$$h.s.c = A_e.I.T.r$$

ev. pro praktické účely vztah mezi časem a ostatními veličinami

$$h.s.c$$

$$I$$

$$A_e.I.r$$

x - čas pokovování /s/, h - tloušťka povlaku /mm/, c - plocha pokovovaného předmětu /mm²/, s - měrná hmotnost kovu /g.mm⁻³/, A_e - elektrochemický ekvivalent /g.A.s⁻¹/, I - proud /A/, r - proudový výtěžek [%]

Během elektrolýzy vzniká v lázni sekundární galvanický článek, jehož napětí je orientováno proti vloženému napětí. Tento jev se nazývá **polarizace elektrod** (v podstatě odpor systému elektroda-elektrolyt k probíhajícímu elektrochemickému pochodu). Napětí potřebné k dosažení určitého pokovovacího proudu je třeba zvýšit o tuto hodnotu. Činitelé odstraňující nebo potlačující polarizaci se nazývají depolarizátory. Bývají to zejména: optimální teplota, pohyb lázně nebo zboží, případně chemické depolarizátory.

Polarizaci možno rozdělit na jednotlivé složky, které se navzájem sčítají:

- koncentrační polarizace - v těsné blízkosti elektrod se mění koncentrace iontů (u anody se hromadí uvolněné ionty kovu, u katody vyloučené ubývají). Změny jsou podmíněny pomalou difúzí příslušných iontů, ruší se tedy zvýšenou difúzí a konvekcí (mícháním lázně a zvýšením její teploty).
- odporová polarizace - rozhraní elektroda-elektrolyt má určitý ohmický odpor. Potencionální spád na tomto rozhraní ($E=I.R$) je označován jako odporová polarizace, její snížení je možno dosáhnout zvýšením vodivosti elektrolytu.
- chemická polarizace - anionty a kationty jsou ve vodním roztoku obvykle hydrátovány. Pro vyloučení se musí iont uvolnit (dehydratovat), obdobně je tomu u iontů vázaných v komplexu (např. $Zn(OH)_4^{2-} = Zn^{2+} + 4 OH$). Uvolnění se děje určitou nízkou rychlostí (brzdí chemickou reakci). Chemickou polarizaci lze snížit zvýšením teploty elektrolytu, mícháním se nemění.

Minimální napětí potřebné pro nepřetržité vybíjení iontů stejnosměrným proudem k dosažení nepřetržitého rozkladu elektrolytu, tj. k vykompenzování a minimálnímu překročení

polarizace elektrod je tzv. **rozkladné napětí**. K dosažení potřebné proudové hustoty je současně nutný další přírůstek napětí, jež je dán součinem pokovovacího proudu a ohmického odporu elektrolytu.

Svorkové pokovovací napětí je pak dáno: $E_s = E + I \cdot R$

E_s - svorkové napětí /V/, E_r - rozkladné napětí /V/, I - pokovovací proud /A/, R - ohmický odpor elektrolytu IQ/I

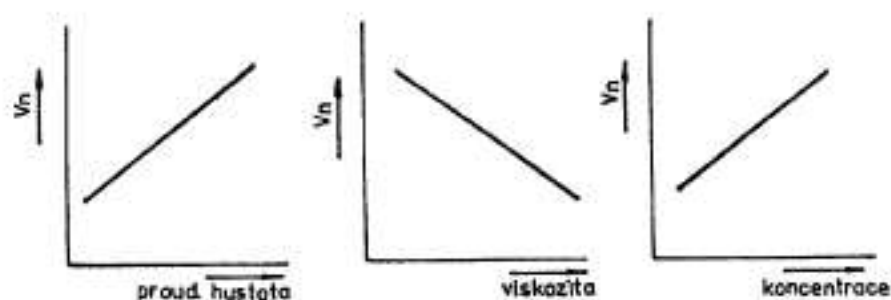
Složení pokovovacích roztoků je velmi rozmanité. Pro všechny však platí, že složení lázní má být co nejstálější, tzn., že nesmí nastat samovolný rozpad účinných složek lázní. Pro stálost lázní i vlastnosti vyloučeného povlaku je důležitá hodnota pH lázně, která určuje rozmezí kyselosti nebo alkality, v němž zůstává kovová sůl v roztoku trvale rozpuštěná, nebo v němž se pokovováním dosahuje optimálních vlastností povlaku. Podle pH se galvanické lázně zhruba dělí na kyselé a alkalické. V potřebném rozmezí se pH udržuje vhodným obsahem kyseliny nebo alkálie. Ve středních oblastech pH se používá chemických látek s vlastnostmi, které udržují stálou hodnotu pH (např. kyselina boritá ap.). Některé galvanické lázně obsahují takové množství kyseliny, že v nich nelze pokovovat některé neušlechtilé kovy, protože se v lázni i při katodovém napětí intenzivně rozpouštějí (např. není možné chromovat zinek). Složení lázní musí zaručovat neměnný potenciál vylučování žádaného kovu a hlavně dokonalou rozpustnost anod. Na anodách nesmí docházet k tvorbě oxidační látky (pasivaci), která by zhoršovala jejich rozpustnost.

Kovová složka, hlavně kyselých lázní, je ve formě jednoduchých kationtů. V alkalických bývá kov mnohdy vázán jiným způsobem, a to ve formě komplexního anionu. Vazba kovu v této formě je velmi pevná. Vylučování kovu je umožněno disociací komplexního anionu na volný kovový kation

$$(Zn/OH_4)^{2-} \rightarrow Zn^{2+} + 4 OH^- \quad (Zn/CN_4)^{2-} \rightarrow Zn^{2+} + 4 CN^-$$

Na formě, v jaké se vylučuje kov z roztoku, závisí především krystalická struktura vylučovaných povlaků. Z galvanických lázní sestavených z jednoduchých solí, se vylučují poměrně hrubozrnné povlaky, protože polarizace katod je velmi malá. Naopak z roztoků, v nichž je kation vázán v komplexním anionu, se vylučují povlaky jemnozrnné, protože polarizace katod je značná. Toto souvisí s **hloubkovou účinností** lázně. Tím rozumíme schopnost galvanické lázně vyloučit stejně tlusté povlaky na všech místech povrchu pokovovaného předmětu. Dobrou hloubkovou účinnost mají lázně obsahující komplexní soli (kyanidové). Z roztoků jednoduchých solí se vylučují povlaky nestejnětlusté, kde na výstupcích nebo hranách se usazuje mnohem tlustší vrstva kovu než na plochách rovných. Nejhorší hloubkovou účinnost mají chromovací lázně. Tyto rozdíly opět souvisí s různým charakterem polarizací katod v jednotlivých typech pokovovacích lázní.

Krystalická stavba povlaku závisí na rychlosti tvoření krystalových zárodků (nukleí - v_n) a na vlastní krystalizační rychlosti (v_r). Pro získání jemnozrnných povlaků je tedy třeba, aby rychlost tvoření krystalových center byla velká a krystalizační rychlost malá. Toto je možno ovlivnit proudovou hustotou, teplotou lázně, přísadami i reverzačním zapojením. První zárodky vznikají na



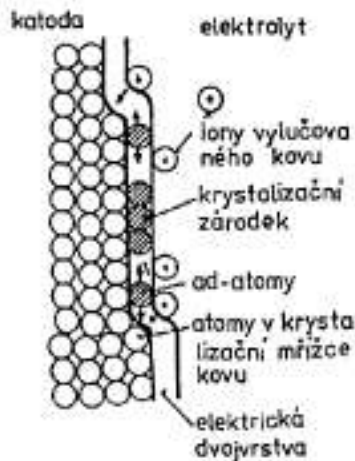
výčnělky, ap.). těchto center (např. leštění) se

aktivních centrech (geometrické trhlíčky Vylučováním

zvyšuje spontánní krystalizační rychlost (jemnější struktura povlaku). Spontánní krystalizační rychlost podstatně ovlivňuje

Obr. 7.10: Závislost nukleační rychlosti v_n na podmínkách elektrolýzy

proudová hustota, koncentrace iontů vylučovaného kovu v elektrolytu, jeho viskozita a přítomnost koloidů ev. komplexotvorných solí /obr. 7.10/. Na první pohled by se zdálo, že zvyšováním teploty a proudové hustoty zvyšujeme rychlost vylučování a tím můžeme rychleji získat vhodné povlaky. Není tomu tak, při překročení optimálních hodnot pro určitou lázeň vznikají povlaky hrubě krystalické ev. s nízkou přilnavostí. Organické látky koloidního charakteru, přidávané do galvanických lázní, následkem své adsorpční schopnosti obalují jednotlivá krystalizační centra na katodovém kovu a zabráňují tak narůstání rozměrných krystalů. Určitou skupinou těchto látek jsou tzv. leskutvorné přísady. Jejich účinek na vylučující se kov je tak velký, že je možno vylučovat lesklé povlaky přímo z lázní. Při reverzačním zapojení se předměty střídavě stávají katodou (delší doba) a anodou (kratší doba). Při katodickém zapojení se na předmětu vylučuje kov a při anodickém zapojení se kov rozpouští vyšší rychlostí z vrcholů drsnosti, tím se povrch uhlazuje až vznikne lesklý povlak.



Z hlediska průběhu krystalizace je možno galvanické povlaky rozdělit do tří skupin:

- povlaky s převládající lineární rychlostí krystalizace v_r (kolmo na povrch), které jsou tvořeny vláknitými resp. sloupkovitými krystalitami
- povlaky charakteristické krystalickými dvojčaty
- povlaky s periodickou tvorbou krystalizačních zárodků s omezeným růstem krystalů

Vlastní elektrokystalizace kovového povlaku probíhá ve čtyřech stupních /obr. 7.11/:

- Obr. 7.11: Schéma elektrokystalizace
- transportní reakce kationtů vylučovaného kovu k povrchu katody cestou difúze a migrace
 - přestup iontů fázovým elektrolyt-elektroda rozhraním spojeným s desolvací a reakce s elektrony za vzniku vylučovaného kovu
 - difúze adsorbovaných atomů k místům, kde se zabudují do krystalické mřížky (vznik krystalizačních zárodků)
 - růst krystalitů vylučovaného kovu

Krystalizační proces je ovlivňován i krystalickou stavbou podkladového kovu, na který je povlak vylučován. Z tohoto důvodu je možno rozeznávat dva druhy vazby povlaku na základní kov: koherentní a slitinový. Fyzikální vlastnosti vyloučených kovových povlaků se odlišují od kovů vzniklých metalurgickou cestou. Změna souvisí nejen se strukturou vylučovaného kovu, ale i s dalšími látkami současně vylučovanými. Obecně nepříznivou vlastností galvanických povlaků je jejich pórovitost a vnitřní pnutí.

Ze všeho, co bylo uvedeno, vyplývá, že žádná pokovovací lázeň nemůže v sobě slučovat všechny vlastnosti potřebné pro ideální průběh pokovování. Kyselé pokovovací lázně pracují velmi rychle, s velkou proudovou katodovou účinností a s malou účinností hloubkovou - vyloučené povlaky jsou poměrně hrubozrnné a nestejněměrné. Alkalické lázně naopak pracují pomaleji, kov se vylučuje v jemných zrnech a v stejnoměrné tloušťce, avšak katodový proudový výtěžek je zpravidla menší.

Mimo složení lázně jakost vyloučeného povlaku ovlivňují i **tepelné technické, elektrické a technologické veličiny a podmínky**. Pracovní podmínky jsou charakterizovány především teplotou lázně, zabezpečením zvolených mezních stavů hladiny a účinným mícháním. Z elektrických veličin jsou to zejména hodnoty proudu, napětí a proudové hustoty. Sledováním, kontrolou a korekcí všech

technologických podmínek, především složení lázní (obsah soli, koncentrace kyslíku, pH, rychlost, proudový výtěžek, hloubkovou účinnost, vyrovnávací schopnost, valitní funkce provozních lázní v galvanotechnice závisí na došlých podmínkách, ať již nezávisle na sobě, tak **elektrochemické odmašťování** základní schéma technologického postupu 7.12.

Volba technologického postupu závisí na druhu zboží, druhu lázně, stavu povrchu zboží a technologickém vybavení galvanovny. Galvanické provozy jsou svým zařízením specifické vzhledem k vyšší energetické náročnosti, práci s jedy, kyselinami a louhy. V podstatě můžeme **zařízení dílny** rozdělit na tyto skupiny :

- zdroje a rozvod elektrického proudu, regulační a měřicí přístroje
- vany, vzduchotechnická zařízení, přípravky, vytápění van
- filtrační a pomocná zařízení
- mechanizační a automatizační prostředky
- přidružená zařízení pro předúpravu ev.

oplach

moření

oplach

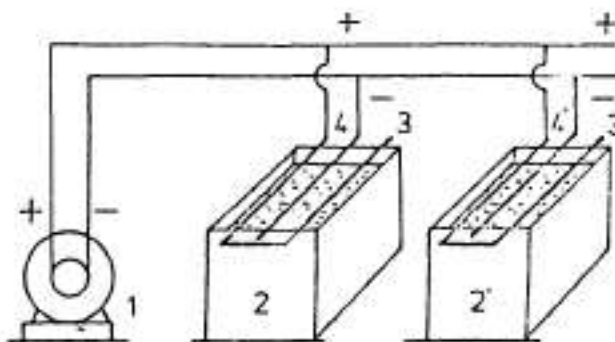
dekapování

pokovení

oplach

sušení

Obr. 7.12: Základní schéma technologického postupu galvanického pokovení



Jako zdroje proudu se používalo nejčastěji stejnosměrných nízkonapěťových dynam /obr. 7.13/. Dnes se ponejvíce používá usměrňovačů s následným vyhlazováním proudu. Potřebné napětí bývá od 4 do 15 V a podle velikosti zařízení mívají zdroje od 1000 do 12000 A. Aby se zamezilo ztrátám je nutné umístění zdrojů blízko van a náležitě dimenzovaný rozvod.

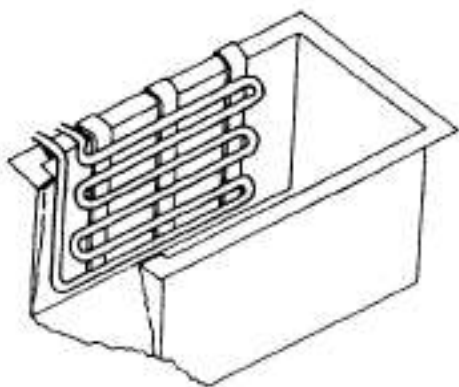
galvanizovnách mají být

Obr. 7.13: Zapojení van pn galvanickém pokovování konstrukcí

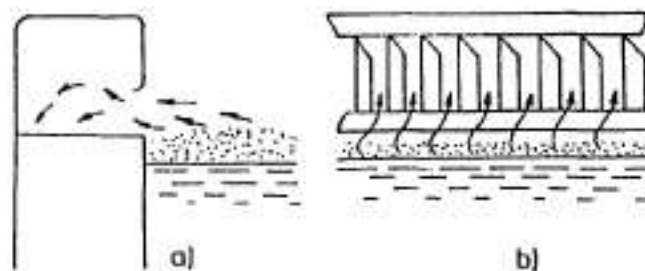
//- dynamo, 2, 2' - vany, 3, 3 - anodové tyče, 4, 4 - katodové tyče/

hmotou, pryží ap. Pro drobnou výrobu lze použít i van kameninových nebo pro rozměrnější výrobky van betonových vyložených kyselinovzdornými dlaždicemi pojenými asfaltovými smolami. Vytápění ev. ochlazování van se provádí nejčastěji články ponořenými do lázně /obr. 7.14/. Vytápění článků bývá obvykle parou nebo elektricky. Míchání lázně se provádí vzduchem,

prouděním elektrolytu nebo pohybem součástí na katodových tyčích.



Obr. 7.14: Schéma vytápění galvanické vany topným článkem

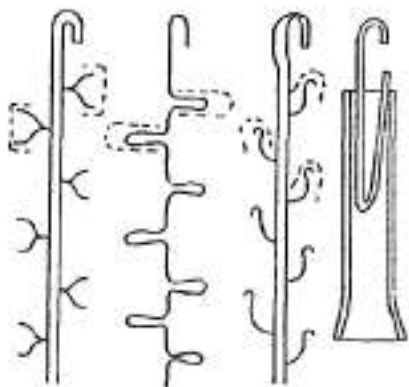


Obr. 7.75: Odsávání výparů z lázní /a- vana se štěrbinou, b- říditelná soustava žaluziových klapek/

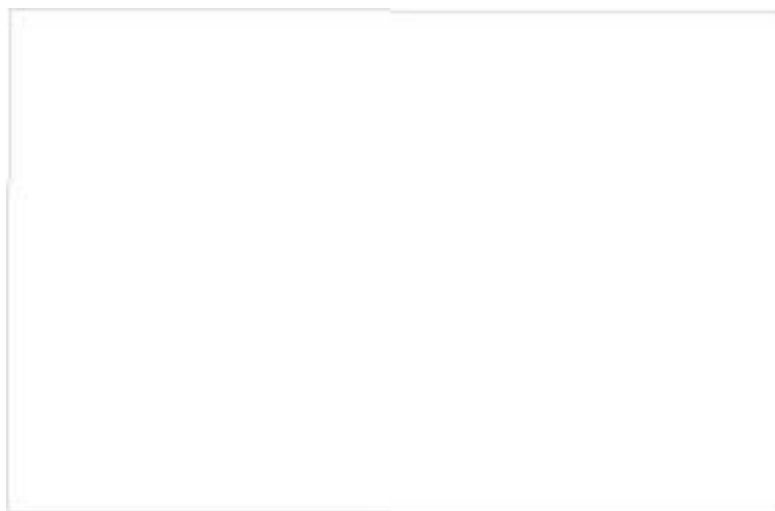
Odsávání výparů se provádí pomocí sběracího přístřešku nebo výhodněji štěrbinovým odsáváním přímo od hladiny lázně se stálými nebo říditelnými klapkami /obr. 7.15/. Úbytek vzduchu vzniklý odsáváním musí být nahrazován přívodem čerstvého (v zimě ohřívaného) vzduchu. Veškeré součásti pokovované ve vanách se zavěšují na závěsy. Závěsy přenášejí na pokovované předměty katodový proud a musí zaručovat dokonalý kontakt a minimální přechodový odpor (v místě kontaktu se plocha nepokoví). Závěsy musí být také dostatečně pevné, vodivé a v místech mimo kontakt izolované zbytečné vylučování kovu a vyčerpávání lázně). Závěsy mohou být jednoduché nebo pro pokovení většího počtu součástí /obr. 7.16/. Kontakt na závěsu může být pevný (obvykle těžší předměty zajišťující kontakt vlastní vahou) nebo pružinový (pružné deformace závěsového materiálu). Způsob zavěšení je velmi důležitý pro vhodné rozložení proudokřivek vzhledem k tvaru součásti, na něm závisí podstatně jakost pokovení i jeho rovnoměrnost. U tvarově náročných výrobků je třeba pro zvýšení proudové hustoty anodami použít tzv. pomocných anod (např. při pokovování dutin), nebo pro snížení proudové hustoty katodami tzv. pomocných katod (např. u předmětů s ostrými rohy a výčnělky) (obr. 7.19).

Filtrace slouží k čištění lázní od kalů vzniklých při práci nebo chemickým srážením při úpravách lázní. Filtrace a úprava lázní může být přetržitá nebo plynulá (trvalá). O významu oplachů a jejich náročnosti byla zmínka v kap. 4. Kromě vlastních výrobních zařízení patří nutně pro úspěšný provoz galvanovny i další pomocná zařízení jako jsou sklady chemikálií, laboratoře, čistící a neutralizační stanice ap.

Ruční práce s vkládáním jednotlivých kusů do lázní nebo se zavěšováním na rámečky



mohou ušetřit různé



Obr. 7.17: Schéma zvonů ke galvanickému pokovování a) samostatný /I- stojan s pohonem a sklopným zařízením, 2- lázeň, 3- anoda/, b) ponořený do lázně /I- vana, 2- zvon, 3-

Obr. 7.16: Ukázka závěsů pro pohon a sklápění/

mechanizační prostředky. Pro drobné výrobky se používá především zvonů /obr. 7.17a/. Nevýhodou tohoto uspořádání je nutnost přípravy čerstvé lázně pro každou dávku. Tuto nevýhodu odstraňují zvony ponořené do velkých van /obr. 7.17b/. Nejvhodnější hromadné pokovování drobných součástí je v bubnech, které možno převážet mezi vanami v potřebném technologickém sledu. V hromadné výrobě se staví automatické linky, kde předměty na hromadných závěsech přecházejí v automatizovaném taktu z lázně do lázně. Dle stupně sériovosti pokovovaných předmětů a druhů pokovení mohou být linky ovládány ručně nebo různými pokovovacími programy. Mohou být tedy stavěny linky jednoúčelové (pro jeden typ pokovení a předmětu) i linky, kde je možno kombinovat řadu technologií a druhů pokovovaných součástí.

Mědění.

Měděné povlaky se používají jako mezivrstva při ochranném nebo dekorativním pokovování při niklování, stříbření a zlcení oceli, jako ochranná vrstva proti cementaci oceli, v galvanoplastice nebo jako samostatný dekorativní povlak. V posledním případě je však nutno vyloučený povlak chránit vhodným nátěrem proti koroznímu účinku vnější atmosféry. Mezi nejvíce používané typy mědicích lázní patří elektrolyty kyanidové a lázně kyselé s leskutvornými přísadami. Dále existuje několik typů speciálních mědicích lázní, jako jsou např. lázně pyrofosforečnanové, fluoroboritanové, citranové, vinanové aj. Vlastnosti vyloučených měděných povlaků jsou především závislé na jejich struktuře a tím tedy na druhu použité lázně a jejím složení.

Nejčastěji jsou používány **alkalické kyanidové lázně**. Velmi malá disociační konstanta volných kyanidových iontů vzniklých z komplexního kyanidu měďnosodného $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{CN})_3$ zamezuje vylučování mědi bez zapojení elektrického proudu na méně ušlechtilých materiálech (ocel, zinek ap.). Disociaci podstatně urychluje zvýšená teplota. S rostoucí proudovou hustotou klesá u kyanidových lázní proudový výtěžek kovu. Vylučované povlaky jsou jemnozrné a vyznačují se vysokou přilnavostí. Kyanidové lázně mají vyšší hloubkovou účinnost než lázně kyselé. Mimo základního nositele kovu (kyanid měďnosodný) obsahuje galvanická lázeň volný kyanid sodný (zaručuje dostatek komplexního kyanidu a dostatečný anodický proudový výtěžek), hydroxid sodný (za účelem zvýšení elektrické vodivosti) a uhličitan sodný (v určitém množství příznivě ovlivňuje jakost povlaku). Vylučované povlaky jsou většinou matné. Jako leskutvorné přísady se používá thiokyanatan (rhodanid) draselný KCNS a vodní sklo. Většina leskutvorných přísad má vliv jen při malých proudových hustotách. Pro zvýšení lesku a snížení drsnosti povlaku lze využít i reverzace proudu.

Oproti lázním kyanidovým mají **lázně kyselé** některé přednosti jako je např. nejedovatost, jednoduché složení a údržba lázní, možnost pracovat s vyšší proudovou hustotou ap. Nelze je však použít pro přímé mědění méně ušlechtilých materiálů bez mezivrstvy mědi vyloučené z kyanidové lázně nebo bez mezivrstvy niklu. Povlak mědi vyloučený bez zapojení elektrického proudu je houbovitý až práškovitý a má velmi malou přilnavost. Z tohoto důvodu a vzhledem k malé hloubkové účinnosti kyselé lázně se tyto nedoporučují používat pro pokovování dutých předmětů. Nositelem kovu je síran měďnatý (modrá skalice) $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$. Pro zvýšení vodivosti lázně a tím možnosti pracovat s vyššími proudovými hustotami obsahuje elektrolyt volnou kyselinu sírovou. V síranových mědicích lázních je důležitý i obsah chloridů, v určitém rozmezí příznivě ovlivňují lesk a vyrovnávací schopnost leskle pracujících lázní. Chloridové ionty působí jako organické inhibitory a spolu s ostatními přísadami určují vlastnosti vylučovaných povlaků. Povlaky vyloučené ze základní lázně jsou matné a hrubozrné. Kyselých mědicích lázní se používá především pro speciální účely (galvanoplastika ap.) a pro vyloučení silnějších povlaků.

Mosazení.

Slitinový mosazný povlak se používá v průmyslu méně než např. mědění. Hlavní využití je jako dekorativního konečného povlaku při výrobě galanterních předmětů, jako mezipovlak se dnes prakticky nepoužívá. Vyloučené povlaky jsou poměrně slabé (2 do 5 μm) a dobře kopírují

podkladový materiál. Složením lázně lze ovlivnit i výsledný poměr mědi a zinku v povlaku a tím i jeho barvu. Podle poměru jednotlivých kovů tedy rozeznáváme mosazící lázně pro vylučování žlutých (poměr Zn:Cu - 1:3 až 3:1 - snadno ztrácí lesk, nutno použít pasivační ochrany), bílých (70 až 80 % Zn : 30 až 20 % Cu, povlaky křehké, tvrdé, odolné proti otěru) a tombakových povlaků (více jak 80 % Cu, dobře leštitelné, stálé). Mosazící lázně jsou **vesměš kyanidové**. Nositeli kovu jsou komplexní kyanidy alkalických kovů $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{CN})_3$ a $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$. Vodící solí je volný kyanid resp. hydroxid sodný u rychle pracujících lázní. Na množství volného kyanidu závisí nejen anodický proudový výtěžek, ale i jakost a složení povlaku. Při velkém množství volného kyanidu stoupá množství zinku v povlaku a klesá katodický výtěžek. Uhličitan sodný působí jako tlumivý roztok. Amonné soli (obvykle chlorid amonný NH_4Cl) zabraňují pasivaci mosazných anod, zvyšují hloubkovou účinnost lázní a zajišťují do jisté míry vylučování obou kovů v konstantním poměru. Amoniak je těkavý a musí se do lázně přidávat, zejména do lázní, které jsou zahřívány. Většina kovů a organické látky zhoršují přilnavost povlaku a způsobují změnu barevného odstínu, proto se musí kontinuálně nebo v časových intervalech odstraňovat z lázní.

Zinkování.

Elektrolytickým vylučováním zinkového povlaku, zejména na ocelových součástkách, se využívá anodického ochranného účinku zinku, zvláště tam, kde jsou tyto součástky vystaveny vlivům atmosféry nebo vody. Kromě toho se zinek pokrývá povlakem oxidu a uhličitanu zinečnatého, který zpomaluje další korozi nebo ji zabraňuje. Životnost zinkového povlaku lze ještě výrazně zvýšit chromátováním nebo fosfátováním. Zinkové povlaky jsou vylučovány bez mezivrstev. S rozvojem bezkyanidového, zvláště kyselého, zinkování v posledních letech se čím dále tím více používá této technologie i k dekorativnímu pokovení jako náhrada tradičního niklování ev. chromování ve spotřebním průmyslu, v průmyslu nábytkářském, automobilovém aj. V praxi se používá několik základních typů elektrolytů, z kterých lze vyloučit matné i lesklé zinkové povlaky.

V **kyanidových zinkovacích lázních** je zinek vázán jednak v komplexním kyanidu zinečnatosodném, jednak v zinečnanu sodném. Rovnovážný vzájemný poměr zinku, hydroxidu sodného a volného kyanidu má dominantní vliv na kvalitu vylučovaných povlaků. Přes nevýhody silně jedovatých kyanidů se tyto lázně dosti často používají, i když jejich proudový výtěžek je malý. Způsobuje to jejich velmi dobrá hloubková účinnost, vylučování jemnějších a stejnoměrnějších povlaků bez leskutvorných přísad, levnější vanové zařízení i snadnější regenerace. Stopy cizích kovů zhoršujících jakost zinkových povlaků se odstraňují přidávkou sirníku sodného Na_2S , jeho přebytek nezhoršuje jakost lázně ani vyloučeného povlaku.

V **bezkyanidové alkalické lázni** je zinek přítomen ve formě zinečnanu a jako komplexotvorné látky se používají různé organické přísady. Zinečnanové lázně pracují s menší proudovou hustotou než lázně kyanidové. Proti kyselým lázním mají větší hloubkovou účinnost. Vyloučené povlaky jsou matné, proto většina procesů používá leskutvorných přísad (různé koloidní látky v kombinaci s aromatickými aldehydy) pro vylučování vysoce lesklých zinkových povlaků. Provozně jsou tyto lázně stálé, hlavní jejich předností je relativní nejedovatost.

Nejmodernějšími typy zinkovacích lázní jsou **slabě kyselé lázně**. Lázně se vyznačují vysokou rychlostí vylučování, tažností povlaku i dobrou hloubkovou účinností. Vysoký proudový výtěžek dovoluje pokovovat pružiny i zboží ze šedé a temperované litiny bez nebezpečí navodíkování. Většinou jsou založeny na bázi síranochloridových nebo pouze chloridových elektrolytů ($\text{ZnSCl}_2 \cdot 4,7 \text{H}_2\text{O}$ ev. ZnCl_2). Vodivost lázně se zvyšuje přidávkou síranu hlinitého u síranových lázní, přidávkou chloridů (AlCl_3 , NH_4Cl ev. NaF) u chloridových elektrolytů. Jako leskutvorné přísady se používají různé organické látky (u síranových lázní např. glukóza, dextrin, želatina ap.), rozpouštědla a smáčedla. V nejnovějších typech se používají nepěňivá smáčedla, což umožňuje pracovat s lázněmi míchanými vzduchem.

Kyselé lázně mohou pracovat při vysokých proudových hustotách, proto jsou vhodné pro zinkovací automaty (pokovování pásů a drátů vysokými rychlostmi posuvu). Pro běžné úpravy nelze prakticky kyselých lázní použít, neboť mají malou hloubkovou účinnost. Vyloučené povlaky jsou hrubší a v případě, že nejsou dávkovány leskutvorné přísady, matné až houbovité. Jedná se o lázně na bázi síranu zinečnatého, kde vodícím roztokem je kyselina sírová. U slabě kyselých a kyselých lázní je nutno armatury (topné hady ap.) krýt vhodnou plastickou hmotou nebo silně poniklovat ev. použít pro jejich výrobu titanu. Zvýšené množství železa v lázni, způsobující snížení katodického proudového výtěžku i tažnosti povlaku, se odstraňuje jeho oxidací peroxidem vodíku a odfiltrováním.

Kadmiování.

Povlak kadmia je podobný povlaku zinkovému, má však stříbrnější lesk. Na rozdíl od zinku chrání anodicky kadmium před korozi měď a její slitiny. Odolnost kadmiových povlaků proti korozi v přímořských oblastech je vyšší než zinkových, naopak v atmosférách znečištěných sirnými látkami (i v kombinaci s pryží) jsou odolnější povlaky zinkové. Kadmiové povlaky mají příznivé kluzné vlastnosti, nízký přechodový odpor a snadno se pájí. To vše je využíváno pro speciální uplatnění hlavně ve zbrojařském průmyslu, letectví, loďařství a ponejvíce v elektrotechnice. Kadmiové povlaky lze s výhodou chromátovat a tím podstatně zvyšovat jejich korozní odolnost. Vzhledem k zinku je však kadmium drahé a deficitní. V poslední době se však přes dobré vlastnosti kadmiových povlaků, od běžného kadmiování upouští vzhledem k jeho jedovatosti a karcinogenním účinkům. Obdobně jako u zinku se používají lázně alkalické a kyselé.

Nejrozšířenější jsou **alkalické kyanidové lázně**, které lze použít pro závěsové i hromadné pokovování. Vyloučené povlaky jsou matné a při použití leskutvorných přísad lesklé. Lázně mají velkou hloubkovou účinnost. Kadmium je v lázních přítomno ve formě komplexního kyanidu kademnatosodného $\text{Na}_2\text{Cd}(\text{CN})_4$. Analogicky k zinkovacím lázním elektrolyt obsahuje volný kyanid a hydroxid sodný. Jako leskutvorných přísad se nejčastěji využívá soli na bázi niklu v kombinaci se sulfonovanými organickými sloučeninami. Kyanidové kadmiovací lázně jsou poměrně málo citlivé na změny složení, z čehož vyplývá jejich jednoduchá údržba i bezporuchový provoz. Hlavní nevýhodou je vysoká jedovatost elektrolytů.

Kyselé lázně pracují s vysokým proudovým výtěžkem. Použitím leskutvorných přísad lze vyloučit vysoce lesklé povlaky. Vhodné přísady též zvyšují hloubkovou účinnost lázně, takže se mohou vyrovnávat lázním kyanidovým. Nositel kovu je síran kademnatý CdSO_4 , kyselina sírová zvyšuje vodivost roztoku. Jako materiál pro chladicí hady je vhodné použít titan nebo plastickou hmotu.

Cínování.

Cín je netoxický, patří mezi kovy s dobrou korozní odolností. Kromě toho má cínový povlak ještě řadu vynikajících vlastností, které se využívají v mnoha odvětvích průmyslu. Je to např. dobrá pájitelnost, nejedovatost v prostředí slabých organických kyselin, dobré třecí vlastnosti a schopnost udržení olejového filmu aj. Technologie galvanického cínování má proti žárovému způsobu řadu výhod, které spočívají v možnosti získání libovolně tenkého a stejnoměrného povlaku, větší průtažné rychlosti a také možnosti získání tzv. diferenciálního povlaku (tj. nestejně tloušťky na obou stranách pásu). Cínový povlak chrání ocel katodicky pokud je naprosto celistvý a bez pórů. Nejagresivněji na cínové povlaky působí halogeny, jejich kyseliny a soli. Cín je možno vylučovat z alkalických a kyselých lázní.

Alkalické lázně se vyznačují dobrou hloubkovou účinností a dobrým rozptylem. Naproti tomu mají malý proudový výtěžek a delší vylučovací doby. Nositel kovu je ciničitan sodný Na_2SnO_3 nebo draselný K_2SnO_3 , který je rozpustnější a umožňuje tvorbu koncentrovanějších elektrolytů. Za přítomnosti cínatých iontů Sn^{2+} se vylučují hrubě krystalické povlaky (zvláště

v místech velké proudové hustoty). Aby bylo zabráněno tvorbě dvojmocných iontů Sn^{2+} , musí být anody potaženy rozpustnou pasivační vrstvou (pasivují se zvýšenou proudovou hustotou při nasazení). Vodící solí je hydroxid sodný, jeho nadbytek snižuje katodový výtěžek a způsobuje převážné rozpouštění cínu na dvojmocné kationty. Dále alkalická lázeň obsahuje tlumivý roztok (octan sodný CH_3COONa) a peroxid vodíku H_2O_2 , kterým se oxidují dvojmocné cínatany na čtyřmocné ciničitany.

Během vývoje **kyselých cínovacích lázní** se zkoušelo pracovat s lázněmi fluoroboritanovými a chloridovými. Vývoj se však ustálil u lázní síranových, které většinou pracují s leskutvornými přísadami a vylučují lesklé povlaky. Hlavní složkou síranových lázní je síran cínatý SnSCU . Pro dobrý chod lázně je nutné zajistit odstraňování vznikajících čtyřmocných kationtů cínu, které blokují vylučování povlaků a způsobují vylučování matných cínových povlaků. Toto se převážně děje potlačením hydrolýzy přebytkem kyseliny sírové. Rovněž přídavek formaldehydu brzdí tvorbu čtyřmocných ciničitanů v lázni. Z vodných roztoků solí se vylučují hrubozrnné povlaky, proto se do elektrolytu přidávají látky zjemňující krystaly. Jsou to zejména organické koloidní látky a sulfonované kyseliny, ev. kapilárně aktivní látky. Leskutvorné přísady jsou založeny na bázi dehtu.

Stříbření.

Stříbro je ušlechtilý kov s výbornou korozní odolností i tepelnou a elektrickou vodivostí. Největší uplatnění nacházejí tedy stříbrné povlaky v elektrotechnickém průmyslu. V nemalé míře nacházejí využití i v bižuterii, při výrobě hudebních nástrojů, přístrojů a nádobí, kde se využívá dekoracních vlastností a vzhledu stříbra. Stříbro se snadno vylučuje na součástkách z oceli, bronzu, zinku ap. Vzniklý houbovitý povlak nemá dostatečnou přilnavost. Z tohoto důvodu je nutno předupravit základní materiál tak, aby byla zaručena co největší adheze. Obvykle se u oceli použije mezipovlak mědi, mosazi nebo niklu. Používá se též předstříbření v lázních s velmi malou koncentrací kovu (obsah Ag 2 až 6 g.l^{-1}) i amalgování v lázni připravené z kyanidu rtuťnatodraselného a kyanidu sodného. Součásti z mědi a jejích slitin (s výjimkou bronzu) lze předstříbřit přímo. Pro galvanické stříbření se výhradně používají **alkalické kyanidové lázně**. Nositel kovu v těchto lázních je komplexní kyanid stříbrnoalkalický (v praxi se dává přednost draselným solím $\text{KAg}(\text{CN})_2$ před sodnými). Jako vodící sůl a komplexotvorná látka je v lázni hydroxid draselný a volný kyanid.

Předstříbřicí lázně pracují při malých proudových hustotách a tloušťka povlaku je minimální. Jako anod se nejčastěji používá korozivzdorné oceli. Vlastní stříbřicí lázně existují s širokým rozmezím poměru jednotlivých složek (koncentrace kovu od 10 do 120 g.l^{-1}). Dle množství kovu a vodící soli je odvozená i vylučovací rychlost jednotlivých typů lázní. Základní elektrolyty vylučují povlaky matné. Leskutvorný účinek mají různé kombinace kovových a organických sloučenin. Nejstarší známou leskutvornou přísadou je sirouhlík, udržování optimální koncentrace je však velmi obtížné. Z lázní lze vylučovat i slitinové povlaky (např. s antimonem), které mají vyšší tvrdost, lepší přechodový odpor ap. Stříbřicí lázně jsou citlivé na obsah chloridů.

Zlacení.

Pro zlacení se též používá kyanidových lázní, ale pracuje se i v lázních chloridových s přísadou fosforečnanu a ferrokyanidu. Silnější povlaky mají význam pro výrobu drahé bižuterie a luxusních předmětů. Drobné výrobky se zlatí chemicky, mosazně přímo, ocelové po předcházejícím mědění nebo mosazení.

Niklování.

Galvanické niklování je nejstarší způsob pokovování. Niklových povlaků se používá jako konečných nebo jako mezipovlaků při chromování. Ocelové a hliníkové předměty lze niklovat přímo na základní materiál, často se však z ekonomických důvodů používá kombinace měď-nikl.

Zinkové součásti se niklují na mezipovlak mědi. Fyzikální vlastnosti určují nikl jako hlavní složku dekorativně ochranných povlakových systémů. V současné době je na trhu řada niklovacích lázní různých vlastností. Základními požadavky na povlakový systém je dobrá korozní odolnost při relativně malé tloušťce povlaku, výborné vzhledové vlastnosti a současně dobrá ekonomika provozu. Vzhledem k vyšší ceně niklu a jeho deficitu je nutno věnovat úsporám niklu pozornost. Úspor je možno dosáhnout dodržováním řady technickoekonomických opatření, jako jsou např. vhodná volba lázně a závěsů, vyloučení mechanického leštění, využití anod ap. Současná literatura vyzdvihuje použití tzv. duplexních nebo triplexních niklových povlaků. Principem těchto kombinací je postupné vylučování dvou nebo tří povlaků niklu odlišných mechanických a korozních vlastností. První povlak niklu má velmi dobrý vyrovnávací účinek a přilnavost k základnímu materiálu. Neobsahuje síru z leskutvorných přísad, jeho struktura je sloupkovitá a vzhled pololesklý. Druhý niklový povlak má velmi vysoký lesk s relativně vysokým obsahem síry, jeho struktura je laminární. Vzhledem k znečištění sírou je horní povlak niklu méně korozně ušlechtilý proti prvnímu a tím je docíleno daleko větší odolnosti celého systému za podstatného snížení celkové tloušťky povlaku. Obdobně je tomu u triplexních soustav. Existuje několik základních typů používaných elektrolytů.

Samotné **síranové lázně** (Wattsovy) se nepoužívají. Většinou se jedná o takové lázně, jejichž hlavní složkou je síran nikelnatý NiSO_4 s přísadou alespoň minimálního množství chloridu nikelnatého NiCl_2 . Tyto síranové niklovací lázně pracují s proudovou hustotou 2 až 6 A.dm^2 při zvýšené teplotě 50 až 70 °C. Z těchto elektrolytů lze vylučovat povlaky jemnozrnné, matné s malým vnitřním pnutím. S přidavkem různých přísad je možno vyloučit i povlaky pololesklé a lesklé. Další výhodou těchto lázní je jejich jednoduchost i snadná údržba, jsou méně korozivní než lázně chloridové a také levnější.

Také používání samotných **chloridových niklovacích lázní** je omezené, neboť mechanické vlastnosti vzniklých povlaků jsou špatné. Zvýšeným obsahem chloridů v elektrolytu lze pracovat s vyššími proudovými hustotami bez nebezpečí pasivace anod (až 15 A.dnr^2 při teplotě 50 až 70 °C). Elektrolyty mají vysokou vodivost a tím menší spotřebu proudu, obvykle i větší hloubkovou účinnost. Mají však i některé nevýhody proti síranovým lázním, je to např. křehkost vyloučeného povlaku, silná agresivita lázně ap. Z chloridových lázní lze po přidavku leskutvorných a vyrovnávacích přísad vylučovat vysoce lesklé niklové povlaky.

V **síranohorečnatých lázních** je mimo síranu nikelnatého nositelem kovu i síran horečnatý. Většinou se jedná o zastaralé typy niklovacích lázní vhodné pro provozy s nižším technickým vybavením a tam, kde nejsou kladeny vysoké nároky na výsledný povlak. Vyloučené povlaky jsou jemnozrnné a matné.

V galvanoplastice se používá lázní s vysokou koncentrací kovu (120 g.l^{-1}), takže je možno pracovat s vysokými proudovými hustotami (až 20 A.dnr^2). Lázně mají vysokou vodivost a vylučovací rychlost. Jedná se především o **lázně fluoroboritanové a sulfamátové**. Nositelem kovu je fluoroboritan nikelnatý $\text{Ni}(\text{HBF}_4)_2$ resp. niklsulfamát $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{SO}_3)$. Jako vodící sůl se používá kyselina fluoroboritá HBF_4 ev. chlorid nikelnatý. I když kvalita povlaků je vyšší než u síranových lázní, vysoké náklady na čisté základní chemikálie neumožňují běžné rozšíření těchto typů lázní. Mimo to sulfamátové lázně jsou značně citlivé na znečištění (nutnost kontinuální filtrace), fluoroboritanové jsou značně korozivní (nároky na zařízení a likvidaci odpadů).

V případě při dávku mechanických nevodivých přísad lze ve vhodném zařízení vylučovat ze základního elektrolytu i různé speciální povlaky jako je např. **nikl-seal**. Nevodivé částičky

v niklovém povlaku způsobují při následném chromování vytvoření mikroporézního chromového povlaku. Systém těchto vrstev výrazně zvyšuje korozní odolnost. Používá-li se většího množství mechanických přísad (cca 15 %) niklový povlak získává saténový vzhled vhodný jako dekorativní povlak. Obdobnými metodami lze vylučovat i další nevodivé materiály se speciálními vlastnostmi, jako je např. korund nebo diamant pro výrobu brusných elementů ap.

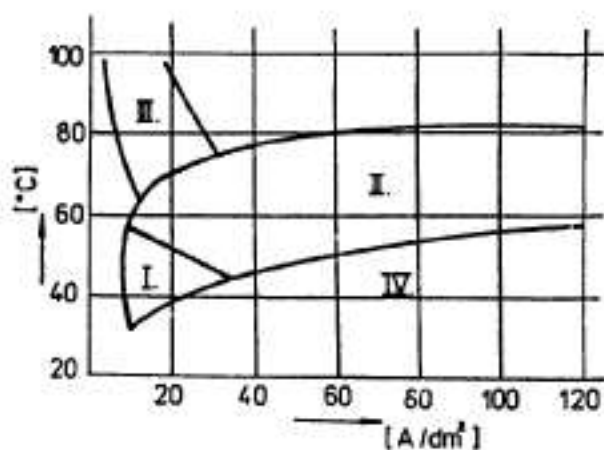
Černé niklové povlaky jsou většinou určeny jako dekorativní povlak nebo pro potřeby optického průmyslu. Nejsou vhodné jako protikorozi ochrana. Povlaky obsahují mimo niklu i další kovy a organické látky jako jsou např. zinek, síra, siřník nikelnatý aj.

Vůči jiným druhům galvanických lázní jsou niklovací lázně citlivější na znečištění. Nečistoty mají vliv zejména na barvu a vzhled povlaku, jeho přilnavost a někdy na hloubkovou účinnost lázně. Odstranění většiny kovových nečistot z lázně se provádí selektivní elektrolýzou při nízké proudové hustotě 0,2 až 0,4 A.dm⁻². Železo ev. organické nečistoty lze také odstranit oxidací peroxidem vodíku (při zvýšeném pH převedení na nerozpustný hydroxid železitý) a následnou filtrací.

Chromování.

Chrom je poměrně neušlechtilý kov. Jeho vysoká korozní odolnost je způsobena velmi snadnou pasivací i při nejmenším oxidačním účinku. K povětrnostním vlivům je chrom zcela odolný i proti většině chemikálií. Je napadán pouze kyselinou chlorovodíkovou a horkou kyselinou sírovou. Chromový povrch se nesnadno smáčí, odpuzuje tedy vodu i mastnoty a nedá se spájet. Reflexní mohutnost chromu je 65 % (Ni 55 %, Ag 88 %). Jeho reflexní mohutnost je, na rozdíl od jiných kovů, během působení vnějšího prostředí zachována i při zvýšených teplotách (do 500 °C). Tvrdost elektrolyticky vyloučeného povlaku je závislá na složení lázně a technologických podmínkách. Vysoká tvrdost chromového povlaku se při žhání nad 350 °C postupně snižuje, což je vysvětlováno odpevňovacími pochody probíhajícími v jemnozrnném elektrolytickém povlaku chromu. Tyto přednosti určují chrom jako vhodný materiál pro uzavírací povlak v systému pro dekorativní i korozivzdorné povlaky i pro povlaky odolné mechanickému opotřebení. Chromový povlak se chová k podkladovému kovu jako katoda. Tím je vytvořen místní galvanický člunek a dána možnost vzniku elektrochemické koroze. Rozkladem do mnoha dílčích galvanických článků je výsledné napětí každého článku mizivě malé a nestačí k rozpouštění podkladové vrstvy, tím je prakticky zabráněno korozi. Z tohoto důvodu je výhodné používání mikroporézního a mikrotrhlinkového chromování.

Na rozdíl od ostatních způsobů galvanického pokovování mají chromovací lázně velmi nízkou hloubkovou účinnost i katodický proudový výtěžek. V chromovacích lázních se používá nerozpustných anod, většinou olovených s různými legurami (Sb, Sn ap.), výhodné je užití anod chrominových (olovo legované stříbrem), které nejsou náchylné k pasivaci a pracují při vyšších proudových hustotách. V případě použití chromových anod by přecházel chrom do roztoku ve formě troj mocného kationtu Cr³⁺, což je ve větším množství nevhodné. Poněvadž chrom musí být ve formě šestimocné používá se pro nasazování i doplňování lázně oxid chromový CrO₃ tvořící s vodou kyselinu chromovou H₂CrO₄ (koncentrace CrO₃ 50 až 150 g.l⁻¹). **Chromovací lázně** obsahují určité množství trojmocného chromu dodávané při nasazování lázně. Chromité sloučeniny příznivě ovlivňují vylučovací proces a je možno použít vyšších proudových hustot bez nebezpečí napalování hran. Nasazené množství je udržováno rovnováhou mezi redukcí Cr⁶⁺ na katodě a oxidací Cr³⁺ na anodě. Při katodické redukci oxidu chromového na katodě vznikají neprodyšné filmy, které zabraňují další difúzi chromových iontů ke katodě. Jsou-li v roztoku přítomny cizí anionty, především sírany, fluoridy a fluor okřemi či taný. stává se katodový film více či méně porézní. Chromovací lázně s kyselinou sírovou (1 až 2,5 %) jsou stálejší a méně agresivní. Chromovací lázně na bázi fluoridů a fluorokřemičitanů mají vždy vyšší proudový výtěžek a rychlejší vylučování chromu než lázně s kyselinou sírovou. Jejich použitím vznikají rozkladné produkty, jež negativně ovlivňují vylučování povlaků. Vznikají i problémy při zneškodňování odpadních vod. Z uvedeného vyplývá, že vzhled, lesk a struktura chromových povlaků závisí na pracovních podmínkách (teplota, proudová hustota) a složení lázně. Vymezení oblastí různých druhů chromových povlaků je na obr. 7.18.



Obr. 7.18: Diagram oblastí různých druhů chromových povlaků /I- lesklé, II- tvrdé, III- křehké nevhodné, IV- mléčné/

Při vylučování chrómu na katodě vždy vzniká vodík, který reaguje s chromem za vzniku velmi labilních hydridů (CrH_2 , CrH_3 ap.). Vodík vzniklý jejich rozkladem se "zabudovává" do vyloučeného chromového povlaku a zvyšuje jeho tvrdost a křehkost. Vyvolané objemové změny vedou k velkým vnitřním pnutím, jež za určitých podmínek mohou překročit vlastní pevnost kovu v povlaku. Tím je vysvětlováno proč chromové povlaky mají větší či menší počet trhlinek. Množství trhlinek v chromových povlácích možno ovlivnit použitím speciálních přísad nebo nastavením určitých přesně vymezených pracovních podmínek.

Základním předpokladem vyloučení **lesklého dekorativního povlaku** je dokonale

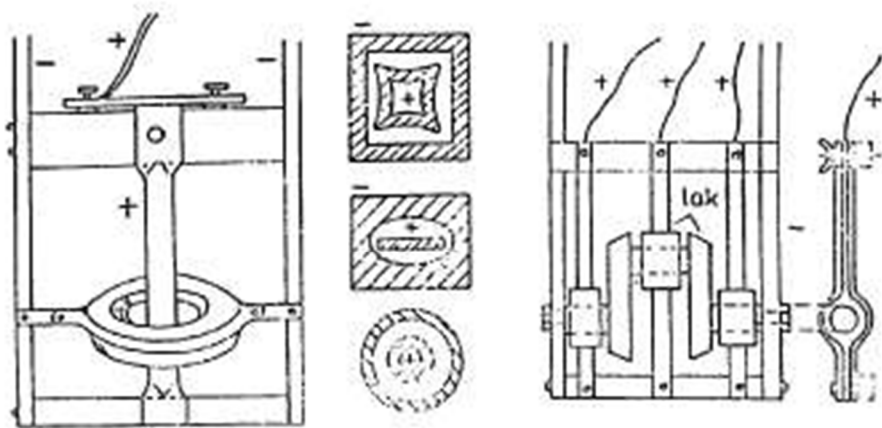
lesklý podklad. Povlak dekorativního chromu je poměrně slabý 0,2 až 0,8 μm . Ocelové předměty mohou být chromovány (pokud nebudou vystaveny větším agresivním podmínkám) na mezipovlak mědi, jinak na mezipovlak niklu. Předměty z mědi a jejích slitin se pak chromují buď přímo nebo na mezipovlak niklu. Obvykle se používají klasické chromovací lázně s kyselinou sírovou. Pracuje se s hustotou elektrického proudu 7 až 20 A/dm^2 při teplotě 55 °C. Potíže s udržováním stálého poměru oxidu chromového k cizím iontům odstranily samoregulační lázně. Samoregulační lázně obsahují katalyzátor, ve formě nesnadno rozpustné sloučeniny, jehož rozpustnost v oxidu chromovém je nastavena tak, aby při správném rozsahu provozní teploty a koncentrace odpovídala požadované koncentraci katalyzátoru. Změny teploty lázně nebo koncentrace oxidu chromového mění také rozpustnost katalyzátoru tak, aby zůstala zachována správná funkce lázně. Mimo vlastního samoregulačního principu umožňují tyto lázně používat vyšších rozsahů proudových hustot s vyšším proudovým výtěžkem (až 25 %).

Mikrotrhlinkové chromování spočívá v nanášení dvou povlaků chrómu. Nejprve se na niklový povlak vyloučí beztrhlinkový chromový povlak a na něj normální chromový povlak. Silná vnitřní pnutí ve dvojité vrstvě působí vznik mikrotrhlinkové struktury. Mikrotrhlinkové chromování není vhodné pro konstrukčně členité díly, kde nedochází v plné míře k tvorbě mikrotrhlinek.

Účel **mikroporézního chromování** je podobný jako u mikrotrhlinkového chromování. Jednotlivé póry jsou tvořeny zabudovanými nevodivými částicemi obsaženými v povlaku nikl-seal. Optimální ochrany vůči korozi se dosahuje nanášením povlaku chrómu o tloušťce 0,25 μm na nikl-seal, který obsahuje na 1 cm^2 20 000 mikročástek.

Černého chromování se používá pro dekorativní účely spotřebního průmyslu ev. v optice. Chromový povlak se vyznačuje hlubokým černým odstínem. Základní lázeň je tvořena kyselinou chromovou s přísadou solí organických kyselin (kyselina octová) a s dalšími organickými látkami. Pro podkladové vrstvy lze použít všech běžných systémů povlaků.

Tvrdé chromování se používá hlavně pro zmenšení opotřebení a zvýšení životnosti součástí, nástrojů i měřidel. Využívá se také s úspěchem v opravárenství při opravách součástí jejichž tolerance je v dolní hranici rozměrů. Vyloučené povlaky chrómu mají vysokou tvrdost 800 až 1200 HV. Povlaky vylučované mohou být až několik mm silné, schopné dalšího opracování. Používá se lázně s nižším obsahem oxidu chromového (250 až 350 g/l^{11}), většinou na bázi fluoridů a fluorokřemičitanů, zaručujících možnost použití vyšších proudových hustot (25 až 75 A/dm^2) a tím vyšší rychlosti vylučování povlaku. Tvrdé chromování se provádí bez mezipovlaku. Pro zlepšení



přilnavosti povlaku je nutno povrch před tvrdým chromováním aktivovat. Aktivuje se obvykle přepólováním (anodickým leptáním) ve vlastní chromovací lázni nebo výhodněji (menší znečištění lázně železem) ve staré znehodnocené lázni. Vzhledem k nízké hloubkové účinnosti

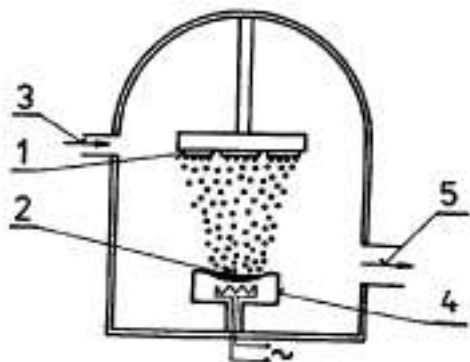
a) b)
chromovacích

Obr. 7.19: Schéma přípravky pro tvrdé chromování /a- vnitřní a anodami δ- chromování cepu/ o, vyžito přípravku s pomocnými kátodami /obr. 7.19/. Ochrana před pokovením se provádí snímatelnými laky a izolačními

7. Fyzikální a fyzikálně-chemické povlakování

Do této skupiny povrchových úprav zařazujeme metody vytváření povlaku na kovovém i nekovovém materiálu z par kovů a sloučenin a to buď naparováním nebo katodovým naprašováním. Z důvodů vyšší produktivity procesu, vyšší adheze povlaku i získání dalších vlastností jsou tyto metody realizovány v kombinaci s využitím speciálních chemických a fyzikálně-chemických reakcí a metod (plazmochemické a plazmové reakce). Existují různé kombinace a varianty s využitím různých zdrojů tepla, ionizace nebo urychlování reakčních látek pro tvorbu chemických sloučenin /tab. III./. V zásadě můžeme probíhající děje rozlišit do tří skupin:

- odpařování a rozprašování pevného (resp. kapalného) zdroje atomů a kondenzace neutrálních atomů resp. iontů materiálu zdroje na povlakovaném materiálu
- plazmochemické reakce ve směsi plynů, z kterých alespoň jeden je plazmaticky aktivovaný



depozice vzniklého produktu na
povlakovaném materiálu

- **přímá interakce plazmy s povrchem povlakovaného materiálu**

Princip **naparování** je relativně jednoduchý a byl již dávno využíván. Do kovu nebo slitiny se přivádí teplo z různého zdroje a tuhá nebo kapalná fáze se přeměňuje na páry, které se na jiném místě kondenzují na podložce /obr. 7.20/. S cílem vyšší rychlosti vypařování, ale především pro potlačení oxidace, probíhají procesy ve vakuu nebo nízkém tlaku inertních nebo jiných plynů. K odpařování materiálů se používalo přímého i nepřímého odporového ohřevu. Nyní se nejčastěji využívá elektronový svazek nebo obloukový výboj. Obloukový výboj

*Obr. 7.20: Princip naparování ve vakuu
1- naparované předměty, 2- vypařovaný
kov, 3- neutrální plyn, 4- výparník, 5-
napojení vakuového čerpadla/*

umožňuje

intenzivní vypařování materiálu katody. Jsou emitovány elektrony, atomy a ionty s velkou rychlostí (10^3 až 10^6 m.s⁻¹), ale i makročástice s rychlostí 10^2 m.s⁻¹.

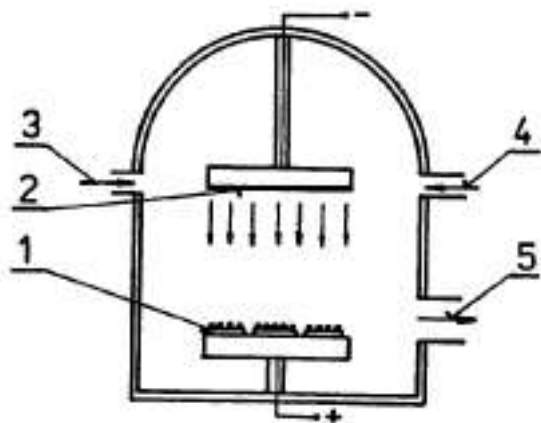
Tab. III: Přehled fyzikálních a fyzikálně-chemických metod povlakování.

	NAPAROVÁNÍ	NAPRASOVÁNÍ	IONTOVÉ POVLAKOVÁNÍ	IONTOVÁ IMPLANTACE
Způsob získávání deponovaných částic	odpařování terče: -odpor, ohřevem, - elektr. svazkem, - oblouk, výbojem, - laserem	rozprašování terče: -dc výbojem, -rf výbojem	naparování nebo naprašování se silnou ionizací částic	vysokoenergetické ionty získáváme z výboje plazmatu
použitá atmosféra	vakuum popř. (reaktivní plyn)	argon, xenon popř. (reaktivní plyn)	argon popř. (reaktivní plyn)	vakuum
pracovní tlak	10^{-3} Pa	0,1 až 10 Pa	0,1 až 10 Pa	10^{-3} až 10^{-4} Pa
transport částic	přímá cesta na substrát s minimem srážek	rozptýl částic vlivem srážkového procesu	silný srážkový proces čistění substrátu během depozice	přímá bezsrážková cesta na substrát
energie částic	0,2 až 1,0 eV	0,1 až 100 eV	2 až 5 keV -200 až -3000 V	10 až 100 keV
předpětí na substrátu	0	5.10 ⁻⁴		10 až 100 keV
depoziční rychlost N m.min⁻¹	10 až 4000	velmi	0,1 až 25	0,01
Adheze	dobrá (závislá na teplotě substrátu)	dobrá	výborná (závislá na předpětí substrátu)	ionty vytvářejí povrchovou vrstvu
druh substrátu	kovy, keramika, sklo	kovy, keramika, sklo, plasty	kovy, keramika	kovy, polovodiče, izolátory
druh povlaku	kovy, keramika, slitiny	kovy, keramika, slitiny, sloučeniny	kovy, keramika, slitiny, sloučeniny	slitiny, sloučeniny

Vlastnosti vytvářených povlaků závisí na hustotě a energii dopadajících částic, jejich ionizaci i technologických parametrech, jako tlaku plynu a jeho složení, nebo stupni vakua, teplotě podložky, velikosti předpětí, ale i na geometrických podmínkách zařízení. Vakuovým naparováním vytvořené povlaky jsou většinou rovnoměrné, souvislé, malých tloušťek a vysokého lesku. Lze je vytvářet na vodivých i nevodivých materiálech. Hlavní uplatnění našlo vakuové naparování v optice (zrcadla, reflektory, antireflexní vrstvy ap.), při vytváření dekorativních povlaků i v elektrotechnickém průmyslu. Na kondenzaci kovových atomů má především vliv podkladový materiál, jeho fyzikální vlastnosti, teplota, čistota a hladkost. Pro jednotlivé kovy platí "kritické teploty" nad nimiž nedochází ke kondenzaci kovových atomů. Aby byla umožněna kondenzace atomů kovů s nízkou teplotou odpařování (např. Zn, Ca, Mg) je nutno pokovovanou podložku chladit. Vliv materiálu podložky je patrný z rozdílu kondenzace těchto materiálů na skle nebo

keramice - ve tvaru nepravidelných plošek - a na postříbřené podložce - souvislý povlak. Základním vztahem uvažovaným v anizotropii tenkých povlaků je vztah mezi úhlem dopadu částic při depozici a úhlem růstu sloupcových krystalů v povlaku. Vysvětlení se opírá o strukturní asymetrii, tj. přednostní růst kolmo k podložce, při určitých podmínkách se může uplatnit i jiný směr.

Způsob vytváření povlaků napařováním je běžný především u kovů, lze ho však využít i pro přípravu povlaků sloučenin o vysokém bodu tání, jako jsou např. nitridy, karbidy ap. V takových případech se místo přímého odpařování volí chemická reakce mezi kovem a plynem se vznikem žádané sloučeniny a kondenzace na podložce, což se označuje jako **reaktivní napařování**. Pro uskutečnění reakce je však nutno částice plynné směsi aktivovat buď samovolnou ionizací při nízkonapětovém oblouku, příp. elektronovým svazkem nízkého napětí či jinými vnějšími způsoby /obr. 7.21/.



Tato klasická (a v podstatě jednoduchá) metoda napařování byla v posledních letech zdokonalena využitím ionizace látky a urychlení ionizovaných částic k povrchu nanášeného předmětu vloženým záporným napětím. Výhodou je dobrá rovnoměrnost povlaků a pokrytí, protože při tlacích 0,1 až 1 Pa jsou střední volné dráhy částic nanášeného povlaku 10^2 až 10^3 m a každému dopadu částic na povrch předmětu předchází několik srážek s atomy nebo ionty inertního plynu (nejčastěji argonu). Energie dopadajících částic je kolem 100 eV. Iontové bombardování urychlí desorpci

Obr. 7.21: Princip reaktivního napařování plynu s povrchu povlakované plochy i jejím
1/- napařované předměty, 2- zdroj ohřevem, což významně zlepšuje přilnavost povlaku.

napařovaného materiálu, 3- neutrální plyn, 4- reakční plyn, 5- vakuové čerpadlo/
využitím

komplikovaných výrobcích s lepším

napařování.

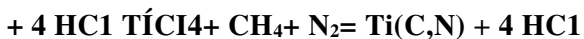
Významný pokrok ve využití metod **reaktivního napařování** ve strojírenství je spojen s přípravou nitridů ev. karbidů přechodových kovů, především titanu. Tyto sloučeniny mají některé specifické vlastnosti podle způsobu přípravy. Předností těchto metod je vytváření nestechiometrických sloučenin.

Nové způsoby povlakování, souborně označované **CVD** (Chemical Vapour Deposition), rozšířily možnost vytváření povlaků i ze sloučenin. Chemické povlakování není čistě fyzikální technologií, patří však k metodám vytváření tenkých povlaků. Ve své podstatě představuje soubor chemických reakcí probíhajících v plynné fázi a na rozhraní plynné a pevné fáze za určitého tlaku a současného dodávání energie, přitom vznikají vedle tekavých produktů i technicky využitelné pevné látky vhodných vlastností. V závislosti na stupni přesycení (poměrů parciálních tlaků reakčních plynů v okolí podložky a rovnovážných parciálních tlaků) a v závislosti na teplotě mohou reakce probíhat buď homogenně v plynné fázi za vzniku prášků nebo krystalických aglomerátů, nebo heterogenně na povrchu podložky růstem povlaku nebo vrstvy sloučeniny. Při malém přesycení a vysoké teplotě dochází k epitaxnímu růstu povlaku, s rostoucím přesycením a klesající teplotou se povlaky stávají postupně polykrystalickými až amorfními.

Nukleací a růstem tuhé fáze na podložce se připravují povlaky nejen nitridů a karbidů, ale i povlaky z kovů i polovodičů a dalších sloučenin pro nejrůznější účely v elektronice, optice, povlaky využitelné při přeměnách energie i chránící proti korozi, opotřebení ap. Vlastnosti povlaků závisí především na typu přechodové zóny mezi podložkou a povlakem a na struktuře povlaku. Pro

zajištění dobrého spojení povlaku a základního materiálu je žádoucí postupný přechod složení, ten je možný při vzájemné rozpustnosti a vzniku tuhého roztoku, tvorbě slitin nebo intermetalických sloučenin, ev. mezivrstev chemických sloučenin.

Tvorbu povlaků TiC a TiN můžeme popsat rovnicemi :



Reakce probíhají zpravidla při tlacích 10^3 až 10^4 Pa a při teplotách 800 až 1000 °C. Zařízení pro tvorbu CVD povlaků je poměrně jednoduché: má zdroj plynných reakčních látek s měřením a regulací, reaktor s vnitřním nebo vnějším ohřevem a systém odvodu nebo sanace reakčních plynných látek. Nevýhodou jsou poměrně vysoké reakční teploty, které omezují výběr materiálu pro povlakování i na části zařízení. Dalším problémem je odvod a likvidace agresivních plynných produktů chemické reakce z reakčního prostoru. Vzniklé povlaky jsou poměrně homogenní a rovnoměrné. Tvorba povlaků na slinutých karbidech je složitým procesem, primární vznik zárodků a jejich růst probíhá především na kubické mřížce kobaltové pojící fáze. Složení plynných reakčních směsí bývá značně odchylné od stechiometrického poměru. Vysokotavitelné sloučeniny titanu a jejich tuhé roztoky mohou vznikat přes elementární titan adsorpcí uhlíku nebo dusíku. Povlaky jsou polykrytalické, ale často mají nežádoucí sloupcová zrna s vysokým stupněm přednostní orientace podle parametrů procesu. Vývoj se soustředil na vytváření několikavrstvých povlaků z TiC, Ti(C,N), TiN nebo TiC, Al₂O₃ a TiN.

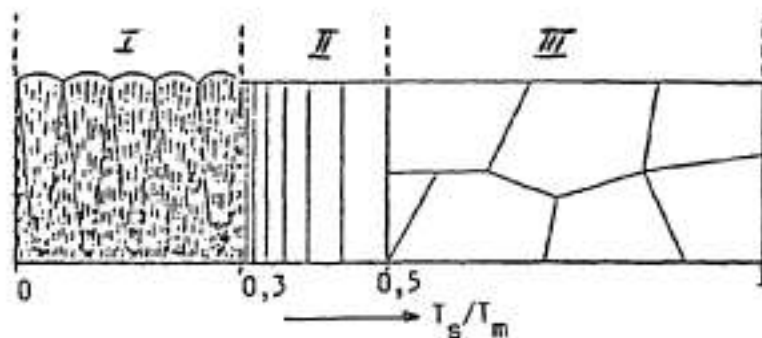
Snaha odstranit vysoké reakční teploty i vytvářet povlaky dalších materiálů vedla k použití metod **PECVD** (Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition), kde potřebná energie pro chemickou reakci je dodávána nízkotlakým výbojem (plazmou). K reakci potřebné molekuly plynu se v plazmě štěpí nebo aktivují, proto reakce probíhají za nižších teplot, což rozšiřuje možnost vytváření povlaků na dalších materiálech a potlačuje se i vznik prutů. Nevýhodou je desorpce reakčních zplodin. Pracovní tlaky jsou mezi 10 až 100 Pa. Tento způsob se používá i pro přípravu povlaků z amorfního křemíku, kompozitu kov-uhlík, karbidu hliníku pro mikroelektroniku a nitridu křemíku pro solární články. Mezi moderní materiály patří i kubický nitrid boru (c-BN) s velkou tvrdostí a chemickou odolností. Příprava je obtížná i s využitím mikrovlnné plazmy a směsi vhodných plynů a par v podmínkách podobných jako u syntetického diamantu.

Základním trendem **PVD** (Physical Vapour Deposition) metod povlakování je zajistit dostatečnou ionizaci par kovu, reaktivního a inertního plynu při pracovní teplotě, rovnoměrné rozdělení iontů v prostoru i na povrchu základního materiálu. Poměr toku reaktivního a pracovního plynu a toku kovu určuje složení povlaku. Sloučenina vzniká řadou fyzikálně chemických pochodů dopadajícími částicemi na povrchu podložky. Rychlost vytváření povlaku závisí nejen na rychlosti rozprašování, syntézy a kondenzace, ale i na typu zařízení, uspořádání a technologických parametrech.

Nejpoužívanějšími zařízeními převádějícími povlakovací materiál do plynné fáze jsou **magnetrony nebo nízkonapěťový oblouk**. Magnetronové naprašování spočívá v rozprašování pevného terče ionty pracovního plynu (Ar) extrapolovanými z plazmatu doutnavého výboje, který je lokalizován pomocí magnetického pole v těsné blízkosti katody. Ve zkříženém elektrickém a magnetickém poli konají zachycené elektrony driftové pohyby. Výsledkem je vysoká ionizace pracovního plynu a podstatné zvýšení intenzity iontového bombardu katody, vysoká naprašovací rychlost, snížení tlaku plynu, nízké pracovní napětí. Princip odpařování v nízkonapěťovém obloukovém výboji je v tom, že mezi katodou odpařovaného materiálu a anodou hoří elektrický oblouk. Přiložené vnější magnetické pole napomáhá k rovnoměrnému odpařování, k fokusaci svazku iontů a k urychlení plazmatu z katodové oblasti do reakčního prostoru. Závažným

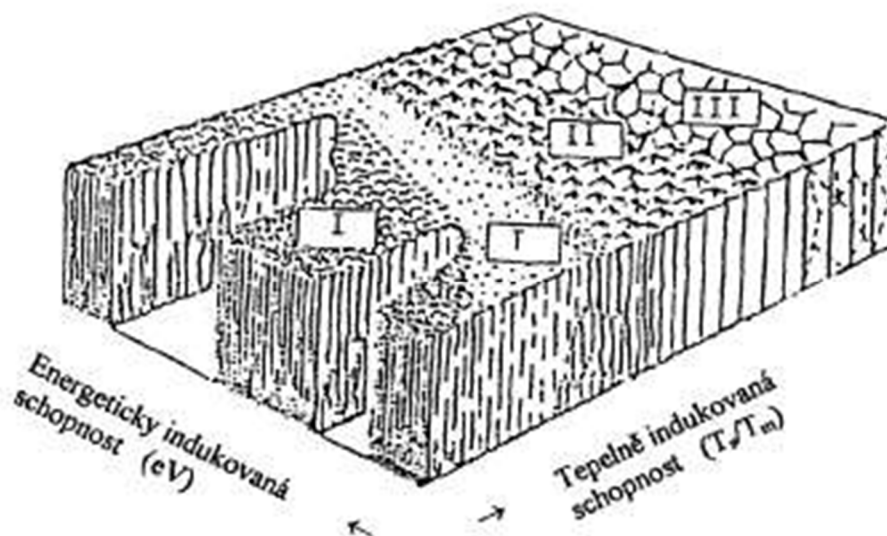
nedostatkem nízkonapětového oblouku je tvorba makročástic (drobných kapiček), které nepříznivě ovlivňují vlastnosti povlaku. Proto se hledají způsoby, které by tvorbu kapiček zamezily nebo alespoň potlačily. Nevýhodou magnetronových zdrojů je obtížná nezávislá kontrola rychlosti nanášení iontového bombardování, protože existují silné vazby mezi toky iontů inertního a reaktivního plynu a energií kondenzujících částic i teplotou podložky. Navíc toky iontů uvnitř komor nejsou homogenní.

Pro fázovou analýzu **povlaků Ti-N** lze sice vycházet z rovnovážného diagramu soustav, ale jen pokud uvažujeme vznik stabilních fází. V povlaku je však nutno připustit i vznik metastabilních fází vzhledem k zcela nerovnovázným podmínkám při jeho vytváření. Podle obsahu dusíku se v povlaku mohou vyskytovat různé fáze:



Obr. 7.22: Schéma zón růstového modelu povlaku dle Movčana a Děmiškina /I- stínící efekt, II- povrchová difúze, III- objemová difúze/

a - tuhý roztok dusíku v titanu s hexagonální mřížkou, tetragonální fáze e Ti_2N a nitrid 8 TiN s mřížkou kubickou. Vedle stechiometrického nitridu 8 TiN jsou výsledkem nanášení různé nestechiometrické nitridy TiN_x i soustavy tuhých roztoků a+e a e +8. Vznik krystalové struktury povlaku nanášeného ve vakuu je určován transportem par, plynů a jejich iontů k povrchu podložky, difúzí při povrchu i uvnitř krystalu, ale i teplotními podmínkami.



Obr. 7.23: Schéma růstu povlaku dle Thortona /I- vláknitá pórovitá struktura s kuželovými krystaly, T- jemná hustá struktura s hladkým povrchem, II- sloupcové krystaly s matným hladkým povrchem, III- rovnoosá zrnitá struktura/

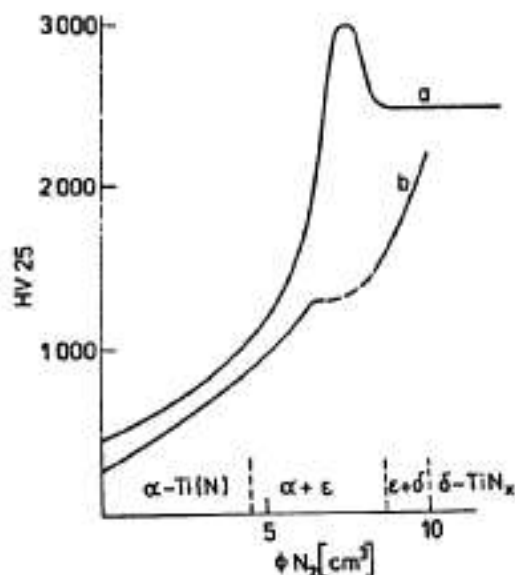
III difúze objemová. Thorton vedle homol ogické teploty procesu zahrnul i vliv tlaku pracovního plynu (efektu energie dopadajících částic) /obr. 7.23/. Při teplotách pod $0,2 T_m$ (nebo velkých parciálních tlacích) vzniká porézní mikrostruktura s kuželovými sloupcovými krysy taly kolmými na povrch podložky a mezi sebou oddělenými dutinami (zóna I). Pro střední teploty je charakteristická mikrostruktura s větší hustotou sloupcových krystalů větších rozměrů

Postupně bylo vypracováno několik modelů tvorby povlaků. První (Movčan a Děmiškin) vychází z poměrů teploty podložky T_s k teplotě tání materiálu povlaku T_m . Model /obr. 7.22/ rozlišuje tři základní oblasti. V zóně I se uplatňuje stínící efekt, difúze po povrchu je omezená a na růstu zárodků se podílí kolektivní transformace prekursorů při kritické tloušťce povlaku. V zóně II je důležitá povrchová difúze a v zóně

s malou pórovitostí (zóna II), vyskytuje se při teplotách $0,3$ až $0,5 T_m$ a menších tlacích plynů. Při teplotách nad $0,5 T_m$ se uplatňuje rekrytalizace na růst globulárních zrn (zóna III). Mezi oblastí zóny I a II se uvádí zóna T s hustou vláknitou mikrostrukturou bez pórů s hladkým povrchem a významnými fyzikálními i mechanickými vlastnostmi. Vlákniatá struktura v zóně T může být vytvořena jemnými rovnoosými zrny o velikosti cca 20 nm a značně závisí na počtu pohyblivých hranic. Usměrněný růst krystalů, jejich velikost a pnutí ovlivňují i texturu povlaku. V důsledku změny obsahu dusíku, fázového složení i podmínek krystalizace se mění textura v tloušťce povlaku.

S rostoucím obsahem dusíku v 8 TiN_x převládá

orientace (100) nad (111).



Obr. 7.24: Mikrotvrdość povlaku TiN v závislosti na průtoku N_2 (a- $P_d=1,5 \text{ kW}$, $h=3 \text{ A}$, $T_s=150 \text{ °C}$), (b- $P_d=3 \text{ kW}$, $h=6 \text{ A}$, $T_s=550 \text{ °C}$, $U_s=1 \text{ W}$)

Při krystalizaci vzniká značné pnutí a to jak v místě styku s podložkou, tak i v objemu povlaku. Velikost pnutí určují rozdílné moduly pružnosti mezi povlakem a základním materiálem a rozdílné součinitelé teplotní roztažnosti, které vyvolávají pnutí zejména ve stykové ploše a nejbližším okolí. V průběhu vytváření povlaku vznikají rozdílná pnutí i v objemu povlaku následkem nerovnovážných podmínek krystalizace i teplotních rozdílů. Velikost i charakter pnutí ovlivňují také technologické podmínky vytváření povlaků. Za hlavní se pokládají iontový proud, tlak, resp. průtok pracovního plynu, teplota povrchu podložky a velikost předpětí. Pnutí mohou být tlaková nebo tahová a při nevhodných podmínkách mohou dosáhnout hodnot až $6 \cdot 10^3 \text{ MPa}$ a vést k porušení povlaku nebo jeho odtržení od podložky. Důležité je zjištění, že hranice mezi tlakovým a tahovým pnutím dobře souhlasí s hranicí mezi zónou I a T. Mikrostruktura zóny T vytváří tlakové pnutí stejně jako nitridy 8 TiN_x .

Hodnota mikrotvrdości povlaků je také určována složením, velikostí zrna a pnutím. S rostoucím obsahem dusíku mikrotvrdość stoupá až k maximu a pak mírně klesá. Většinou se mikrotvrdość vynáší v závislosti na průtoku dusíku /obr. 7.24/, ale absolutní hodnoty jsou ovlivněny i dalšími parametry pochodu (teplotou podložky, předpětím, rychlostí nanášení ap.). Z řady měření se ukázalo, že největší hodnoty mikrotvrdości jsou u povlaků substechiometrického složení nitridu 8 TiN_x s hodnotami $x=0,6$ až $0,7$. U těchto povlaků nebyla dokázána fáze Ti_2N . Tyto povlaky s mikrostrukturou zóny T a s přítomností fáze Ti_2N vykazují také nejvyšší odolnost proti opotřebení. Důležitou a někdy i rozhodující vlastností povlaků může být i drsnost a soudržnost povlaku se základním materiálem. Pouze u velmi tenkých povlaků (kolem $1 \text{ }\mu\text{m}$) je geometrie povrchu stejná jako u základního materiálu. Na povrchu silnějších povlaků se mohou vyskytovat ojedinělé nerovnosti o výšce 1 až $3 \text{ }\mu\text{m}$ rozdílné velikosti a hustoty, jež mohou výrazně zhoršovat tření i ořez materiálu s povlakem. Spojení povlaku se základním materiálem je výsledkem vzájemných vazeb a jejich nedokonalostí a závisí nejen na typech materiálů, ale především na přípravě povrchu, technologii a parametrech nanášení povlaku i jeho tloušťce.

Do další skupiny metod patří technologie, při kterých nejsou vrstvy deponované na povlakovaný materiál, ale vytvářená vrstva roste převážně směrem od povrchu do základního materiálu. Technickou pozornost na sebe soustředily zejména snahy o zlepšení klasických pochodů především **iontová nitridace, nitrocementace a cementace**. Tyto metody jsou probírány v rámci technologie tepelného pracování. Využívána je i plazmatická oxidace pro vytvoření kvalitních

oxidových povlaků např. SiO_2 na křemíku při teplotách nižších jak $300\text{ }^\circ\text{C}$. Tímto způsobem se vytváří pasivační a dielektrické vrstvy v mikroelektronice.

Vedle uvedených metod zaujala myšlenka vnést do povrchu materiálu atomy nebo ionty velkou energií tak, aby se zabudovaly do mřížky základního materiálu. Ionty musí být značně urychleny a proces se označil jako **iontová implantace**. Princip zařízení je relativně jednoduchý. V iontovém zdroji vznikají různé kombinace iontů z látky, která je ve zdroji umístěna nebo v plynném stavu do zdroje přiváděna. Ionty je třeba urychlit, fokusovat a vyčlenit z nich ty, které tvoří implantační příměs. Toto probíhá v separátoru, pomocí elektromagnetu se v něm dělí dráhy s různým poloměrem podle náboje a hmotnosti iontů. Separovaný iontový svazek nutno rozmítat ve dvou vzájemně kolmých směrech (nebo pohybovat povlakovaným tělesem), aby byla svazkem rovnoměrně pokryta požadovaná plocha. Princip využití modifikace povrchu ionty byl navržen již před 30 lety pro dotování polovodičů, kde má velké výhody zejména v řízení koncentračního profilu dotované látky v povrchové vrstvě. Přednosti iontové implantace byly ověřovány a postupně využívány i ve strojírenské technologii. Průmyslová aplikace přichází v úvahu v těch případech, kdy zajišťuje lepší výsledky než ostatní technologie. Výhody iontové implantace pro průmyslové aplikace lze shrnout do těchto bodů :

- touto technologií lze principiálně zavádět libovolný prvek do libovolné pevné látky
- koncentrace zaváděné příměsi může převyšovat mez rozpustnosti v dané pevné látce
- iontová implantace nevyžaduje zvýšenou teplotu materiálu a lze tedy vyloučit technologické deformace
- nevytváří se ostré rozhraní modifikované vrstvy s ostatním materiálem, tudíž neexistují problémy s adhezí
- prakticky nenastávají žádné rozměrové změny
- nenastávají nepříznivé změny jakosti povrchu materiálu, naopak jakost je zvýšena vyleštěním iontovým bombardováním
- iontová implantace nevyžaduje dodatečných operací a je vhodná jako konečný proces
- technologie je dobře kontrolovatelná, reprodukovatelná a vhodná pro automatizaci
- jde o čistý proces bez negativních účinků na životní prostředí.

Iontová implantace má však také i vážná omezení, která omezují použitelnost technologie. Nevýhody iontové implantace pro průmyslové aplikace jsou :

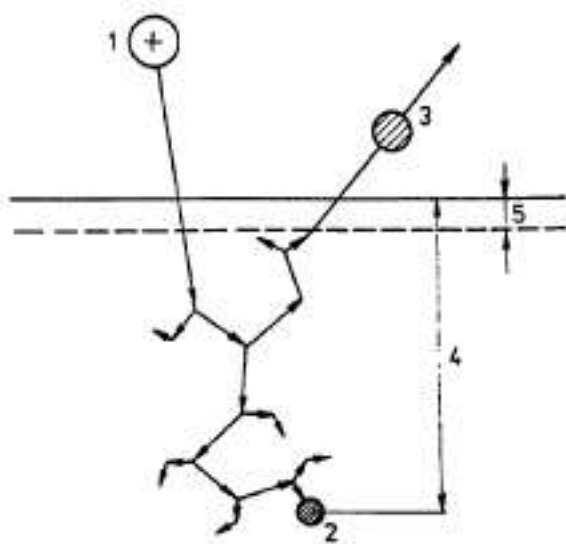
- modifikovaná vrstva je velmi tenká (desetiny μm)
- technologie je vázána na dopad paprsku (při větších a zakřivených plochách je nutná manipulace s terčíkem ve vakuové komoře)
- rozměr modifikovaného objektu je omezen velikostí terčové komory, která je přiměřená výkonu daného implantátoru
- ceny implantátoru jsou poměrně vysoké.

V technické praxi se nabízejí různá laboratorní i provozní zařízení, lišící se příkonem, objemem komory i vybavením. Iontový zdroj dodává ionty, které jsou pak urychlovány na energie 50 až 200 keV, proces probíhá ve vakuu řádově 10^{-4} Pa a povrch je bombardován velkými dávkami 10^{15} až 10^{18} iontů na 1 cm^2 . Pro implantaci se používají ionty nejrůznějších prvků jak plynných, tak kovových. Hloubka ovlivněného povrchu dosahuje od několika atomových vrstev do desetin μm .

Doba pro implantaci záleží na použitém zařízení, proudové hustotě i iontovém svazku a velikosti dávky, rozměru svazku i požadované ploše a pohybuje se v desítkách minut.

Urychlený iont po vniknutí do pevné látky ztrácí postupně svou energii interakcemi s jádry a elektrony materiálu, vyráží atomy materiálu z jejich poloh dokud jeho energie neklesne pod prahovou hodnotu (cca 25 eV), kdy do okolí předává jen pružnou energii srážky, která se projeví místním zvýšením teploty. Celková délka dráhy, kterou iont proletí od místa vniku do pevné látky do místa jeho zabudování se nazývá dolet iontů R (range). Experimentální stanovení takto definovaného doletu je nemožné, místo toho se používá veličina R_p jako průmět dráhy R do směru dopadu. Protože počet srážek a velikost předané energie na jednu srážku jsou náhodně proměnné, nemají všechny ionty stejné dolety i při stejných podmínkách. Rozdělení doletů R_p je vlastně koncentračním profilem implantované příměsi, tj. závislostí koncentrace na hloubce. Za rozhodující faktory jsou pokládány jaderná brzdná schopnost $S_n(E)$ a elektronová brzdná schopnost $S_e(E)$. První z nich závisí na hmotnostech urychleného iontu a hustotě atomů látky, druhá především na energii dopadajících iontů.

V důsledku jaderné složky srážek iontů s atomy materiálu dochází k porušení krystalického uspořádání a ke vzniku mřížkových poruch a jejich interakcím. Zpočátku jsou to bodové poruch



Obr. 7.25: Schématická představa vzniku poruch při iontové implantaci /1- letící primární iont, 2- implantovaný iont, 3- odražená částice z povrchu, 4- hloubka primárně implantovaných iontů/

(vakance a intersticiály), při větších dávkách se vytvářejí různá seskupení a může vzniknout i amorfní stav. Souhrn takto přemístěných atomů při dopadu iontu se nazývá kaskádou, trvá 10^{10} až 10^{11} s a vede k přemístění v objemu $10^3 \text{ [}\mu\text{m}^3\text{]}$. Doba působení jedné srážky se odhaduje na desetinu pikosekundy, relaxační fáze zahrnující především rekombinace mřížkových poruch se uvažuje přibližně na 0,5 ps, teplotní vyrovnání s okolím trvá několik ps a může mít i vliv na rozdělení prvků a transport hmoty. Schematická představa vzniku poruch je na obr. 7.25. Maximum rozdělení poruch je vzhledem k maximum rozdělení doletu výrazně posunuto k povrchu látky. Při velkých implantačních dávkách (větších jak $10^{16} \text{ [cm}^{-2}\text{]})$ může mít důležitý vliv odprašování. Jde o emisi atomů kovu v důsledku srážek v povrchové vrstvě. Může se tak odstranit více monovrstev materiálu a omezit zvyšování koncentrace implantované příměsi. Implantace velmi značnými dávkami iontů se využívá při vytváření vrstev sloučenin nebo slitin.

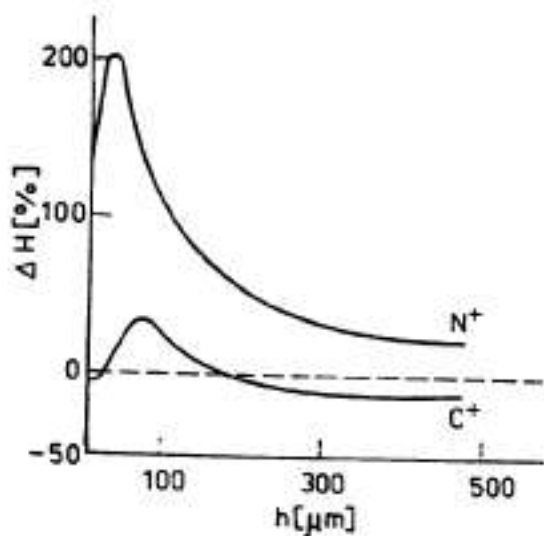
Proces však nelze považovat za stacionární, neboť během implantace se významně mění složení i struktura implantovaného materiálu.

Iontovou implantaci lze příznivě ovlivňovat mechanické i chemické vlastnosti související s jeho povrchem. Lze dosáhnout zvýšení mikrotvrdosti, snížení součinitele tření spolu se zvýšenou odolností proti opotřebení i zvýšením meze únavy. Implantované ionty zvětšují tvrdost třemi mechanismy :

- vyšší hustotou dislokací a jejich omezená pohyblivost i vyvolávají tlaková pnutí
- schopnost plastické deformace
- substitučním a intersticionálním zpevněním

- vlivem precipitačního zpevnění na změnu napěťového pole a pohyblivost dislokací.

Při malých dávkách (10^{15} až 10^{16} iontů. cm^{-2}) převládá vliv mřížkových poruch, při středních se uplatňuje více zpevnění tuhých roztoků a u největších dávek (nad 10^{17} . cm^{-2}) převládá precipitační zpevnění.



Hlavními implantovanými prvky u ocelí ev. titanu a jeho slitin jsou uhlík a dusík. Vliv implantace dusíku je mnohem významnější než uhlíku /obr. 7.26/. Při implantaci dusíku vznikají na povrchu materiálu tři vrstvy. První nejbližší k povrchu má velký stupeň radiačního poškození, příp. podíl amorfní fáze a nitridu TiN_x , tloušťka amorfní vrstvy roste se zvyšováním dávky. Pod touto vrstvou je polykrystalická jemnozrnná oblast s výskytem tetragonální fáze Ti_2N , příp. spolu s kubickou fází TiC a $\alpha\text{-Ti}$. Poslední vrstvou je oblast charakterizovaná většími zrny s větším podílem mřížkových poruch, dvojčat a dislokací. V důsledku zvýšení mikrotvrdosti povrchu i ovlivnění oxidace povrchových vrstev dochází k významnému zvýšení odolnosti proti opotřebení.

Obr. 7.26: Změna mikrotvrdosti na povrchu U implantovaných vrstev se nemění jen intenzita slitiny TiAl6V4 implantací iontů dusíku opotřebení, ale i mechanismus poškozování (3,8. 10^{18} . cm^{-2}) a uhlíku (5,9. 10^{18} . cm^{-2})

povrchu. Vzhledem k získaným tloušťkám vrstev zlepšení cyklického chování se projevuje hlavně u vysokocyklové únavy. Zbytková tlaková pnutí po iontové implantaci potlačují vznik prvních únavových trhlin, stejně působí i zpevnění a vyšší hustota málo pohyblivých dislokací.

8.0 ORGANICKÉ POVLAKY

Ochranný účinek organických povlaků je založen především na bariérovém způsobu. V některých případech je tento účinek doplňován inhibičním působením látek v nich obsažených.

8.1 Organické povlaky z nátěrových hmot

Organické nátěrové hmoty jsou nejstarším, nejběžnějším a stále nejekonomičtějším prostředkem ve všech průmyslových oborech. Tvoří asi 80 až 90 % všech povlaků. Je to dáno nejen poměrně vysokým ochranným účinkem nátěrových systémů, ale i snadností a dostupností způsobů vytváření těchto povlaků. Aplikace nevyžaduje složitá a komplikovaná zařízení, nejsou omezená tvarem a velikostí výrobku, nátěry jsou poměrně dobře opravitelné. Hlavním použitím nátěrových hmot je ochranný účinek (proti povětrnosti, mořské vodě, olejuvzdorný, ohnivzdorný, antivibrační ap.), důležité jsou však i další specifické účely jako např. dekorativní, signální, maskovací, fungicidní, baktericidní, svítící, matovací, elektrovedlivý a jiné.

Nátěr je definován jako souvislý povlak požadovaných vlastností vzniklý nanesením a zaschnutím jedné nebo několika nátěrových vrstev na upravovaném povrchu. Podle počtu nanesených vrstev se rozeznávají nátěry jedno a vícevrstvé, které se dělí do skupin podle vlastností a účelu, vzhledu a pořadí v nátěrovém systému. Jsou to např. napouštěcí nátěry, základní barvy, tmely, podkladové barvy, vrchní barvy a emaily ap.

Nátěrovými hmotami nazýváme všechny výrobky používané k provádění nátěrů. Jsou to organické látky různých druhů, které nanášeny v tekutém nebo těstovitém stavu vytvoří na předmětu souvislý film požadovaných vlastností. Vedle nátěrových hmot se pro zhotovení organických povlaků používají i práškové makromolekulární látky. Jejich využití je však spojeno s náročnější technologií a v souvislosti s tím se používají termíny práškové nátěrové hmoty a práškové plasty. Základními složkami nátěrových hmot jsou pojidla, pigmenty, plnidla a aditiva.

Pojidlo je nejdůležitější součástí každé nátěrové hmoty. Uděluje jí charakteristické fyzikální vlastnosti. Pojidlo se skládá z filmotvorných látek a rozpouštědel.

Filmotvorné látky jsou převážně netěkavé organické látky, které mohou po zaschnutí vytvářet tuhý souvislý film různé tloušťky. Jsou to vysychavé oleje (rostlinné, živočišné nebo syntetické), přírodní pryskyřice (kalafuna, šelak, kopal) používané zejména v kombinaci s jinými filmotvornými látkami, deriváty celulózy (nitrát celulózy, acetát celulózy), deriváty kaučuku (chlorovaný kaučuk, cyklizovaný kaučuk), asfalty (přírodní a získané zpracováním ropy) a syntetické pryskyřice (alkydy, epoxidy, vinylové polymery, polyadiční pryskyřice aj.). Vlastnosti filmotvorných látek mají rozhodující vliv na ochrannou účinnost a životnost nátěrů. Chemické vazby obsažené ve filmotvorné látce určují, zda nátěr bude odolávat kyselinám, hydroxidům a povětrnosti. Polární skupiny filmotvorných látek určují svou chemickou a fyzikální povahou přilnavost a další vlastnosti nátěru.

Do skupiny filmotvorných látek zařazujeme též **změkčovadla** (dibutylftalát, chlorovaný parafin, chlorovaný difenyl aj.). Změkčovadla jsou viskózní až tuhé látky prakticky netěkavé, které samotné nezasychají a nevyrván tuhý film vhodných vlastností, ale které buď nabobtnávají nebo rozpouštějí filmotvorné složky a přitom upravují jejich příliš vysokou křehkost a tvrdost tak, aby nátěry získaly požadované vlastnosti, zejména vláčnost a pružnost. Používá se jich hlavně u nátěrových hmot celulóзовých, na bázi derivátů kaučuku, nátěrových hmot polymerátových aj.

Rozpouštědla jsou těkavé látky v nichž jsou filmotvorné látky rozpuštěny. Upravují viskozitu (konzistenci) nátěrové hmoty a umožňují tedy její nanesení na chráněný povrch. Tím je jejich funkční úloha v podstatě splněna. Není žádoucí, aby zbytky těkavých složek zůstaly v nátěrovém povlaku. Přítomnost i nepatrného množství těkavých složek v nátěrech značně zhoršuje jejich odolnost, zejména v případech, kdy nátěry jsou po zhotovení vystaveny působení kapalného agresivního prostředí. Rozpouštědla se volí podle rozpustnosti filmotvorných složek. Nejběžnější jsou terpentýnová silice, lehký benzin, toluen, benzen, etylalkohol, etylacetát, aceton, glykoleter aj. Podle rychlosti odpařování se dělí na lehká, střední a těžká. Ředidly nazýváme rozpouštědla nebo jejich směsi, kterými se upravuje tekutost nátěrových hmot na předepsanou vhodnou konzistenci pro určitou technologii nanášení.

Pigmenty dávají nátěrovému filmu zabarvení a neprůhlednost a jsou anorganické nebo organické povahy (nejčastěji oxidy nebo soli kovů). Podle jejich funkce při ochraně proti korozi je rozdělujeme do tří skupin :

- inhibiční pigmenty (suřík olovnatý, zinková žluť, zinkový prach, olovičitan divápenatý, suboxid olova)
- neutrální pigmenty (chroman olovnatý, titanová běloba, oxid železitý, hliníkový bronz, slída)
- stimulující pigmenty (grafit, saze, některé oxidy železa)

Pigmenty jednotlivých skupin se ve styku s chráněným kovem chovají za přítomnosti vody a kyslíku, případně jiných látek, rozdílně. Inhibiční pigmenty korozi zpomalují (vlivem katodické reakce -zinek, příp. ovlivnění průběhu anodické reakce -chromany). Neutrální pigmenty nemají na průběh koroze vliv a stimulující korozi zrychlují. Pigmenty destičkové struktury zlepšují mechanické vlastnosti nátěru.

Plnidla jsou obvykle jemně rozemleté minerální látky (těživec, mastek, křída aj.) nerozpustné v pojivech, které vhodně upravují technologické vlastnosti nátěrových hmot (např. zabraňují smrštění filmu po zaschnutí ap.).

Aditiva jsou pomocné přísady, které obdobně jako plniva vhodně upravují technologické a fyzikální vlastnosti nátěrových hmot. Jedná se především o sušidla, emulgátory, stabilizátory, zvláčňovadla a jiné.

Při volbě pigmentace se vychází ze znalostí korozního prostředí, vlastností pigmentů, filmotvorných látek a požadované životnosti nátěrů. Požadované vlastnosti nátěrového filmu závisí také podstatně na velikosti objemového podílu pigmentů a plnidel, při nižších podílech je film hladký a lesklý, při vyšších je výsledný film matný a má drsnější povrch.

Pro snadnější orientaci při práci s nátěrovými hmotami je vytvořen jednotný systém vycházející ze značení n.p. Barvy a laky. Tento systém rozděluje nátěrové hmoty podle druhu a barevných odstínů, zároveň značí nátěrové hmoty dle jednotné klasifikace (oborového číselníku) průmyslových výrobků. **Rozdělení a značení standardních nátěrových hmot** je provedeno počátečním písmenem skupiny, které označuje základní surovinovou bázi výrobku a za písmenem následuje čtyřmístné číslo a slovní stručný název nátěrové hmoty. První číslice čtyřmístného čísla udává druh nátěrové hmoty.

Barevné odstíny jsou označovány dle ČSN 67 3067. Podle této normy jsou barevné odstíny označovány čtyřmístným číslem. První číslo udává barevný tón, další barevný odstín.

Označování nátěrových hmot podle jednotné klasifikace průmyslových výrobků je provedeno dvanácticiferným číslováním. Na prvních třech místech oborového číselníku je číslo 246 - nátěrové hmoty a tiskové barvy. Na 4., 5. a 6. místě jsou čísla, která určují skupinu výrobků podle

základní surovinové báze. Na 7. a 8. místě jsou čísla, která blíže určují výrobek. Barevný odstín nátěrové hmoty určují čísla na 9. až 12. místě.

Skupinové označení nátěrové hmoty		
A - asfaltové B - bezrozpuštědlové C - celulózoové H - chlórkaučukové	K- silikonové L - lihové O - olejové S - syntetické	U - polyuretanové V - vodové a emulzní P - pomocné přípravky

Druh nátěrové hmoty	
1000 - fermeže, transparentní laky 2000 - pigmentové barvy a emaily 3000 - pasty 4000 - nástřikové hmoty	5000 - tmely 6000 - ředidla 7000 - sušidla, tužidla, katalyzátory 8000 - pomocné přípravky

Barevné odstíny dle ČSN 67 3067		
1000-1999 šedé 2000-2999 hnědé 3000-3999 fialové	4000-4999 modré 5000-5999 zelené 6000-6999 žluté	7000-7999 oranžové 8000-8999 červené 9000-9999 ostatní

Olejové nátěrové hmoty (O) mají pojidlo z vysychavých olejů (triglyceridy mastných kyselin) ve směsi s přírodními nebo umělými pryskyřicemi, které jsou rozpuštěny v lakovém benzínu. Vzájemný poměr a druh vysychavých olejů a pryskyřic určuje vlastnosti a použitelnost laků (tzv. mastné laky - méně pryskyřice pro venkovní nátěry, tzv. suché laky - vyšší podíl pryskyřic nižší odolnost proti povětrnostním vlivům). Olejové nátěrové hmoty zasychají oxipolymeračním způsobem, který spočívá ve vazbě vzdušného kyslíku do řetězce mastných kyselin za vzniku trojrozměrné nevratné sítě. Nejvíce používané oleje v lakařském průmyslu jsou: lněný, tungový, ricinový, sojový aj. Přirozená doba zasychání olejů se v praxi zkracuje přidáváním tzv. sušidel (sikativ). Tyto látky vyvolávají pomocí světla a vzdušného kyslíku tvorbu peroxidických látek ve filmu a tím urychlují zasychání (fermeže). Za normálních podmínek zasychají olejové nátěrové hmoty poměrně dlouho, dle druhu materiálu 8 až 72 hodin, tj. do stavu v němž je možno předmět uchopit a přenášet. Při teplotách pod 15 °C se doba schnutí abnormálně prodlužuje. Pro zkrácení doby schnutí lze olejové nátěry přisoušet obvykle do 80 °C. Jedním z charakteristických znaků olejového nátěru je vysoký obsah filmotvorných látek tzv. sušiny, který se pohybuje od 50 (laky) do 90 (fermežové barvy) %. S tím souvisí dobré tzv. plnění a tvoření plochy. Vydátnost (spotřeba nátěrové hmoty v gramech na 1 m² upravované plochy) bývá od 80 (laky) do 250 (základní barvy) g.m². Olejové nátěrové hmoty mají velmi dobrou odolnost proti povětrnostním vlivům, jen dostatečnou odolnost proti vodě (kromě speciálních druhů) a špatnou odolnost proti chemickým vlivům, hlavně alkáliím (zmýdelňují se).

Celulózoové **nátěrové hmoty (C)** jsou v podstatě odvozeny od nitrátu celulózy. Nátěrové hmoty acetylcelulózoové nebo etercelulózoové, vzdorující výborně vodě i koncentrovaným hydroxidům a mající výborné izolační vlastnosti, mají speciální použití v elektrotechnice. Samotný nitrát celulózy nemá dobré filmotvorné vlastnosti ani zvláštní odolnost a proto se kombinuje s dalšími filmotvornými složkami tzv. zvláčňovadly (dibutylftalát, trikresylfosfát ap.). Pro zlepšení lesku, vydátnosti, plnitelnosti pigmenty, přilnavosti i odolnosti se přidávají umělé pryskyřice. Nátěrové hmoty nazývané nitrokombinační jsou směsí nitrátu celulózy s dvojnásobným přebytkem

nevysychavého alkydu. Důležitou složkou jsou též rozpouštědla - nejčastěji směs butylacetátu a etylacetátu spolu s alkoholy, ketony, benzinem, toluenem ap. Pro získání stejnoměrného filmu musí být směs pečlivě vyvážena (nitroředidlo). Hlavním znakem celulózových laků a emailů je jejich rychlé zasychání (30 až 60 minut) v důsledku vytékání rozpouštědel. Těkání posledních zbytků rozpouštědla však trvá i několik dní, lze je urychlit přisoušením při teplotách 40 až 60 °C. Vydatnost nitrocelulózových nátěrů ve srovnání se syntetickými a olejovými nátěry je malá (obsah sušiny 10 až 27 %). Z toho vyplývá nutnost použití vícevrstevných nátěrů. Nátěrové hmoty na bázi nitrátu celulózy mají dobrou odolnost proti povětrnostním vlivům (i když nedosahují trvanlivosti syntetických emailů) a dobrou odolnost proti minerálním olejům. Na kovech nemají velkou přilnavost, je-li požadována, nutno použít základního nátěru syntetického nebo olejového. Základní nátěry na bázi nitrátu celulózy snižují odolnost systému proti povětrnosti i mechanickému poškození.

Syntetické nátěrové hmoty (S) jsou na bázi umělých pryskyn. Tato skupina nátěrových hmot se dělí na celou řadu podskupin podle typu použité umělé pryskyřice (fenolické, alkydové, aminové, vinylové aj.), často se používá jejich kombinace pro dosažení zcela určitých vlastností. Syntetické nátěrové hmoty spojují výhody nátěrových hmot olejových a celulózových a odstraňují jejich nevýhody. Největší podskupinu tvoří nátěrové hmoty na bázi **alkydových** (glyptálových) pryskyn. Rozpouštěním alkydu v lakovém benzínu nebo jiných rozpouštědlech vznikají laky, které slouží jako pojidla obdobně jako u olejového materiálu. Prosychání syntetických nátěrových hmot závisí na tloušťce filmu, jinak se řadí zasycháním mezi olejové a celulózové nátěrové hmoty. Dle zasychání dělíme alkydové materiály na schnoucí na vzduchu (možno přisoušet do 80 °C) a materiály vypalovací (obvykle doplněné močovinovými a melaminovými pryskyřicemi - teploty 120 až 150 °C). Stejně jako zasychání i množství sušiny (od 40 do 65 %) a vydatnost syntetických laků (od 80 do 160 g.m²) je nižší než u olejových materiálů a vyšší než u materiálů na bázi nitrátu celulózy.

Další podskupinou jsou **rezolové** nátěrové hmoty. Základem jsou umělé pryskyřice fenol - formaldehydového typu, které vytvrzují při zvýšené teplotě (160 až 200 °C). Nátěrové hmoty z nich vyrobené se vyznačují dobrou odolností proti vodě, zředěným anorganickým kyselinám, benzínu, oleji a zředěným hydroxidům. Některé rezolové hmoty jsou vytvrditelné i za studena přidávkou ztužovačů (roztok kyseliny chlorovodíkové v organickém rozpouštědle). Podobné vlastnosti mají i **epoxidové** nátěrové hmoty, které tvoří dostatečně tvrdé a elastické nátěry značně odolné proti chemikáliím a organickým rozpouštědlům. Vysokého lesku je možno dosáhnout broušením a leštěním. Pro lakařské účely se též používají estery kyseliny akrylové a metakrylové. Počet kopolymerů těchto kyselin je vysoký a proto lze měnit vlastnosti nátěrových akrylátů v širokém rozmezí. **Akryláty** mají mimořádnou odolnost proti povětrnostním vlivům, výborný lesk i dobré mechanické vlastnosti a chemickou odolnost.

Chlórkaučukové nátěrové hmoty (H) jsou na bázi chlorovaného přírodního kaučuku nebo jeho derivátů (cyklizovaný kaučuk). Vlastní chlórkaučuky mají nízkou odolnost proti povětrnosti, ale vynikající odolnost proti chemikáliím a minerálním olejům (rostlinné oleje, živočišné tuky a organické kyseliny je rozrušují). Proto se přidávají k jiným lakařským surovinám (např. alkydovým pryskyřicím), kterým dodávají vyšší chemickou odolnost i rychlejší zasychání. Vlastní chlórkaučukové laky a emaily zasychají velmi rychle většinou jen odpařením rozpouštědel. Chlórkaučukové nátěry vzdorují velmi dobře působení vody, benzínu a minerálních olejů, lihu, zředěných anorganických kyselin a hydroxidů i roztoků solí. Nedostatečně vzdorují působení organických kyselin. Pro jejich vysokou pružnost jsou odolné proti mechanickým vlivům. Odolnost proti povětrnosti je jen prostřední a rovněž teploty nad 70 °C snáší chlórkaučukové nátěry špatně.

Silikonové nátěrové hmoty (K) mají dobrou odolnost proti vysokým teplotám (organická část shoří a zůstane ve filmu jen anorganický zbytek). Čistě silikonové pryskyřice mají poměrně

malou přilnavost a proto se kombinují s alkydy, epoxidy ap. Tím však klesá jejich tepelná odolnost. Používají se pro tepané emaily nebo jako pojidla do nátěrů, které jsou tepelně namáhány, elektroizolačních laků ap.

Lihové nátěrové hmoty (L) mají specifické použití v elektrotechnice, k nátěru dřevěných slévárenských modelů ap. Jsou to roztoky pryskyřic rozpustných v lihu, jako šelaku, kalafuny, kopálů aj., které pak tvoří pojidla pro lihové emaily. Lihové nátěrové hmoty schnou fyzikálně vytékáním rozpouštědla. Vyznačují se rychlým schnutím, vysokým leskem, dobrou odolností proti olejům, nevzdorují však povětrnostním vlivům.

Asfaltové nátěrové hmoty (A) používají jako základních filmotvorných látek přírodních asfaltů, zušlechťených živců z destilace ropy i kamenouhelného dehtu. Tyto látky jsou rozpustné v organických rozpouštědlech (benzin, xylen, toluen, terpentýnová silice ap.). Základní filmotvorné látky se kombinují s dalšími, jako pryskyřicemi, oleji, smolami ap., významná je jejich kombinace s epoxidy. Těmito kombinacemi se dosahuje vhodných vlastností pro určité použití. Některé laky schnou na vzduchu, jiné v peci při teplotě 160 až 200 °C. Vypalovací asfaltové laky dávají hluboce černý, lesklý a plný film. Asfaltové nátěrové hmoty mají dobrou odolnost, zvláště proti kyselinám (mimo koncentrovanou kyselinu dusičnou a sírovou). Povětrnostním vlivům neodolávají dobře.

Emulzní nátěrové hmoty - latexy - získávají v dnešní době většího rozšíření. Jako filmotvorných látek se používá syntetických pryskyřic a to polyvinylacetátových nátěrových hmot. Tyto emulzní hmoty, ředitelné pouze vodou, tvoří po odpaření tlustý, sice porézní, ale poměrně vodovzdorný film. Při normálních podmínkách jsou vhodné na porézní podklady. Pokud se použije nátěr na kov, hodí se jen skutečně na antikorozi základ. Jinak vlivem především vlhkosti v něm obsažené může dojít k jeho podkorodování. Latexové nátěry jsou nehořlavé a zdraví neškodné. Mají omezenou skladovatelnost, přičemž teplota nesmí poklesnout pod 0 °C.

8.2 Technologie nanášení nátěrových hmot

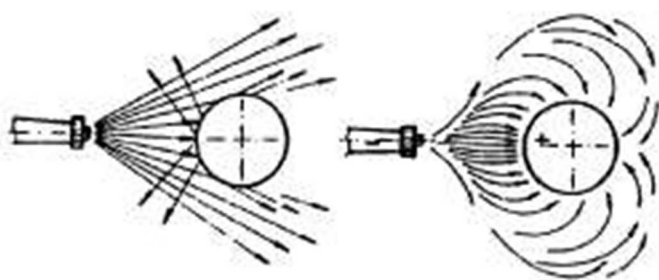
Před vlastním nanášením nátěrové hmoty je důležitá úprava chráněného povrchu. Uvádí se, že 70 % poškození nátěrů připadá na nekvalitně provedenou **přípravu upravovaného povrchu**. Znečištění povrchu mastnotami zpomaluje zasychání nátěrů a brání jejich dokonalému zakotvení na kovovém povrchu. Obdobně působí i zbytky starých nátěrů, prach, korozi zplodiny (rez, okuje ap.). Nátěr provedený na zrezivělém povrchu nezabrání průběhu koroze pod ním, neboť ve rzi je dostatek vody (až 6 %) ev. i zbytky solí pro vytvoření elektrolytu a pokračování koroze pod nátěrem. Při navrhování a volbě ochrany určitého základního materiálu pomocí nátěrových hmot z organických povlaků je třeba problém posuzovat komplexně. Volba ochranného povlaku by měla být optimalizována takovým způsobem, aby chránila výrobek proti korozi a klimatickým vlivům, zabezpečovala jeho provozní spolehlivost a dostatečnou životnost při nejnižších nákladech na celé období jeho technického života.

Při volbě technologie nanášení nátěrových hmot je nutno uvažovat tato hlediska:

- předmět (velikost, tvar, množství)
- požadované finální vlastnosti nátěru (vzhled, tloušťka, stupeň namáhání)
- kvalita povrchu (pórovitost, stupeň čistoty, předběžné úpravy)
- vlastnosti nátěrových hmot (reologické, rychlost zasychání, slévatelnost, měrná vodivost ap.)
- pracnost a ekonomie použití
- ekologické ovlivnění životního prostředí

Technologie ručního nanášení nátěrových hmot patří dosud k velmi rozšířeným způsobům zhotovování povlaků z nátěrových hmot. Je to jednoduchá, poměrně univerzální technologie vhodná všude tam, kde nelze uplatnit výkonnějších způsobů. Zvláštní uplatnění má při opravách nátěrů. Její nevýhodou je malá produktivita práce (maximální výkon 10 až 15 mMi¹). Technologie je vhodná k zhotovování základních, zvláště toxických nátěrů. Předností této technologie je mechanické rozpracování a zatlačení nátěrové hmoty do pórů upravovaného předmětu, čímž získáme větší přilnavost nátěru. Další předností jsou minimální ztráty a značná adaptabilita. Při povrchové úpravě velkých souvislých ploch bývá účelné provádět nátěry místo štětcem válečkem nebo rukavicí.

Technologie nanášení nátěrových hmot pneumatickým stříkáním patří ke klasickým způsobům zhotovování povlaků z nátěrových hmot. Uplatňuje se jednak jako ruční proces nanášení s využitím různých stříkacích kabin, jednak jako mechanizovaný proces nanášení s využitím dopravních linek. Hodí se pro rychle schnoucí nátěrové hmoty, zvláště na velké plochy, kde se dosahuje rovnoměrného nástřiku a velmi hladkého povrchu. Pneumatické stříkání spočívá v rozprašování nátěrové hmoty (přiváděné do trykové soustavy stříkací pistole pomocí stlačeného vzduchu) na povrch upravovaného výrobku, kde vlivem povrchového napětí dojde ke vzájemnému spojení rozprašené nátěrové hmoty. K výhodám této technologie patří poměrně vysoká produktivita práce (maximální výkon je 40 až 65 m².h⁻¹ při ručním a 200 m².h⁻¹ při mechanizovaném způsobu nanášení). Tímto způsobem lze nanášet většinu nátěrových hmot, výjimku tvoří nátěrové hmoty tvořící tzv. vlákna (chlórkaučukové, vinylové). K nevýhodám této technologie patří velké ztráty nátěrových hmot způsobené přestřikem i ztráty rozpouštědel (nutná nízká viskozita) a nevhodnost z hlediska hygieny práce.



Obr. 8.1: Schéma stříkání

konvenčním a

Stříkání se provádí ve stříkacích kabinách stolového, podlahového nebo tunelového typu. Jsou vybaveny vhodným dopravníkovým zařízením. Filtrace vzduchu se řeší buď suchými filtry (labyrintové žaluzie, skříňový absorbér s dřevitou vlnou), nebo filtry mokрыmi (srážení vodní sprchou, sedimentace).

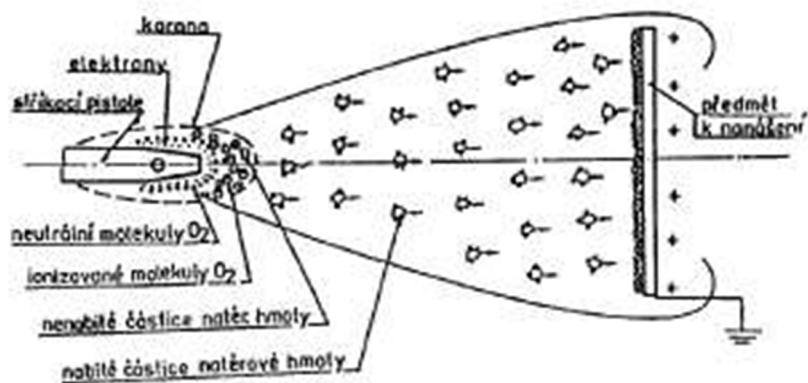
Technologie vysokotlakého stříkání nátěrových hmot

je principiálně rozdílná od pneumatického stříkání především ve způsobu podávání nátěrové hmoty do trykové soustavy. Nátěrová hmota je rozprašována v ústí trysky pouze tlakem nátěrové hmoty (8 až 16 MPa). Jedná se tedy o mechanické rozprašování nátěrové hmoty. Tato technologie je velice produktivní (maximální výkon až 200 m².h⁻¹). Snížený odraz nátěrové hmoty ovlivňuje její úsporu (až 30 %) i zlepšení hygieny práce. Možnost používání nátěrových hmot o vyšší konzistenci vede ke snížení spotřeby ředidel. Na rozdíl od pneumatického stříkání lze touto technologií stříkat i složitější tvary. Množství nátěrové hmoty je závislé na použitém tlaku a konstrukci trysky, nelze tedy plynule měnit.

Technologie stříkání nátěrových hmot v ohřátém stavu vychází v podstatě z pneumatického, resp. vysokotlakého, stříkání přičemž vhodná konzistence nátěrové hmoty se získává jejím ohřátím přímo ve stříkacím zařízení. Nátěrové hmoty lze bez nebezpečí ohřát na 70 až 80 °C. Ohřev na vyšší teplotu již nemá podstatný vliv na pokles konzistence, mohl by však mít škodlivý vliv na fyzikálně chemické vlastnosti nátěrové hmoty. Použitím této technologie se značně sníží spotřeba ředidel, je možno vytvářet větší tloušťky nátěrové hmoty v jedné vrstvě a upravené

předměty jsou po nástřiku v nelepivém stavu. Nevýhodou je malá vhodnost v případech časté změny druhu a odstínu nátěrové hmoty.

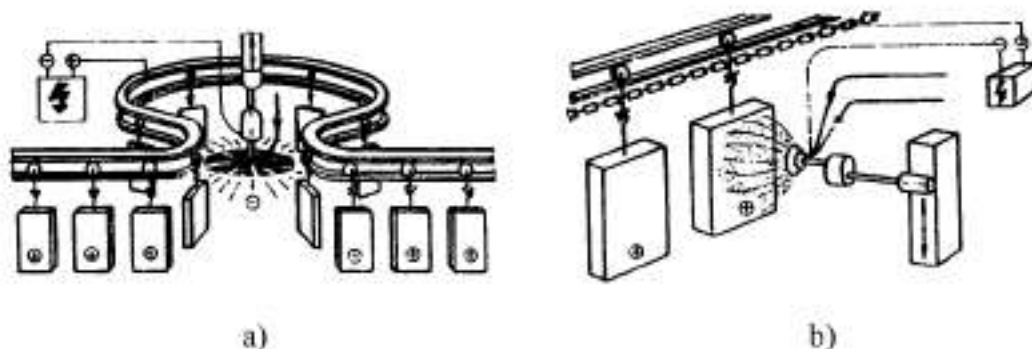
Technologie stříkání nátěrových hmot v elektrostatickém poli vysokého napětí je



Obr. 8.2: Princip nabíjení a nanášení částic nátěrové hmoty

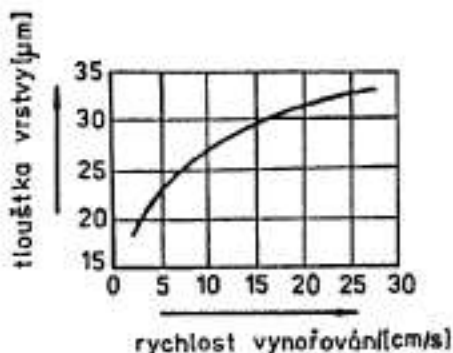
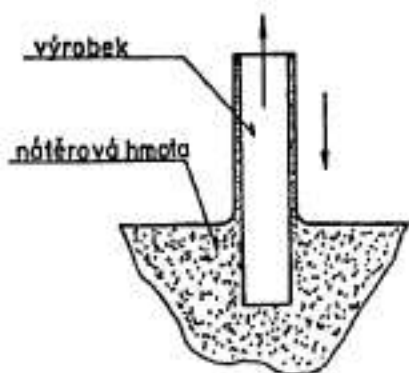
založena v principu na přitažlivosti dvou částic s rozdílným elektrickým nábojem. Nanášení nátěrových hmot se provádí v účinném prostoru elektrostatického pole, kde jemně rozptýlené částice nátěrové hmoty jsou po získání elektrostatického náboje unášeny prostorem po silokřivkách elektromagnetického pole směrem uzemněnému předmětu. Tam odevzdávají svůj náboj a adhezivními silami zůstávají lpět na povrchu předmětu, který ze

všech stran pokrývají a vytvářejí souvislý povlak /obr. 8.1/. Princip nabíjení a nanášení částic nátěrové hmoty je schematicky znázorněn na obr. 8.2. Vlivem koránového výboje se ve vysokém potenciálním spádu, v blízkosti ústí stříkací pistole, ionizují molekuly kyslíku ze vzduchu za vzniku záporných iontů. Tyto nabíjejí částice nátěrové hmoty rozptýlené ve vzduchu a jsou pak přitahovány k výrobku, který je uzemněn a připojen ke kladnému pólu vysokonapěťového generátoru. Velikost náboje je přímo úměrná elektrickému poli a velikosti částice. Ztráty přestřikem lze takto snížit na 25 až 5 % z hodnot dosahovaných při konvenčním stříkání, což má vliv nejen na ekonomiku nanášení, ale i na zlepšení hygieny práce. Elektrostatického efektu se využívá u různých způsobů nanášení nátěrových hmot ať při ručním nebo linkovém uspořádání. Jedná se o rozprašování pneumatickým způsobem, odstředivými rozprašovači, rozprašování šterbinové nebo kotoučové /obr. 8.3/. Gradient elektrického pole bývá kolem 3,5 kV.cnr¹. Během provozu je nutno zajistit bezpečnost zařízení. Přeskok jiskry (vznik elektrického oblouku) by mohl způsobit vznícení zbytků nátěrových hmot ev. výbuch par rozpouštědel. Určitým omezením je i tvar stříkaného předmětu, kde v prohlubních a dutinách mohou vznikat elektrostaticky stíněná místa. Elektrostatické nanášení nátěrových hmot je výhodné všude tam, kde jsou při běžném stříkání velké ztráty nátěrových hmot. Není vhodné pro vysoce skózní materiály. Nátěrové hmoty musí vykazovat optimální elektrickou vodivost.



Obr. 8.3: Schéma nanášení nátěrové hmoty na kontinuálních linkách /a- rotačním kotoučem, b- rotačním zvonem/

Technologie nanášení nátěrových hmot máčením představuje velmi racionální a ekonomický způsob nanášení, kde ztráty nátěrové hmoty představuje pouze odkap nátěrové hmoty



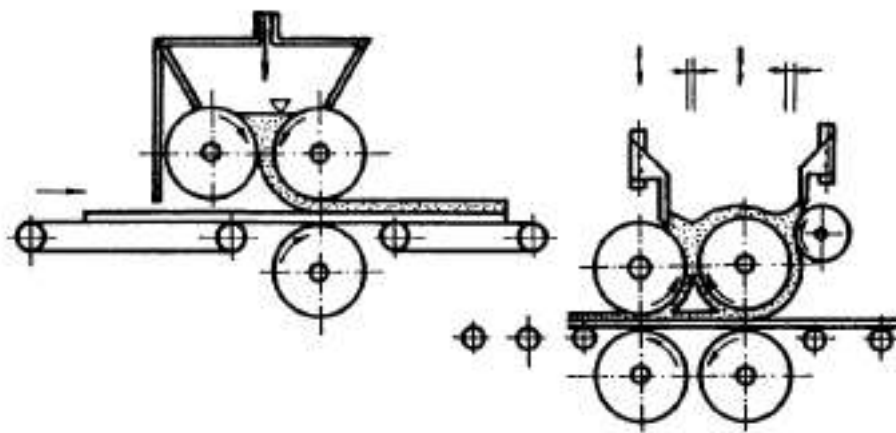
Obr. 8.4: Vliv rychlosti vynořování na tloušťku nátěru

po vynoření a odpař ředidel z máčecí vany. Nátěr je klínovitý a jeho tloušťka je závislá na konzistenci nátěrové hmoty a rychlosti vynořování /obr. 8.4/. Proces se dá dobře mechanizovat a proto má své uplatnění při velkosériové výrobě předmětů, zejména

při nanášení základních nátěrů. Výrobky musí být tvarově vhodné (nesmí mít tzv. kapsy). Během provozu nutno zajistit dostatečné míchání zamáčecí lázně (zabránit usazování) a udržování konzistence nátěrové hmoty. Ve správně dimenzované vaně má být spotřeba nátěrové hmoty minimálně 10 % obsahu za směnu.

Technologie nanášení nátěrových hmot poléváním má široké uplatnění na automatických linkách v nábytkářském průmyslu. Metoda je velmi hospodárná, neboť přebytečná nátěrová hmota se vrací a navíc se vystačí s poměrně malým celkovým množstvím nátěrové hmoty. Podle způsobu nanášení mohou být zařízení trysková (trysky umístěny tak, aby nátěrová hmota při vytékání pokrývala celý předmět) nebo štěrbinové -clonové-(šíří štěrbinu a rychlostí dopravníku se reguluje tloušťka vytvářeného povlaku). Technologie poléváním je vhodná hlavně pro rovinné plochy.

Technologie navalování nátěrových hmot se využívá především také na nanášení nátěrových hmot na hladké a ploché výrobky, zejména při výrobě plechů, lakování kartonáže, podlahovin, impregnaci textilií ap. V současné době se používá i k povrchové úpravě nekonečných kovových pásů ("coil-coating"). Předností tohoto způsobu nanášení je velký výkon, malé ztráty na nátěrových hmotách (2 až 5 %) a možnost dokonalé mechanizace a automatizace procesu. Navalováním se nanášejí laky, barvy a emaily v rovnoměrné menší tloušťce nátěru. Spotřeba nátěrových hmot se pohybuje od 20 do 150 g.m². Nátěrové hmoty se nanášejí na speciálních navalovacích stojanech a to pohybem nekonečného pásu mezi nanášecím válcem a podpěrným



válcem, popř. sběracím a roztíracím válcem.

Uspořádání může být souběžné (nanášecí válec a lakovaný pás se pohybují v jednom směru) nebo reverzní (válec se otáčí proti směru pohybu pásu) /obr. 8.5/.

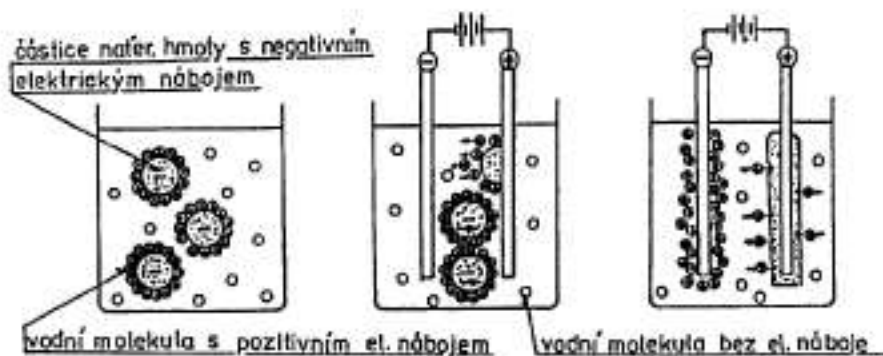
Navalovací stroje je možno zařadit do výrobní linky pro celkovou úpravu

Obr. 8.5: Schéma povrchu pásu. Pásky je

navalovacího stroje

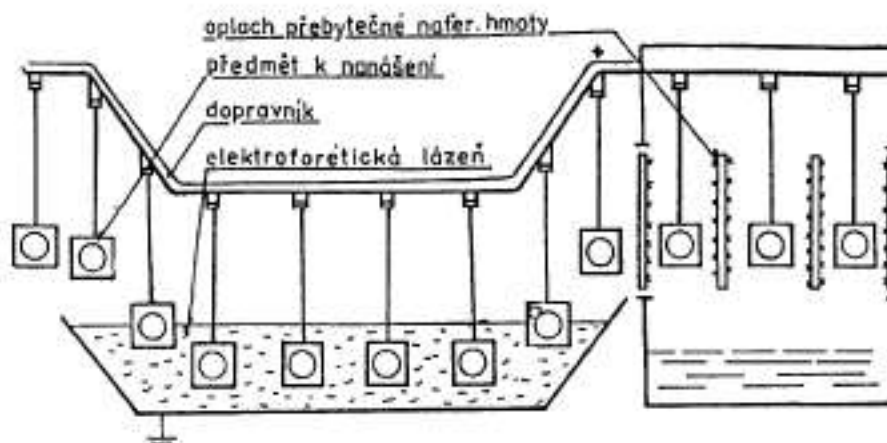
možno upravovat jednostranně nebo oboustranně. Proces vyžaduje vyšší konzistenci nátěrové hmoty. Rychlost pásu bývá 15 až 90 m.min⁻¹. Tloušťka nánosu se reguluje vzdáleností nanášecího válce, rychlostí a směrem jeho otáčení.

Technologie elektrochemického nanášení nátěrových hmot pro který se ujal ne zcela správný název elektroforéza, je moderním progresivním způsobem vhodným pro hromadnou plně mechanizovanou či automatizovanou výrobu. Předmět je ponořen do lázně speciální vodou



Obr. 8.6: Princip nanášení nátěrových hmot elektroforézou

odporem, což vede k vytváření povlaku řízené stejné tloušťky na celém povrchu i tvarově složitých výrobků. Působením elektroosmotických sil se současně z vyloučeného povlaku vytěsňují molekuly vody mezi jednotlivými částicemi povlaku. Jeho dehydratací vzniká homogenní pevně zakotvený film, který je ve vodě prakticky nerozpustný. Vytvrzování probíhá vypalováním. Vzhledem k limitující tloušťce (0,015 až 0,022 mm) jsou nanášené povlaky pouze buď jako základní nebo jednovrstvé emaily. Proces je buď anodický nebo katodický, podle zavedené výrobní technologie. Negativní stránkou anodického procesu je částečné rozpouštění upravovaných předmětů a tím (vlivem kovových inkluzí) snížení korozní odolnosti vytvářených povlaků. Řešení tohoto problému poskytuje vylučování povlaku na katodě (kataforéza). Z nátěrových hmot jsou použitelné všechny, které je možno esterifikovat kyselinami (především kyselinou octovou) a jsou rozpustné ve vodě. Pracovní postup je výhodný i z ekologického hlediska (pracuje na bázi vodních



Obr. 8.7: Schéma kontinuální linky na elektroforézní nanášení nátěrových hmot

Technologie chemického nanášení nátěrových hmot (autoforéza) je bezproudě vylučování nátěrových hmot. Vylučovaný nátěrový film se vytváří chemickými reakcemi na ocelovém povrchu,

ředitelné nátěrové hmoty, kde působením stejnosměrného elektrického pole jsou částice nátěrové hmoty přitahovány ke kovovému povrchu /obr. 8.6/. S růstem tloušťky povlaku se zvyšuje elektrický odpor pokryté části povrchu a elektrické silové pole se posune na plochy s nižším

disperzí) a je hospodárný. Přes své

nesporné výhody je technologie značně investičně i provozně náročná. Na elektroforézní nanášení se používají linky taktové nebo kontinuální /obr. 8.7/, které jsou součástí komplexní linky povrchové úpravy výrobku.

jehož vlastnosti jsou srovnatelné s vlastnostmi elektrochemicky vylučovaných povlaků. Povlaky jsou vytvářeny z vodní syntetické disperze (latexy), vodní pigmentové disperze, vodného roztoku kyseliny, oxidačního prostředku a sloučeniny troj mocného železa. Nátěry mají dobrou přilnavost. Hlavní výhodou procesu je zejména úspora energie, prostoru a investičních nákladů (cca 30 %), minimální znečištění ovzduší a odpadních vod, požární bezpečnost a vysoká účinnost zařízení.

Sušení a vypalování nátěrů. Nátěr získá tvrdost, odolnost proti mechanickému a chemickému namáhání ap., až po dokonalém zaschnutí, event. vypálení. Při zasychání nátěrů probíhá řada složitých fyzikálních a chemických pochodů, z fenomenologického hlediska možno rozeznávat čtyři fáze:

- vypaření (vytékání ředidel, přičemž se vlastnosti nátěru nemění)
- zasychání do stavu schopného manipulace, kdy nátěrový film se stává nelepivým
- zasychání do stavu tvrdosti, kdy film je připraven k určitému použití
- stárnutí nátěru (konečná fáze schnutí, může vést k popraskání filmu)

Při fyzikálním zasychání se nemění složení filmotvorné látky, neboť neobsahuje funkční skupiny schopné chemických proměn a nátěr vzniká odpařením rozpouštědel. Působením rozpouštědel, ve kterých jsou filmotvorné látky rozpustné, na zaschlý nátěrový film se nátěr znovu rozpouští. Do této skupiny patří nitrocelulózové, chlórkaučukové, lihové, asphaltové ap. nátěrové hmoty.

U nátěrových hmot zasychajících za průběhu chemických pochodů se v první fázi rozpouštědla a ředidla z nátěru rovněž odpařují. Nátěrový film se postupně zahušťuje. V dalších fázích zasychání dochází k chemickým reakcím, které jsou závislé na složení nátěrové hmoty. Podle typu nátěrové hmoty probíhá buď oxidace, polymerace, polykondenzace, polyadice či další chemické reakce. Může probíhat současně i několik pochodů. Makromolekuly mohou vznikat buď za součinnosti vzdušného kyslíku (nátěrové hmoty na bázi vysychavých olejů), zvyšováním teploty (např. alkydmelaminové, alkydmočovinnové) nebo vzájemným působením dvou i více složek obsažených v nátěrové hmotě (např. polyuretanové, epoxidové). Nátěrové filmy vytvořené chemicky jsou nerozpustné v organických rozpouštědlech, neboť chemické složení vzniklých nátěrů není již totožné s chemickým složením filmotvorných látek před jejich rozpouštěním.

Chemické reakce mohou probíhat buď při normální teplotě nebo za teplot vyšších. Podle toho rozdělujeme schnutí na :

- zasychání při normální teplotě (okolo 20 °C volně na vzduchu)
- přisoušení při teplotě 40 až 60 °C
- vypalování při teplotě 80 až 250 °C

Aby se zkrátil výrobní cyklus a uspořily pracovní prostory, je, pokud to povaha nátěrové hmoty dovolí, zasychání nátěrů urychlováno vyššími teplotami. Přisoušení je urychlování schnutí nátěrových hmot schnoucích na vzduchu. Vypalování se uplatňuje u nátěrových hmot, které obsahují teplem tvrditelné pryskyřice, u nichž vytvrzovací proces je přímo ovlivněn vyšší teplotou. Při přisoušení a vypalování nátěrů musí hlavní podíl rozpouštědel a ředidel vytékat při normální ev. mírně zvýšené teplotě, jinak může docházet k tvoření defektů na nátěrech (kráterky, póry).

Pro dosažení požadovaných vlastností nátěrů je nutno vytvořit i vhodné podmínky pro zasychání. Optimální teplota pro zasychání nátěrových hmot je 18 až 25 °C (při nižších teplotách se zasychání výrazně zpomaluje). Důležitým faktorem je relativní vlhkost (do 75 %). Rychlým odpařením rozpouštědel se nátěr ochlazuje a na povrchu se kondenzuje voda (zákal nátěru).

Sušení a vypalování nátěrů možno provádět různými způsoby:

- ohřátým vzduchem - nejjednodušší, nebezpečí vznosu a usazování nečistot
- infračerveným zářením - vytvrzování od povrchu kovu k povrchu nátěru, rychlejší přestup tepla
- indukční - dobrá regulovatelnost, kratší doby vytvrzování, velké série - kontinuální linky
- ultrafialovým zářením - speciální typy polyesterových nátěrů (polymerace při ozáření)
- elektronové zářiče - speciální typy bezrozpuštědlových polyesterů a akrylátů, vytvrzování bez použití tepla (za 1 až 3 s).

8.3 Povlaky z plastů

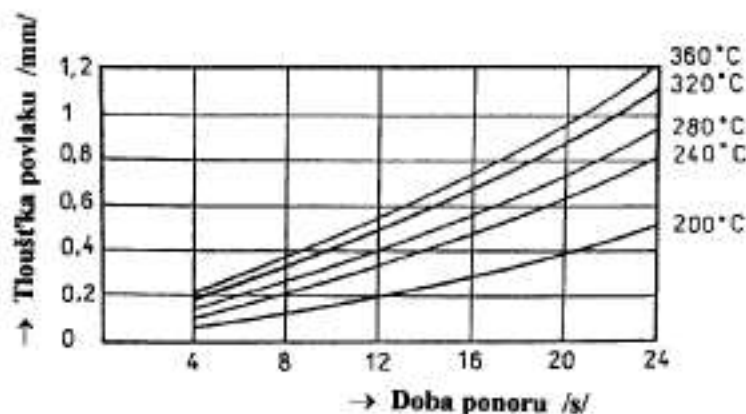
Povlaky z plastů se vytvářejí z řady polymerů jako např. polyvinylchloridu, polyetylenu, polyamidu, teflonu, teflexu, akrylátů a celulózy, nejen jako protikoroziční ochrana, ale i jako ochrana proti opotřebení, lepivosti atd. Vlastnosti a odolnost k různým prostředím těchto povlaků jsou dány především charakterem použitého plastu. V zásadě je jejich odolnost obdobná plastům užitým jako samostatné materiály, pouze kinetika znehodnocení může být ovlivněna technologií zpracování, která např. způsobí změnu struktury povlaku (krystalinity, zesíťování), což pak usměrňuje zejména sorpční a difúzní procesy. Pro životnost povlaku je rozhodující difúze korozního prostředí do povlaku. Zvýšení životnosti tloušťkou je možné jen do té míry, pokud se nepříznivě neovlivní kvalita vrstvy, její homogennost a vazba k podkladu. Při volbě těchto povlaků je třeba uvažovat hlediska technologická, specifické vlastnosti užitých hmot i hledisko hospodárnosti.

Žárové stříkání plastů. Je v podstatě podobné práškové metalizaci, rozdíl je ve způsobu tavení prášku. Tepelná vodivost plastů je řádově dvakrát až třikrát nižší než u kovů a k natavení zrn v celém průřezu během letu by bylo třeba teploty, při níž by docházelo k rozkladu povrchu částic. Proto se používá trysek u nichž je omezen přímý styk plamene s částicemi plastů a nižších teplot nosného prostředí tak, že se natavují jenom povrchové vrstvy částic. Celkové dotavení a slinutí nastává účinkem tepla předeřátého předmětu a vlivem plamene pistole. Podmínkou dobré jakosti je vhodná rychlost nástřiku a krátká doba působení tepla, aby nenastával rozklad plastů. Maximální tloušťka povlaku je omezena i velikostí vnitřního pnutí, např. Novodur má šestkrát až sedmkrát větší koeficient tepelné roztažnosti než ocel. Zvlášť vhodné jsou polymery s ostře ohraničenou teplotou měknutí a dostatečně velkým intervalem mezi touto teplotou a teplotou rozkladu, jako jsou např. polyethylen a polyamidy. Vhodná velikost prášků se udává 0,1 až 0,2 mm. Pro dobré zakotvení povlaků musí být povrch (obdobně jako u dalších technologií) dokonale očištěn a zdrsňen. Použitá technologie způsobuje vytváření tenčích povlaků na hranách, proto musí být zaobleny.

Bezplamenné stříkání plastů. Vůči předchozí metodě nejsou částice plastů ohřívány v pistoli nebo injektoru. Natavení a slinutí částic prášku je uskutečněno teplem předeřátého předmětu. Uvedená technologie se často používá pro povlakování nádob.

Disperzní nanášení. Metoda spočívá ve stříkání jemných částic rozptýlených v kapalině. Podíl tuhých částic (do 0,005 mm) v této suspenzi je 10 až 40 %. Po vysušení kapaliny následuje roztavení plastické hmoty a slití prášku v souvislý povlak ohřevem.

Vířivé nanášení. Princip této metody spočívá v tom, že se předeřáté předměty ponořují do zčeřeného prášku. Předeřátý předmět se ve zčeřeném prášku plastu obalí a vlivem akumulovaného tepla se tento obal slévá v celistvý povlak. Čerání prášku se provádí pórovitou vložkou (póry < 25 μ m) na dně nádoby, do které se vhaní tlakový vzduch. Provzdušněním suchého prášku nabývá tento vlastností kapaliny, nastává turbulentní proudění prášku (fluidizace) a součásti se tak dobře ponořují do práškového plastu. Při předeřívání je nutno přihlížet k tepelné vodivosti materiálu,



Obr. 8.8: Závislost tloušťky povlaku na době ponoru pro vysokotlaký polyetylén *

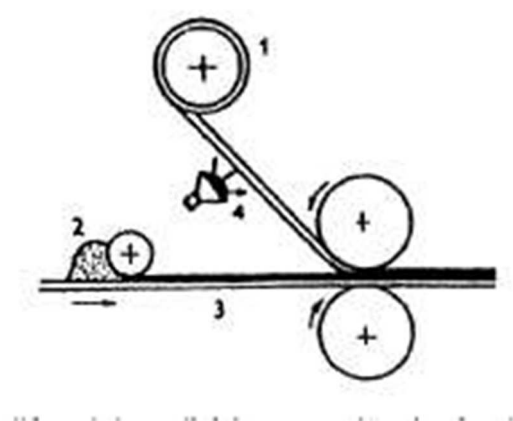
hmotnosti předmětu a tloušťce stěn, aby teplota byla po určitou dobu ve stanoveném rozmezí. Dosažená tloušťka povlaku závisí tedy na teplotě a tepelné kapacitě předmětu i na době ponoření do fluidní vrstvy /obr. 8.8/, běžně se pohybuje v rozmezí 0,25 až 0,6 mm. Doporučené teploty předehřevu pro některé plasty jsou:

- polyvinylchlorid - 280 až 340 °C

Obr. 8.8: Závislost tloušťky polyetylén - 280 až 400 °C

- polyamid 11 - 280 až 360 °C

- epoxidové pryskyřice - 200 až 240 °C
- chlorovaný polyether - 350 až 420 °C



Obr. 8.9: Schéma nanášení plastů naválcováním /1- PVC fólie, 2- lepicí hmota, 3- ocelový pás, 4- předehřátí/

Plátování plasty. Výhody povrchově upravených kovových materiálů povlaky z plastů

vedou k rozvoji výroby takto upravených polotovárů a výrobků. Jsou to především kovové pásy a plechy, ale i dráty a trubky opatřené povlaky z plastů, které spojují dobré pevnostní vlastnosti kovů s korozní odolností, izolační schopností a barevností plastických hmot. Plátováním se především upravují měkké hlubokotažné oceli a slitiny lehkých kovů. Jako povlakové materiály se používají různé termoplasty, polyetylén a polyamid. Plátování (obkládání) jednotlivých ploch výrobků se uskutečňuje přilepením nebo mechanickým připevněním obkladů. Plátovaný drát se vyrábí na speciálních vytlačovacích lisech. Plátují se též vnější i vnitřní povrchy trubek. Nanášení plastů na kovové pásy naválcováním je zobrazeno na obr. 8.9. V zásadě existují několik způsobů použitých technologií :

- laminační
 - suché kašírování - naválcovává se pohybující pás opatřený vrstvou lepidla hotovou folií z plastické hmoty,
 - kašírování za tepla - neuplatňují se adheziva, využívá se termoplastičnosti /natavení/ laminované fólie
- plastisolový (plastická hmota se nanáší na lepidlem potřený pás v podobě plastisolu, ze kterého se tzv. želatinací vytvoří konečný povlak)
- nanášení taveniny plastu širokoštěrbínovou hlavou na předehřátý nosný materiál

Nanášení plastisolu. Povlaky z měkčeného PVC mají pěkný vzhled, barevný odstín, jsou pružné, odolné proti otěru a abrazi. Jsou vhodné pro korozní ochranu i elektrickou izolaci spotřebního zboží. Různé aplikace jsou závislé na chemických a mechanických vlastnostech povlaků, jež lze ovlivňovat volbou vhodného složení plastisolu (disperze plastické hmoty ve změkčovadle). Důležitým faktorem pro nanášení je tekutost a viskozita plastisolu. Při vyšší

viskozitě roste tloušťka a zhoršuje se rovnoměrnost povlaku. Po nanesení povlaků je nutno provést úplnou homogenizaci povlaků tzv. želatinace. Nanášení je možno uskutečnit máčením nebo natíráním.

Naprašování prášku z plastů v elektrostatickém poli. Touto technologií lze nanášet široký sortiment práškových hmot, přičemž pro své všestranné uplatnění jsou nejvhodnější především epoxidy. Používá se i k nanášení na předměty členité a rozměrné, k vytváření povlaků korozivzdorných, elektroizolačních a dekorativních. Za studena, tj. bez předehřevu, lze vytvářet povlaky o tloušťce 0,02 až 0,15 mm, při předehřívání tloušťek vyšších (až několik mm). Použitím elektrostatického zařízení se docílí téměř bezztrátového využití prášku. Princip stříkání je obdobný elektrostatickému stříkání nátěrových hmot. Na stříkaném předmětu je prášek přidržován až do vytvrzení (natavení) především silou elektrostatického náboje. Mezi přímé úpravy povrchu patří vytvoření prostorového vzoru na povrchu výrobku tzv. **desénování**, jehož princip spočívá ve vtlačování ohřátého desénovacího válce s povrchovým reliéfem do chladného termoplastického materiálu resp. chladného válce do ohřátého povrchu. **Leštění** plastů má opačný význam, jedná se odstranění nerovností a vytvoření hladkého povrchu. Povrch výrobků lze leštit mechanicky, rozpouštědly nebo plamenem. Konečná vytvrzovací teplota se pohybuje v rozsahu 180 až 250 °C, v čase 5 až 30 minut dle druhu prášku.

9.0 POVRCHOVÉ ÚPRAVY PLASTU

Stejně jako materiály kovové lze upravovat povrchy polymerních látek z důvodů funkčních i dekorativních.

Barevné úpravy povrchu výrobků z plastů se řadí mezi základní způsoby dekorace. Většinu barevných efektů se dosahuje barvami. Mimo požadavku barevnosti a kryvosti je důležitá příprava natíraného povrchu a volba správného druhu barvy s vhodným pojivem pro dosažení dobré adheze. Barví-li se stejným odstínem celý povrch výrobku nebo jeho převážná část, lze použít některou z technik užívaných pro nanášení nátěrových hmot. Většinou se však požaduje úprava vícebarevná a složitých tvarů. Toho se docílí upravenými tiskovými technikami papíru a textilu. Základní metody potiskování plastů lze dělit na :

- přímé (tisk z výšky, tisk z hloubky, sítotisk)
- nepřímé (tisk přenosem - ofset, razítkování, termotisk)

Pokovování (vytvoření kovového povlaku) povrchu výrobků z plastů má za následek dosažení efektního kovového vzhledu i změny řady vlastností :

- zlepšení mechanických vlastností, hlavně odolnosti proti opotřebení
- zmenšení navlhavosti, propustnosti pro kapaliny a plyny
- významně se zabrání přirozenému stárnutí plastů
- zlepší se odolnost proti tvarování teplem
- obal z pokoveného plastu může sloužit k elektrickému nebo magnetickému stínění (Faradayova klec)
- zabraňuje tvorbě statické elektřiny

Podobně jako u kovových materiálů lze používané technologie rozdělit na :

- chemické (bezproudové) pokovování - kov se na povrchu vylučuje z roztoků povlakového kovu působením redukčního činidla obsaženého v pokovovací lázni nebo dodaného na speciálně upravený povrch předmětů. Chemickým způsobem se nejčastěji provádí pokovení mědi nebo niklem. Kovová vrstva se vylučuje rovnoměrně nezávisle na tvaru výrobku, dosažitelná tloušťka je závislá na způsobu pokovení.
- galvanické pokovování - pro tento způsob je nutná konduktance pokovovaného předmětu
vytvořením základního vodivého povlaku obvykle chemickým redukčním pokovením. Tato základní vrstva ovlivňuje rozhodující mírou celkovou adhezi kovového povlaku.
Dosažitelná tloušťka není omezena, může se skládat i z několika různých kovů. Nejčastěji se pokovují výrobky z ABS (dobrá adheze), lze však pokovovat i celou řadu plastů (polymethylmetakrylát, polytetrafluorethylén, polystyren).
- naparování ve vakuu - (10^3 až 1 Pa) vzhledem k tepelné vodivosti plastů bývá teplota ploch, na nichž má kov kondenzovat nízká (cca -120 °C)
- katodové naprašování - vzhledem k použití vyšších tlaků (1 až 10 Pa) se tato metoda jeví jako vhodnější pro plasty uvolňující za nízkých tlaků těkavé produkty (polymethylmetakrylát,

polyvinylchlorid). Vytvořená vrstva velmi dobře lne k povrchu. S výhodou se pokovuje těžkotavitelnými kovy, rychlost naprašování je malá.

- žárové stříkání kovů (metalizace) - na rozdíl od předchozích povlaků je vytvořená vrstva pórovitá a propouští např. vlhkost. Nanášejí se většinou kovy a slitiny s nízkou teplotou tání, aby nedocházelo k tepelné degradaci polymeru.

10.0 HODNOCENÍ POVRCHOVÝCH ÚPRAV

10.1 Organizace řízení jakosti

Základním úkolem řízení jakosti je zabezpečit kvalitu zvoleného povlaku. Nedodržení výrobní a technologické kázně v průběhu procesu, nedostatečná vstupní, mezioperační i výstupní kontrola jsou mnohdy příčinami nekvalitní povrchové úpravy a následného selhání i optimálně navržené povrchové ochrany. Odstraňování takto vzniklých vad je činností pracovně, materiálově i energeticky náročnou.

Soubor měřících metod, zkušebních postupů a přístrojové techniky	
	Studium principů korozních dějů
	Studium účinnosti protikorozních ochranných
	Sledování agresivity prostředí využívání
	Řízení procesu
	Mezioperační kontrola
	Konečná kontrola jakosti
	Ověřování spolehlivosti u uživatelů

Obr. 10.1: Uplatnění měřící, zkušební a řídicí techniky při zabezpečování optimální jakosti povrchové ochrany.

Výzkum	Mechanismů a kinetiky znehodnocování
	Provedení protikorozních opatření
Výroba	Kontrola materiálu a surovin
	Kontrola výrobních operací
	Kontrola konečné vlastnosti povlaku
	Kontrola dočasné ochrany pro dopravu a skladování
Použití	Zkoušky životnosti, spolehlivosti a odolnosti

Obr. 10.2: Postup činností a vazeb při optimalizaci ochrany výrobků proti atmosférickým vlivům.

technika přístroje, zkušební zařízení, řídicí systémy).

Při řízení jakosti se zásadně uplatňuje měřící a zkušební technika /obr. 10.1/. Umožňuje aktivní řízení jakosti při návrhu, provedení a využívání povrchové úpravy. V předvýrobní přípravě, před návrhem optimálního povlaku, je nutná znalost principů korozních jevů, znehodnocujících vlivů prostředí, účinnosti protikorozních ochranných vlastností kovových a nekovových materiálů a zákonitostí jejich znehodnocování v různých prostředích. V oblasti výroby, při vytváření povlaku, umožňuje řízení dílčích operací i celého procesu včetně mezioperační kontroly. V oblasti využití zajišťuje konečnou kontrolu jakosti optimálně upraveného výrobku i ověřování provozní spolehlivosti.

Zavedení systému řízení jakosti při vytváření povrchových ochranných je podmíněno úrovní rozvoje a dostupnosti specializované měřící, zkušební a řídicí techniky. Není možné bez vhodných metodických prostředků (kritéria jakosti pro jednotlivé typy povlaků, měřící, zkušební metody, normalizační prostředků (přístrojová zahrnující měřící

Základní činnosti a organizační vazby při optimalizaci povrchové úpravy a protikorozi ochrany strojírenských výrobků ve sledu výzkum-výroba-použití jsou na obr. 10.2. Základní návrhy provedení povrchových úprav výrobku vycházejí z projekčního a konstrukčního útvaru. Technologický útvar posuzuje navržená řešení ochranných systémů z hlediska jejich technologické proveditelnosti. Zvolený systém je rozepsán ve výrobní dokumentaci. Tato obsahuje i rozpis kontrolních operací, které společně propracují technologický odbor a odbor řízení jakosti. Odbor řízení jakosti vystupuje i jako garant zájmů uživatele (nezávislost výstupní kontroly, dosažení potřebné životnosti a provozní spolehlivosti).

10.2 Kriteria jakosti povlakového systému

Základním měřítkem jakosti povlaku je jeho schopnost zajistit ekonomickou životnost strojírenského výrobku. Pro formulaci koncepce řízení jakosti uvádí Průsek 713/ tyto pojmy:

Druh výrobku	Požadovaná funkce	Ekonomická životnost	Agresivita prostředí
<u>Vymezení souhrnných požadavků na povrchovou úpravu</u>			
<u>Charakterizace potřebných vlastností povlakových systémů</u>			<u>Ochranné</u> <u>Ozdobné</u> <u>Funkční</u>
<u>Rozbor mechanismů působení prostředí</u> <u>Technologické možnosti vytváření povlaku</u> <u>Ekonomické a ekologické aspekty</u> <u>Normy, předpisy a směrnice</u>	<u>Určení třídy jakosti a vymezení kritérií jakosti</u> <u>Návrh kontroly jakosti</u>		<u>Vstupní</u> <u>Mezioperační</u>
<u>Volba optimálního povlaku a technologického vytváření</u>	<u>Návrh řízení jakosti v průběhu procesu</u>		<u>Konečná</u> <u>Kontrola PVP</u> <u>Řízení dílčích operací</u>

Obr. 10.3: Vzájemná vazba způsobů zabezpečení jakosti

- Provozně významná podmínka (PVP) - veličina, která ovlivňuje průběh dílčí operace technologického procesu (vlastnosti materiálu, surovin, lázní, podmínky technologického, tepelně technického a elektrického charakteru).
- Parametr jakosti (PJ) - veličina, která popisuje požadovanou vlastnost vytvořeného povlaku (vzhledového, funkčního, ochranného charakteru).

- Kritérium jakosti (KJ) - významné parametry jakosti na předepsané úrovni, které souhrnně vymezují vhodnost vytvořeného povlaku pro určité požadavky a zařazení výrobku do třídy jakosti.
- Třída jakosti (TJ) - určuje v několika stupních užitnou hodnotu výrobku, charakterizovanou nejčastěji životností povlaku (dobou splňující požadavky, než znehodnocení přestoupí přípustnou mez).

Pro požadovanou třídu jakosti jsou odpovídající kriteria jakosti určena již při návrhu optimální povrchové úpravy a technologie jejího vytváření. Kritérium jakosti závisí na funkci výrobku, jeho ekonomické životnosti a prostředí, ve kterém je uplatněn. Řízení jakosti by mělo být zajištěno v celém průběhu procesu, při vstupní kontrole (materiálu, surovin, lázní, součástí určených k povrchové úpravě), sledováním a řízením provozně významných podmínek dílčích operací, při mezioperační kontrole parametrů jakosti, při konečné kontrole PJ (přímým měřením nebo zkoušením povlakového systému na výrobku v definovaném prostředí). Ukázky doporučeného výběru provozně významných parametrů a parametrů jakosti zvolené povrchové úpravy jsou uvedeny v následujících odstavcích.

Operace předběžné úpravy povrchu zajišťují požadovanou čistotu a drsnost povrchu před prováděním povrchové úpravy, popř. vytvoření mezivrstvy pro zlepšení přilnavosti povlaků, v některých případech slouží i jako úprava konečná.

Z anorganických nekovových povlaků se nejvíce uplatňují smalty, silikátové povlaky, povlaky na bázi karbidů (silicidů, boridů) a konverzní povlaky. Mechanismus ochrany je založen hlavně na bariérovém účinku jako u povlaků organických. Také skladba kritérií jakosti je obdobná. Ponejvíce jsou povlaky znehodnocovány porušením celistvosti při zvýšeném namáhání.

Kovové povlaky vznikají řadou technologií - odhaduje se, že na vyrobených 20 % z celkové produkce povrchových úprav se podílí 12 % elektrochemickým pokovením, 5 % ponorem v roztaveném kovu, 3 % žárovým stříkáním a 0,5 % fyzikálními metodami. Mechanismus ochrany je vysvětlován imunitou, pasivitou popř. ochrannou vrstvou korozních zplodin. Mezi hlavní příčiny znehodnocování kovových povlaků patří porušení celistvosti imunního povlaku, místní porušení pasivity, koroze podkladu, rozrušování ochranné vrstvy, obnažení podkladu, vznik koroze základního materiálu.

Organické povlaky (nátěry a práškové plasty) tvoří přibližně 70 % povrchových úprav ve strojírenství. Ochrana podkladu je především bariérovou funkcí povlaku. Povlaky mohou být znehodnoceny spráskáváním, křídováním, puchýřkováním, bobtnáním, praskáním, podkorodováním, ztrátou přilnavosti atd. Znehodnocování povlaku vzniká hlavně proniknutím korozního prostředí povlakovým systémem, jeho rozrušením, narušením soudržnosti mezi základním materiálem a povlakem. Kriteria jakosti jsou obvykle formulována v závislosti na vzhledových (celkový vzhled, barevný odstín, lesk), funkčních (odolnost proti mechanickému porušení, proti podkorodování) a ochranných vlastnostech (tloušťka, pórovitost).

1.0 VSTUPNÍ KONTROLA MATERIÁLU. SUROVIN A LÁZNÍ.

Při vstupní kontrole se ověřují významnější vlastnosti materiálu a surovin, které buď bezprostředně se uplatňují při vytváření povlakového systému (např. nátěrová hmota, prášky) nebo jsou využity k přípravě lázní (např. chemikálie, kov, frity) popř. základní vlastnosti nově nasazených lázní.

Jakost použitého materiálu a surovin podstatně ovlivňuje kvalitu konečné povrchové úpravy i při dodržení všech technologických podmínek během procesu. Tato kapitola orientačně seznamuje s vybranými základními zkouškami počáteční přípravné fáze vytváření povrchových úprav. Některé uvedené vlastnosti jsou důležité a významně ovlivňují technologickou zpracovatelnost, jiné přímo souvisí s užitnými hodnotami povlakového systému.

1.1.1 Konzistence, tekutost, sedimentace, hustota

Konzistence charakterizuje tekutost a tím zpracovatelnost nátěrové hmoty. Je určena jako odpor, který klade nátěrová hmota tečení nebo deformaci.

Orientačně se hodnotí po dokonalém rozmíchání vzorku kopisti (dlouhou asi 250 mm, širokou 25 mm). Kopist se vyjme z nádoby a nakloní pod úhlem asi 60°. Konzistence se vyjadřuje těmito stupni:

- velmi málo viskózní - velmi řídká, teče jako voda
- málo viskózní - řídká (např. jako čistý olej)
- středně viskózní - střední (např. glycerin)
- vysoko viskózní - značná (např. převod. olej)

Měření doby výtoku (ČSN 67 3013)

Jednoduchá, rychlá provozní i laboratorní metoda. Konzistence je určena dobou výtoku daného objemu ze standardního pohárku (obr. 11.1). Pokud není uvedeno jinak, je konzistence měřena pohárkem o výtokovém průměru 4 mm a při teplotě 20 °C. Vzhledem k tomu, že

Tab. IV: Konzistence nátěrových hmot
vytemperován.

konzistence je závislá na teplotě musí
být vzorek řádně

Nanášení	Konzistence 0 4 mm, 20 °C
štetcem, rukavicí	50 - 80
pneumatickým stříkáním	20 - 35
stříkáním za horka	70 - 100
máčením, poléváním	20 - 40

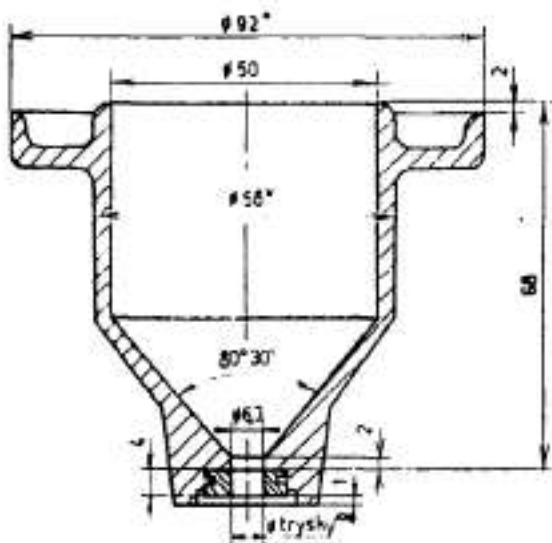
Výtokový otvor pohárku, upevněného ve stojanu se uzavře a do pohárku nalije nátěrová hmota nad jeho okraj, aby tvořila mírný meniskus. Přebytečná hmota se odstraní skleněnou destičkou. Měřením se určí doba od uvolnění trysky do okamžiku prvního přetržení souvislého proudu vytékající nátěrové hmoty. Příklady

konzistence nátěrových hmot uvádí tab. IV.

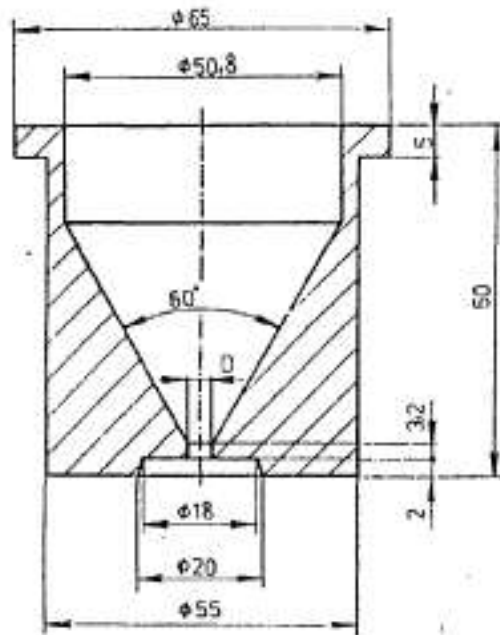
Tekutost práškových materiálů (organické i žárové nástřiky) se obdobně stanovuje výtokem dle ČSN 42 0890 (obr. 11.2). Průměr otvoru se volí dle druhu prášků.

Tekutost práškových materiálů je možno hodnotit i ze sypného úhlu, tato je charakterizována:

- úhlem, který svírá kužel vzniklý při sypání za definovatelných podmínek se základnou
- kvalitou povrchu vzniklého kužele, která je vyjádřena členitostí, nebo hladkostí hrany řezu k rovině osy kužele



Obr. 11.1: Pohárek pro stanovení doby výtoku dle ČSN 67 3013



Obr. 11.2: Nálevka pro zkoušku tekutosti prášků dle ČSN 42 0890

Stanovení viskozity podle Hóplera (ČSN 67 0314)

Konzistence nátěrové hmoty je charakterizována odporem tečnému napětí při laminárním proudění. Pro výpočet dynamické viskozity platí:

η - dynamická viskozita, K - konstanta přístroje, ρ_k - hustota zkušební kuličky, ρ_t - hustota zkoušené nátěrové hmoty, t - průměrný čas pádu kuličky

Hóplerův viskozimetr tvoří zkušební trubice nakloněná v úhlu 10° ke svislé ose, uložená v temperovacím plášti. Po vytemperování se měří doba průchodu kuličky mezi dvěma označenými místy nakloněné trubice.

Před zpracováním nátěrových hmot musí být všechny složky pigmentu v nich rovnoměrně a dokonale rozptýleny. Usazování pigmentů znesnadňuje rozmíchávání a může i dodatečnou dispergaci znemožnit.

Sedimentace je určována jako míra obtížnosti rozmíchávání pigmentového sedimentu, nebo jako síla nutná k tomu, aby zkušební nástroj pronikl usazeninou až ke dnu nádoby, ve které je nátěrová hmota uložena. V prvním případě (metoda dle ASTM) se hodnotí manipulace se stěrkou hmotnosti 45 g s kovovou planžetou šířky 21 mm a délky 121 mm. Obdobné hodnocení uvádí ČSN 67 3010.

V technické literatuře se často udává tzv. relativní hustota, tj. bezrozměrné číslo udávající poměr hmotnosti určitého objemu např. nátěrové hmoty k hmotnosti stejného objemu vody při stanovené teplotě. Existuje řada způsobů stanovení hustoty.

Stanovení hustoty ponorným hustoměrem

Hustoměr je oceňován na určitou teplotu. Nevýhodou této metody je potřeba většího množství vzorku a malý rozsah měření. Nelze použít pro měření hmotnosti pigmentovaných nátěrových hmot a vysokoviskózních laků.

Stanovení hustoty Mohr-Westphalovými vážkami

Je založeno na skutečnosti, že vztlaky Reimannova tělíska ponořeného do dvou různých kapalin jsou k sobě ve stejném poměru jako hmotnosti těchto kapalin. Váhy se vyvažují jezdcí a po ustálení rovnováhy se odečte hmotnost.

Stanovení hustoty pyknometrem

Princip této metody spočívá v tom, že se váží známý objem zkoušeného vzorku. Nejprve se stanoví vodní hodnota pyknometru:

$$O = b - a$$

$$0,99823$$

a - váha prázdného pyknometru, b - váha pyknometru naplněného vodou

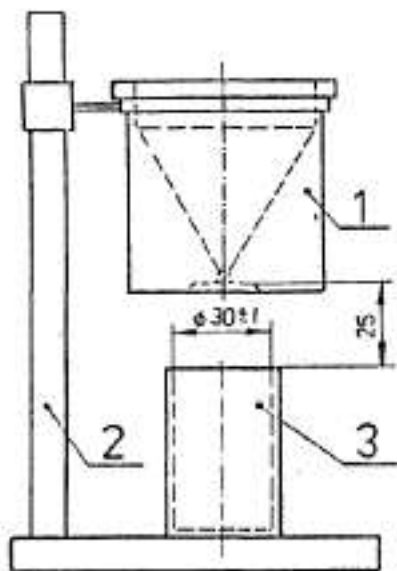
0,99823 - hustota vody při 20 °C

c - a

Hustota vzorku se vypočítá: $p_v =$

c - váha pyknometru se vzorkem

Stanovení hustoty kovovým pohárkem



Vzhledem k špatnému plnění pyknometru byla pro nátěrové hmoty vypracována metoda stanovení hmotnosti v kovovém pohárku o obsahu 100 ml (ČSN 67 3012). Objem zkušební nádoby se zjistí destilovanou vodou. Po vytemperování nádoby i vzorku se nádoba naplní. Po dalším 30 minutovém temperování se přebytek vzorku odstraní přitisknutím víčka. Hustota p_{20} /kg.l⁻¹/ se vypočte:

$$P_{20} = \frac{G_i}{V}$$

G_3 - hmotnost prázdné nádoby /g/, G_i - hmotnost naplněné nádoby /g/, V - objem nádoby /ml/

Stanovení sypné hustoty

Obr. 11.3: Zařízení pro zkoušení sypné hustoty 1-l-nálevka, 2-stojan, 3-odměrka/

vymezené odměrné nádobě. zkoušení tekutosti prášků (obr. 11.3).

Sypná hustota je určována jako hmotnost daného objemu volně sypaného prášku. Princip spočívá ve vážení určeného objemu volně sypaného prášku v rozměrově obvykle jako sypného zařízení se používá nálevka pro

1L2 _ Obsah netěkavých složek, ředitelnost, hod vzplanutí, hodnota pfi

Netěkavé složky (sušina) mají důležitou úlohu při tvorbě nátěrového filmu. Tvoří souhrn filmotvorných a pevných látek, které po odpaření rozpouštědel a ředidel zůstávají jako ochranná vrstva na povrchu. Obsah netěkavých složek má vliv na průběh vytváření nátěru, jeho tloušťku a ochranné vlastnosti.

Podstata měřících metod (vesměs empirických) spočívá v určení zbytkového množství nátěrové hmoty po zahřátí vzorku za předepsaných podmínek. Není-li uvedeno v přejímacích podmínkách jinak, platí (ČSN 67 3031):

- asfaltové, olejové, syntetické nátěrové hmoty 2 hod. při 135 °C
- syntetické nátěrové hmoty vypalovací 3 hod. při 135 °C
- nitrocelulózové, polymerátové nátěrové hmoty 4 hod. při 80 °C

Stanovení netěkavých složek v sušárně

Vzorek nátěrové hmoty v Petriho misce, odvážený na analytických vahách, se zahřívá při předepsané teplotě a době v sušárně. Obsah netěkavých složek se stanoví jako podíl hmotnosti vzorku po vysušení ku hmotnosti původního vzorku. Stanovení sušiny v % :

$$S = \frac{a-b}{a} \cdot 100 \%$$

a - váha víčka /g/, b - váha víčka se vzorkem nátěrové hmoty /g/, c - váha víčka po vysušení /g/ V provozu se místo Petriho misky používají víčka z plechových obalů nátěrových hmot.

Existují i další méně používané metody jako: měření ve vakuu, za použití písku nebo při normální teplotě.

Reditelnost je určena jako schopnost nátěrové hmoty k rozředění příslušným ředidlem při zachování požadovaných technologických vlastností nátěrové hmoty a požadované kvality nátěru. V praxi jsou uplatňovány vesměs jednoduché empirické metody.

Kvalitativní zkouška

Posuzuje, zda zkoušenou nátěrovou hmotu je možné ředit příslušným ředidlem. Do skleněné kádinky se naváží 50 g vzorku nátěrové hmoty a za intenzivního míchání se přidává ředidlo do hmotnostního poměru 1 : 1, ev. 1 : 2. Při hodnocení nesmí dojít u laků k zakalení, vzniku klků nebo vysrážení pojiva. U pigmentovaných nátěrových hmot dochází k rychlému usazování pigmentů (tento jev se nesmí zaměňovat s vy srážením).

Je možné také provádět zkoušku maximální přísady ředidla.

Vliv přidání ředidla na konzistenci

Metoda umožňuje určení množství ředidla nutného pro dosažení žádané konzistence. Odváží se 120 ml vzorku nátěrové hmoty a přidá 5 hmotnostních % ředidla. Po promíchání se konzistence zjistí výtokovým pohárkem. Postup se opakuje s novým vzorkem nátěrové hmoty a větším přídatkem ředidla. Ze zjištěných hodnot se vytvoří průběh závislosti změny konzistence na množství ředidla.

Bod vzplanutí nátěrových hmot

Měrnou jednotkou je nejnižší teplota (°C), při níž se ze vzorku zahříváním v předepsaném přístroji za podmínek ČSN 67 3015 vyvine tolik par, že jejich směs se vzduchem nad hladinou vzorku po přiblížení zkušebního plamínku vzplane a ihned zhasne. Podle hodnoty bodu vzplanutí se zařazují nátěrové hmoty z hlediska zpracování, dopravy a skladování do tří bezpečnostních tříd jako hořlaviny:

- I- hořlavé kapaliny o bodu vzplanutí do 21 °C
- II. - hořlavé kapaliny o bodu vzplanutí od 21 °C do 65 °C
- III. - hořlavé kapaliny o bodu vzplanutí od 65 °C do 125 °C

Ke stanovení bodu vzplanutí se používá přístroj podle Abel-Penskyho. Je určen ke zkoušení nátěrových hmot do bodu vzplanutí 65 °C (ČSN 65 6191). Obdobný přístroj podle Pensky-Martense je určen pro nátěrové hmoty s bodem vzplanutí nad 65 °C. (ČSN 65 6168). Postup zkoušky u obou přístrojů je podobný.

Hodnota pH (číslo kyselosti)

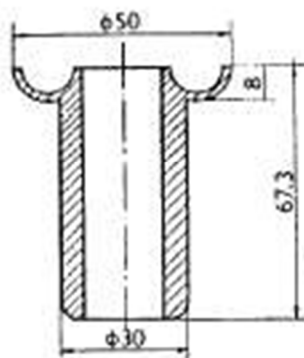
Hodnota pH je určována jako záporný dekadický logaritmus aktivity vodíkových iontů. Je charakteristická pro určení kyselosti nebo zásadovosti lázní. Kontroluje se při přípravě lázní, v průběhu technologických procesů (chemické a elektrochemické pochody), u odpadních produktů apod. Metody měření pH i při stroje patří v oblasti průmyslové chemie k jedněm z nejpropracovanějších /kap.3/. Při potenciometrickém měření se používá měřicí skleněné a srovnávací kalomelové elektrody.

V oboru nátěrových hmot se pro hodnocení užívá tzv. **číslo kyselosti**, které udává kolik mg KOH je třeba k neutralizaci volných složek v 1 g vzorku. Vysoké číslo kyselosti může mít vliv nejen na korozi podkladu pod nátěrem, ale i na stárnutí nátěrového filmu a skladování. U laků se číslo kyselosti stanovuje titrací. Do titrační baňky se naváží 10 až 50 g nátěrové hmoty a rozpustí se neutrální směsí benzenu a etanolu (2:1). Pro lepší rozpuštění lze vzorek zahřát. Po ochlazení se titruje 0,1 N alkoholickým KOH na fenolftalein do růžového zabarvení. Konec titrace nastává tehdy, když se zabarvení nemění během 30 s. Výpočet čísla kyselosti (Č.k.):

$$\text{Č.k.} = \frac{a \cdot f \cdot 5,611}{b}$$

a - spotřeba 0,1 N KOH /ml/, f - faktor 0,1 N KOH, b - navážka vzorku /g/

11.3 Rozliv, roztíratelnost, slévateľnosť, stříkatelnost



Obr. 11.4: *Zařízení pro měření rozlévatelnosti / a - celkový pohled, b - detail odměrného válce /*

Stanovení stupně rozlévatelnosti
nátěrové hmoty umožňuje výběr pro vhodné technologie nanášení. Rozlévatelnost je určována jako schopnost konstantního množství nátěrové hmoty známé konzistence

a teploty vytvořit souvislou vrstvu na

dokonale smáčivé, hladké, vodorovné skleněné desce. Měřítkem rozlivu je průměr obrazce vzniklého za časový interval po rozlití 20 ml nátěrové hmoty po ploše desky (obvyklé intervaly odečtu po 15 s až do 180 s celkové doby měření). Konstrukční provedení odměrného válce na měření rozlévatelnosti ukazuje obr. 11.4 a, b.

Roztíratelnost se hodnotí u nátěrových hmot určených k nanášení štětcem. Zkouška se provádí tak, že vhodně upravenou nátěrovou hmotu nanášíme štětcem po celé ploše o velikosti

minimálně 180 x 240 mm. Nanesená tloušťka musí odpovídat údajům technické normy. Hodnocení roztíratelnosti je třemi stupni (tab. V).

Tab. V: Hodnocení roztíratelnosti

Stupeň	Výsledek zkoušky
1	Nátěrová hmota snadno splývá se štetce, lze ji roztírat déle než 1 minutu, neklade odpor
2	Nátěr, hmota splývá se štetce obtížněji, klade mírný odpor, po 1 minutě roztírání se nátěr strhává
	Nátěrovou hmotu nelze rozetřít do stejnoměrné vrstvy, nátěr se strhává již po 30 sekundách

Tab. VI: Hodnocení slévatelnosti

Hodnocení podle doby potřebné k zalití stopy na povrchu nátěru	
Stupeň	Výsledky zkoušky
1	Nátěr se slije, dokonale hladký povrch do 10 minut
2	Nátěr se slije za 10 až 15 minut po tahu štetcem
3	Nátěr se neslije ani za dobu delší než 15 minut
Hodnocení podle vzhledu nátěru za 30 minut po roztírání	
Stupeň	Výsledky zkoušky
1	Nátěr je hladký a slitý
2	Nepatrné stopy po tazích štetcem
3	Patrnější stopy po tazích štetcem
4	Jsou dobře znát stopy po tazích štetcem
5	Hluboké stopy po tazích štetcem sahající až na podklad

Slévatelnost je schopnost nátěrové hmoty vytvořit na ploše nátěrový film dokonale hladký, slitý, bez struktury a stop po nanášení. Zkouška se provádí obdobně jako při stanovení roztíratelnosti (nanášení dokud se dokonale roztírá). Hodnocení se provádí ihned po zhotovení zkušebního nátěru ev. za 30 minut po roztírání (tab. VI).

Stříkatelnost je určována jako schopnost nátěrové hmoty rozptýlit se proudem stlačeného vzduchu

nebo přímo vysokým tlakem a vytvořit na povrchu předmětu povlak stejnoměrné tloušťky. Podstata měřící metody (ČSN 67 3051) spočívá v hodnocení velikosti nástríkového obrazce. Poloha ústí trysky stříkací pistole je kolmá ve vzdálenosti 200 až 350 mm od stříkané plochy. Po dobu 5 s je otevřen plný průtok nátěrové hmoty při tlaku 0,25 až 0,35 MPa pro pneumatické nanášení ev. 9 až 16 MPa pro vysokotlaké nanášení. Při hodnocení se posuzuje snadnost stříkání, velikost nástríkového obrazce, % plochy funkční části s rovnoměrným povlakem (minimální tloušťky 12 μ m, resp. 30 μ m), vzhled nátěru. Stříkatelnost je označována třemi stupni (tab. VII).

Tab. VII: Hodnocení stříkatelnosti

Stupeň	Výsledky zkoušky
1	Nátěr bezvadný, hladký povrch bez znatelné struktury
2	Nátěr slitý, na povrchu patrná struktura charakteru pomerančové kůry
3	Nátěrová hmota se špatně rozprašuje (vlákna, „suchý prach“), nátěr nerovný, nestejnoměrný, vykazuje hrubou strukturu

Zpracovatelnost smaltové suspenze je určena komplexem fyzikálních (velikost částic, jemnost mletí, hustota) a Teologických vlastností (viskozita, meze toku), které umožňují vhodný způsob nanášení suspenze, její požadovanou stabilitu a vedou k dosažení nánosu optimálních

vlastností. Relativní viskozita se obvykle jako u nátěrových hmot měří výtokem a také hodnocení roztékavosti suspenze je obdobné. Celková zpracovatelnost smaltové suspenze se provádí při nanášení standardní desky (100x100 mm), hodnotí se doba tečení a výsledná hmotnost nánosu.

11.4 Vydatnost, krvvost, zasychání

Vydatnost je přímo úměrná obsahu sušiny, nepřímo úměrná tloušťce nátěrového filmu a hustotě nátěrové hmoty. V technických normách a katalogových listech je vyjádřena jako plocha /m²/ opatřená nátěrem optimálních vlastností z 1 kg nátěrové hmoty. Zkouška spočívá v odvážení nádoby s nátěrovou hmotou a štětcem před a po vytvoření nátěru na 1 m² plochy. Podobně lze postupovat při stříkání (minimalizovat ztráty postříkem). Vydatnost a tedy vyhodnotíme vzorcem:

$$a = \frac{1000}{b - c}$$

b - váha nádoby s nátěrové hmoty a štětce /g/, c - váha nádoby s nátěrovou hmotou a štětcem po natření 1 m² plochy /g/

Kryvost je schopnost nátěru zakrýt podklad (obvykle rozhraní černého a bílého podkladu).

Metoda vizuální (ČSN 67 3065)

Na barevně konstantním podkladu, nejčastěji černobílém, se zjišťuje kolik vrstev nátěrového filmu je potřeba k jeho úplnému zakrytí (tab. VIII).

Tab. VIII: Hodnocení kryvosti

Stupeň	Výsledky zkoušky
1	Výborná, černý pruh neprosvítá pod jednou vrstvou
2	Dobrá, černý pruh neprosvítá pod dvojnásobnou vrstvou
3	Dostatečná, černý pruh neprosvítá pod trojnásobnou vrstvou
4	Nedostatečná, černý pruh prosvítá i pod trojnásobnou vrstvou

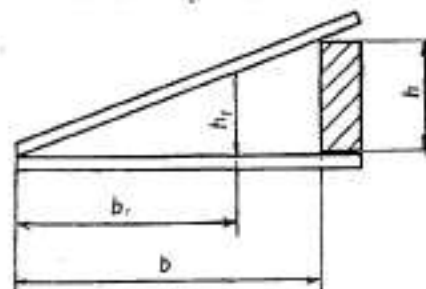
Podobné hodnocení má **klínová zkouška**. Nátěrová hmota se nanese na podložní skleněnou desku (270x80x9 mm), na kterou se přiloží krycí skleněná deska tak, že na jedné straně je vzdálena vložení distanční podložky (0,05; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5 mm). Pod podložní deskou se posouvá kontrastní černobílý obdélník (4x10 mm). V místě, kde není kontrast zřetelný se stanoví tloušťka

povlaku h_t ze vztahu: $h_t = b_t \cdot \tan \alpha$ význam veličin na obr. 11.5

STab. IX: Hodnocení klínové zkoušky

Stupeň	Výsledky zkoušky
1	Tloušťka 20 až 25 μ m (jedna vrstva nátěru na skle)
2	Tloušťka 40 až 50 μ m (dvě vrstvy nátěru na skle)
3	Tloušťka 60 až 70 μ m (tři vrstvy nátěru na skle)

vé vr



Obr. 11.5: kryvosti

Princip hodnocení

Metoda objektivního stanovení

Podstatou zkoušky je přiložení volného nátěrového filmu na stupnici kontrastů šedi a zjištění, kdy stupeň stupnice šedi je dokonale zakryt. Zkušební nátěr se zhotoví dle ČSN 67 3050.

Zasychání

Kontrola zasychání je jednou z nejdůležitějších zkoušek nátěrových hmot z hlediska výroby i jejich aplikace. Na zasychání nátěrových filmů má vliv mnoho faktorů, které je nutno při provádění laboratorních a aplikačních zkoušek dodržet. Nejdůležitější je tloušťka nátěru, která musí být stejnoměrná a odpovídat technickým podmínkám. Další důležitou hodnotou je teplota (18 až 25 °C) a relativní vlhkost vzduchu (55 až 75 %). Zasychání je určováno jako schopnost vytvářet za normální ev. předepsané zvýšené teploty plynule nelepivý tuhý film.

Kvantitativní metoda hodnocení (ČSN 67 3052)

Je rozlišováno sedm stupňů postupného zasychání spočívajících v hodnocení přilnavosti nátěrového filmu za odstupňovaných podmínek (tab. X).

Kvalitativní metoda hodnocení (ČSN 67 3053)

Kvalitativní metoda rozlišuje dvě stadia zasychání (nátěr zaschlý proti prachu, nátěr nelepivý) celkem v šesti stupních (tab. XI).

Tab. X: Podmínky a měřítka zkoušky zasychání (ČSN 67 3052)

Stupeň zasychání	Podmínky zkoušky	Výsledek zkoušky
1	Nasypání skleněné balotiny	Balotinu možno zcela odstranit štětcem bez poškození nátěru
2	Zatížení závažím 20 g	Papír nepřilne k nátěru
3	Zatížení závažím 200 g	Papír nepřilne k nátěru
4	Zatížení závažím 2000 g	Papír nepřilne k nátěru, stopa po zatížení
5	Zatížení závažím 2000 g	Papír nepřilne k nátěru, bez stopy po zatížení
6	Zatížení závažím 20 kg	Papír nepřilne k nátěru, stopa po zatížení
7	Zatížení závažím 20 kg	Papír nepřilne k nátěru, bez stopy po zatížení

Tab. XI: Podmínky a měřítka zkoušky zasychání (ČSN 67 3053)

Stupeň zasychání	Podmínky zkoušky	Výsledek zkoušky
A	Poprášení lykopodiem	Setře se bez poškození nátěru
B 1	Zatížení závažím 20 g	Papír nepřilne k nátěru
B 2	Zatížení závažím 200 g	Papír nepřilne k nátěru
B 3	Zatížení závažím 500 g	Papír nepřilne k nátěru
B 4	Zatížení závažím 1000 g	Papír nepřilne k nátěru
B 5	Zatížení závažím 2000 g	Papír nepřilne k nátěru

11.5 Velikost a tvar částic, vlhkost práškových materiálů

Velikost a tvar částic (granulace) jsou hodnoceny při vytváření povlaků práškových nátěrových hmot, kovových a nekovových povlaků žárovým stříkáním a smaltů. Tvar částic ovlivňuje tekutost prášků a tím rovnoměrnost stříkacího výkonu i kvalitu výsledného povlaku. Reologické vlastnosti smaltových suspenzí, zpracovatelnost smaltů, jejich natavovací schopnost i vlastnosti finálního výrobku závisí na velikosti částic. V provozní praxi převažují metody třídění na sítích za různých podmínek, kdy je hodnocen hmotnostní nebo objemový zbytek částic na síti s určitou velikostí ok.

Vibrační, síťová analýza

Podstata spočívá v třídění vzorků prášků na soustavě sít s odstupňovanou velikostí ok. Navážka je nasypána do horního síta a tříděna po stanovenou dobu. Podíly zachycené na sítích jsou po zkoušce zváženy a přepočteny na hmotnostní procenta. Při nebezpečí vzniku elektrostatického náboje se přimíchává asi 0,5 hmotnostních % antistaticky působící práškové látky (např. oxid hlinitý - y modifikace). Obvyklé podmínky zkoušky udává tab. XII.

Tab. XII: Obvyklé podmínky síťové analýzy

Podmínky	Práškové plasty, smalt za sucha	Žárové stříkání
Velikost částic	Od 80 do 400 $\pm m$	Od 40 do 200 $\pm m$
Hmotnost navážky	20 g $\pm 0,1$ g	100 g
Velikost ok	320; 250; 100; 80; 63 μ m	150; 120; 90; 75; 60; 50; 40 μ m

Modifikace metod síťové analýzy spočívá v třídění proudem vzduchu nebo pro stanovení jemnosti mletí suspenzí (velikost částic od 5 do 100 μ m) třídění mokré.

Nadměrná vlhkost práškových materiálů ovlivňuje:

- skladovatelnost (sklon k aglomeraci, korozní procesy)
- technologické vlastnosti (fluidizovatelnost, elektrické vlastnosti)
- jakost zpracovaného povlaku (molekulární a nadmolekulární strukturu, homogenitu povlaku, poréznost vrstvy)

Vlhkost je charakterizována množstvím fyzikálně vázané vody v prášku. Obsah vody se vyjadřuje v hmotnostních procentech. Vlhkost se stanoví metodami hmotnostními a analytickými.

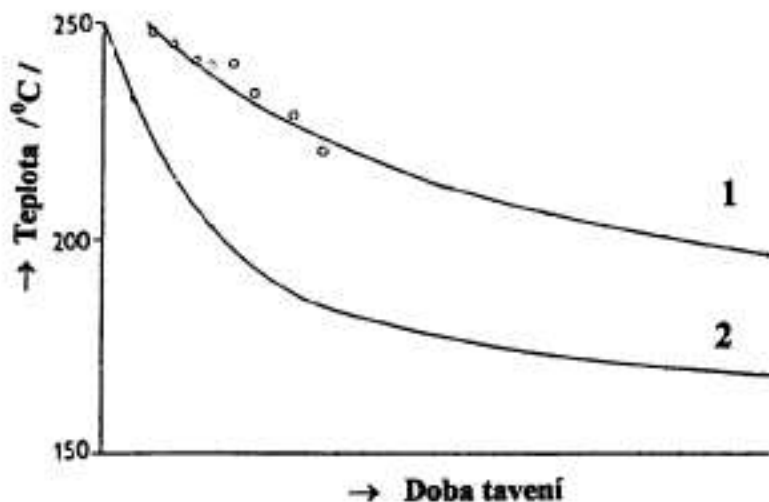
Sušení nad vysoušedlem (ČSN 64 0216)

Stanovení hmotnostního úbytku vzorku při vysoušení do konstantní hmotnosti. Ve skleněné nádobce se zabroušeným uzávěrem se váží určené množství práškového materiálu (1 až 10 g). Sušení se provádí např. nad P₂O₅ za určité teploty do konstantní hmotnosti. Stanoví se pouze vlhkost adsorbovaná na povrchu.

11.6 Interval zpracovatelských teplot, tavitelnost frit, stékavost

Stanovení optimálního **intervalu zpracovatelských teplot** a odpovídajících časů se provádí kontrolovaným tavením polymerní práškové vrstvy na vyhřívané desce. Hodnotí se vzhled povrchu

povlaku (přechází postupně do zrcadlově lesklého a hladkého stavu). Delším působením tepla dochází ke změně jeho vzhledu (zvrásnění, prohlubně, krátery ap.). Měření se provádí na pochromované měděné desce elektricky vyhřívané. Po ustálení tepelných poměrů se nanese rovnoměrná vrstva prášku. Mění se doba potřebná k úplnému roztavení prášku a doba vzniku znehodnocení při určité teplotě. Závislosti se graficky zachycují (obr. 11.6).



Obr. 11.6: Křivky teplot zpracování polyethylenu /1- počátek tavení, 2 - počátek znehodnocení/

Roztékavost se vypočte podle vztahu:

$$x = \frac{a}{b}$$

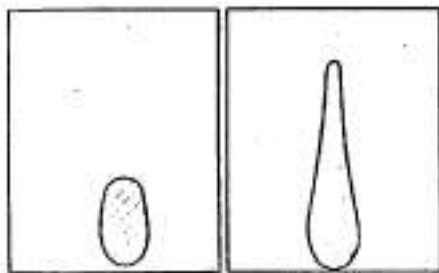
a - měřená délka stopy, b - měřená délka stopy standardu

Průběh natavování a rozsah vypalovacího intervalu měřený ve spádové peci

Vzorky s naneseným smaltem se vypalují v elektrické spádové peci s určitým teplotním spádem. Vypalovací doba je konstantní. Zkoušený vzorek i standard jsou zpracovávány za srovnatelných podmínek a hodnotí se porovnáváním. V závislosti na teplotě se sleduje počátek natavování sklovitého povlaku, rozsah vypalovacího intervalu, optické a popř. chemické vlastnosti, vznik vad atd.

Průběh natavování je možno také sledovat vysokoteplotním mikroskopem. Jedná se o pozorování a dokumentaci změn normalizovaných vylišovaných tablet ze zkoušeného materiálu.

Stékavost je kontrolována při vytváření povlaků práškových plastů. Ovlivňuje vzhled, maximální dosažitelnou tloušťku povlaku a jeho schopnost krýt hrany výrobku.



Obr. 11.7: Schéma stékání

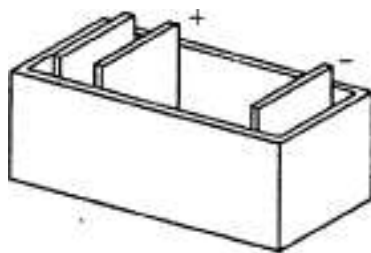
Je určována jako změna viskozity taveniny, která nastává při polymerizačním, polykondenzačním nebo polyadičním procesu. Při měření stékavosti se tableta vylišovaná z práškové pryskyřice položí na skleněnou desku předeřátou na teplotu 200 °C a při téže teplotě se ponechá 15 minut v peci. Deska v peci je umístěna po úhlem 60°. Na obraze vzniklý stékáním (obr. 11.7) se mění délka podélné osy, která je měřítkem stékavosti.

Schopnost vytvářet sklovité povlaky se orientačně stanoví sledováním roztékavosti normalizovaného vzorku vylišovaného z příslušné frity nebo vysušené suspenze. Tavitelnost závisí na teplotě a času tepelného zpracování.

Stanovení roztékavosti frity (ČSN 67 9501)

Tableta vylišovaná z vysušeného zkoušeného materiálu se na sklápěcí podložce tepelně zpracovává až do vzniku polokoule. Po sklopení o 45° se vypaluje tak dlouho až délka rozteklé stopy je min. 40 mm.

11.7 Vlastnosti galvanických lázní



1

Obr. 11.8: Haringova-Blumova vanička hloubkové účinnosti/

/měření

Hloubková účinnost

galvanické lázně charakterizuje schopnost galvanické lázně vytvářet rovnoměrné povlaky na složitě konfigurovaných površích výrobků. Obecně je hloubková účinnost určena jako poměr hmotnosti povlaku vyloučeného na dvou různě vzdálených plochách od anody. Očekávaný poměr hmotnosti by měl odpovídat poměru vzdálenosti od anody. Existuje několik způsobů vyjádření hloubkové účinnosti např.

British Standart Institution uvádí:

$$S = \frac{K_-}{K_+} \cdot 100$$

pak pro $K = 5$ (vzdálenost 5 : 1) platí:

poměr hmotnosti (mi/m ₅)	1	2	3
4			0
hloubková účinnost %/	100	60	33
14.3			

Hloubková účinnost se stanovuje v modelové elektrolytické Haring-Blumově vaně s rozměry 100 x 600 x 50 mm s anodou asymetricky umístěnou (obr. 11.8). Aby nedocházelo k rušivým vlivům koncentračních změn používá se děrovaných katod.

Vyrovnávací schopnosti galvanické lázně rozumíme snižování drsnosti podkladu při vylučování v závislosti na tloušťce povlaku. Měří se obvykle na mikroprofilu nerovnosti povrchu ve tvaru rýhy uměle vytvořené na vzorku. Obvyklý úhel je 90° a hloubka 50 až 70 μm (obr. 11.9). Vyloučení povlaku se hodnotí mikroskopickým měřením na příčném výbrusu.

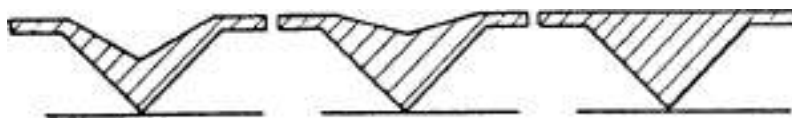
Vyrovnávací schopnost může být hodnocena vztahem:

$$a = \frac{K - K_2}{K_1 - K_2}$$

h_2 - tloušťka povlaku v okolí drážky, h_1 - tloušťka povlaku nad vrcholovým úhlem v drážce, a - hloubka drážky



a)



b)

Obr. 11.9: Normalizovaný mikroprofil nerovností a možné případy vyrovnávacího účinku

Vylučovací rychlost galvanické lázně se stanovuje v modelové elektrolytické vaně (70 x 100 x 85 mm). Katoda o ploše 70 x 90 x 0,5 mm je umístěna proti stejně velké anodě. Doba pokovení je volena tak, aby umožnila vytvořit měřitelnou tloušťku povlaku, katodová proudová

hustota musí být udržována konstantní. Hmotnost povlaku se zjišťuje vážením ev. měřením jeho tloušťky. Vylučovací rychlost je vyjádřena volitelným vztahem :

$$v = \frac{h}{t} \quad v = \frac{m}{t} \quad v = \frac{m \cdot 10^3}{t \cdot p \cdot S}$$

v - vylučovací rychlost [mm.s^{-1} ; g.s^{-1} ; m.s^{-1}], h - tloušťka vyloučeného povlaku [mm], m - hmotnost vyloučeného povlaku [g], t - doba pokovování [s], p - hustota vyloučeného povlaku [kg.m^{-3}], S - plocha katody [cm^2]

Proudový výtěžek galvanické lázně je určen jako podíl účinného proudu využitého na vyloučení povlaku ku celkovému prošlému náboji. Zkušební vzorek je umístěn uprostřed modelové elektrolytické vany mezi dvěma anodami. Velikost vzorku (doporučená $0,5 \text{ dm}^2$) se volí podle proudové hustoty a objemu měřené lázně (2 A.dm^3 studená, 4 A.dm^3 teplá). Celkový prošlý náboj se měří culometrem na měď, zapojeným do série v pokovovacím okruhu. Culometr je tvořen paralelně spojenými měděnými anodami (vzdálenost 10 až 15 mm) v elektrolytu o složení $200 \text{ g.dnr}^3 \text{ CuSO}_4$, H_2O , $50 \text{ g.dnr}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ a $50 \text{ g.dnr}^3 \text{ CH}_3\text{OH}$. Doba pokovování je volena tak, aby přírůstek hmotnosti byl minimálně 100 mg. Před a po expozici se zkušební vzorek i katoda zváží. Elektrický náboj Q [As] je stanoven z přírůstkem hmotnosti m [g] katod culometru ze vztahu:

$$Q = \frac{m}{k} \cdot 10^{-10} \quad 3,29 \cdot 10^4 \text{ /g.A}^{\wedge}.\text{s}^1 \text{ / - elektrochemický ekvivalent mědi}$$

Katodický proudový výtěžek p_k se stanoví z přírůstkem hmotnosti m_2 zkušební vzorku a elektrochemického ekvivalentu A_{Me} vylučovaného kovu ze vztahu:

$$P_k = \frac{m_2}{T \cdot T \cdot T} \text{ ---}$$

12.0 SLEDOVÁNÍ A ŘÍZENÍ TECHNOLOGICKÉHO PROCESU

Přes velkou různorodost jednotlivých procesů povrchových úprav je možné určit řadu společných provozně významných podmínek. Převažující vybrané provozně významné podmínky lze třídit na:

- provozně významné podmínky technologického charakteru zahrnující složení materiálu, nátěrové hmoty, lázně, suspenze (obsah základních složek, přísad, nečistot)
- provozně významné podmínky pracovního charakteru zahrnující veličiny tepelně technické (teplota, tlak, vlhkost, doba atp.)
- veličiny elektrické (napětí, proud, příkon, proudová hustota, prošlý náboj atp.)
- veličiny speciální (hustota, výkon, účinnost, rozměr atp.)

12.1 Složení pracovní látky

Složení pracovní látky ovlivňuje optimální funkci operace, vlastnosti vytvořeného povlaku i jeho jakost. U některých technologií nedochází k zásadnějším změnám složení v průběhu procesu. Řízení složení je pak přeneseno do fáze přípravy materiálu a surovin. Základní provozně významné podmínky procesů vytváření kovových i nekovových povlaků stříkáním, difúzními pochody i ponorem do roztaveného kovu jsou právě charakterizovány složením použitých materiálů a surovin (prášků, směsí, tavidel, lázní). Postupy analýz jsou uváděny v normách, některé jsou pouze doporučené.

Naopak vícesložkový systém dalších lázní je ovlivňován řadou vnějších a vnitřních vlivů způsobujících změnu složení v průběhu procesu. Udržování optimálního složení v pásmu přípustných koncentrací vyžaduje kontrolu a řízení obsahu vybraných složek.

Obsah jednotlivých složek je možné stanovit:

- přímým sledováním každé složky (analyticky, v časových intervalech), měřením fyzikálně chemických vlastností lázně (plynule)
- nepřímým sledováním (plynule), funkčním zkoušením lázně (v časových intervalech)

Přímé metody sledování složení

Vázková analýza

Vázková metoda je nezávislá na jakýchkoliv standardech. Velkou nevýhodou těchto metod je zdoluhavost, způsobovaná mnohými operacemi. Vázkové metody se používá jen v případech, pro které jsou jiné rychlejší metody nevhodné nebo zatížené příliš velkými chybami.

Princip vázkových metod tkví v tom, že prvek, který se má stanovit, se určitým způsobem vyloučí z roztoku buď ve formě nerozpustné sloučeniny, nebo ve formě elementární. Z hmotnosti vysušené nebo vyžíhané sloučeniny nebo vyloučeného prvku se vypočte jeho procentuální obsah. Nerozpustná sloučenina se vyloučí z roztoku srážením vhodným činidlem. Při srážení se nesmějí srážet současně jiné prvky. Prvky, které by srážení rušily se buď z roztoku předem odstraní, nebo se během srážení drží v roztoku působením vhodného činidla. Získaná sraženina se po určité době

stání izoluje z roztoku filtrací, důkladným promytím se zbaví matečného roztoku a po vysušení, nebo vy žihání, se zváží.

Odměrná analýza (titrace)

Odměrná analýza je hojně užívaný způsob kvantitativní analýzy pro svou rychlost a přesnost.

Princip metody spočívá v při dávání roztoku činidla (do vhodně upraveného roztoku vzorku) vstupujícího do určité reakce s určenou součástí tak dlouho, až je právě dosaženo ekvivalence, tj. zmíněná reakce proběhne kvantitativně. Tento okamžik (tzv. ekvivalenční bod) je vždy oznamován nápadným zjevem (obvykle změnou barvy roztoku vzorku) způsobeným nepatrným nadbytečným množstvím roztoku činidla. V případě, že dosažení ekvivalence se neprozrazuje výraznou změnou, je nutno tuto změnu uměle vyvolat přidáním určité látky (indikátoru) k titrovanému roztoku. Tato látka se při dosažení ekvivalence výrazně změní, ale nemá rušivý vliv na reakci titrace. V okamžiku dosažení ekvivalence se zjistí, jak veliký objem roztoku činidla byl k reakci spotřebován. Z tohoto objemu a ze známé koncentrace roztoku činidla se vypočte procentuální obsah určované části vzorku.

Úkon, jímž se přidává k roztoku vzorku roztok činidla z odměrné nádoby (byrety), se nazývá titrace a roztok činidla je tzv. titrační roztok. Reakce, které jsou podkladem titračních stanovení, jsou různého druhu. Jedná se o reakce neutralizační - titrační roztok je kyselina nebo zásada (acidimetrie, alkalimetrie), reakce oxidačně-redukční - titrační roztok je činidlo oxidační (např. KMnCl , I_2) nebo redukční (např. NaAsCl) - a reakce založené na vzniku komplexních iontů. Většinou se titruje určená součást titračním způsobem přímo, jindy se přidává přebytkové množství titračního roztoku a jeho nespotebované množství se titruje jiným roztokem (zpětná titrace).

K výpočtu procentuálního obsahu určovaného prvku je nutno znát spotřebovaný objem a koncentraci titračního roztoku. V odměrné analýze se s výhodou používá normálních (a od nich odvozených) roztoků. Pro výpočet titračních stanovení je důležitý tzv. titr roztoku, udávající množství určené látky (v gramech), kterému odpovídá 1 ml titračního roztoku.

Potenciometrická titrace

Roli indikátoru při potenciometrické titraci přebírá sledování změn potenciálu kovové elektrody ponořené do roztoku. Prvý způsob záleží v tom, že kovová elektroda v titrovaném roztoku při dosažení bodu ekvivalence nabývá tzv. potenciál obratu, který je pro každou titraci konstantní a charakteristický - titruje se tedy do tohoto potenciálu obratu. Druhý způsob spočívá ve sledování velikosti změn potenciálu indikační elektrody, způsobené 1 ml titračního činidla. Při přibližování k bodu ekvivalence se změna zvětšuje (maximum v bodě ekvivalence), za ekvivalenčním bodem se změna zmenšuje - v tomto případě sledujeme velikost změny potenciálu.

Kolorimetrická analýza

Při kolorimetrické analýze se zbarví určený prvek vhodnou reagentií. Koncentrace látky se stanovuje srovnáváním intenzity zbarvení dvou roztoků (analyzovaného a standardního o známé koncentraci). Vztah mezi koncentrací látky, absorpcí světla a délkou (tloušťkou) vrstvy, jež světlo absorbuje, je vyjádřen Lambert-Beerovým zákonem:

$$T = I \cdot 10^{k \cdot c \cdot l}$$

$$I = I_0 \cdot 10^{k \cdot c \cdot l}$$

$$\log \frac{I_0}{I} = k \cdot c \cdot l = E$$

$$c = \frac{E}{k \cdot l} = f \cdot c \cdot E$$

T - propustnost roztoku, I, (I_0) - intenzita světla propuštěného (vstupujícího), l - délka (tloušťka vrstvy), c - koncentrace absorbující látky, k - konstanta vlnové délky (extinkční koeficient), E - extinkce

Stejně absorpce standardního a analyzovaného roztoku se při kolorimetrických měřeních v zásadě dosahuje dvěma způsoby:

- změnou koncentrace standardního roztoku
- změnou tloušťky vrstvy standardního roztoku

Kolorimetrické metody jsou zpravidla omezeny pro potíže s přípravou četných standardních roztoků i pro chyby spojené s vizuálním srovnáváním barev.

Fotometrická analýza

Oproti kolometrickým měřením zavedení fotometrických metod znamená zjednodušení a urychlení analytických postupů bez nutnosti použití standardních roztoků. Ve fotometrii srovnáváme intenzitu světla prošlého kyvetou s analyzovaným roztokem s intenzitou světla prošlého kyvetou stejných rozměrů naplněnou rozpouštědlem (vyloučení chyb absorpcí rozpouštědla). Obvykle intenzita světla propouštěného rozpouštědlem se zeslabuje clonou, šedými klíny nebo polarizačním zařízením. Užití fotobuněk vylučuje subjektivní vliv pozorovatele, zajišťuje pohodlnější a přesnější výsledek. Dalšího zpřesnění se dosáhne měřením v úzké oblasti vlnových délek viditelného spektra.

Spektrální metody

Současné metody umožňují spolehlivé nedestruktivní stanovení chemického složení. Využívá se metod rentgenové i fluorescenční analýzy, popř. i atomové absorpční spektroskopie.

Podstatou vzniku spektra je interakce mezi elektromagnetickým zářením a částicemi hmoty. Emisní spektrum vznikne při přeměně energie hmotné částice v energii záření, absorpční spektrum vzniká při opačném pochodu. Spektroskopické metody rozdělujeme podle zvoleného oboru záření. Při pohlcení rtg. záření dojde k uvolnění elektronů z vnitřních hladin. Absorpce ultrafialového nebo viditelného světla atomy způsobí přeskok elektronů z vnějších hladin do vnitřních.

Měření fyzikálně chemických vlastností lázní

Analytické stanovení obsahu jednotlivých složek galvanických lázní vyžaduje odebrání vzorku. Moderní lázně jsou navrhovány tak, aby pracovaly v širokém rozmezí koncentračních změn. Kontinuální zjišťování změny obsahu vybrané složky je možné měřením fyzikálně chemických vlastností lázně. Systém hodnocení vyžaduje nalézt tolik měřitelných vlastností, které buď nezávisle nebo v komplexní vazbě umožňují určit změnu obsahu sledovaných složek lázně.

Tab. XIII: Přehled vybraných provozně používaných měřících metod

Měřicí metoda	Příklady použití
Konduktometrie	Celkový obsah nečistot v oplachu Celkový obsah kyselin ve fosfátovací lázni Zasolení vody v iontoměničové koloně
Potenciometrie	Zneškodňování odpadních vod Bezproudové vylučování Ni Elektrochemické vylučování nátěrových hmot Přímá indikace v Ni, Zn galvanických lázních
Fotometrie	Obsah Cu, Ni v galvanických lázních Obsah Cr^{3+} v kyselých chromovacích lázních Obsah Fe v mořicích lázních

První případ je méně častý (oplachové vody vodivost, zneškodňování odpadových vod - pH). Ve druhém případě mohou fyzikálně chemické vlastnosti souviset i mezi sebou (mořicí lázně - teplota, obsah volné kyseliny, obsah solí rozpuštěných kovů). Z jednotlivých

fyzikálně chemických měřících metod jsou nejčastěji provozně uplatňovány principy podle tab. XIII.

Konduktometrie

Metoda umožňuje stanovení měrné vodivosti (ev. odporu) silných nebo slabých elektrolytů. Měřená veličina odpovídá celkovému obsahu iontů. V provozní praxi se využívají systémy na principu nulových nebo nevyvážených můstků. Systém kontaktního měření je méně vhodný zejména u agresivních roztoků a za přítomnosti kalu. Vhodnější jsou průtočné varianty kontaktního snímače, kde přívod vzorku se děje přes filtrační systém. Bezkontaktní měřiče vodivosti (v kapacitní nebo induktivní verzi) jsou konstruovány s využitím vysokofrekvenčních metod.

Potenciometrie

Podstata metody spočívá v měření stejnoměrného potenciálu dvojice měřící a srovnávací elektrody. V oboru povrchových úprav jsou hlavně uplatněny metody měření hodnoty pH, redox potenciálu a aktivity iontů pevných látek.

Hodnota pH je charakteristická pro určení kyselosti nebo zásaditosti lázně. Pro řídicí úkoly je nutné zabezpečit plynulé sledování veličiny pH. Průběh měřící charakteristiky systémů závisí na použité kombinaci elektrod. Skleněné elektrody, na rozdíl od elektrod kovových, jsou mnohdy spolehlivější (např. při zneškodňování odpadních vod). Základním problémem provozního uplatnění je zabezpečení aktivního povrchu měřící elektrody.

Hodnota redox potenciálu určuje stejnosměrné napětí charakteristické pro vyjádření poměru aktivit oxidované a redukované složky v lázni. Těžiště provozního uplatnění je při řízení zneškodňování odpadních vod (kvalitativní indikace přítomnosti volného kyanidu nebo přebytku oxidačního činidla, resp. přítomnosti Cr^{6+} nebo redukčního činidla).

Nepřímé sledování složení

Při sledování změn složení mohou být uplatňovány i jiné fyzikálně chemické metody. Příkladem může být sledování viskozity nátěrových hmot, kde odpařováním ředidla nátěrová hmota houstne. U řady lázní je přímé měření sledované složky komplikované a často i nemožné (např. leskutvorné přísady v galvanických lázních). Korekce složení je řízena metodou nepřímého sledování založenou na indikaci pracovního zatížení lázně v čase. Pracovní zatížení lázně je charakterizováno prošlým množstvím zpracovávané plochy v m^2h^{-1} , množstvím celkového proudu (náboje) v čase As nebo množstvím proudu na jednotku objemu lázně As.dm^{-3} .

Tab. XIV: Přehled metod funkčního zkoušení lázní

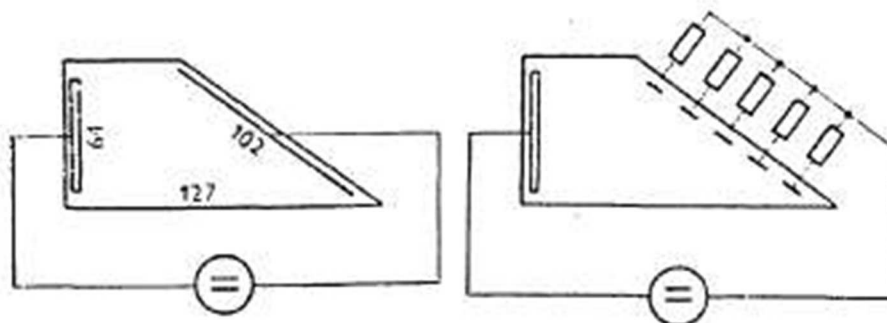
Stanovení	Význam	Metoda
Pracovního stavu lázně	1	Hullova vanička
Vhodnosti korelace lázně	1	Hullova vanička
Optimální proudové hustoty	2	Hullova vanička
Hloubkové účinnosti	2	Haring-Blumova vanička
Vyrovňovací schopnosti	2	Modelová elektrolytická vana
Vylučovací rychlosti	2	Modelová elektrolytická vana
Proudového výtěžku	2	Modelová elektrolytická vana

Pracovní zatížení se

měří obvykle ampérhodinovým počítadlem. Toto umožňuje automatizaci doplňování složek do lázní elektrochemických procesů, řízení výměny anod, ekonomické bilancování provozu. Na základě množství prošlého proudu je možné předepisovat i celkovou kontrolu lázní. Metoda nepřímého sledování se může uplatnit i při stanovení výsledné tloušťky, popř. hmotnosti povlaku, resp. řízení zdroje v závislosti na požadované tloušťce.

12.2 Funkční zkoušení lázní

Zdlouhavost a obtížnost některých přímých metod kontroly složení pracovních lázní jsou příčinou rozšíření metod funkčního zkoušení pracovní schopnosti lázní. Metody zkoušení jsou principiálně založeny na modelování vlastního elektrochemického procesu v miniaturních elektrolytických vanách různé konstrukce. Měření jsou prováděna s odebranými vzorky zkoušené lázně. Zkoušení umožňuje stanovit experimentálním způsobem řadu technologicky významných vlastností lázně. Těžiště uplatnění metod funkčního zkoušení je v počátečním ověřování vlastností nově nasazené lázně, zjišťování okamžitého pracovního stavu a volbě vhodné korekce ev. ověření korekčního zásahu.

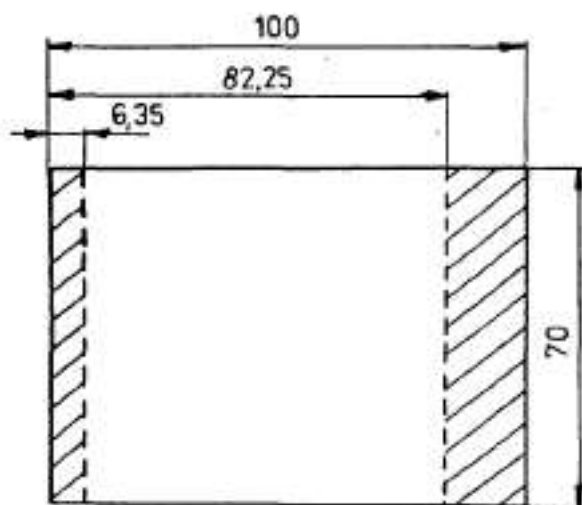


Obr. 12.1: Principy Hullové vany /a - klasické provedení, b provedení s dělenou elektrodou/

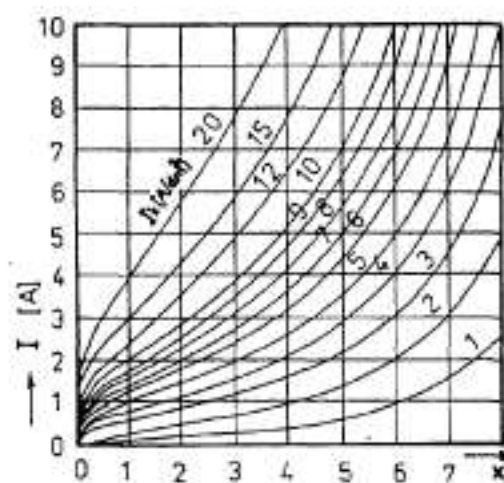
Podstata
zkusební metody
Hullové vany
spočívá v tom, že
z odchylek vzhledu
povlaku, které se
projevují při
rozdílných proudových
hustotách na
šikmo
umístěné katodě
lze
identifikovat
nedostatek nebo
přebytek funkčně
významných složek

lázně, účinnost korekčního zásahu a optimální rozmezí proudové hustoty. Konstrukčně je Hullová vana řešena jako modelový elektrolytický systém o objemu 250 ml (obr. 12.1).

Materiál katody volíme podle druhu zpracovávaného materiálu v lázni, většinou leštěný plech. Obě elektrody přiléhají těsně ke stěně nádoby. Vana je konstruována ze stálého nevodivého materiálu (polymethylmetakrylát, ABS). Velikost proudu je číselně o polovinu menší než v lázni používaná proudová hustota (např. pro dekorativní chrom 10 A.dm^{-2} - 5 A, ostatní 1 A



Obr. 12.2: Rozměry katody Hullové vany



Obr. 12.3: Diagram proudových hustot v Hullově vaně

nebo 2 A). Proudová hustota se volí tak, aby použitelná hodnota ležela v první třetině zkušební destičky. Okraje katody, stejně jako horní a dolní okraj, se z důvodů špatně určovatelných podmínek vylučování neuvažují (obr. 12.2).

Se zvětšující vzdáleností mezi katodou a anodou se mění místní katodická proudová hustota I_k podle vztahu:

$$I_k = 1.(5,102 - 5,240 \cdot \log x) \quad x - \text{vzdálenost od kraje katody}$$

Pro určení proudových hustot v praxi je snadnější použít diagramu (obr. 12.3) nebo tabulkových hodnot.

Vanička se naplní 250 ml zkoušeného elektrolytu. Vložíme anodu a připojíme ji na (+) pól. Vložíme katodu a připojíme ji na (-) pól, ev. vkládáme zapojenou katodu. Doba zkoušky má být při stejném typu lázně vždy stejná (např. Zn - 3 min., Cr, Cu - 5 min., Ni - 10 min.). Po skončení zkoušky odpojíme katodu, vyjmeme z lázně a po důkladném opláchnutí a vysušení filtračním papírem, vyhodnocujeme.

13.0 KONTROLA JAKOSTI POVLAKOVÝCH SYSTÉMU

Užitná hodnota strojírenských výrobků je ovlivněna tím, zda funkčnost, životnost a korozní odolnost povlaku odpovídá předpokládaným požadavkům. Systematická kontrola jakosti povrchové úpravy tvoří nedílnou součást výroby. Sledování jakosti je možné při mezioperační kontrole v technologickém sledu procesu a při konečné kontrole. Na základě kontroly se posuzuje a hodnotí splnění předepsaných nároků na jakost povlaku, rozhoduje o dosažení jakosti povrchové úpravy a

Tab. XV: Parametry jakosti povlakových systémů

a

Oblast kontroly	Parametry jakosti
Vstupní a mezioperační	Stupeň odmaštění povrchu Čistota a drsnost povrchu Kvalita konverzních vrstev Tloušťka nezaschlého nátěru
Konečná (výstupní) Vzhledové vlastnosti	Celkový vzhled Lesk, zobrazivost, matnost Barva
Funkční vlastnosti	Přilnavost Drsnost Tvrdost, pevnost Tažnost, odolnost proti deformaci Odolnost proti otěru Vnitřní pnutí Složení a struktura povlaku Elektrické vlastnosti Nasáklivost Pájitelnost
Ochranné vlastnosti	Tloušťka Pórovitost Odolnost proti korozi

odhaduje očekávaná
protikorozní, vzhledová

funkční účinnost, zajišťuje se
kvalitativní třídění výrobků do
tříd jakosti.

13.1 Vzhledové vlastnosti

Vzhledové
vlastnosti
tvoří řadu optických
charakteristik povrchu,
popisovaných pojmy celkový
vzhled povrchu, barva a lesk
(matnost, zobrazivost) povrchu.
Tyto vlastnosti představují
nejen rozhodující parametry
jakosti ozdobných povrchových
úprav, ale jsou jednou
z charakteristik hodnocení
korozního napadení ev.
opotřebení povrchu,
u funkčních povlaků jsou pak
nedílnou součástí mezioperační
kontroly pro zjištění závad
v technologickém procesu.

Celkový vzhled

Do pojmu celkového vzhledu povrchu se zahrnuje především vizuální stejnorodost (homogenita) a optická izotropie povrchu.

Celkový vzhled je nejčastěji posuzován vizuální kontrolou. Tato je snadno zajištěna při manipulaci s výrobky s minimálními nároky na investice, prostor a čas. Potíže spočívají v subjektivním odhadu intenzity vady ev. v určení procenta plochy vad odhadem. Pro účinné uplatnění kontroly je nutné zajistit vhodné osvětlení a pracovní režim. Při posuzování vad a určení jejich typu není tato metoda nahraditelná objektivními metodami.

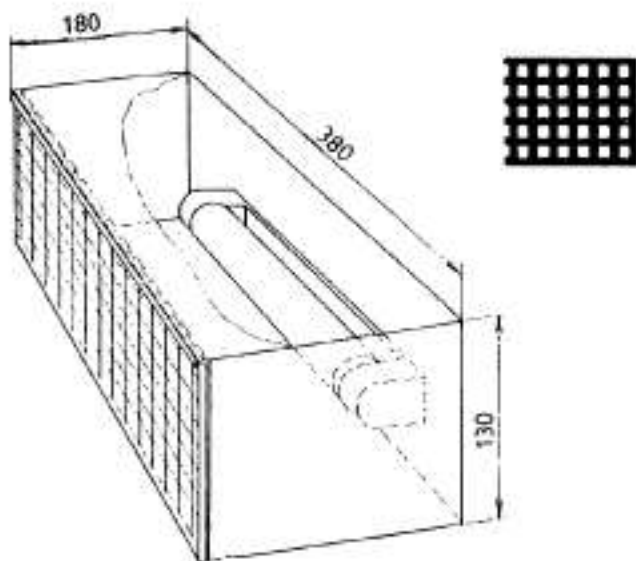
Vizuální nestejnorodost povrchu se charakterizuje slovním popisem s označením typu vady popř. číselně (počtem vad nebo procentem plochy vad). Vady mohou být bodového, lineárního nebo plošného charakteru s plynulou nebo náhlou změnou vzhledu. Vizuální hodnocení optických nehomogenit, jejich tvaru a charakteru umožňuje většinou stanovit a rozlišit místa bez povlaku,

makroskopické póry, odlupující se povlak, trhliny, rysy, puchýře a podpovrchové plynné vměstky, důlky v povlaku, nerozlité pramence a kapky, nežádoucí texturu povlaku, ulpělé nečistoty, průnik korozních zplodin substrátu povlakem i vlastní korozní zplodiny povlaku. Vizuální vzhledová kontrola je předepsána v normách (např. ČSN 03 8510, 03 8153, 03 8221).

Lesk, matnost, zobrazivost

Lesk, matnost a zobrazivost lze považovat za souhrn vjemů souvisejících s geometrickým charakterem odrazu světla na sledovaném povrchu.

Stejně jako u celkového vzhledu se využívá vizuálního hodnocení. Toto má své přednosti při hodnocení členitých výrobků, povrchů s hrubou texturou ev. při potřebě korelací s vjemem pozorovatele. Pro vlastní hodnocení se používají různá uspořádání zaměřená na stanovení ostrosti odraženého obrazu:



Obr. 13.1: Gardamova lampa s mřížkou v úpravě podle BS 1615

- prosté vizuální srovnání sledovaného povrchu se standardem
- hodnocení s použitím černobílé šachovnice (ČSN 03 8510) se čtverci $5 \pm 0,5$ mm - měřítkem je vzdálenost (mm), při které splynou obrazy sousedních čtverců na sledovaném povrchu
- hodnocení s použitím Gardamovy mřížky (obr. 13.1) - měřítkem je opět vzdálenost, při které dojde k splnutí obrazu kontrolní mřížky
- hodnocení lesku nátěrů dle ČSN 67 3063 - sleduje se zrcadlení předmětů na zkušebním nátěru a stupeň zrcadlení se hodnotí pěti stupni

Objektivní fotometrické metody hodnocení lesku jsou založeny na stanovení regulární ev. rozptylové složky odrazu sledovaného povrchu při určitých parametrech osvětlovacího svazku.

Barva

Barvu lze chápat jako komplexní fyziologický vjem, v podstatné míře ovlivněný spektrálním složením vnímaného světla. Barevný odstín se hodnotí vizuálně srovnáváním se standardem (či sadou vzorků) nebo přesněji metodami popsány blíže v ČSN 67 3067, pro hodnocení barevných odstínů zaschlých nátěrů.

Vizuální metody se používá při běžném sledování kvality, kdy není přístupná technika, ev. se jedná o tvarově členité povrchy. Pro hodnocení je třeba zachovat řadu podmínek: stejnou vzdálenost a velikost srovnávaných ploch, rovnoměrné a stálé podmínky osvětlení, stejnou texturu povrchu, vyloučení vnějších vlivů ap.

Objektivní metody vychází z mezinárodně normalizovaného trichromatického systému X, Y, Z. Metody používají:

- fotometrické trichromatické kolorimetry - přímé stanovení složek X, Y, Z světla odraženého od sledovaného povrchu

- spektrofotometry - stanovují spektrální závislost jasu měřené plochy a standartu, ze kterých se výpočtem získají trichromatické souřadnice - jedná se o přesnou a univerzální metodu

13.2 Funkční vlastnosti

U strojírenských výrobků patří k nejzákladnějším parametrům jakosti, mnohdy je současně vyžadováno i zajištění dekorativního účinku. Při kontrole jsou hodnoceny vlastnosti povrchu před povrchovou úpravou (čistota, odmaštění) a funkční vlastnosti vytvořeného povlaku. Kontrola funkčních vlastností má specifický charakter, protože vlastnosti povlaků se liší od struktury a složení základních materiálů.

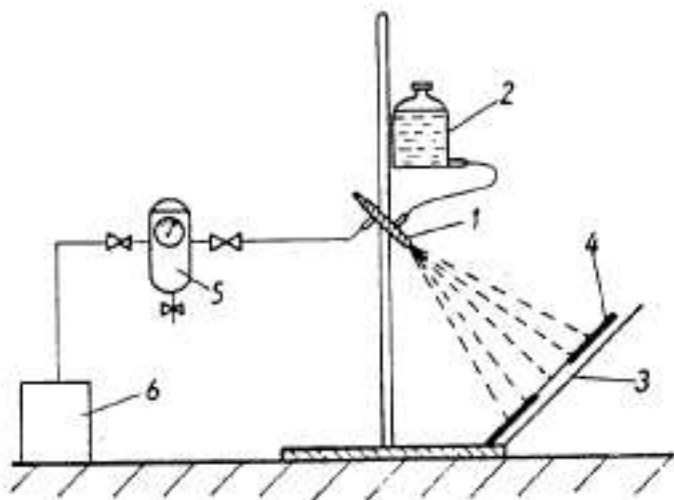
Čistota, zamaštění a drsnost povrchu

Čistota povrchu ovlivňuje reologické vlastnosti, přilnavost, odolnost proti deformaci, pórovitost, celkový vzhled i korozní odolnost povlaků. Význam znečištění je pro jednotlivé povrchové úpravy odlišný. Nejvyšší stupeň čistoty je požadován u všech chemických a elektrochemických procesů, znečištění mírného typu lze tolerovat v případě organických nátěrů, smaltování ap. Čistotou je určována nepřítomnost nežádoucích tuhých látek, tj. jak vlastních (korozní zplodiny), tak ulpělých.

Vizuální hodnocení umožňuje určit typ a odhadovat intenzitu znečištění povrchu. Pro usnadnění odhadu jsou tabelovány fotografie typických povrchů (ČSN 03 8221).

Při rozporném vizuálním hodnocení lze analyticky stanovit složky na vzorku povrchu ev. určit typ znečištění povrchu pozorováním mikroskopem.

Zamaštění povrchu je charakterizováno přítomností látek hydrofobního charakteru (přírodního i syntetického) na povrchu. Stejně jak u čistoty zamaštění ovlivňuje vlastnosti vytvářených povlaků. Citlivost jednotlivých povrchových úprav na stupeň zamaštění je rozdílná. Závisí nejen na druhu úpravy, ale i na charakteru povrchu a typu mastných látek. Kvantitativním měřítkem obvykle bývá plošná koncentrace látky (g.m^2).



Pro provozní kontrolu hodnocení jakosti odmašťování se používá metoda porušení souvislého vodního filmu (ČSN 03 8215). Vzorek po opláchnutí roztokem 2 % H_2SO_4 se ponoří do destilované vody a po vyjmutí upevní v úhlu 45° . Měří se čas do okamžiku porušení souvislého vodního filmu. Povrch se považuje za nezamaštěný pokud čas přesáhl 60 s.

Pro nižší stupeň zamaštění se používá metoda postřiková. Uspořádání je obdobné metodě výše uvedené. Jako měřicí roztok se užívá rozprášeného

Obr. 13.2: Zařízení pro měření stupně zamaštění roztoku látky snižující povrchové napětí
postřikovou metodou //1-rozprašovač, 2-zásobní nádržka zkušeb. roztoku, 3-držák, 4-šablona, 5- regulátor tlaku, 6-zdroj stlačeného vzduchu/ ($^\circ, ^5 \text{ gdm}^{-3}$ nigrosinu) v destilované vodě {ohx. 13.2}.

Pro vyšší plošnou koncentraci zamaštění je určena metoda hmotnostní (vážková). Spočívá ve stanovení hmotnosti vzorku před a po jeho odmaštění.

Metoda fluorescenční se hodí pro rychlé stanovení středních a vyšších koncentrací. Měří se fluorescence heterocyklických sloučenin obsažených v tucích minerálního původu. Budící záření je v blízké ultrafialové oblasti (310 až 385 nm). Pro kvantitativní hodnocení je nutno provést kalibraci měření.

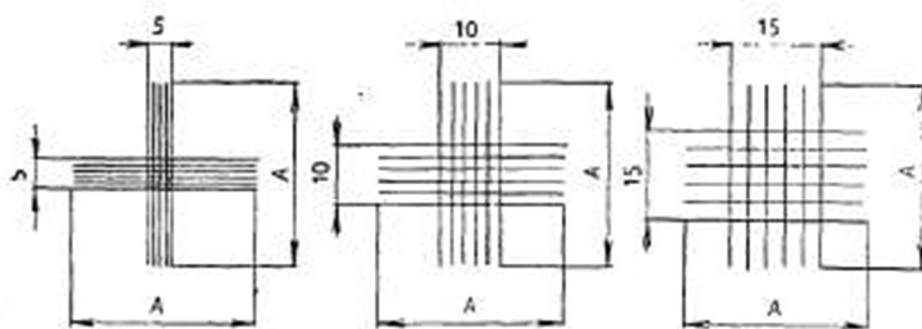
Drsnost základního materiálu při povrchových úpravách ovlivňuje nejen přilnavost povlaku (mechanické zakotvení), ale i jeho ochrannou účinnost a výsledný vzhled.

Hodnocení drsnosti povrchu je probíráno v technologii obrábění. Existuje řada metod hodnocení např.:

- srovnávací měření
- metoda šikmého výbrusu
- metoda interferenčního mikroskopu
- metoda dotykového hrotu atp.

Přilnavost, tažnost, odolnost proti deformaci

Bez pevného zakotvení povlaku na povrchu základního materiálu je vyloučena jeho funkce.



Přilnavost povlaku

je tedy určována jako souhrn adhezních

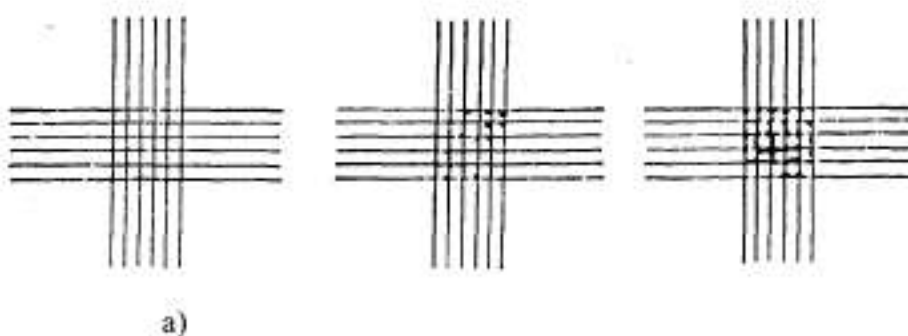
i mechanických sil vztažených na jednotku plochy, kterými je povlakový systém poután k upravovanému povrchu. Závisí

a)

b)

c)

Obr. 13.3: Mřížkový řez pro nátěry dle celkové tloušťky povlaku /a- do 60 μm, b- 60 až 120 μm, c- 120 až 200 μm, A = min. 20 mm/



Obr. 13.4: Hodnocení poškození nátěrů mřížkovým řezem /a- stupeň 1, b- stupeň 2, c- stupeň 3/

nejen na materiálu substrátu a povlaku, druhu technologie, ale i na způsobu oddělování povlaku od podkladu. Při mechanickém zkoušení přilnavosti je u některých metod možnost hodnotit i plastické vlastnosti povlaků.

V praxi nejpoužívanější metodou stanovení přilnavosti

organických nátěrů je **zkouška mřížkovým řezem** (ČSN 67 3085 - obr. 13.3). Spočívá v proříznutí povlaku několika na sebe kolmými řezy a v hodnocení míry odlupování povlaku. Povlak musí být proříznut na podklad v délce nejméně 20 mm, vzdálenost kolmých řezů je závislá na tloušťce nátěru:

- 1 mm - do 60 μm
- 2 mm - 60 až 120 μm
- 3 mm - 120 až 200 μm (obr. 13.3)

Rozrušený povlak v místě řezu se hodnotí podle rozsahu odlupování pěti stupni (obr. 13.4, tab. XVI). U nátěrů s hodnocením stupně 1 je možno zpřísnění zkoušky pomocí odtržení mřížkového řezu samolepící páskou (ke zjištěnému stupni přilnavosti se předřazuje 0).

Tab. XVI: Hodnocení přilnavosti mřížkovým řezem (ČSN 67 3085)

Stupeň	Výsledky zkoušky
1	Čtverečky mřížky pevně lpí na podkladu, okraje řezů jsou ostré a hladké
2	čtverečky pevně lpí na podkladu, okraje řezů jsou neostré a roztřepené (porušení max. 5 % plochy)
3	čtverečky mřížky se ojediněle odlupují od podkladu, (porušení od 5 do 35 % plochy)
4	cca polovina čtverečků odloupnuta od podkladu, v čarách řezu mimo mřížku lpí pevně
5	většina čtverečků odloupnuta, nátěr se zvedá a odlupuje v pruzích již při prvním rovnoběžném řezu

Tab. XVII: Hodnocení přilnavosti seřezáváním

Stupeň	Hodnocení	Výsledky zkoušky
1	Dokonalá	seřezává se v malých kouscích, šikmý řez velkým tlakem
2	Dobrá	seřízne se větší souvislá plocha
3	Mírná	příčným řezem snadné, kolmým řezem obtížné seříznutí
4	Spatná	kolmým řezem snadné seříznutí
5	Žádná	snadné seříznutí ve velkých plochách

Další metodou hodnocení přilnavosti nátěrů i kovových povlaků je **zkouška vtlačováním**. Na střed křížového řezu se vtlačuje standardním Erichsenovým přístrojem razník 0 20 mm do hloubky 8 mm a hodnotí se procento odloupeného povlaku.

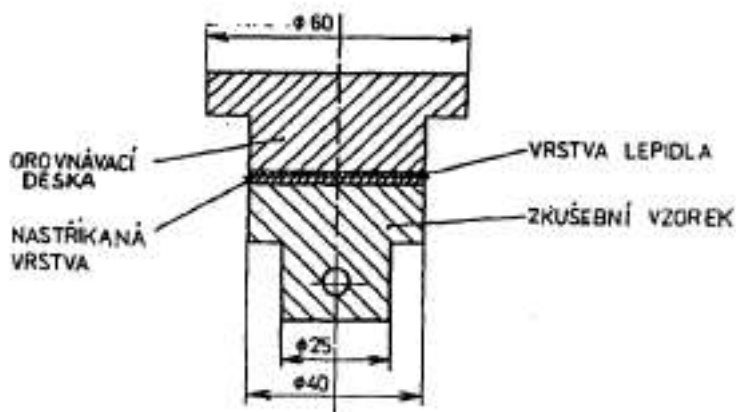
Přilnavost nátěrů zaschlých na skleněné desce je možno hodnotit **seřezáváním** holící čepelkou. Podle způsobu seřezávání a podle potřebného tlaku se přilnavost hodnotí (tab. XVII). Touto zkouškou se hodnotí i vláčnost vytvořených nátěrů ze vzhladu seříznutého filmu a jeho chování po uhnětení.

Pro hodnocení přilnavosti se používá i **řada technologických zkoušek** známých z hodnocení tvařitelnosti za studena. Liší se především polotovarem, na který je povlak aplikován. Je to např. zkouška ohybem, hloubením, navíjením atp. Tyto zkoušky kromě přilnavosti hodnotí i tažnost a vláčnost vytvořených povlaků. Příkladem je zkouška dle ČSN 67 3079. Podklad s nátěrem je ohýbán v úhlu 180° přes trny různého průměru (2, 3, 4, 5, 6, 8, 10, 12, 15, 20, 25, 30 mm). Výsledkem vyhodnocování je průměr trnu, na kterém byl zkoušený nátěr bezvadný. Mimo válcových trnů je možno použít i přípravku, jehož obalová křivka je ve tvaru logaritmické spirály.

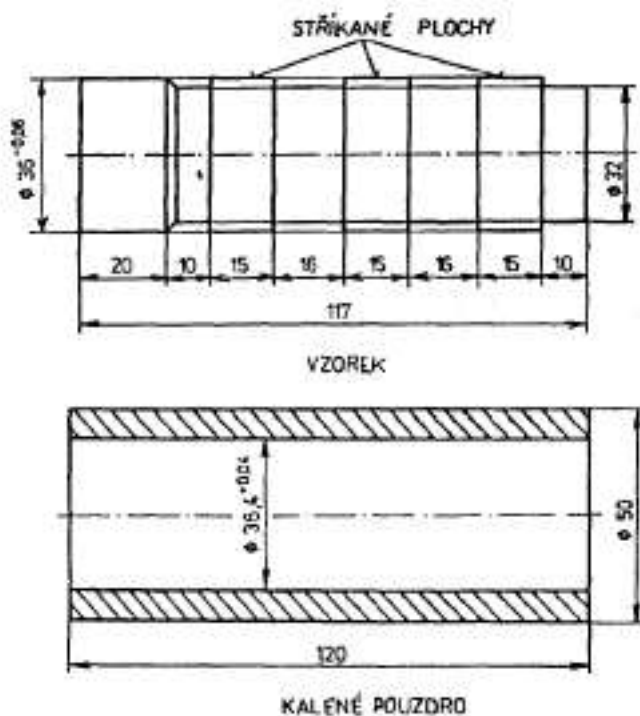
Poloměr křivosti kalibrovaný na přípravku, při kterém se objeví prvá trhlina, určuje tažnost povlaku.

Laboratorní metodou měření přilnavosti povlaků je vrypová zkouška tzv. **scratch test**. Jako indentor se používá diamantového hrotu o vrcholovém úhlu 120° . Měřicí aparatura je vybavena možností plynulého zvyšování zátěžné síly, posuvu vzorku a snímání tečné síly spolu se sledováním akustické emise. Indentor je posouván po povrchu a zatěžován rostoucí silou kolmo k povrchu. Při určitém zatížení dojde k odtržení povlaku, jež je hodnotou k porovnání adheze (tenké povlaky). Při hodnocení přilnavosti tlustých povlaků je indentor posouván na ploše řezu kolmém k rozhraní vytvořeného povlaku. K porušení přilnavosti povlaku, ev. jeho kohezní pevnosti, dochází nejen vlivem přítlačné síly, ale i působením smykových napětí.

Metody kolmému odtrhu jsou vhodné pro zkoušení adheze kovových povlaků i povlaků práškových plastů. Přilnavost zkušební povlaku (pevnost spoje - adheze) je stanovena ze síly



Obr. 13.5: Schéma zkušební vzorky dle DIN 50160 výskytu



Obr. 13.6: Schéma zkušebních vzorků dle DIN 50161 např.

nutné k oddělení povlaku od jednotkové plochy podkladu. Lepidlo musí mít vyšší pevnost než vlastní spoj a nesmí vyvolávat změny v povlaku. Nejvíce se používají zkoušky přilnavosti při namáhání v tahu podle ČSN 03 8613 a DIN 50160 (obr. 13.5). Reprodukovatelnost tkví v těchto problémech:

- nezahrnutí tloušťky povlaku, která silně ovlivňuje výsledek
- neuvažování častého

smíšeného lomu (adhezní a kohezní porušení)

- různé průměry zkušebních těles ovlivňují výsledek (snaha oddělování na okrajích vlivem vnitřních pnutí)

Zkouška přilnavosti dle DIN 50161 měří přilnavost vrstev namáhaných smykovými silami (obr. 13.6). Přilnavost se opět vypočítá z maximální smykové síly a plochy odtrhávající povlaku. Zkouška je sice náročnější na výrobu vzorků, odstraňuje však použití lepidla.

Odolnost proti deformaci.

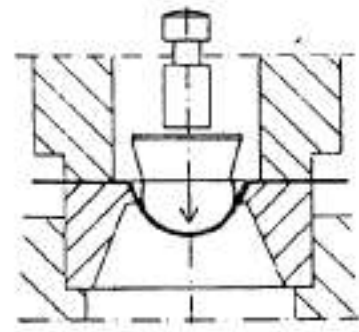
Polotovary s provedenými povrchovými úpravami jsou vystaveny při dalším zpracování deformacím. Odolnost proti tomuto způsobu namáhání je nutno zkoušet. Protože se jedná o systém nelze jednoznačně oddělit vlastnosti substrátu a povlaku ev. odolnost proti deformaci

souvisí s dalšími vlastnostmi jako

přilnavost, tažnost, pevnost povlaku apod. Zkoušky se mohou provádět při statickém nebo dynamickém namáhání.

Z uvedených technologických zkoušek přilnavosti do této skupiny patří např. **zkouška ohybem nebo zkouška hloubením** v Erichsenově přístroji (ČSN 67 3091). Změny v povlaku u této zkoušky se pozorují opticky ev. pro neporézní a nevodivé materiály elektricky (niklová elektroda s roztokem 10g dusitanu sodného + 0,5 g smáčedla v 90 g vody).

Odolnost náteru při deformaci podkladu vyvolanou **úderem razníku** se zjišťuje dle ČSN 67 3082 (obr. 13.7). Kovový podstavec nese kovadlinku s kulovým prohloubením, do kterého zapadá úderník. Na úderník dopadá z nastavené výše závaží o hmotnosti 500 g. Vzorkem bývá ocelový plech tř. 11 (160 x 65 x 0,2 až 0,3 mm) s nátěrem. Vzorek se vkládá do přístroje nátěrem dolů nebo nahoru. Zkouška se provádí při proměnné nebo stálé dráze pádu závaží na razník.



Obr. 13.7: Princip zkoušky při úderu

Tvrдост, pevnost

Pro funkční povlaky je tvrdost základní kontrolovanou vlastností, se kterou souvisí struktura, pevnost, odolnost proti deformaci a opotřebení i životnost povlaku.

Nejjednodušší a nejpoužívanější metodou **hodnocení tvrdosti** nátěrů je **metoda tužková** dle ČSN 67 3075. Pro zkoušku se používá tužek Hardtmunth Koh-i-noor 1500 dle ČSN 90 1111 (tab. XVIII). Při zkoušce se vlnovitě přejíždí nátěr zhotovený na skleněné nebo kovové desce hrotem tužky pod úhlem 30° a tlakem 300 g. Začíná se tužkami měkkými, zkouška je ukončena získáním nepřetržitého vrypu, který nelze setřít prstem. K vyvození stálého tlaku lze použít speciální držák na tužku neb vyvážení na misce vah.

Tab. XVIII: Tvrдост tužek pro stanovení povrchové tvrdosti nátěrů

Číslo tužky	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Tvrдост tužky	3B	2B	B	HB	F	H	3H	4H	5H	6H	7H	8H	9H

Na principu vrypových zkoušek je i stanovení tvrdosti dle Clemena. Rydlo přístroje je zatěžováno různým závažím a zjišťuje se velikost zatížení, při kterém se nátěr prorýpne až na podklad.

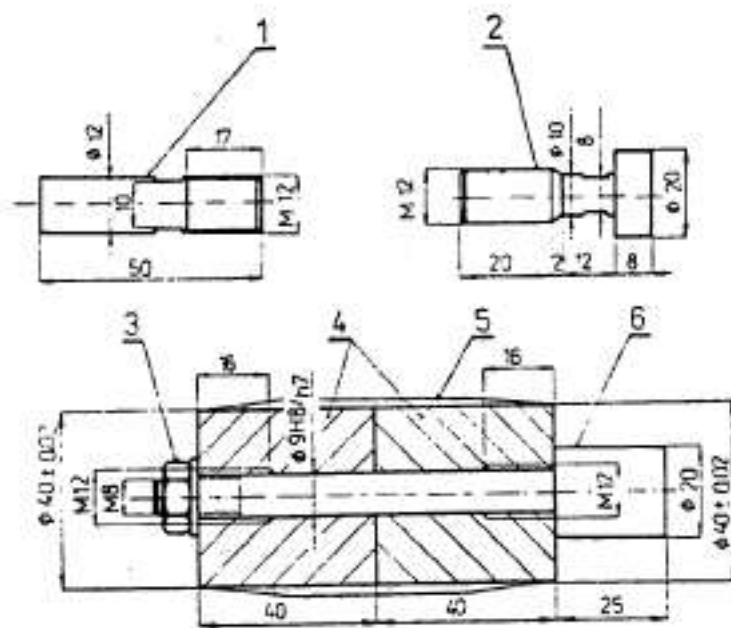
Pro měření tvrdosti nátěrů na skleněné desce je určena **metoda kyvadlového přístroje** podle Persoze (ČSN 67 3076). Kyvadlo má hmotnost 500 g, délku 425 mm a ocelovou kuličku 0 8 mm. Při zkoušce se měří doba útlumu kývání z výchylky 12° na 4°. Tvrдост se stanoví z výrazu:

$$T = \frac{100}{t_2 - t_1}$$

t_1 - doba kývání na vzorku, t_2 - doba kývání na standartu

Pro měření tvrdosti i mikrotvrdosti kovových ev. nekovových povlaků se používá nejčastěji Vickersovy ev. Knoopovy **vnikací metody** a to jak pro měření povrchové tvrdosti i měření mikrotvrdosti jednotlivých fází na metalografickém výbrusu. Při měření je nutno dbát, aby výsledek nebyl ovlivněn mechanickými vlastnostmi základního materiálu.

Stanovení mechanických vlastností na zkušebních vzorcích zvlášť připravených může být rozdílné vůči vlastnostem povlaku. Jednoduchou zkouškou pevnosti povlaku rovnoběžnou s



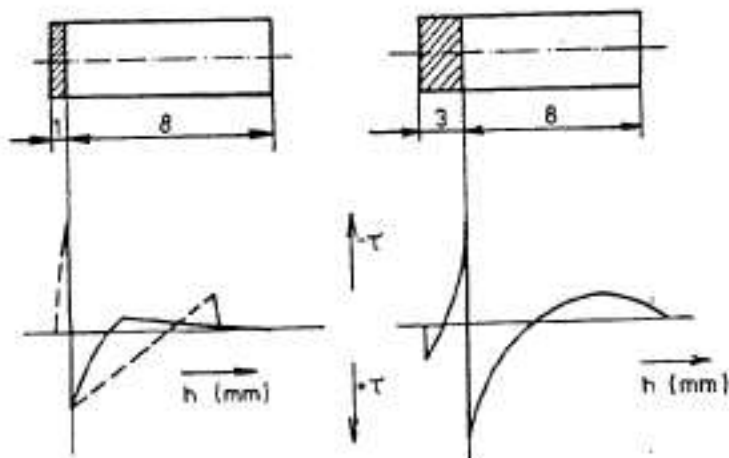
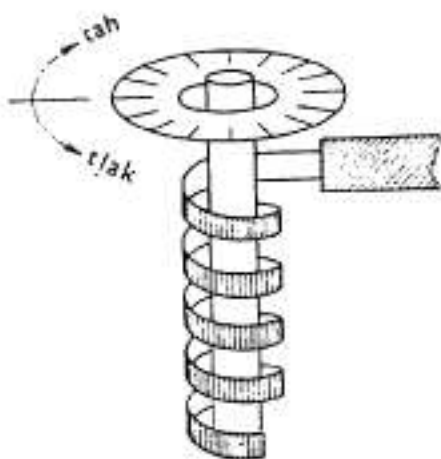
povrchem je zkouška dle ČSN 03 8614 (obr. 13.8). Na dvě válcová tělesa, která se čelem dotýkají, se po obvodě nanáší povlak

s průřezem mezikruží.

Vnitřní pnutí vznikající při jednotlivých technologiích povrchových úprav může být příčinou praskání a odlupování povlaků i vyvolat tvarovou deformaci výrobku ev. jeho porušení. Největší ovlivnění mají metody předúpravy povrchu a galvanické pokovování. Vnitřní pnutí galvanických povlaků není stejné co do velikosti i znaménka (např. Cr 549 MPa, Ni 412 MPa, Zn - 98 MPa). Velikost vnitřního pnutí necharakterizují jen druh

Obr. 13.8: Schéma zkušebních vzorků podle ČSN 03 8614 povrchové

úpravy, ale je i ovlivněno pracovními podmínkami - je tedy ukazatelem dějů



Obr. 13.9: Princip indikace zkrutu spirály

Obr. 13.10: Schéma rozložení napětí u tenkého a tlustého

probíhající při pokovování. Z hlediska povrchových úprav se obvykle kontrolují vnitřní pnutí I. druhu.

U galvanických pochodů jsou metody vnitřního pnutí založeny na deformaci katody. Metoda Brenner - Senderoff spočívá v indikaci otočení měřicí spirály (vnější povrch pokovován, vnitřní izolován) (obr. 13.9). Obdobně existují metody měření průhybu jednostranně pokoveného pásu. V ČR je používán měřicí přístroj (IS metr) se zkušebním vzorkem ve tvaru pásu (250 x 10 x 0,05 mm) nebo drátu (0 0,2 až 0,5 mm) jednostranně upnutého. Délkové změny jsou snímány číselníkovým úchylkoměrem nebo bezkontaktním snímačem.

Vlastní pnutí vytvořených povlaků se často liší od hodnot vypočtených, nehrají zde roli jen různé součinitelé teplotní roztažnosti, ale i fázové přeměny, nehomogenní teplotní pole, různost deformací apod. Důležitou není jen absolutní hodnota hladiny napětí, ale i charakter rozložení

v průřezu (obr. 13.10). Velikost pnutí je možno určovat (s určitými omezeními) klasickými metodami (např. tensometrie, vývrty, rtg. difrakce apod.).

Struktura a složení

U kovových ev. anorganických povlaků strukturou rozumíme velikost, tvar, uspořádání jednotlivých fází - u organických povlaků obvykle rozložení a velikost pigmentů v povlaku.

Pro pozorování se používá metod světelné a elektronové mikroskopie. Potíže vznikají při sledování velmi tenkých vrstev a vrstev s výrazně rozdílnými mechanickými i chemickými vlastnostmi. Při měření mikrotvrdosti ev. při použití rentgenové difraktografie je nutno počítat s možností ovlivnění výsledků podkladovým materiálem.

V závislosti na technologii povrchové úpravy se může výsledné složení povlaku odlišovat od složení použitého povlakového materiálu. Pro zjištění chemického složení povlaků jsou uplatňovány metody uvedené v kap. 12.1.

Tab. XIX: Složení rozpouštěcích a reakčních činidel pro kapkovou zkoušku

Povlak	Rozpouštěcí činidlo	Reakční činidlo - zabarvení
Ag	HN ₃ konc.	10 % K ₂ Cr ₂ O ₇ - červenohnědé
Cd	HCl konc.	10 % Na ₂ S - žlutocitronové
Cr	HCl (1:1)	(NH ₄) ₂ S - zelené
Cu	HCl konc.	NH ₄ OH - modré
Fe	HCl konc. + 10 % H ₂ O ₂ (2:1)	10 % CuSO ₄ na povlak - červené 10 % NH ₄ CNS - tmavočervené
Ni	HCl konc.	NH ₄ OH + 1 % dimetyloxim - červené
Sn	HCl (1:1)	10 % Na ₂ S - hnědé
Zn	HCl (1:1)	10 % Na ₂ S - bílé

Rychlou a jednoduchou provozní metodou pro rozlišení složení povlaku je **kapková zkouška**. Na odmaštěný vzorek se nanese rozpouštěcí činidlo a po jeho zreagování se přikládá filtrační papír napuštěný reakčním činidlem. V přítomnosti hledaného kovu se objeví charakteristické zabarvení (tab. XIX).

Moderní metodou sloučující zjišťování chemického složení spolu s hodnocením tloušťky povlaku je **optická emisní spektrometrie s doutnavým výbojem** GDOS (Glow Discharge Optical Spektrometry). Vzorek je umístěn vodivě na prstenci katody tzv. Grimmovy lampy. Přivedením napětí několika set voltů mezi anodu a katodu dochází k zažehnutí doutnavého elektrického výboje v prostoru napuštěného argonu o tlaku cca 10² Pa. Kladné argonové ionty, urychlované elektrickým polem, dopadem uvolňují ze vzorku atomy. Odprášené atomy z povrchu vzorku se po průniku do zóny doutnavého výboje excitují a vysílají charakteristické záření, které je analyzováno spektrometrem. Odprašování povrchu vzorku a tím způsobovaná eroze vzorku do hloubky je při tom velmi rovnoměrný a dobře reprodukovatelný proces. Tím je umožněno získat informaci o složení vzorku do hloubky pod povrchem tj. tzv. hloubkový profil.

Nasáklivost, elektrické vlastnosti

Projevuje se bobtnáním, puchýřkováním, změnou fyzikálně mechanických a tím

1 ochranných vlastností nátěrů. **Nasáklivost** se určuje jako hmotnostní nebo objemové procento přírůstku hmotnosti nátěru zjištěné za podmínek zkoušky.

Při zkoušce podle ČSN 67 3092 se ponoří nátěr do destilované vody na dobu 24 nebo 48 hodin. Po vypořčení z vody se vzorek osuší mezi dvěma filtračními papíry, převálečkuje a zvaží. Sušení a vážení nemá trvat déle než 1 minutu. Při vyhodnocování zkoušky se stanoví:

$$\text{nasáklivost } N_s = \frac{m_3 - m_1}{S}$$

$$\text{vyluhovatelnoř Z} = \frac{m_2 - m_1}{S}$$

$$\text{hustota nátěrového filmu p} = \frac{m_4 - m_1}{S \cdot p}$$

$$\text{objemová nasáklivost } N_{R50} = \frac{m_2 - m_1}{S} \cdot \frac{t'}{m} \cdot 3422$$

S - plocha obou stran vzorku (m²), m - hmotnoř vzorku bez nátěru, m₁ - hmotnoř vzorku s nátěrem po zaschnutí, m₂ - hmotnoř vzorku s nátěrem po vyjmutí z vody a osušení, m₃ - hmotnoř vzorku s nátěrem po vyjmutí z exikátoru, m₄ - hmotnoř vzorku bez nátěru ponořeného ve vodě, m₅ - hmotnoř vzorku s nátěrem ponořeného ve vodě, p - hustota nátěrového filmu, N_s - skutečná nasáklivost, N_{R50} - objemová nasáklivost, redukováná na tlouřtku 50 μm

Hodnocení elektrických vlastnoř převažuje u výrobků v elektrotechnickém průmyslu. Jedná se hlavně o kontrolu měřného i přechodového odporu. Používají se přímá odporová měření při zapojení do různých typů můřků i metody vířivých proudů.

Pájitelnoř je schopnoř povlaku vytvářet vrstvu pájky lnoucí na povrchu. Závisí nejen na druhu povlaku, ale i na jeho krystalické struktuře, čistotě a přítomnoři pasivačních vrstev. Vlastní zkouřka se provádí za dohodnutých podmínek. Pájka je přiložena na předeřhřatý vzorek ev. vzorek je ponořen do roztavené pájky. Mírou pájitelnoři je plocha pokrytá pájkou.

Tab. XX: Přehled měření tlouřtek a jejich přesnoři

Metoda	Varianta	Přesnoř [%]
Destruktivní - Chemická Elektrochemická Mechanická	Snímací Kapková, praménková Culometrická Výbrus Délkových měření Mokré stopy	±10 ±20 ±5 ±1 0,05 až 0,5 μm ±10
Nedestruktivní - Magnetická Elektromagnetická Vířivých proudů Izotopová Termoelektrická Průrazného napětí Optická	Odrhová Indikující magnetický tok	±10 ±5 ±5 ±5 ±4 ±12 ±15 ±3

13.3 Ochranné vlastnoři

Účinnost a odolnoř proti působení vnějších znehodnocujících vlivů charakterizují ochranné vlastnoři povlaků. Závisí na průběhu interakce prostředí-povlak

a mechanismem působení povlaku. Ochranné vlastnoři jsou ověřovány měřeními (tlouřtky, pórovitosti) nebo zkouřením v přirodních, provozních i laboratorních podmínkách.

13.3.1 Tloušťka

Tloušťka povlaku představuje základní nepřímý ukazatel očekávané účinnosti provedené ochrany proti působení vlivů vnějšího prostředí. Významnost, průkaznost a schopnost výpovědi naměřeného údaje tloušťky závisí na typu povlaku a mechanismu jeho ochranného působení. Tloušťka přímo ovlivňuje bariérový efekt povlaku, jeho dokonalou celistvost, pórovitost i další řadu fyzikálně chemických vlastností. Obvykle v oboru povrchových úprav se tloušťka udává v μm , u fosfátových povlaků a povlaků vytvářených žárově ponorem do roztaveného kovu se uvádí jako plošná hmotnost.

Rozsáhlý soubor metod měření tloušťky (tab. XX) lze členit na:

- metody destruktivní - vhodné u povrchových úprav hromadného charakteru, u vícevrstevných povlaků umožňují kontrolu tloušťky jednotlivých vrstev
- metody nedestruktivní - vhodné pro rychlá měření a automatizaci měřících operací.

Pro optimální metodu a výběr vhodného přístroje pro měření tloušťky je nutno uvažovat hlediska:

- měřitelnost kombinace povlak-podklad
- charakter kontroly
- velikost a geometrický tvar měřeného místa i výrobku
- rozsah kontrolovaného souboru

Destruktivní metody

Metoda snímací (chemická, elektrochemická)

Jedná se o destruktivní metodu stanovení průměrné tloušťky (ČSN 03 9046) pro různé kombinace povlak-podklad. Není vhodná pro slitinové povlaky s neznámou hustotou, naopak je využívána u fosfátových vrstev. Tloušťka je určována u rozdílu hmotností povrchově upraveného výrobku a výrobku bez povlaku. Toho je možno dosáhnout chemickým nebo elektrochemickým

rozpuštěním povlaku ev. základního materiálu. Pro první případ:

$$h = \frac{m_1 - m_2}{p \cdot S}$$

h - průměrná tloušťka povlaku, m_1 - hmotnost výrobku s povlakem, m_2 - hmotnost výrobku bez povlaku, p - hustota povlaku, S - pokovená plocha

Přesnost měření závisí na selektivitě funkce snímacího roztoku, přesnosti stanovení povrchu i rozdílu hmotnosti a rovnoměrnosti povlaku.

Tab. XXI: Složení zkušebních roztoků pro kapkovou metodu

Povlak	Složení roztoku	k_i (k_i) pro roztok
Cr	11,5 N HCl	0,0202
Ni	300 g FeCl ₃ · 6 H ₂ O ve 300 cm ³ dest. vody; 100 g CuSO ₄ · 5 H ₂ O ve 300 cm ³ dest. vody; - smísit a doplnit dest. vodou na 1000 cm ³	0,70
Cu	44 g AgNO ₃ - doplnit dest. vodou na 1000 cm ³	1,08
Cd, Zn	200 g KJ rozpustit v 200 cm ³ přidat 100 g J - doplnit dest. vodou na 1000 cm ³	1,24
Sn	50 g FeCl ₃ · 6 H ₂ O ve 150 cm ³ HCl ($p=1,19$), 20 g CuSO ₄ · 5 H ₂ O v 300 cm ³ dest. vody, smísit a doplnit dest. vodou na 1000 cm ³	0,55

Metoda kapková

Je nejjednodušší a dosti rozšířenou metodou stanovení místní tloušťky (ČSN 03 8156) pro tloušťky od 2 do 10 μm (pro chrom od 0,06 do 1,2 μm). Počet kapek zkušebního roztoku (n) nutný k chemickému rozpouštění povlaku určuje místní tloušťku (h):

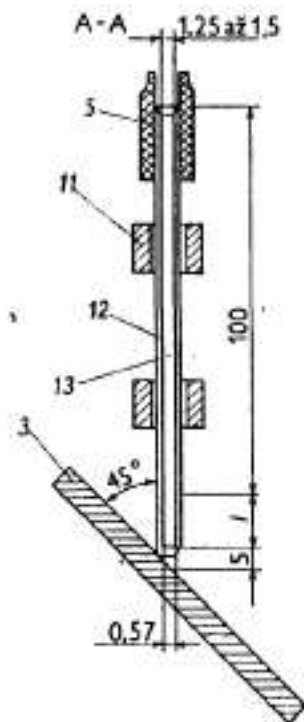
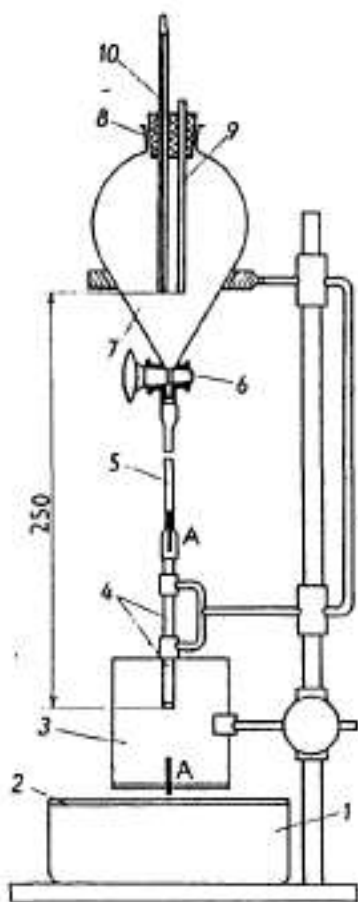
$$h = k_t \cdot (n - 1)$$

k_t - převodní konstanta (závislá na teplotě)

Pro tenké povlaky dekorativního chromu se měří doba (t) nutná k proleptání povlaku jednou kapkou (od vzniku vývoje plynu do jeho ukončení):

$$h = k_l \cdot t$$

Na odmaštěný povrch se nanese kapka kapátkem nebo kapilárou. Při měření tloušťky povlaků Ni, Cd, Sn je doba reakce 30 s - u povlaků Cu, Zn, Ag se kapka ponechává reagovat 60 s. Po uplynutí reakční doby se kapka odsaje buničitou vatou a nanese další kapka. Doporučené složení zkušebních roztoků jsou v tab. XXI.



Obr. 13.11: Zařízení pro měření tloušťky praménkovou metodou /1,2-sběrná miska, 3-vzorek, 4-kapilára, 5-pryžová hadička, 6-kohout, 7-nálevka, 8-zátka, 9-přívod vzduchu, 10-teploměr, 11-držák, 12-ochranná trubka, 13-počátek zúžení kapiláry/

rozpouštění povlaku za řízených elektrochemických podmínek. Tloušťka povlaku je odvozena z Faradayova

zákona v závislosti na prošlém náboji:

I.t.k.r

h=

10.S.p

Metoda praménková

Jedná se o laboratorní metodu stanovení místní tloušťky (ČSN 03 8156, 03 9046) pro tloušťky min. 5 μm a plochy nad 0,5 cm^2 . Tloušťka (h) se určuje z doby (t) chemického rozpouštění povlaku:

$$h = k_2 \cdot t$$

Přesnost měření závisí na uspořádání zkušebního zařízení, teplotě, stanovení konce měření i převodní konstanty k_2 . Zařízení je znázorněno na obr. 13.11.

Metoda culometrická

je provozní i laboratorní metodou stanovení místní tloušťky (ČSN 03 8155) pro všechny kombinace kovů i kov-izolant, pro jednovrstvé i vícevrstvé povlaky v rozsahu od 0,2 do 50 μm (pro dekorativní chrom je pásmo posunuto od 0,06 μm). Do tloušťky 2 μm je uznávána jako rozhodčí metoda, uplatňuje se při kalibraci normálů tloušťky pro nedestruktivní měřiče, může zachytit i tloušťku difúzních mezivrstev při žárovém pokovování.

Princip culometrické metody spočívá v anodickém

h - tloušťka povlaku $/\mu\text{m}/$, I - anodický rozpouštěcí proud $/\text{A}/$, t - čas rozpouštění $/\text{s}/$, k - elektrochemický ekvivalent povlakového kovu $/\text{mg} \cdot \text{A}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, r - anodická proudová účinnost, S - plocha rozpouštěného povlaku $/\text{cm}^2/$, p - hustota povlakového kovu $/\text{g} \cdot \text{cm}^3/$

Jestliže je povlak rozpouštěn vždy ve stejné ploše, za konstantních elektrochemických podmínek, potom je doba rozpouštění přímo úměrná tloušťce povlaku: $h = c \cdot t \cdot I$

c - konstanta pro danou kombinaci roztoku a kovu experimentálně stanovená $/\mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{A}^{-1}$, t - čas rozpouštění povlaku $/\text{s}/$, I - rozpouštěcí proud $/\text{A}/$

Tab. XXII: Složení zkušebních roztoků pro přístroj Mimet

Označení roztoku	Složení /na 1000 ml roztoku/
1	Kyselina amidosulfonová 100 g, emulgátor T 0,5 g, upravit na pH 7 čpavkem (cca 80 ml)
2	KCl 75 g, KNO_3 75 g, kyselina citrónová 81 g, KOH 27 g, emulgátor T 0,5 g
	Na_2CO_3 100 g
4	KCl 40 g, NH_4Cl 30 g, emulgátor T 0,5 g
5	NH_4NO_3 800 g, NH_4OH konc. 4 ml, emulgátor T 0,5 g
7 a	NH_4NO_3 800 g, emulgátor T 0,5 g
7 b	Thiomočovina 3,8 g v 50 ml H_2O -(před použitím smíchat 7a a 7b v poměru 19:1)
8	HCl konc. 100 ml, emulgátor T 0,5 g
9	H_2SO_4 konc. 100 g, CrO_3 50 g
10	CH_3COONa 200 g, $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 200 g, emulgátor T 0,5 g
11	KF 100 g
12	NaCl 100 g, emulgátor T 0,5 g

Z řady zařízení je u nás často využíván při stroj domácí provenience (SVUOM) Mimet. Přiložením miniaturního snímače naplněného vhodným zkušebním roztokem na měřený povlak dochází, za řízených elektrochemických podmínek, k rovnoměrnému anodickému rozpouštění povlaku. Současně zapojený měřič potenciálu mezi podkladem a snímačem indikuje průběh rozpouštění. V okamžiku odleptání povlaku dochází k

Tab. XXIII: Použitelnost typů zkušebních roztoků výraznému

Povlak	Základní materiál				
	Cu, Ms	ocel	AI	Ni	nekov
Cu		5	5	5	5
Sn	2	1	1	1	1
Cr		1	1	1	
Cd	4	1	1	1	
Ni	8	7	7	7	
Ni ch.		9	9		
Pb	10	10	10	10	
Ag	11	1	1	1	1
Zn	12	1	1	1	

potenciálovému skoku, který je využit k automatickému ukončení měření. Z hlediska elektronické koncepce je přístroj řešen jako intenziozstat, zajišťující stabilizované pracovní elektrochemické podmínky rozpouštění, spojený s voltmetrem měřícím okamžité napětí na snímači a integrátorem, udávajícím podle doby rozpouštění přímo hodnotu měřené tloušťky povlaku. Složení zkušebních roztoků je uvedeno v tab. XXII, jejich použitelnost pak v tab. XXIII.

Metoda výbrusu

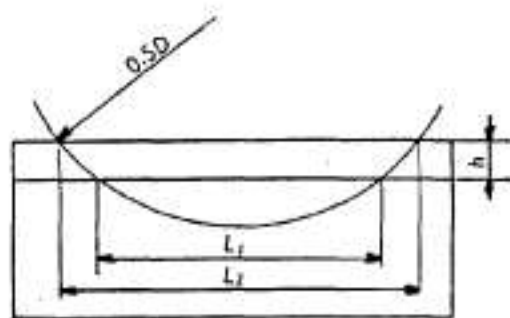
Tato univerzální destruktivní metoda (ČSN 03 8156) je od tloušťky povlaku 2 μm uznávána jako rozhodčí metoda. Tloušťka se určuje přímým měřením na metalografickém výbrusu pod mikroskopem.

Pro zvětšení měřené tloušťky je možno provádět šikmé výbrusy ev. sledovat tloušťku povlaku tzv. probusem (je možno použít brusného kotouče nebo ocelové kuličky s diamantovou pastou tzv. kalotest) - tloušťka povlaku $/h/$ se pak rovná

(obr. 13.12): $h =$

$$4R$$

R - poloměr kotouče; L_1, L_2 - odečtené délky probusů

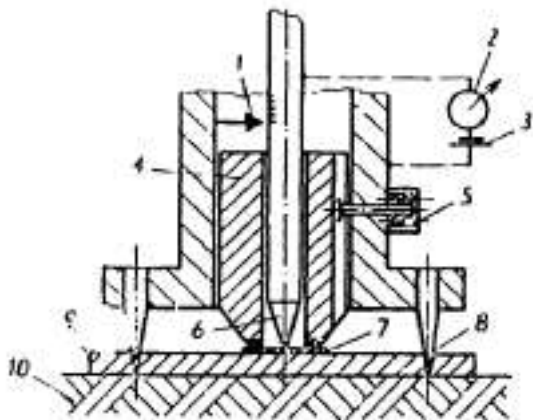


Je relativně nejpresnější metodou (maximální

Obr. 13.12: Princip metody probusů chyba $\pm 1 \%$). K zvýraznění rozhraní a sledování mikrostruktury povlaku je výbrus naleptáván. Právě toto a příprava (preparace) vzorku může působit určité obtíže. Metodou je možno sledovat i difúzní vrstvy.

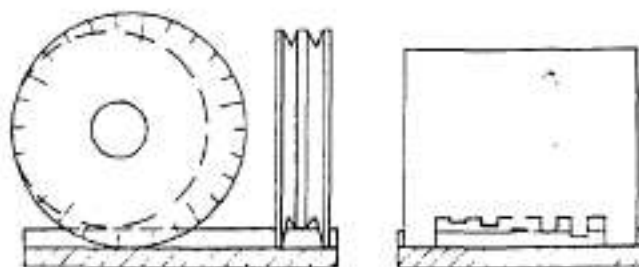
Metoda délkových měření

Místní tloušťka se určuje měřidlem z rozdílu údaje odečteného v místě, kde je povlak sejmut a v jeho okolí.



Dotyková varianta používá různých druhů měřidel např. mikrometr, číselní kovy úchylkoměr ap.

U nezaschlých i zaschlých nevodivých nátěrů na vodivé podložce se používá vpichovací varianta (obr. 13.13), která spočívá v odečtu posunu vpichovací jehly mezi povrchem povlaku a základem odečtu na



mikrometru.

Obr. 13.13: Princip vpichovací metody měření tloušťky /1-stupnice, 2-měřič napětí, 3-suchý článek, 4-přidržovač, 5-pomocný dotyk, 6-měřící hrot, 7-vodivá fólie, 8-pomocné hroty, 9-měřený nevodivý povlak, 10-základní vodivý materiál/

a)

b)

Obr. 13.14: Princip měření tloušťky metodou mokré stopy /a-odvalovací kotouč, b-měřicípravítka/

Metoda mokré stopy

K měření mokrého (nezaschlého) nátěru se používá odvalovací kotouč nebo měřícího pravítka (obr. 13.14). Tloušťka se stanoví podle otisku nezaschlého filmu na kalibrovaném excentrickém kotouči nebo měřícím zubu. Všechna měření je nutno provádět ihned po nanesení nátěrové hmoty, protože se vzhledem k těkání rozpouštědel tloušťka nátěru rychle mění.

Nedestruktivní metody

Měření tloušťky povlaku nedestruktivním způsobem je ovlivněno typem snímače, povlaku a základního materiálu. Signál snímače závisí na souhrnném vlivu fyzikálně chemických a fyzikálně

mechanických vlastností měřeného místa i souhrnu vnějších vlivů. Jsou to metody srovnávacího charakteru, pro objektivní zjišťování tloušťky povlaku je nutné provádět kalibraci.

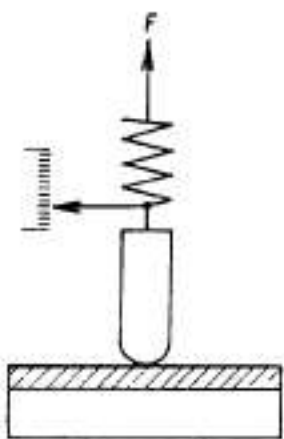
Metoda magnetická

Magnetická metoda představuje nejjednodušší způsob měření tloušťky nemagnetických (kovových i nekovových) povlaků na magnetickém podkladu. Měření povlaku Ni je problematické v závislosti výsledné permeability na složení lázně. Těžiště uplatnění je v rychlé provozní kontrole nenáročné na vysokou přesnost. Přesnost měření závisí na permeabilitě a remanenci základního materiálu, tvaru, velikosti, drsnosti, tloušťce základního materiálu i zabezpečení polohy snímače. Měřicí rozsahy se pohybují v pásmech od 0 do 100 μm pro kovové povlaky a pro organické povlaky od 0 do 1000 μm .

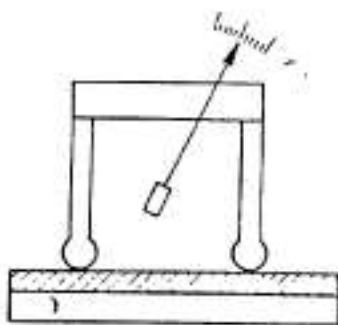
Existuje několik variant měření tloušťky povlaku:

- odtrhová varianta spočívá v měření síly nezbytné k odtržení permanentního magnetu od povlaku (obr. 13.15) - tloušťka se stanoví z převodního grafu nebo na stupnici přístroje
- varianta indikující rozložení magnetického pole (obr. 13.16) určuje změnu magnetického pole dvou permanentních magnetů přiložených na povlakovaný materiál
- varianta indikující magnetický tok spočívá v indikaci magnetického toku, který je závislý na přiblížení snímače k feromagnetickému materiálu, citlivým prvkem (obr. 13.17)

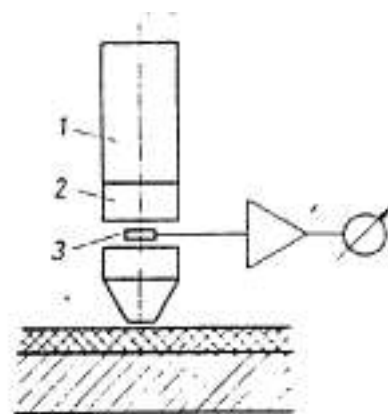
Přenosný magnetický tloušťkoměr METRA typu 634 (rozsah 10 až 1000 μm) a 635 (rozsah 2 až 100 μm) pracuje na odtrhovém principu. Je tužkového tvaru, sestává z permanentního magnetu, měrné pružiny, napínacího a ukazovacího ústrojí. Měření se provádí kolmo k měřenému povrchu. Permanentní magnet se odtrhává napínáním pružiny. V okamžiku odtržení magnetu se ukončí napínání a údaj prodloužení pružiny na stupnici přístroje se podle kalibrační křivky převede na μm tloušťky povlaku.



Obr. 13.15: Princip odtrhové magnetické metody



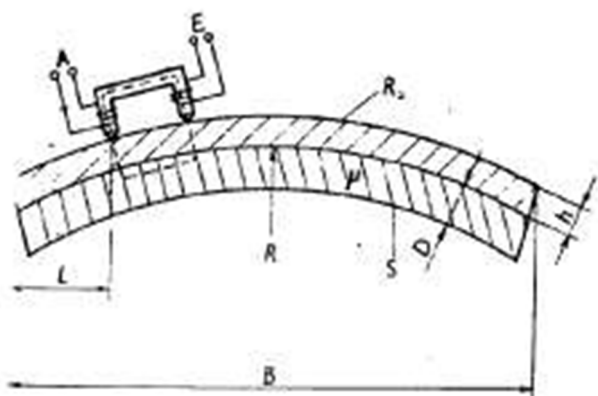
Obr. 13.16: Princip metody indikující změnu magnetického pole



Obr. 13.17: Princip metody indikující magnetický tok /1- permanentní magnet, 2-pólový nástavec, 3-čidlo/

Metoda elektromagnetická

Podstata měření tloušťky spočívá ve zjišťování změny magnetického toku, který se uzavírá v obvodu snímače (obr. 13.18). Střídavé elektromagnetické pole snímače je buzeno z pomocného zdroje elektrické energie.



měření tloušťky a vlivy působící na měření tloušťky

Oblast využití této metody je zcela shodná s magnetickou metodou. Metoda však umožňuje měřit s vyšší přesností (3 až 6 %), je proto určena především pro laboratorní a náročnější měření. Měřiče tloušťky jsou řešeny jako univerzální s volitelnými rozsahy (např. Ultrametr).

Metoda vířivých proudů

Princip metody spočívá ve vyhodnocení zpětného působení vířivých proudů vznikajících v elektricky vodivém materiálu při přiblížení cívky snímače napájené z vysokofrekvenčního zdroje. Metoda je

vhodná pro tři oblasti:

- izolant / elektricky vodivý podklad
- elektricky vodivý povlak / izolant
- elektricky vodivý povlak / elektricky vodivý podklad

Podmínkou účinného uplatnění v první oblasti je pouze výkon vysokofrekvenčního zdroje. Mezi nejobvyklejší aplikace patří měření Al_2O_3 na Al (rozsah 0 až 50 μm , resp. 0 až 200 μm) i organické povlaky na vodivých nemagnetických materiálech (Al, Cu, Zn ap.). V těchto případech je systém vybaven automatickou kompenzací vodivosti podkladu (obvyklé rozsahy 0 až 500 μm resp. 1000 μm - s přesností cca $\pm 5 \%$).

Uplatnění druhého případu (např. napařený kov na keramice) limituje hloubka vnikání vířivých proudů δ , která musí být větší než měřená tloušťka povlaku: $\delta = 5,1 \cdot 10^2 \sqrt{\rho / f}$

ρ - měrná vodivost materiálu /S.mV, f - pracovní kmitočet vysokofrekvenčního zdroje /MHz/

Kritériem vhodnosti použití pro třetí případ je podíl vodivosti povlaku a podkladu. Pro hodnotu poměru nižší než 0,7 nebo přesahující 1,2 lze metodu využít s dostatečnou rozlišovací schopností. Nejlepších výsledků se dosáhne při měření tloušťky vysoce vodivých povlaků nanesených na podstatně méně vodivém podkladu.

Metoda izotopová

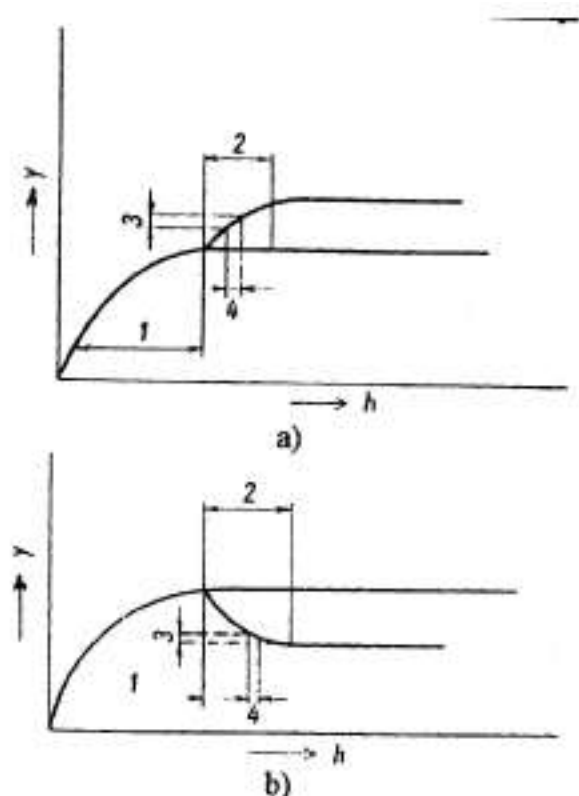
Existují dvě varianty využití izotopů pro měření tloušťky povlaků:

- metoda izotopová odrazová
- metoda izotopová fluorescenční

Prvou metodu je možno uplatnit v závislosti na rozdílu atomových čísel povlaku Z_p a základu Z_z dle kriteria:

$$\frac{Z_z - Z_p}{Z_p} > 3$$

Intenzita záření (3 odraženého od povrchu je úměrná tloušťce povlaku (pokud je menší než vrstva nasycení). Při $Z_z < Z_p$ stoupá intenzita odraženého záření s rostoucí tloušťkou, při $Z_z > Z_p$ klesá intenzita odraženého záření s rostoucí tloušťkou (obr. 13.19).



Obr. 13.19: Průběh závislosti odraženého záření f_i na tloušťce povlaku a) $Z_p > Z$; b) $Z_p < Z$; h -tloušťka, y -počet odražených částic J_3 , 1- nekonečná tloušťka základu, 2- nekonečná tloušťka povlaku, 3- změna záření fr 4- tloušťka/

stanovena v závislosti na elektrické pevnosti měřené při rostoucím stejnosměrném napětí (od 200 V do 3 kV). V okamžiku dosažení elektrické pevnosti povlaku začíná protékat mezi hroty snímače přes pórovitou oxidovou vrstvu náběhový difúzní proud (cca 10^6 A).

13.3.2 Pórovitost

Pórovitost ochranného povlaku společně s tloušťkou je přímým ukazatelem kvality a účinnosti proti vlivům vnějšího agresivního prostředí. Významnost pórovitosti závisí na účelu povlaku a mechanismu jeho ochranného působení.

Pórovitost je určována jako stupeň nepokrytých, převážně mikroskopických oblastí na podkladovém materiálu, množství dutin v povlaku. Z hlediska velikosti je možno póry dělit na:

- makroskopické (větší než 100 μm)
- mikroskopické (od 1 do 100 μm)
- submikroskopické (od 0,001 do 0,1 μm)

Při hodnocení korozní významnosti musí být uvažována nejen velikost, ale i umístění póru v povlakovém systému. Z tohoto hlediska mohou být póry tříděny na:

- průchozí (korozně nejvýznamnější)
- neprůchozí (potenciální možnost vzniku průchozích v průběhu provozního namáhání)

Ve statické verzi jsou přístroje uplatňovány v laboratořích, v kontinuální verzi v provozech povrchových úprav. Přesnost měření se pohybuje od 5 do 10 %. Využívá se obvykle pro tenké povlaky (v závislosti na použitém izotopu), maximální rozsah měření bývá 80 μm .

Fluorescenční metoda je proti metodě odrazové citlivější (použití do 1 μm resp. maximální rozsah do 25 μm) a také kritérium použití je vhodnější: $(Z_z - Z_p) > 1$

Měřítkem tloušťky je intenzita vybuzeného fluorescenčního rtg. záření, jako sekundárního účinku při ozařování povrchu zářením primárním.

Metoda termoelektrická

Tloušťka je určována v závislosti na termoelektrickém napětí vznikajícím na termočláncu rozhraní fáze Ni - základní materiál. Snímač je vytemperován na cca 180 °C, přesnost měření bývá 15 %. Metoda (ČSN 03 8152) je vhodná pro jednovrstvé ev. kombinované niklové povlaky tloušťky od 5 do 25 μm .

Metoda průrazného napětí

Jedná se o provozní i laboratorní metodu vhodnou pro povlaky Al_2O_3 na hliníku v rozsahu od 2 do 25 μm , přesnost měření je maximálně ± 15 % (závisí na struktuře oxidické vrstvy). Tloušťka povlaku je

- inherentní (významnost závisí na poloze a velikosti, u podkladu, v povlaku)

Základní pórovitost vzniká v průběhu vytváření povlaku, může být:

- strukturní (typická pro kovové povlaky) - submikroskopické póry závisí na provozních podmínkách technologie vylučování
- související s kvalitou přípravy podkladu - mikro a makroskopické póry jsou vyvolány nehomogenitami v podkladu, přítomností vlastních nebo ulpělých nečistot
- související s kvalitou vytváření povlaku - jsou vyvolány rušivými vlivy typickými pro určitou technologii nanášení (např. vlhkost, prašnost, vývoj vodíku, vnitřní pnutí atp.)

Následná pórovitost vzniká v důsledku funkčního a korozního namáhání povlaku. K porušení celistvosti povlaku a vzniku trhlin může dojít i při následném zpracování výrobku.

Je vyvinuta řada metod kontroly pórovitosti. Zkušební metody možno členit do dvou skupin:

- kvalitativní metody (vizuální vyhodnocování počtu pórů po expozici v předepsaných podmínkách, s místní lokalizací pórů)
- kvantitativní metody (pórovitost je stanovena číselným údajem jako index pórovitosti při expozici na zvolené ploše)

Z hlediska metodických postupů se zkoušky pórovitosti člení na:

- chemické
- elektrochemické
- fyzikální

Metody chemické

Chemická reakce zkušebního prostředí (kapalného, plynného) s materiálem základu, v určitém čase, vyvolá v místech průchozích pórů barevné skvrny (produkty koroze podkladu), které jsou indikovány. Metody jsou příbuzné řadě modelových korozních zkoušek. Metody umožňují kvalitativní i kvantitativní stanovení průměrné pórovitosti z vymezené plochy. Metody jsou vhodné pro běžnou kontrolu v provozu, pro přímé určení četnosti a rozložení pórů na zkoušeném povrchu, popř. indexu pórovitosti.

Aplikace zkušební roztoku může být různá:

- integrální ponorová varianta (spočívá v zanoření povrchu)
- místní varianta (roztok nanášen na vymezenou plochu nebo v příkládací verzi je filtrační papír nasycený roztokem přiložen na vymezenou plochu)
- komorová zkouška (vzorek umístěn ve zkušební komoře)

Při kvalitativním hodnocení se zjišťuje četnost a rozložení pórů na zkoušeném povrchu. Kvantifikace výsledku je možná stanovením podílu pórovitosti *ÍPI* (ČSN 03 8153, ČSN 03 8510) prostřednictvím měrné síťky přiložené na povrch a výpočtem podílu čtverců obsahujících póry *lni* a

počtu všech čtverců měrné mřížky /N/:

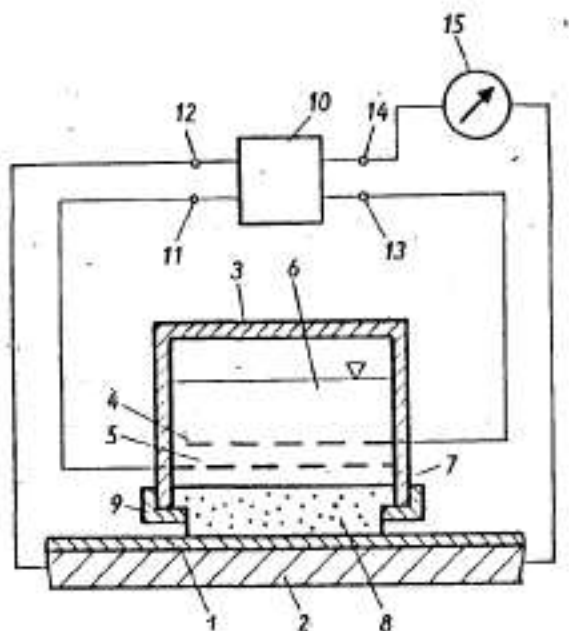
$$P = n$$

Hodnotu pórovitosti lze provádět i podle srovnávacích normanálů pórovitosti. Při přímém kvantitativním pojetí metody je měřítkem pórovitosti množství rozpuštěného podkladu za určitou dobu /mg.nr²/.

Příkladem chemické metody je zkouška pórovitosti fosfátovaných povlaků na oceli. Zkušební roztok: $K_3Fe(CN)_6$ 1 g, Na_2SO_4 kryst. 5 g, destilovaná voda 1000 ml.

Zkoušený povrch se před měřením pórovitosti odmastí a osuší. Odstřížky filtračního papíru se vloží na 1 minutu do zkušební roztoku. Okapaný vlhký papír se přitiskne na zkoušené místo a nechá exponovat 10 minut. Poté se opatrně sejme, vypere a nechá volně uschnout. Hodnotí se množství, ev. velikost a rozložení sytě zelenomodrých bodů.

Metody elektrochemické



Obr. 13.20: Princip elektrografické metody měření pórovitosti povlaků /1-povlak, 2-jednostupňové indikaci obsahuje elektrolyt podklad, 3-kryt, 4-protielektroda, 5-pomocná elektroda, 6-zkušební roztok, 7,8-těsnění, 9-rozpouštěného podkladu. Při dvoustupňové víko, 10-potenciostat, 11,12-polarizační napětí, 13,14-okruh korozního proudu, 15-kontrolní přístroj/

Toto zapojení udržuje automaticky konstantní (katodou).

Měřicí systém EP-test používá jako indikační papír tenký, lesklý, neexponovaný, ustálený fotografický papír. Ten se položí želatinovou vrstvou na měřený povrch a na něj pak snímač přístroje (obr. 13.20). Volbu proudové hustoty, nastavení potenciálu, ukončení měření zajišťuje automatika přístroje pro kontrolovanou kombinaci povlak-podklad. Po expozici se papír vyvolá v indikačním roztoku (tab. XXIV a XXV).

Podkladový materiál je za kontrolovaných elektrochemických podmínek anodicky rozpouštěn, ionty procházejí póry povlaku k pomocné protielektrodě. V kvalitativním provedení metody jsou ionty rozpuštěného kovu zjišťovány barevnými skvrnami na zkoušeném povrchu (viz chemická metoda) nebo na pórogramu (vloženém indikačním papíře). V kvantitativním provedení se zjišťuje obsah rozpuštěného podkladu ve zkušební roztoku, nebo se měří celkový korozní, rozpouštěcí anodový proud, který je měřítkem celkové plochy pórů. Metody vyžadují stabilizaci potenciálu při anodické polarizaci vzorku (úroveň potenciálu zaručuje, že materiál povlaku je v pasivním stavu a materiál povlaku ve stavu aktivním).

Elektrografické provedení spočívá v přiložení papíru nasyceného zkušebním roztokem na který se umístí protielektroda. Při měření pórovitosti povlaků /1-povlak, 2-jednostupňové indikaci obsahuje elektrolyt podklad, 3-kryt, 4-protielektroda, 5-pomocná elektroda, 6-zkušební roztok, 7,8-těsnění, 9-rozpouštěného podkladu. Při dvoustupňové víko, 10-potenciostat, 11,12-polarizační napětí, 13,14-okruh korozního proudu, 15-kontrolní přístroj/

Tab. XXIV: Volba zkušebních a indikačních roztoků elektrografické potenciostatické metody

Povlak	Základní materiál				
	Cu, Ms	ocel	Al	Ni	Ag
Cu		Z1/I1	Z2/I3		
Sn		Z1/I1			
Cr	Z1/I2	Z1/I1	Z2/I3	Z3/I4	
Au	Z1/I2			Z3/I4	Z3/I7
Ni	Z4/I2	Z1/I1	Z2/I3		
Al_2O_3			Z2/I3		
fosfát		Z1/I1			

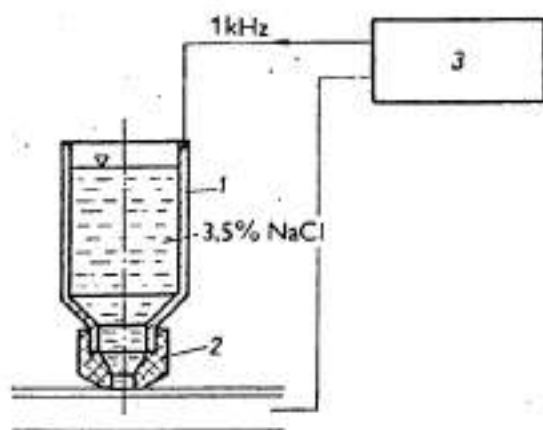
Tab. XXV: Složení pracovních roztoků elektrostatické potenciostatické metody

Zkušební roztok	Složení	Indikační roztok	Složení
Z 1	1 % Na ₂ SO ₄	11	1 % K ₃ Fe(CN) ₆
Z 2	1 % KCl	12	1 % K ₄ Fe(CN) ₆
Z 3	1 % NH ₄ NO ₃	13	0,1 % Aluminon
Z 4	1 % NH ₃	14	1 % dimethylglyoxim v alkoholu
		17	1 % K ₂ CrO ₃ + 1 % CH ₃ COONH ₄

Metody fyzikální

Zjišťování pórovitosti je založeno na uplatnění fyzikálních principů (mechanických, optických, elektrických ap.) při určování přímé propustnosti povlaku. Jednotlivé varianty se uplatňují u různých druhů povlaků a v různém rozsahu:

- snímací varianta - míra propustnosti se stanoví po sejmutí povlaku
- optická varianta - mění se množství světla prošlého povlakem
- plynná varianta - měřítkem množství plynu prošlého při konstantním přetlaku, ev. tlakový rozdíl
- izotopová varianta - měří se množství rtg. (γ) prošlého záření, zdrojem záření může být i izotop nanesený na podklad
- vysokonapěťová varianta - zjišťuje se náběhový ionizační proud mezi elektrodou snímače a podkladovým materiálem při namáhání povlaku vhodnou intenzitou elektrického pole (jedná se o úpravu přístroje pro měření průrazného napětí)



Obr. 13.21: Princip měření stupně utěsnění anodicky oxidované vrstvy /1-elektroda, 2-těsnění, 3-měřič impedance/

- impedanční varianta - měřítkem impedance povlaku po přiložení snímače s vodivým elektrolytem, dosáhla největšího uplatnění

Impedanční metoda umožňuje nedestruktivní stanovení průměrné pórovitosti z vymezené plochy (ČSN 03 8150). Je vhodná pro kontrolu konverzních povlaků a stupně utěsnění anodicky oxidovaných povlaků na hliníku a jeho slitinách. Na kontrolovaný povrch zbavený nečistot a mastnoty se přiloží snímač (obr. 13.21) naplněný zkušebním roztokem (3,5 % KCl ev. NaCl). Po době nezbytné k difúznímu proniknutí roztoku se měří impedance. Vzhledem k tomu, že elektrické vlastnosti Al₂O₃ se mohou měnit

v závislosti na čase i podmínkách výroby a uskladnění, získané údaje jsou dosti relativní.

13.3.3 Korozní zkoušky

U povlaků s převažující ochrannou funkcí necharakterizují měřící metody jakost úplně. Odhad očekávané účinnosti povlaku vyžaduje současnou znalost korozního účinku prostředí a kinetiky znehodnocování povlaku. Vhodně volené zkoušky vzorků, výrobků nebo jejich částí ve skutečných popř. modelových podmínkách dávají obsáhlejší informaci o jakosti a

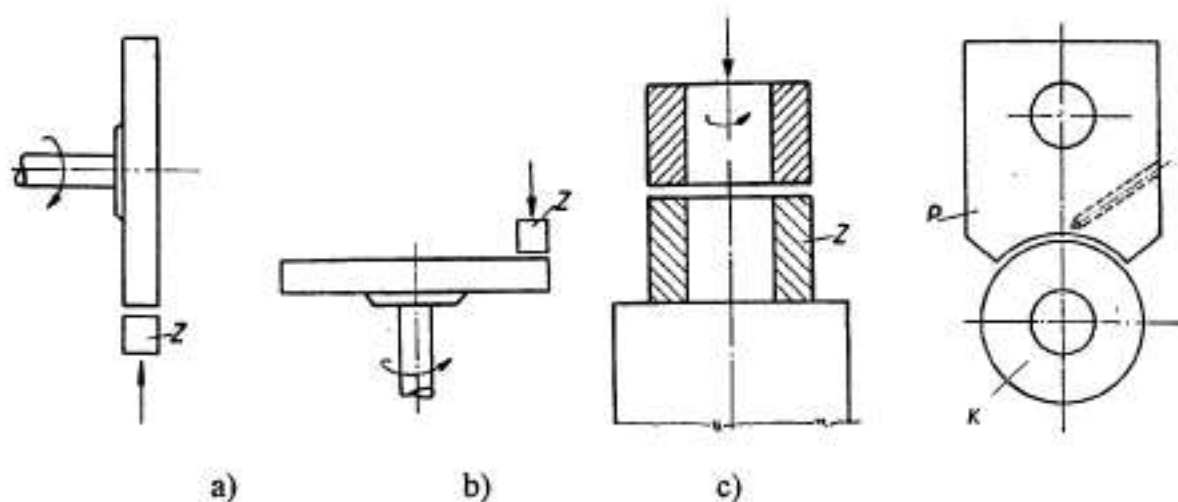
povlakových systémů. Kvalitativní a kvantitativní sledování změn vlastností povlaků při působení znehodnocovacích vlivů umožňuje objektivní posuzování ochranné účinnosti.

Metodika korozních zkoušek je probírána v předmětu „Koroze a protikorozi ochrana“.

Zkoušky probíhají v přírodních a provozních podmínkách i v podmínkách laboratorních (zkoušky modelové a urychlené). Vhodný typ zkoušky se volí v závislosti na cíli zkoušky, konkrétním průmyslovém využití výrobku a očekávaném prostředí jeho využití. Cíl zkoušky určuje volbu druhu zkoušek, jejich sled, počet zkušebních vzorků, dobu trvání zkoušek, metod hodnocení výsledků. Obvykle v dohodách mezi výrobcí a uživateli se určují způsoby zkoušek, hodnocení jejich výsledku a posuzování jakosti.

13.3.4 Zkoušky opotřebitelnosti

Odolnost proti opotřebení rozhoduje o životnosti povrchové ochrany a tím i životnosti výrobku. Opotřebení je často modelováno za podmínek blížících se podmínkám provozním. Obecně není možno docílit plného napodobení provozních podmínek. Opotřebení je obvykle hodnoceno úbytkem povlaku (substrátu) např. v $\text{mg} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{mm}^2$.



Obr. 13.22: Schéma způsobů vyvození adhezivního opotřebení/a-na tělísko pro zkoušku dle obvodu kotouče, b-na čele kotouče, c-na čele dutých válců/

Obr. 13.23: Zkušební Amslera

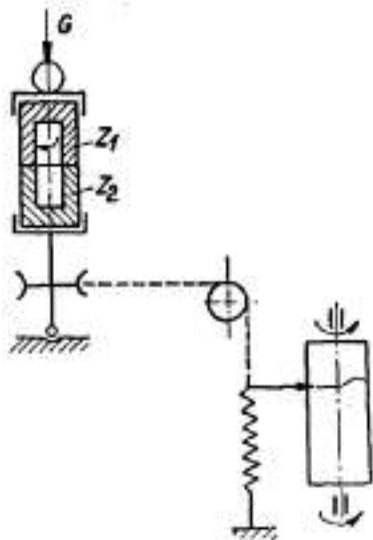
Použitý zkušební stroj by měl zajišťovat:

- dobrou reprodukci druhu opotřebení
- spolehlivost měření podmínek zatěžování
- umožnit měření v ustáleném stavu i za různých podmínek (např. mazání).

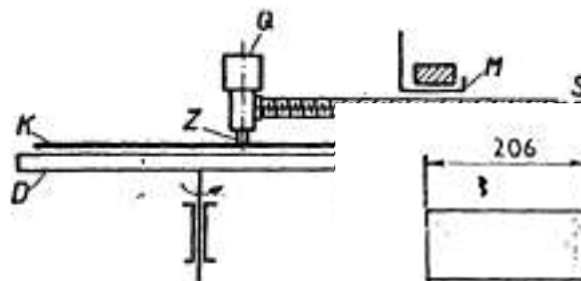
Většinou zkoušky opotřebení a zkušební stroje jsou děleny podle sledovaného průběhu opotřebení.

Princip vyvolání **adhezivního (kluzného) opotřebení** možno rozdělit do základních tří typů /obr. 13.22/.

Prvnímu typu zkoušky odpovídá Amslerův stroj /obr. 13.23/. Kotouč má průměr 30 až 50 mm a tloušťku 10 mm. Zátěžná síla je vyvozena pružinou, třecí síla je měřena dynamometrem. V příloze je zabudován termočlánek pro měření průběhu teplot během tření. Na stejném principu pracoval přístroj Skoda-Savin, kde opotřebení bylo vyvoláno rotujícím kotoučem ze slinutých karbidů o průměru 30 mm a šířce 2,5 mm. Nevýhodou této zkoušky změna měrného tlaku během zkoušky (stálá přitlačná síla, styčná plocha se zvětšuje).

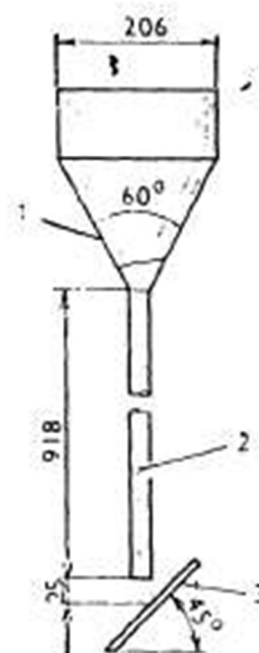


V
používán
sestaven
mají průr
zkoušek
i možnos



ní
je

Princip stroje
Příkladem



zkoušek je při stroj VÚMT Praha /obr. 13.25/. Na rovnoměrně se otáčející desce pokryté brusným plátnem spočívá zatěžovaný zkušební vzorek. Postupný pohyb vzorku (pro zajištění rovnoměrných podmínek) je uskutečněn šroubem a maticí. Výhodou tohoto zařízení je dobrá reprodukovatelnost výsledků, nízké tlaky a rychlosti při zatěžování.

Abrazivní opotřebení je např. zkoušeno dle ČSN 67 3083 (obr. 13.26). Vzorek povlaku se vystavuje pod úhlem 45° oděru abraziva dopadajícího z výšky 918 mm. Jako abraziva pro olejové nátěry se

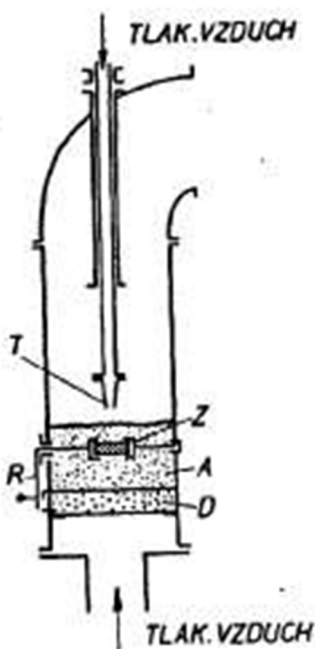
používá křemičitý písek, pro vysoce odolné povlaky ocelolitinová nebo korundová drť. Granulace abraziva je 0,2 až 0,3 mm. Odolnost proti oděru se m vyjadřuje: O_h

m - hmotnost písku potřebného k rozrušení povlaku (kg), h - tloušťka povlaku (mm)

Zkoušky **erozivního opotřebení** jsou obvykle prováděny na provozních zařízeních za definovaných podmínek. Jsou však velmi zatíženy druhem a přesností použitého zařízení. Pro laboratorní zkoušky byl vyvinut např. přístroj ZVZ Milevsko /obr. 13.27/.

Abrazivum je proti zkušebnímu vzorku strháváno proudem stlačeného vzduchu z trysky, čímž je docíleno ustálených podmínek.

Ke zkoušení odolnosti proti **kavitačnímu opotřebení** se také používá řada metod. Podmínky kavitace se vytváří např. uměle ve Venturiho trubici /obr. 13.28/ nebo magnetostrikčním rozkmitáním



Obr. 13.27: Schéma přístroje ZVZ Milevsko /Z- zkušební vzorek, A- křemičitý písek, D-keram. deska, T-tryska/

Obr. 13.26: Schéma provedení přístroje pro stanovení odolnosti nátěrových filmů oděrem /1-násypka, 2 padací trubice (vnitřní 0 19 mm), 3- upevňovací deska/

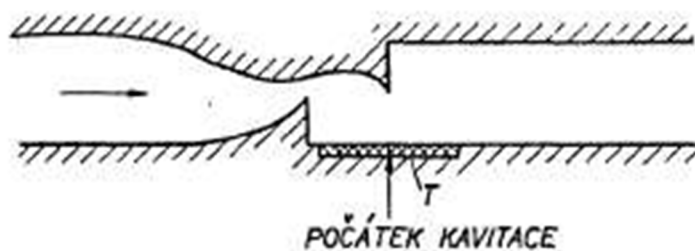
vzorku ponořeného ve zkušební kapalině. Do této oblasti zkoušek patří i zkoušení opotřebení lopatek čerpadel a turbin nárazy jednotlivých kapek.

Zkoušky **kontaktní únavy** možno provádět na hotových výrobcích (např. zkušebních

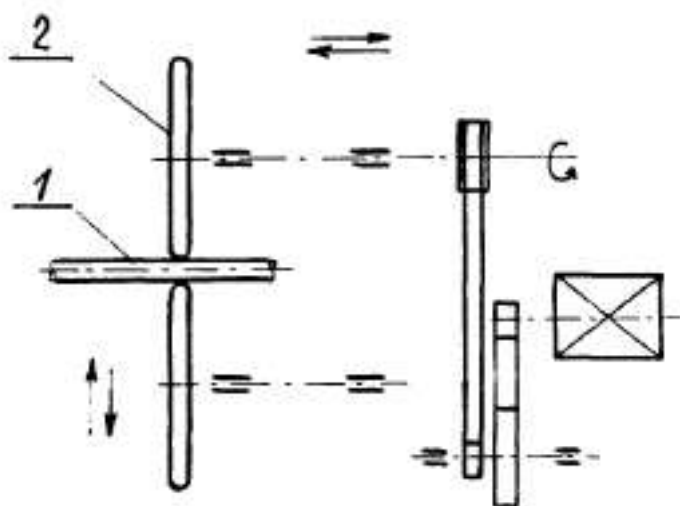
stanicích pro valivá ložiska), nebo na zkušebních vzorcích. Prvý

způsob postihuje nejlépe skutečný provoz ložiska, druhý způsob je vhodnější pro porovnání vlivu použitého materiálu. Pro tento typ zkoušení bylo vyvinuta řada strojů, jejich výsledky - obdobně jako u zkoušek předchozích - nejsou srovnatelné. Jako zkušební tělíska je možno používat kuličky i válcové vzorky. Používá se upraveného Amslerova přístroje /obr. 13.22a/, kde zkušební tělísko je rotačně uloženo. ZVVL Brno používá přístroj R-MAT 2 /obr. 13.29/. Skládá se z hnaného a

odvalovaného vřeteníku, mezi nimiž je uložena zkušební tyčinka.



Obr. 13.28: Zkouška kavitace vzorku T ve Venturiho trubici



Obr. 13.29: Schéma přístroje R-MAT 2 /I- zkušební vzorek, 2-hnaný kotouč/

LITERATURA

1. Ambrož, O.- Kašpar, J.: Žárové nástřiky a jejich průmyslové využití, SNTL Praha, 1990
2. Benedikt, V: Povrchové úpravy kovových materiálů, ES VŠSE Plzeň, 1985
3. Dorazil, E.- Hrstka, J.: Strojírenské materiály a povrchové úpravy, ES VUT Brno, 1987
4. Koutský, J. a kol.: Vrstvy vytvářené fyzikálními technologiemi, zprávy GR 220, ZČU Plzeň, 1991-1994
5. Kreibich, V: Povrchové úpravy, ES ČVUT Praha, 1981
6. Kreibich, V: Strojírenské materiály a povrchové úpravy - Návod ke cvičení z povrchových úprav, ES ČVUT Praha, 1985
7. Kreibich, V: Teorie a technologie povrchových úprav, ES ČVUT Praha 1999
8. Mohyla, M.: Technologie povrchových úprav kovů, ES VSB Ostrava, 1995
9. Musil, J.: Plazmatický nástřik gradovaných keramických povlaků, kand. disert. práce , ZČU Plzeň, 1991
10. Písek, E: Nauka o materiálu II, svazek 1 a 2, ČSAV Praha 1959
11. Porazil, F. a kol: Galvanotechnické tabulky, TES VCHZ CHEMA n.p., Praha, 1974
12. Procházka, J.- Zapotil, M.- Němec, M.- Novotný, J.: Technologie slévání, tváření a svařování, ES ČVUT Praha, 1986
13. Průšek, J. a kol.: Hodnocení jakosti a účinnosti protikorozních ochranných výrobků, SNTL Praha, 1985
14. Přáda, O.: Zlepšování pracovního prostředí při povrchových úpravách kovů, SNTL Praha 1970
15. Sedláček, V: Povrchy a povlaky kovů, ES ČVUT Praha, 1992
16. Strnadel, B.: Konstruktivní materiály a jejich degradační procesy, ES VSB Ostrava, 1993
17. Strnadel, B.: Řešené příklady a technické úlohy z materiálového inženýrství, Ostrava, 1998
18. Stěpek, J.- Zelinger, J.- Kuta, A.: Technologie zpracování a vlastnosti plastů, SNTL Praha, 1989
19. Zrůnek, M.: Úprava povrchu kovových konstrukcí, SNTL Praha 1981