



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV STROJÍRENSKÉ TECHNOLOGIE

INSTITUTE OF MANUFACTURING TECHNOLOGY

GALVANICKÉ ZINKOVÁNÍ

GALVANIC ZINC COATING

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

František Půček

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Ladislav Žák, Ph.D.

BRNO 2016

Zadání bakalářské práce

Ústav:	Ústav strojírenské technologie
Student:	František Půček
Studijní program:	Strojírenství
Studijní obor:	Základy strojního inženýrství
Vedoucí práce:	Ing. Ladislav Žák, Ph.D.
Akademický rok:	2015/16

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma bakalářské práce:

Galvanické zinkování

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Úkolem práce bude provést literární studii technologie galvanického zinkování.

Cíle bakalářské práce:

1. Literární studie dané problematiky
2. Interaktivní zpracování nastudované látky

Seznam literatury:

Mohyla, M. (2000): Technologie povrchových úprav kovů. Vyd. 2. Ostrava: Vysoká škola báňská – Technická univerzita, Strojní fakulta.

Kmichna, Š., Nová, I.(2008): Technologie a zpracování kovových materiálů. 1.vyd., Prešov.

Raus, V. (2000): Povrchy a jejich úpravy, ZCU Plzeň.

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2015/16

V Brně, dne

L. S.

prof. Ing. Miroslav Píška, CSc.
ředitel ústavu

doc. Ing. Jaroslav Katolický, Ph.D.
děkan fakulty

ABSTRAKT

PŮČEK František: Galvanické zinkování.

Cílem této práce je zpracování rešerše a celkový popis metody galvanického zinkování a technologií při ní používaných. Práce se velkou měrou věnuje korozi jako takové a způsobu jejího vzniku a šíření.

Dále se klade velký důraz na fyzikálně-chemické děje probíhající na povrchu zinkované součásti při provádění různých technologických metod spojených s galvanickým zinkováním. Velká část této práce se zaměřuje na výběr vhodné metody galvanického zinkování pro dosažení co nejlepších výsledků za poměrně dobrých ekonomických podmínek.

V závěru práce se rozebírá celkový proces a možné defekty způsobené na galvanicky vyloučené vrstvě

Klíčová slova: Koroze, korozní odolnost, povrchová úprava, galvanické zinkování, zinkové povlaky

ABSTRACT

PŮČEK František: Galvanic zinc coating.

This thesis is based on elaboration and full description of galvanic zinc coating, operations and technologies used in them. The thesis is aimed on analysis of corrosion. How is it formed and how is it spreading.

The thesis is also aimed on physical-chemical process which takes place on the surface of coated part during technologies used in galvanic zinc coating. The thesis also emphasize on choosing the right method so we can achieve the best results and good economic conditions.

In conclusion the thesis analyzes defections in galvanic zinc layer.

Keywords: Corrosion, corrosion resistance, surface coating, galvanic zinc coating, zinc coatings

BIBLIOGRAFICKÁ CITACE

PŮČEK, František. *Galvanické zinkování*. Brno, 2016. 36s, CD. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství. Ústav strojírenské technologie, Odbor technologie svařování a povrchových úprav. Vedoucí práce Ing. Ladislav Žák, Ph.D.

ČESTNÉ PROHLÁŠENÍ

Tímto prohlašuji, že předkládanou bakalářskou práci jsem vypracoval samostatně, s využitím uvedené literatury a podkladů, na základě konzultací a pod vedením vedoucího bakalářské práce.

V Brně dne 27.5.2016

.....

Podpis

PODĚKOVÁNÍ

Tímto děkuji panu Ing. Ladislavu Žákovi za cenné připomínky a rady týkající se zpracování bakalářské práce. Také bych chtěl poděkovat rodičům za psychickou a studijní podporu.

OBSAH

ZADÁNÍ.....	8
ABSTRAKT	9
BIBLIOGRAFICKÁ CITACE	10
ČESTNÉ PROHLÁŠENÍ	10
PODĚKOVÁNÍ	10
OBSAH.....	8
ÚVOD.....	9
1 GALVANICKÉ ZINKOVÁNÍ-PŘEHLED TEORIE	10
1.1 Koroze.....	10
1.1.1 Druhy koroze dle mechanismu	10
1.1.2 Druhy koroze dle typu napadení	10
1.1.3 Druhy koroze dle typu prostředí	11
1.1.4 Druhy koroze dle vnějších činitelů	12
1.2 Historie galvanických článků.....	12
1.3 Galvanické pokovování	13
1.3.1 Řada potenciálů kovů.....	13
1.3.2 Faradayovi zákony	14
1.3.3 Proudový výtěžek	15
1.3.4 Polarizace elektrod.....	15
1.3.5 Svorkové napětí a hloubková účinnost	16
1.4 Krystalická stavba povlaků	16
1.5 Výhody a nevýhody galvanického zinkování	18
2 PŘÍPRAVNÉ OPERACE.....	20
2.1 Mechanické úpravy povrchu.....	20
2.1.1 Broušení	20
2.1.2 Leštění.....	20
2.1.3 Kartáčování	20
2.1.4 Omílání	20
2.1.5 Otryskávání	21
2.2 Chemické úpravy povrchu	21
2.2.1 Odmašťování.....	21
2.2.2 Organická rozpouštědla	21
2.2.3 Alkalické roztoky.....	21
2.2.4 Emulzní odmašťování	22
2.2.5 Moření.....	22
2.2.6 Odrezování.....	22
2.2.7 Chemické leštění.....	22
3 TYPY LÁZNÍ.....	23
3.1 Alkalické kyanidové lázně.....	23
3.2 Alkalické bezkyanidové lázně.....	23
3.3 Kyselé lázně	24
3.4 Slabě kyselé lázně	24
3.5 Hullova zkouška	24
4 TECHNOLOGIE GALVANICKÉHO ZINKOVÁNÍ.....	26
4.1 Hrubé odmaštění	26
4.2 Moření.....	27
4.3 Elektrolytické odmaštění	28
4.4 Dekapování	28
4.5 Pasivace	28

4.6 Lakování	30
4.7 Oplachy	30
4.8 Automatizované zinkování	31
4.8.1 Závěsy a rámy	31
4.8.2 Galvanické bubny	31
5 ZÁVĚRY	32
SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ	
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	
SEZNAM OBRÁZKŮ	
SEZNAM TABULEK	

ÚVOD [3], [13],[15]

V dnešní době zdokonalování účinnosti a výdrže různých strojních součástí se klade čím dál větší nárok i na odolnosti vůči korozi. Materiály odolné proti korozi jsou velmi drahé, a proto jsou také často nevhodným řešením pro jisté účely. Zde nastupují na řadu povrchové úpravy, které nám dovolují použít levnější materiál a poté ho povrchově upravit, aby byl odolný vůči koroznímu působení ve většině prostředí.

Velmi používanou a rozšířenou metodou těchto povrchových úprav s dobrou korozní odolností je galvanické zinkování, které tvoří 40-50% všech galvanicky chráněných ocelí alitin.

Nedílnou součástí galvanického průmyslu je výroba automobilů. Právě toto odvětví je v poslední době zodpovědné za nejvíce pokroků a inovací v oblasti galvanického zinkování. Pro automobilovou výrobu je ochrana součástí před korozi za přijatelných ekonomických podmínek nezbytná. Díky přijatelnému ekonomickému řešení se automobilky přeorientovali z dražších systémů korozní ochrany pomocí měď-chrom-niklových povlaků na galvanicky vyloučené zinkové povlaky.

Tato práce se zaměřuje na detailnější popis technologie galvanického zinkování, neboť se jedná o velice významnou kapitolu povrchových úprav, jejíž vývoj jde neustále vpřed. Na obr. 1 jsou součástky upravené galvanickým zinkováním.



Obr. 1: Součástky upravené galvanickým zinkováním [2]

1 GALVANICKÉ ZINKOVÁNÍ-PŘEHLED TEORIE

Galvanické nanášení povlaků je dobře prozkoumaným oborem s dlouholetou tradicí. Tento obor se však dále rozvíjí. Stále probíhají výzkumy na zdokonalení procesu, využitých postupů a technologií. Mezi nejvyužívanější galvanické povlaky patří povlak zinkový, který je při správném provedení velmi dobrou ochranou proti korozi při zachování přijatelných nákladů.

1.1 Koroze [3], [4], [5],[15]

Strojní součásti jsou pochopitelně velice často namáhány mechanicky. Ovšem není možné opomenout také namáhání součástí v důsledku agresivního prostředí, ať už se jedná o vystavení extrémním teplotám či příliš zásaditému nebo naopak kyselému prostředí. Tyto agresivní podmínky poté vedou ke vzniku koroze.

Korozi se rozumí samovolné vzájemné působení mezi prostředím a materiálem, které je nevratné a má za následek znehodnocení materiálu. Děje se tak na základě chemického nebo fyzikálně-chemického procesu mezi materiálem a prostředím. Korozi podléhají téměř všechny materiály, nejen kovy a jejich slitiny. Objevuje se také u jiných anorganických materiálů (sklo, beton atd.) i u materiálů organických (pryž, plasty atd.). Způsob znehodnocování materiálu může být různý, od nežádoucí změny vzhledu po úplný rozpad.

Koroze představuje značné ekonomické ztráty. Odhaduje se, že v ČR způsobí koroze ztrátu ve výši asi 25 miliard Kč ročně.

Rozlišují se dvě skupiny ztrát způsobených korozi:

- Přímé: tyto ztráty se počítají jako náklady na opatření zabraňující korozi, náklady na opravy poškozených zařízení a náklady spojené s úplným vyřazením zařízení poškozeného korozi.
- Nepřímé: ztráty jsou způsobené snížením nebo zastavením výroby v důsledku poškození zařízení korozi. V některých případech mohou být nepřímé ztráty mnohonásobně větší než ztráty přímé.

1.1.1 Druhy koroze dle mechanismu [4], [5], [15]

- Chemická: jak už název napovídá, tento druh koroze vzniká v důsledku chemických reakcí mezi povrchem materiálu a prostředím. Prostředí je nevodivé (plyny, kapaliny, soli). Reakce vznikají za zvýšených, ale i běžných teplot. Tyto děje mohou být oxidační či redukční. Z pravidla dochází k uvolnění valenčních elektronů z atomů kovu a jejich reakcí s korozním činidlem. To vede k pokrytí materiálu korozní vrstvou oxidů, které paradoxně povrch chrání a brání difuzi iontů, což další postup koroze zpomaluje. Korozní vrstvička ovšem může být tvořena i uhličitany, sírany a siričitany.
- Elektro-chemická: tento druh koroze vzniká ve vodivém prostředí za vzniku elektrického proudu. Při tomto procesu redukce oxidační složky korozního prostředí a ionizace atomu kovu probíhají současně a rychlost procesu závisí na hodnotě elektrodového potenciálu. Velikost tohoto potenciálu závisí především na materiálu elektrod a přítomného elektrolytu. Elektrolytem je vodivý roztok či tavenina například roztoky různých kyselin, zásad a solí. Vodivost je způsobena pohybem nabitých iontů.

1.1.2 Druhy koroze dle typu napadení [4], [5], [15]

- Rovnoměrná koroze: jedná se o nejprůzračnější druh koroze z hlediska funkčnosti a spolehlivosti součásti, jelikož koroze probíhá rovnoměrně po celé ploše. To nám umožňuje experimentálně určit rychlost úbytku materiálu.
- Bodová (důlková) koroze: velmi nebezpečný typ koroze, protože se vyskytuje na náhodných místech. Důsledkem této koroze může dojít až k proděravění poměrně

tlustých stěn. Koroze způsobuje hluboké důlky, přičemž okolní materiál zůstává na pohled nedotčen. Při vzniku stabilního důlku koroze může dále pokračovat jako tzv. štěrbinová koroze. Pokud je průměr důlku větší než jeho hloubka, jedná se již o důlkovou korozi. Jako ochrana je neefektivnější výběr odolného materiálu proti korozi (příměsi ve slitině). Nejnáchylnější materiály vůči této korozi jsou některé oceli a hliník.

- Štěrbinová koroze: Je to lokalizovaná (místní) koroze, která souvisí s úzkými štěrbinami nebo mezerami mezi kovovým povrchem a dalším povrchem (kovovým nebo nekovovým), která probíhá podél nich nebo v jejich bezprostředním okolí. Štěrbinová koroze se také projevuje v trhlinách a v mnoho dalších necelistvostech jako jsou póry atd., které vznikají na povrchu daného materiálu. Úzce souvisí s dalšími druhy koroze jako je korozní únava, korozní praskání, mezikrystalová a bodová koroze.

Tato koroze je nebezpečná z toho důvodu, že některé fáze trvají velmi dlouho, než se projeví jejich vliv na funkčnost součástí. Proti tomuto typu je možné se bránit úpravami, které zabraňují vzniku konstrukčních štěrbin, nespojitých svarů atd. Lze ji i potlačit vyloučením nasákových těsnících materiálů a výběrem odolnějšího materiálu proti korozi. Elektrochemická ochrana je v tomto případě málo účinná.

- Mezikrystalová koroze: objevuje se na hranicích zrn kvůli rozdílnému složení těchto hranic s objemem zrn. Nebezpečnost tohoto typu spočívá v tom, že není pozorovatelná lidským okem. Koroze někdy přechází z hranic zrn na samotná zrna, poté se o tomto typu hovoří jako o transkrystalické korozi. Materiál poté přichází o svou mechanickou pevnost, přitom je na pohled nezměněn. Tato forma koroze se vyskytuje u korozivzdorných ocelí po tepelné úpravě. Také napadá slitiny kovů jako například slitiny niklu, hliníku, mědi, zinku a olova.
- Selektivní koroze: k této korozi dochází zpravidla u vícefázových slitin, kdy je jedna fáze náchylnější ke korodování než druhá. Typickým příkladem selektivní koroze je odzinkování mosazi, kdy se zinek jako méně ušlechtilý kov slitiny a více náchylný ke korozi a současně část původního materiálu slitiny mědi přemění v nekompaktní („houbovitý“) stav. K odzinkování jsou náchylné všechny mosazi s obsahem zinku větším než 15 %. Tento děj umožňuje tzv. chloridový mechanismus (v korozním prostředí musí tedy být přítomny chloridy). K odzinkování dochází především ve vodách a je častou příčinou selhání mosazných armatur ve vodních okruzích. Další případy selektivní koroze lze pozorovat u hliníkových bronzů (odhliníkování), křemíkových bronzů (odkřemíkování), cínových bronzů (odcínování), monelů (Ni-Cu, v některých kyselých prostředích se selektivně odstraňuje měď, v jiných nikl), slitin zlata (odměďování), zubních amalgámů (selektivní odstraňování cínu)

1.1.3 Druhy koroze dle typu prostředí [3], [4], [5],[15]

- Atmosférická koroze: Atmosférická koroze je příčinou až 80 % všech ztrát způsobených korozi. Je to dáno tím, že působení atmosféry je vystaven celkově největší povrch konstrukčního materiálu, nejčastěji uhlíkové oceli. Korozním účinkům vnější atmosféry jsou vystaveny kovové stavební konstrukce, automobily a mnoho dalších kovových předmětů. Podobně jako koroze kovů v elektrolytech, má i atmosférická koroze za běžných teplot elektrochemický mechanismus. Tento děj je v podstatě způsoben hlavně vlhkostí atmosféry. Pokud relativní vlhkost vzduchu vystoupá na 60 - 80 % dochází ke vzniku dostatečně tlustého filmu elektrolytu na povrchu kovu (5 až 10 monovrstev) nutného pro průběh korozních reakcí. Pokud vlhkost tuto hranici nepřekročí, je rychlost koroze pro většinu technických aplikací zanedbatelná. Následující složky atmosféry jsou nejagresivnější a zároveň nejvíce

znečišťují atmosféru: SO₂, NaCl, H₂S, Cl₂, HCl, NO₂, NH₃, CO₂, prach atd. Rychlost koroze se významně liší podle oblastí, například v průmyslových oblastech je úbytek materiálu mnohem rychlejší než ve venkovské oblasti. Jako ochrana se zpravidla používají protikorozi nátěry. Atmosférická koroze ovšem probíhá i v uzavřených prostorech, kde se jí dá zabránit odstraněním vlhkosti ze vzduchu či zvýšením teploty. Při skladování kovů se do obalů přidávají tzv. inhibitory, které upravují prostředí a zmenšují korozní procesy. V neposlední řadě atmosférická koroze poškozuje různé kovové památky a sochy.

- Koroze ve vodách: tento druh koroze probíhá v kapalinách a je z největší části způsoben látkami rozpuštěnými ve vodě, z nichž největší podíl má obsah kyslíku ve vodě, ale i chemické procesy v roztoku, vliv mechanických nečistot a vliv mikroorganismů. Zahrnujeme sem ovšem i chemicky čistou vodu. Přírodní vody negativně ovlivňují lodě, vodní stavby a také průmyslové a pitné vody.
- Koroze v plynech: jedná se o korozi vznikající přímým působením atomů a molekul plynu na korodovaný materiál za vzniku chemických sloučenin (chemická koroze). Na proces má velký vliv chemické složení plynu, teplota a tlak. Na povrchu kovů se nám díky oxidačním plynům vytváří iontové sloučeniny.
- Koroze v půdách: je to velice zvláštní typ koroze, protože půda obsahuje tuhou, plynnou i kapalnou složku. Z hlediska koroze je nejvýznamnější složka kapalná s rozpuštěnými plyny. V závislosti na typu půdy se mění jak obsah solí, tak i pH půdy od velmi kyselého až po velmi zásadité. Plynná složka zpravidla zahrnuje dusík, kyslík a oxid uhličitý.

1.1.4 Druhy koroze dle vnějších činitelů [3], [4], [5],[15]

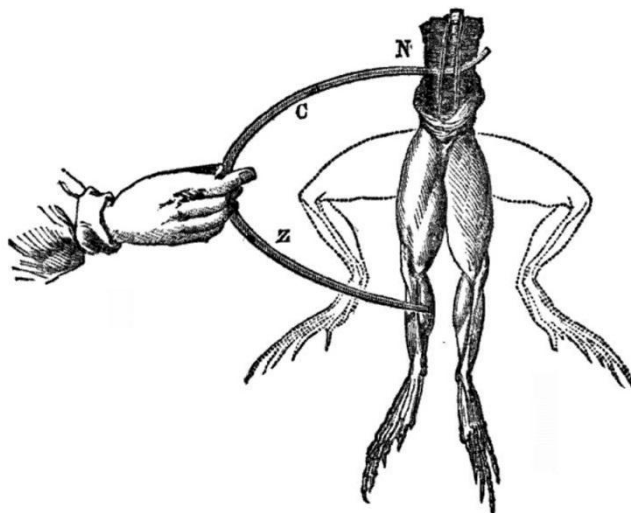
- Koroze za napětí: koroze je ovlivněna druhy namáhání a zároveň působením koroze. Může dojít ke koroznímu praskání (v závislosti na napjatosti a korozních účincích dochází ke vzniku trhlin a posléze ke vzniku křehkého lomu). Praskání se projevuje u měkkých a austenitických ocelí a také slitin mědi. Také může dojít ke korozní únavě (v závislosti na mechanickém namáhání a korozních účincích). Mez únavy je závislá na frekvenci mechanického namáhání a délce působení agresivního prostředí.
- Koroze bludnými proudy: je to součást půdní koroze, kdy na části kovových zařízení umístěných pod půdou (vodovodní a plynová potrubí, kabely) působí průchod elektrických proudů z vnějších zdrojů.
- Koroze biologická: tuto korozi obvykle způsobují aerobní bakterie a napadá jak kovové tak nekovové materiály.
- Koroze vibrační: pokud se dvě plochy vůči sobě pohybují kmitavým pohybem s malou amplitudou za působení tlaku, tak vzniká opotřebení těchto ploch. To je ovšem kvůli oxidačním pochodům mnohem výraznější než při tření bez vlivu prostředí.

1.2 Historie galvanických článků [3], [15]

Galvanické články dostaly své jméno podle italského lékaře, fyzika a přírodovědce Louigiho Galvaniho. Tomu se při pitvání žab podařilo upozorovat záškuby v žábách stehýnkách po přiložení kovového předmětu. Tyto záškuby byly identické se záškuby vyvolanými elektrickým nábojem. Galvani ovšem dospěl k mylnému závěru, že ve svalech je živočišná elektřina, přičemž kladný pól je v nervech a záporný pól ve svalech. Stažení svalů (ekvivalent elektrického výboje) vzniká při spojení obou pólů kovovým vodičem.

Na výzkumy Luigi Galvaniho navázal Alessandro Volta, který tento jev správně vysvětlil. Vzniká zde elektrické napětí mezi dvěma kovy (nástrojem a kovovým podkladem) vodivě propojenými elektrolytem (obsaženým v buňkách). V roce 1799 sestrojil Alessandro Volta první zdroj elektrického proudu. Volta jej nazval na počest svého krajana jako galvanický článek. Skládal se z měděné a zinkové elektrody ponořené do roztoku kyseliny sírové. Voltův článek dával napětí přibližně 1 V a stal se prvním zdrojem stálého elektrického proudu, do té doby se elektrina vytvářela třením nebo indukční elektrinou. Objev Voltova článku umožnil obrovský rozvoj zkoumání elektrických jevů. Později sestavil Volta baterii sériově zapojených článků-Voltův sloup. Velmi významnou osobností ve vývoji galvanického povlakování byl také Michael Faraday, který roku 1833 formuloval

zákon o elektrochemickém ekvivalentu, známém také jako první Faradayův zákon. Galvanické povlaky se stále zdokonalovaly a po první světové válce se galvanické povlakování stalo alternativou k již zavedeným žárovým metodám. Další významný milník přichází počátkem 50. let se zaváděním chromátování, které dnes téměř vždy následuje po galvanickém vyloučení zinkové vrstvy.



Obr. 2: Pokus se žabími stehýnkami

1.3 Galvanické pokovování [2], [3], [8], [9], [15]

Galvanické pokovování je metoda založena na principu elektrolýzy. Při elektrolýze probíhá rozpouštění anorganických solí (např. NaCl) a dochází k elektrolytické disociaci. Rozdělení na ionty záporně nabitě s přebytkem elektronů (Cl^-) a na ionty kladně nabitě s nedostatkem elektronů (Na^+). Poté se při zavedení elektrického stejnosměrného proudu pomocí elektrod začnou záporně nabitě ionty vylučovat na kladné elektrodě (anodě) a kladně nabitě ionty na záporné elektrodě (katoda).

Pokud by elektrolýza mezi nerozpustnými elektrodami probíhala dlouho, došlo by k vyčerpání složek solí z roztoku, což je velmi nevýhodné pro využití při galvanickém pokovování. Proto se používá rozpustná anoda z kovu, který se má zároveň nanášet jako povlak na katodu. Po přivedení elektrického proudu se ionty kovu vylučují na katodu a zároveň jsou dodávány zpět do roztoku pomocí rozpustné anody s kovem. Toto nám zaručuje, že se nesnižuje koncentrace kovové soli v roztoku a tato metoda je možná použít u galvanického zinkování a galvanického pokovování obecně.

1.3.1 Řada potenciálů kovů [8], [9], [15]

Elektrolytický děj ale neprobíhá dokonale. V roztoku dochází k vylučování i jiných kovů spolu s kovem úmyslně vylučovaným. Hlavním problémem je vodík, který se z elektrolytického hlediska považuje za kov. Kovy ve vodném roztoku své soli o dané koncentraci nabývají určitého potenciálu. Změřením potenciálu daného kovu vůči jiným kovům lze pak jednotlivé kovy seřadit do řady podle jejich potenciálu. Jako základní člen této řady byl zvolen vodík s potenciálem rovným nule. Některé kovy jsou vyjmenovány spolu s příslušným potenciálem v tabulce 1.

Tabulka 1: Standartní elektrodové potenciály vybraných kovů [9]

Kov	Potenciál [V]	Kov	Potenciál [V]
Sodík	-2,71	Cín	-0,14
Hořčík	-1,55	Olovo	-0,12
Hliník	-1,33	Vodík	0,00
Zinek	-0,76	Antimonum	+0,20
Chrom	-0,56	Měď	+0,34
Železo	-0,44	Stříbro	+0,80
Kadmium	-0,4	Rtuť	+0,86
Kobalt	-0,29	Zlato	+1,36
Nikl	-0,23		

Díky této řadě jsme schopní určit, který kov se bude dříve vylučovat (kov s vyšším potenciálem). Tudiž můžeme teoreticky z vodných roztoků vylučovat pouze kovy s vyšším potenciálem, než má vodík. U méně ušlechtilých kovů by se na katodě začal vylučovat pouze vodík a to až do úplného rozkladu vody obsažené v roztoku, čímž by se zastavila další elektrolýza. Realita je ovšem odlišná. Z vodných roztoků se vylučuje velká řada kovů s nižším potenciálem, než má vodík. Potenciál, při němž se vylučuje vodík na jednotlivé kovy je ve skutečnosti mnohem nižší než jeho teoretická nulová hodnota. Rozdíl mezi skutečnou a teoretickou hodnotou se nazývá vodíkové přepětí. Hodnota tohoto přepětí se liší u jednotlivých kovů. Je-li hodnota vodíkového předpětí zápornější než potenciál kovu obsaženého v lázni, začne se na katodě vylučovat pouze daný kov. Jsou-li si potenciály blízké a zároveň potenciál kovu je zápornější, bude se na katodě vylučovat kov spolu s vodíkem. První případ je pro galvanické pochody ideální, druhý je však obvyklejší.

1.3.2 Faradayovi zákony [3], [9], [15]

Zákony popisují vzájemnou přeměnu elektrické a chemické energie. Experimentálně byly odvozeny v roce 1834. První zákon nám říká, že hmotnost látky vyloučené na elektrodě při elektrolýze je přímo úměrná prošlému náboji, který přenesly ionty při této elektrolýze. Tento vztah je vyjádřený rovnicí (1.1).

$$m = A \cdot I \cdot \tau \quad (1.1)$$

m – množství látek vyloučených vlivem elektrického proudu [g]

A – konstanta úměrnosti (elektrochemický ekvivalent, množství látky vyloučené nábojem 1C) [$\text{g} \cdot \text{A}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$]

I – elektrický proud [A]

τ – čas [s]

Tento vztah se také nazývá zákon stálého elektrochemického působení. Druhý Faradayův zákon říká, že hmotnosti různých prvků (nebo radikálů) vyloučených při elektrolýze týmž celkovým nábojem jsou chemicky ekvivalentní. Tento vztah je reprezentován rovnicí (1.2).

$$A = \frac{M}{n \cdot F} \quad (1.2)$$

M – molární hmotnost kovů [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$]

n – mocnoství kovového kationtu v lázni [-]

F – Faradayova konstanta, je rovna přibližně $96\,487 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

Oba Faradayovi zákony je možné vyjádřit rovnicí (1.3).

$$m = \frac{M \cdot I \cdot \tau}{n \cdot F} \quad (1.3)$$

V galvanotechnice se veliče často používá jednotka elektrického množství, tzv. ampérhodina [A.h]. K vyloučení jednoho gramekvivalentu kovového povlaku je zapotřebí 26,8 A.h.

1.3.3 Proudový výtěžek [3], [9], [15]

Při vylučování kovových povlaků ale probíhají vedlejší reakce, které způsobují, že dodané množství proudu není zcela spotřebováno na vylučování a rozpouštění kovu. Rovnice (1.4) nám charakterizuje poměr mezi skutečným a teoretickým proudem, který je potřeba na vyloučení kovu.

$$r_{\text{kat.}/\text{anod.}} = \frac{m_{\text{skut.}}}{m_{\text{teor.}}} \cdot 100 \quad (1.4)$$

$r_{\text{kat./anod.}}$ – katodický, respektive anodický proudový výtěžek [%]
 $m_{\text{skut.}}$ – množství skutečně vyloučeného, respektive rozpouštěného kovu [g]
 $m_{\text{teor.}}$ – množství vyloučeného, respektive rozpouštěného kovu vypočtené z Faradayova zákona [g]

Katodický proudový výtěžek se mění na základě použitých lázní. U slabě kyselých zinkovacích lázní dosahuje až 98 %, kdežto u chromových lázní s kyselinou sírovou se pohybuje v rozmezí 10-20 %. Působením vylučovaného vodíku se nám nejen zmenšuje účinnost galvanického procesu, ale může dojít i k poškození nanášené vrstvy nebo k poškození samotného podkladového kovu vznikem vodíkové křehkosti.

Naproti tomu je anodický výtěžek často vyšší než 100%. Je to způsobováno chemickým rozpouštěním anody v elektrolytu. To může vést u procesů s malým výkonem k dalším komplikacím.

Při galvanickém procesu je velmi důležité dbát zřetel na proudový výtěžek zvláště z ekonomického hlediska. Následujícím vztahem (1.5) můžeme určit čas potřebný pro galvanický proces, abychom dosáhli určité tloušťky vrstvy na určité ploše.

$$\tau = \frac{h \cdot \rho \cdot c}{A \cdot I \cdot r} \quad (1.5)$$

τ – čas pokovení [s]
 h – tloušťka povlaku [mm]
 c – plocha pokovení [mm²]
 ρ – hustota vylučovaného kovu [g.mm⁻³]
 A – elektrochemický ekvivalent [g.A.s⁻¹]
 I – proud [A]
 r – proudový výtěžek [%]

1.3.4 Polarizace elektrod [3], [9], [15]

Při elektrolytickém procesu vzniká v lázni sekundární galvanický článek, který má napětí orientované opačně vůči přivedenému napětí. Takto vzniklý jev nazýváme polarizace elektrod. V podstatě se jedná o odpor systému elektroda-elektrolyt k probíhajícímu elektrochemickému ději.

Kvůli tomuto jevu musíme zvýšit napětí k dosažení požadovaného proudu právě o tuto hodnotu. Látky odstraňující nebo snižující velikost polarizace nazýváme depolarizátory. Polarizace má několik jednotlivých složek, jejich součet určí celkovou velikost polarizace:

- Koncentrační polarizace: v těsné blízkosti anody je zvýšené množství uvolněných kationtů kovu, v blízkosti katody jich je nedostatek. Tato situace je nepříznivá pro vylučování povlaku a odstraňuje se zvýšením difuze jednotlivých složek v lázni (zvýšení teploty) a mícháním lázně.
- Odporová polarizace: rozhraní elektroda-elektrolyt má určitý ohmický odpor, který se snižuje zvýšením vodivosti samotné lázně.
- Chemická polarizace: kationty a anionty jsou ve vodném roztoku obvykle hydratovány, pro vyloučení musí být iont dehydratován. Uvolnění se děje určitou (nízkou) rychlostí, čímž brzdí chemickou reakci. Chemická polarizace se snižuje zvýšením teploty.

1.3.5 Svorkové napětí a hloubková účinnost [3], [9], [15]

Pro překonání polarizace elektrod musíme vyvinout tzv. rozkladné napětí. Při tomto napětí bude probíhat nepřetržitý rozklad elektrolytu. Pro dosažení požadované proudové hustoty je však nutný další přírůstek napětí. Tento přírůstek nazýváme svorkovým napětím a charakterizuje ho rovnice (1.6).

$$E_s = E_r + I \cdot R \quad (1.6)$$

E_s – svorkové napětí [V]

E_r – rozkladné napětí [V]

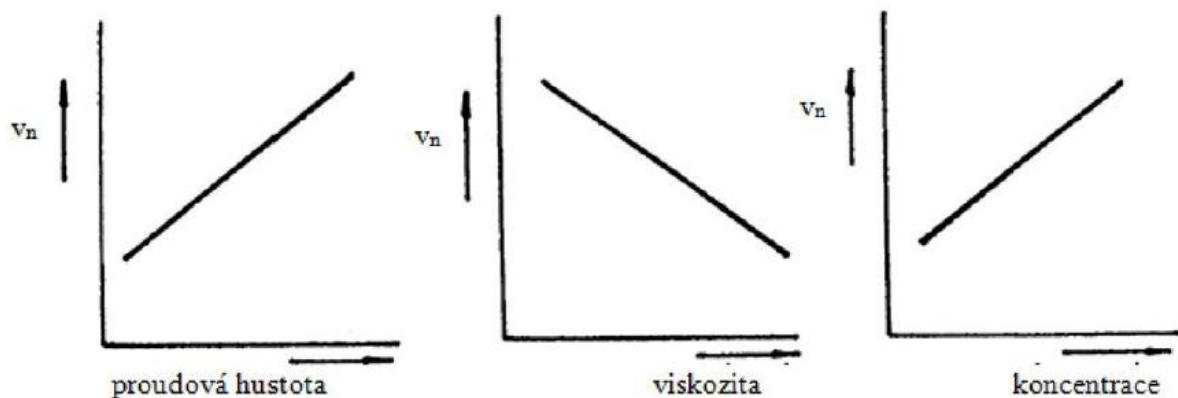
I – pokovovací proud [A]

R – ohmický odpor lázně [Ω]

Dále také určujeme hloubkovou účinnost lázně. Tato veličina nám určuje schopnost lázně vyloučit stejnou vrstvu povlaku na všech místech povrchu pokovovaného dílce. Velmi dobrou hloubkovou účinností se vyznačují hlavně kyanidové lázně. Naopak u roztoků jednoduchých solí dochází ke vzniku nerovnoměrné vrstvy kovu. Zpravidla se vylučuje větší vrstva na výstupcích a hranách než na plochách, v dírách vzniká ještě slabší vrstva.

1.4 Krystalická stavba povlaků [3], [9], [15]

Krystalovou stavbu povlaků nám významně ovlivňují následující dva parametry. Rychlost tvoření krystalových zárodků (v_n) a rychlost samotné krystalizace (v_r). Aby vznikaly jemnozrnné povlaky je zapotřebí co nejvyšší rychlost tvorby krystalových zárodků a zároveň nízká rychlost krystalizace. Toho lze dosáhnout pomocí správné proudové hustoty, teplotou lázně, různými přísadami nebo například reverzačním zapojením. Vznik zárodků probíhá na různých výčnělcích, trhlinách atp. Tyto místa nazýváme aktivní centra, která mají vyšší energetickou hladinu. Proto je vhodné se těchto center zbavovat pomocí leštění, což má za následek jemnější strukturu povlaku a vyšší spontánní krystalizační rychlost. Tato rychlost je silně ovlivněna proudovou hustotou, koncentrací iontů vylučovaného kovu v lázni a její viskozita. Tato závislost je naznačena na obrázku 3.



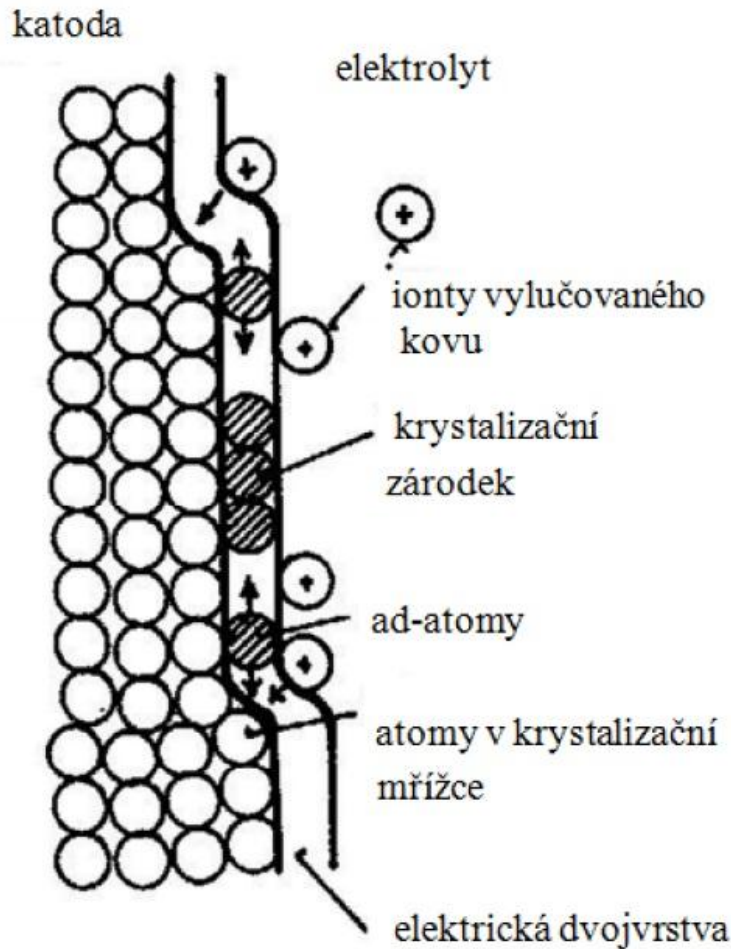
Obr. 3: Závislost veličin na rychlosti tvoření krystalových zárodků [9]

Z těchto grafů vyplývá, že pouhým zvyšováním koncentrace roztoku a proudové hustoty zvyšujeme rychlost nukleace zárodků a tím můžeme rychleji dosáhnout požadované povlaky. V praxi ovšem při překročení určitých hodnot dochází ke vzniku povlaků s hrubou krystalickou strukturou, případně s nízkou přilnavostí k základnímu podkladovému povrchu.

Přidáním leskutvorných přísad můžeme dosáhnout jemnozrnného a lesklého povrchu, protože tyto přísady nám obalují krystalizační centra a tím brání tvorbě nadměrných krystalů. Další metodou je reverzační zapojení, kdy se obrátí směr elektrického proudu a katoda se stane na krátkou chvíli anodou. Díky tomu, že rozpouštění velkých krystalů je rychlejší než jejich tvorba také dosahujeme jemnozrnného povrchu.

Vlastní krystalizace kovového povlaku probíhá ve čtyřech fázích, viz obrázek 4.

- transportní reakce kationtů vylučovaného kovu k povrchu katody pomocí migrace difúze
- přestup iontů fázovým rozhraním elektrolyt-elektroda spojená s desolvací a reakce s elektrony za vzniku vylučovaného kovu
- difúze absorbovaných atomů k místům, kde se zabudují do krystalické mřížky (vznik krystalických zárodků)
- růst krystalů vylučovaného kovu.



Obr. 4: Schéma elektrokrytalizace [9]

1.5 Výhody a nevýhody galvanického zinkování [3], [8], [9]

Výhody galvanického zinkování:

- dlouhodobá trvanlivost ochranné povrchové vrstvy, povrch konstrukce obvykle není potřeba často udržovat
- nízká pravděpodobnost vzniku chyby díky vytváření úpravy povrchu v kontrolovaném prostředí zinkovací linky s přesně definovanou technologií
- snadno ovlivnitelná tloušťka zinkové vrstvy
- možnost vytvořit povrch různých barevných odstínů například pomocí chromátování, které dále zvyšuje korozní odolnost
- jednoduchá kontrola kvality povrchu
- přijatelné vstupní náklady

Nevýhody galvanického zinkování:

- velikost zinkovací lázně je omezená, nelze tedy zinkovat rozměrnější nerozebíratelné konstrukce
- nemožnost vytvořit úpravu přímo na místě montáže
- náročná ekologická likvidace odpadních produktů
- komplikace u zinkování slepých děr a dutin, vzniká vzduchová bublina nebo pracovní médium nemá kudy unikat při vytažení z lázně

- při moření pomocí kyselin nebo při samotném zinkování se v lázni vylučuje vodík, který může pronikat do povrchu oceli a tím způsobovat vodíkovou křehkost
- náročnost svařování ocelí se zinkovou ochrannou vrstvou, především kvůli ochraně obsluhy před vdechováním výpar zinku

Na následujícím obrázku jsou příklady pozinkovaných součástí s různou pasivací.



Obr. 5: Pozinkované součásti s pasivací [2]

2 PŘÍPRAVNÉ OPERACE

Většina povrchů není z výroby připravena na galvanické zinkování, proto je potřeba správně zvolit přípravnou operaci. V této kapitole si řekneme něco o nutnosti úprav povrchu. Při galvanickém zinkování je kvalita povrchu velmi důležitá, jinak není možné dosáhnout požadovaného povlaku s dobrou přilnavostí k základnímu materiálu, stejnoměrným vzhledem a dobrou celoplošnou odolností proti korozi.

Na povrchu dílců určených k zinkování jsou obvykle zbytky různých konzervantů, olejů, okují, korozních produktů, prachových a jiných nečistot, které znemožňují povlakovat dílce přímo. Přípravné operace se dělí na mechanické a chemické úpravy povrchu.

2.1 Mechanické úpravy povrchu [3], [8], [9],[15]

Účelem těchto operací je pouze zajistit žádanou kvalitu povrchu, z čehož vyplývá, že nesmí dojít ke změně rozměrů součástí. Mechanické úpravy povrchů mají za úkol:

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

Nejpoužívanějšími technologiemi jsou broušení, leštění, kartáčování, omílání a otryskávání.

2.1.1 Broušení [3], [8], [9],[15]

Broušení nám zajistí postupné odstranění hrubých nerovností povrchu dílce, například švy odlitků a výkovků, rýhy a podobně. Dále dělíme broušení na jemné a hrubé. U jemného broušení se kotouče přimazávají pro snížení tření a zvýšení výsledné kvality povrchu. Brusivo má zrnitost 120 až 240. Hrubé broušení probíhá za sucha a používá se brusivo o zrnitosti 24 až 100.

2.1.2 Leštění [3], [8], [9],[15]

Hranice mezi broušením a leštěním je velice tenká. Při leštění dochází k menšímu úběru materiálu než při broušení, navíc ale dochází k plastické deformaci povrchu materiálu, kdy se odstraňují nejjemnější stopy po předchozím opracování. Od použitého nástroje, jeho obvodové rychlosti a druhu abraziva v leštící pastě se odvíjí výsledná drsnost povrchu, ta může dosahovat až Ra 0,1.

2.1.3 Kartáčování [3], [8], [9],[15]

Kartáčováním můžeme odstranit hrubé nečistoty z povrchu, jako je rez nebo staré nátěry. Pro ocelové součásti používáme ocelové kartáče z rovného nebo vlnitého plechu a pro neželezné součásti například mosazné kartáče.

Kartáčování se také může zařadit hned po operaci broušení. V tomto případě kartáčování odstraňuje oxidické vrstvy vzniklé broušením. Zde se používají měkké a pružné kartáče, na kterých dobře ulpívají brusné pasty. Je ale třeba mít na paměti, že kartáčováním nelze dosáhnout úplného odstranění nežádoucích nečistot z povrchu, například v pórech, kam kartáč nedosáhne, mohou zůstat korozní produkty.

2.1.4 Omílání [3], [9],[15]

Jedná se o metodu mechanického způsobu úpravy povrchu, při kterém dochází k úběru materiálu na základě vzájemného působení omílaných součástí a omýlacích prostředků (kapaliny a chemické prostředky). Omílání používáme pro velké série menších součástí se

složitějším tvarem. Nevýhodou je nerovnoměrný úběr materiálu, kdy na hranách a výčnělcích je největší.

2.1.5 Otryskávání [3], [15]

Tato technologie spočívá v zbavení povrchu korozních produktů, různých nečistot a zajištění požadované drsnosti. Na povrch součástí se metají velkou rychlostí abrazivní částice. Výsledná úběrová vrstva se řídí mnoha parametry, jako jsou vlastnosti otryskávaného materiálu, velikostí zrn a abrazivních částic, tlakem způsobeným dopadajícími částicemi nebo úhlem a vzdáleností tryskání.

2.2 Chemické úpravy povrchu [3], [9],[15]

Chemické úpravy povrchu se používají zpravidla na odstranění nečistot. Nečistoty dělíme na dvě skupiny, a to ulpělé a vlastní nečistoty.

Ulpělé nečistoty jsou s povrchem spojeny pouze adhezivními silami (oleje, emulze, prachové nečistoty a nerozpustné anorganické nečistoty). Způsob odstraňování těchto nečistot se nazývá odmašťováním.

Vlastní nečistoty jsou s kovem spojeny chemickou vazbou (okuje a rez). Technologii odstraňování těchto nečistot nazýváme mořením.

2.2.1 Odmašťování [3], [9],[15]

Odmašťování je proces, při kterém dochází k uvolnění ulpělých částic a zabránění jejich zpětnému vyloučení na povrch. Nečistoty mohou být ulpělé na základě fyzikální absorpce (veškeré mastné látky, tuky, oleje apod.) nebo na základě adhezních sil (prach, kovové třísky a anorganické nečistoty). Tato technologie se dělí dle probíhajících pochodů a druhu použitých prostředků:

- odmašťování ve vodných alkalických roztocích,
- odmašťování v organických rozpouštědlech,
- odmašťování emulzí.

Dále odmašťování dělíme dle způsobu aplikace, respektive styku s rozpouštědly:

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

2.2.2 Organická rozpouštědla [3], [9],[15]

Organická rozpouštědla mají velkou čisticí schopnost. Velkou nevýhodou je komplikovaná likvidace použitých rozpouštědel, neúčinnost u heteropolárních nečistot (např. anorganické soli) a nemožnost použít rozpouštědlo na vlhké povrchy. Proto se tato technologie nepoužívá ve velkém měřítku. Mezi organická rozpouštědla patří obvykle látky na bázi chlorovaných uhlovodíků nebo například benzin, petrolej a mnohé jiné.

2.2.3 Alkalické roztoky [3], [9],[15]

Tato technologie se též řadí mezi nejvíce rozšířený způsob čištění a účinnost spočívá hlavně v koloidně chemických procesech (dispergace a emulgace nečistot různých druhů). Bývají obohaceny povrchově aktivními látkami a rozpouštějí se i heteropolární sloučeniny, které jsou

ve vodě nerozpustné. Alkalické roztoky obsahují sodu, fosforečnan sodný, hydroxid sodný, boritany a polyfosfáty. Tyto roztoky mají velkou výhodu oproti organickým sloučeninám, protože jsou nehořlavé a také levnější. Taktéž jsou ekologicky méně závadná a poskytují kvalitnější odmaštění.

Ovšem nejsou vhodné pro čištění členitých povrchů s dutinami a slepými dírami. Je to z důvodu obtížného vymývání zbytků roztoku, které potom mohou způsobovat korozi.

2.2.4 Emulzní odmašťování [3], [9],[15]

Emulzní odmašťování využívá rozpouštění mastnot v organickém rozpouštědle tak i jejich emulgaci ve vodném prostředí (mýdla, sulfonáty). Aplikace pak probíhá postřikem nebo ponorem, přičemž rozpouštědlo rozpouští mastnotu a snižuje její viskozitu. Odmašťovací schopnost je spolehlivá. Dokonale emulgují a rozpouštějí mastnoty a převádí je do vodou omývatelné emulze. Celý proces obvykle probíhá při normální teplotě a je velice účinný a vhodný pro odstraňování velké škály mastných nečistot. Odpadní vody před vypouštěním do kanalizace musí projít čistírnou odpadních vod.

2.2.5 Moření [3], [9],[15]

Proces odstraňuje chemicky vázané nečistoty (rez okuje). Tento proces může probíhat čistě chemicky nebo za přítomnosti elektrického proudu elektro-chemicky. Nejčastěji se k moření používá kyselin a kyselých solí a celé se to provádí na předmětech ponořených do mořicí lázně o koncentraci 10 až 20% při teplotě 40 až 70°C. Výhodami je nízká cena, dále pak nízká spotřeba a malé úniky do okolí. Ve velké míře se také používá kyselina chlorovodíková, která při vysokých koncentracích potřebuje menší čas ponoru, ovšem její unikající výpary jsou velice agresivní. Celková doba moření závisí na tloušťce okují a na struktuře, ale obvykle je to 10 až 30 minut. Co nejdříve po moření následuje několikanásobný vodní oplach případně neutralizace, aby zbytky solí, louhů nebo kyselin nenarušovaly jakost pozdějších operací.

2.2.6 Odrezování [3], [9],[15]

Takto nazýváme metodu odstraňování pouze rzi (okuje nejsou přítomny). Na odstranění se nejčastěji používá kyselina fosforečná (zdravotně nejméně závadná), která navíc obsahuje různé příměsi jako inhibitory, smáčedla a odmašťovadla. Odrezování provádíme ponorem u menších předmětů a natíráním nebo postřikem u větších předmětů a to vždy za normální teploty.

2.2.7 Chemické leštění [3], [9],[15]

Princip je velice podobný moření, kdy řízeně rozpouštíme kov agresivními roztoky. Mikronerovnosti se rozpouštějí rychleji, což vede k vyleštění povrchu. Metoda se používá u malých členitých součástí, které se nedají leštit mechanicky. Své uplatnění má hlavně u součástí z hliníku, mědi, niklu a jejich slitin. Ocel a litiny se chemicky neleští, při tomto procesu totiž naopak ztrácí lesk a reznou.

3 TYPY LÁZŇÍ

Lázně používané při pokovování jsou velmi rozdílné, ale všechny mají jednu společnou vlastnost. Je zapotřebí, aby lázně byly stálé (nesmí nastat samovolný rozpad účinných komponent). Pro lázně je velice důležitá hodnota pH, ta se udržuje přidáváním kyselin či zásad. Vlastnosti povlaků jsou závislé i na formě, v jaké se vylučují na povrch katody.

U roztoků z jednoduchých solí se vylučují hrubozrnné povlaky z důvodů nízké polarizace katod. Naopak je tomu u roztoků tvořených komplexními anionty. U nich je poměrně vysoká polarizace katody a to má za následek vylučování jemnozrnných povlaků.

Elektrolyt musí zaručit neměnný potenciál vylučování žádaného kovu a zároveň dokonalou rozpustnost anod. Nežádoucí je také vznik oxidační vrstvy na anodě, která by zhoršovala rozpustnost anody v lázni.

3.1 Alkalické kyanidové lázně [3], [8], [9]

Tyto lázně patří mezi nejstarší používané. Zinek v nich je vázán v komplexním kyanidu zinečnatosodném a také v zinečnatanu sodném. Na kvalitu povrchu má největší vliv přesné složení lázně. Obvyklé složení kyanidové lázně pro závěsové zinkování:

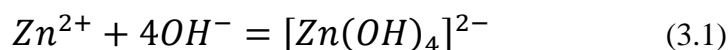
- množství zinku: 35-45g/l
- množství veškerého NaCN: 100-135g/l
- množství NaOH: 80-120g/l

Lázně mají velmi dobrou hloubkovou účinnost a vyznačují se vylučováním jemnějších a rovnoměrných povrchů. Také snese méně kvalitní úpravu povrchu. Velkou nevýhodou je ovšem velká toxicita lázně a problémy s evidencí a ukládáním jedovatých látek. Dalšími nevýhodami této metody je navodíkování základního ocelového materiálu, obtížné pokovení litiny a nižší proudový výtěžek v porovnání s jinými typy lázní.

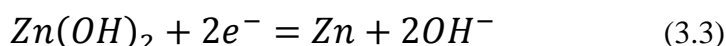
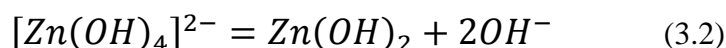
Optimální proudová hustota je 4–5 A/dm², ale může se pohybovat až v rozmezí 1–10 A/dm². Rychlost vylučování zinkového povlaku je 1μm/minutu při proudové hustotě 5A/dm². Provozní teplota se pohybuje od 20°C do 30°C.

3.2 Alkalické bezkyanidové lázně [3], [8], [9]

Bezkyanidové lázně začali nahrazovat kyanidové již od jejich vzniku v roce 1965. Lázně sice již neobsahovaly kyanid, ale stále obsahovaly velké množství silných činidel, což způsobovalo další problémy především v oblasti čištění odpadních vod. Hlavní složkou je obvykle NaOH a zinek je přítomen ve formě zinečnanů. Hmotnostní obsah NaOH se zhruba rovná desetinásobku zinku. Vylučování zinku probíhá z hydroxokomplexu $[Zn(OH)_4]^{2-}$, který vzniká rozpouštěním zinečnaté soli v hydroxidu, dle rovnic (3.1), (3.2) a (3.3).



Samotná elektrolýza pak probíhá dvoustupňově



V lázni je důležitý obsah organických komplexotvorných látek (např. kyselina ethylendiamintetraoctová, hexamethylentetraamin, alkanolamin apod.), které tvoří se zinkem silné komplexy, čímž se zabrání vylučování hydroxidu zinečnatého. Výsledná vrstva je lesklá až pololesklá s dobrými mechanickými vlastnostmi. Na rozdíl od kyanidových lázní se pracuje s mnohem menší proudovou hustotou obvykle v rozmezí 2–4 A/dm². Vylučovací rychlost je 0,5 μm/minutu při proudové hustotě 3A/dm². Proudový výtěžek je stejně jako

u kyanidových alkalických lázní poměrně nízký, pohybuje se v rozmezí 50–75 % a je ovlivnitelný teplotou samotné lázně. S touto lze pracovat v rozmezí 20–35 °C (jako optimální se uvádí 25 °C). Výhodami lázně jsou vysoká rovnoměrnost vrstvy zinku, lepší dekorativní vzhled a nižší pnutí. Nevýhodou je především nízký proudový výtěžek a nutnost chlazení lázně.

3.3 Kyselé lázně [3], [8], [9]

Tato metoda byla vyvinuta na začátku 20. století, kdy se použitím kyselých lázní na bázi síranů zinkovali pásové oceli. Hlavní využití tyto lázně nacházejí v kontinuální výrobě pro pokovení drátů a pásů při užití velkých rychlostech posuvu. Vodivost lázně je regulována pomocí kyseliny sírové, přičemž nositelem kovu je $ZnSO_4$. Vyloučené povlaky jsou s leskutvornými přísadami pololesklé až lesklé, bez nich matné, hrubé až houbovitě. U tohoto typu lázně se pracuje s vysokou proudovou hustotou, 5-10 A/dm² a pH se pohybuje v rozmezí 2-5,5. Výhodou je velmi vysoká proudová účinnost a to až 98 %. Nevýhoda je nízká hloubková účinnost, která znemožňuje užití této metody pro běžné užití, u kontinuální výroby ale není na závadu. Taktéž je třeba chránit nádobu před účinky kyselých lázní.

3.4 Slabě kyselé lázně [3], [7], [8], [9]

Lázně byly vyvinuty v 60. letech pro potřeby rychlejšího vylučování. Původní lázně na bázi chloridu amonného byly brzo nahrazeny draselnými pochopitelně z ekologických důvodů. Dnes je lázeň nejčastěji založena na bázi chloridových nebo síranochloridových elektrolytů ($ZnCl_2$ respektive $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$). Vodivost se zvyšuje přidáváním dalších látek, jako jsou $Al_2(SO_4)_3$ u síranochloridových nebo například $AlCl_3$ u chloridových lázní.

Dále se přidávají leskutvorné přísady (glukóza, dextrin, želatina a jiné), rozpouštědla a smáčedla. V nejnovějších typech se užívá nepěnivých smáčedel, což umožňuje míchat lázně vzduchem. Pracovní teplota lázně je poměrně vysoká, 20-45 °C (optimální 33 °C) a to hlavně díky vyšší proudové hustotě, která zvyšuje toleranci lázně k rozpuštěnému železu. Rozmezí hustoty elektrického proudu je 2-6 A/dm², vylučovací rychlost je 0,84 μm/minutu a proudový výtěžek se v celém proudovém rozsahu pohybuje okolo 95 %.

Hlavními výhodami jsou tažnost, lesk povlaku, dobrá hloubková účinnost a vysoká rychlost vylučování. Nevýhoda je potřeba kvalitního povrchu dílce a tím vyšší nároky na předúpravu. Také je třeba chránit armatury před účinky kyselých lázní, například vhodnou plastickou hmotou.

Kvalita povlaku je také ovlivněna teplotou lázně a účinným mícháním. Dále i elektrickými veličinami jako je svorkové napětí, proud a proudová hustota. V neposlední řadě samozřejmě správné složení lázně.

Z výše uvedeného vyplývá, že neexistuje žádná univerzální dokonalá lázeň pro galvanické zinkování a je nutné pečlivě volit druh lázně pro jednotlivé součásti.

3.5 Hullova zkouška [3], [7], [8], [9]

Tato zkouška se používá na kontrolu kvality galvanických lázní. Postupuje se tak, že se do Hullové vaničky s obsahem 250 ml naleje zkoumaný elektrolyt. Vanička je z nevodivého materiálu, elektrody přiléhají těsně k jejím stěnám a její konstrukce zajišťuje různou proudovou hustotu. Místní proudová hustota I_k se mění dle rovnice (3.4):

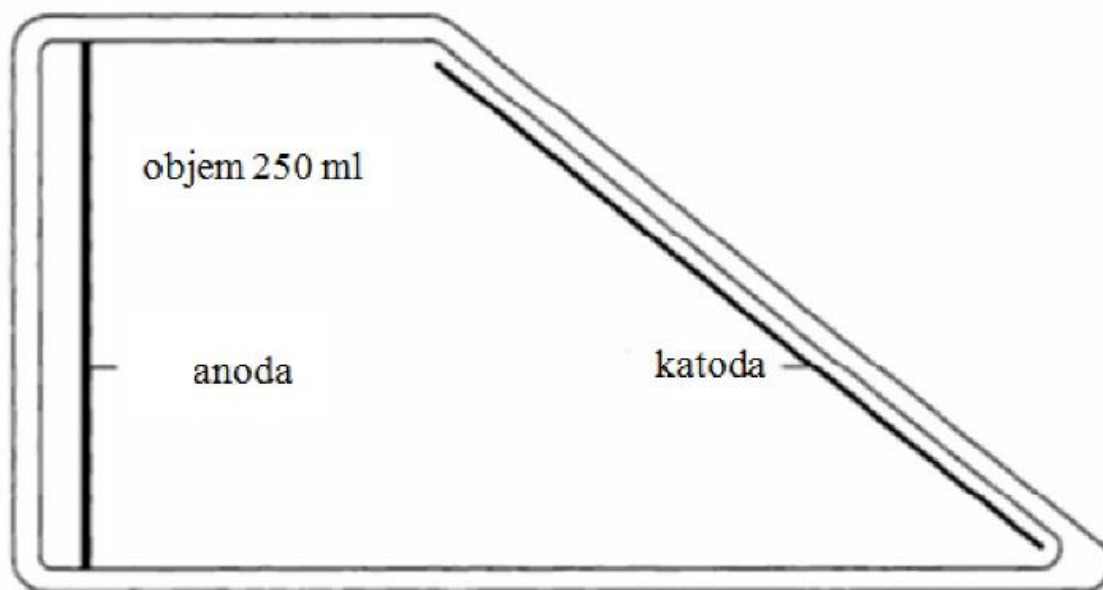
$$I_k = I(5,102 - 5,240 \cdot \log x) \quad (3.4)$$

I_k – proudová hustota [A/dm²]

I – proud [A]

x – vzdálenost od kraje katody [mm]

Materiál katody se volí na základě zpracovávaného materiálu v galvanické lázni. Konstrukce Hullovy cely je zřejmá z obrázku 5.



Obr. 6: Hullova cely [15]

4 TECHNOLOGIE GALVANICKÉHO ZINKOVÁNÍ

Povrchy součástí, které jsou dodávány na galvanické zinkování zpravidla nejsou vhodné k okamžitému nanášení povlaku. Proto se povrch musí upravit pomocí několika technologických operací na odstranění nečistot (oleje, emulze, prachové částice, koroze a okuje). Před tyto operace se někdy zařazuje mechanické odstranění nečistot (broušení a leštění). Tyto operace musí proběhnout úspěšně, neboť může dojít k nerovnoměrnosti vrstvy povlaku, vzhledovým vadám či špatné korozní odolnosti. Po vyloučení zinkové vrstvy následují další operace s účelem dále zvýšit korozní odolnost (pasivace a lakování). Na obrázku 6 je zobrazena automatická galvanická linka.



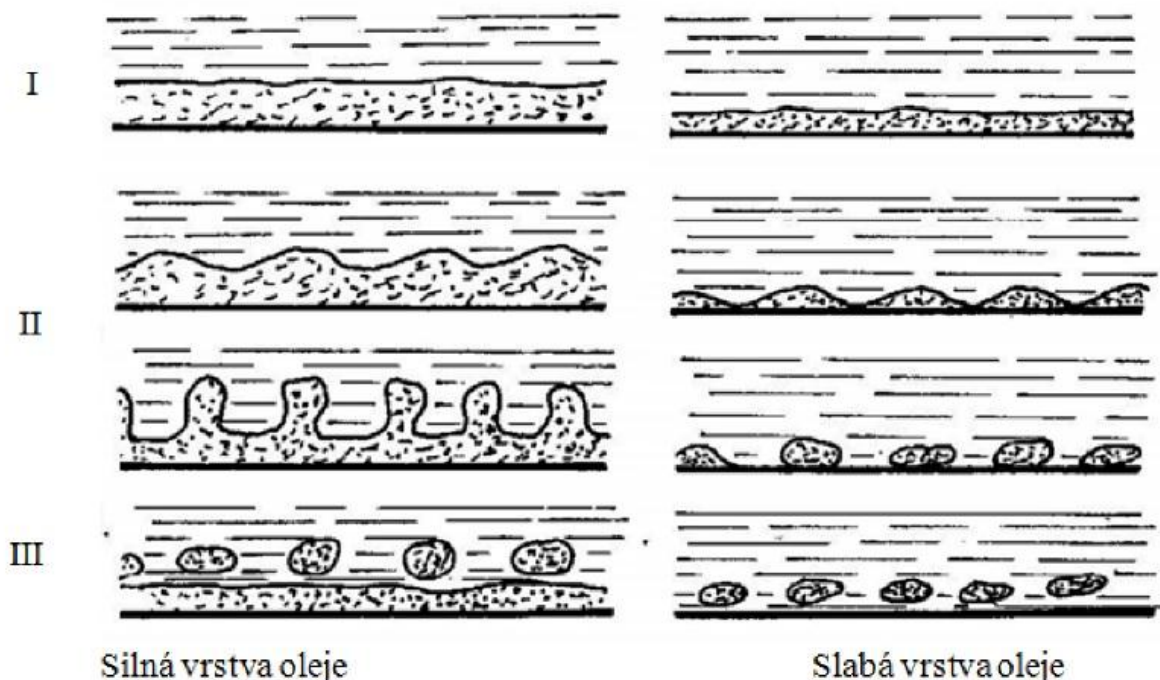
Obr. 7: Automatická galvanická linka

4.1 Hrubé odmaštění [3], [8], [9], [15]

Hrubé odmaštění je první operací při úpravě povrchu před zinkováním. Může probíhat v organických rozpouštědlech, ve vodných alkalických roztocích a v emulzích.

Nejpoužívanějším způsobem je odmašťování ve vodných alkalických roztocích. Jejich výhodami je, že odstraňují veškeré druhy ulpělých nečistot. Také rozpouští heteropolární sloučeniny (anorganické soli), se kterými si organická rozpouštědla neporadí. Organické mastné kyseliny se neutralizují a přejdou do lázně ve formě rozpustných mýdel. Povrchové aktivní mýdla následně snižují povrchové napětí na rozhraní lázeň-mastnota a tím příznivě ovlivňují rychlost a kvalitu odmašťování.

Minerální mastnoty (oleje, vosky a vazelíny) jsou složitější na odstranění, protože se nemění na rozpustná mýdla. Je potřeba zvýšení teploty, při které se mastnoty emulgují do odmašťovadla. Postupná emulgace je znázorněna na obrázku 7.



Obr. 8: Schéma emulgace mastnoty (I - souvislá vrstva mastnoty, II - rozrušování vrstvy roztokem, III - emulgace a disperze mastnoty) [8]

V alkalických roztocích jsou obsaženy hydroxidy, uhličitany a fosforečnany spolu s povrchově aktivními látkami a emulgátory. Kvalita dále závisí na způsobu aplikace (ponor nebo postřik). U ponoru je také důležité míchání lázně. Dále je nutná vhodná hodnota pH u rozpouštědla, míra a druh znečištění povrchu, teplota a doba aplikace. U ponorného čištění se teplota pohybuje v rozmezí 60–80°C a doba ponoru je 5–10 minut.

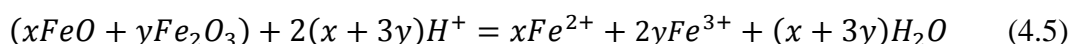
4.2 Moření [3], [8], [9], [15]

Mořením se chemicky odstraňují nečistoty, které jsou na povrch vázány chemickými vazbami (rez a okuje). Působením silných kyselin, dochází k jejich chemické reakci za vzniku rozpustných solí. Náročnost moření je dána jednak rozdílným stupněm naoxidování povrchu, jednak velmi širokým sortimentem zinkovaných dílů.

Ocel se moří v lázni tvořené kyselinou sírovou nebo kyselinou chlorovodíkovou. V případě legovaných ocelí jsou v okujích obsaženy také oxidy legujících prvků (např. oxid chromitý), které jsou v uvedených kyselinách, proto se nahrazují směsí kyselin (např. $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$) případně alkalickými roztoky.

Z oxidů se zásadně jedná o FeO , Fe_2O_3 a Fe_3O_4 . Nejlépe se rozpouští FeO , nejhůře Fe_2O_3 . Při moření dochází současně i k rozpouštění čistého železa, které se rozpouští rychleji než oxidy, za současného vývoje vodíku.

Pro libovolnou kyselinu a směs okujů lze rozpouštění popsat obecnou rovnicí (4.5):



, kde x a y mohou nabývat libovolných kladných hodnot včetně nuly. V současné době se minimálně 90% mořených materiálů moří v anorganických kyselinách, z toho nejvíce

v kyselině chlorovodíkové, méně v kyselině sírové a zanedbatelně v kyselině fosforečné nebo ve směsi kyselin.

Při moření v kyselině chlorovodíkové je výhodou, že lze získat pěkný, hladký a téměř lesklý povrch, moření lze provádět s dostatečnou účinností již při běžné teplotě okolo 20°C při nízkém naleptávání základního materiálu. Zvýšením mořicí teploty o 10°C se zvýší rychlost moření o 100% a naopak. Současně při rozpouštění oxidů železa dochází i k rozpouštění čistého kovu za vzniku vodíku. Mimo naleptávání vlastního povrchu má i vzniklý vodík negativní vliv na následující technologie povrchové úpravy. Část vodíku má snahu pronikat do kovu, zhoršovat jeho mechanické vlastnosti, které se souhrnně nazývají vodíková křehkost.

Čas moření oceli je ovlivněn především koncentrací kyselin v lázni, teplotou, promícháváním lázně a také množstvím hematitu (Fe_2O_3) v okujích. Hematit je totiž z přítomných železných oxidů rozpouštěn nejpomaleji.

Kyselina sírová dosahuje maximální rychlosti moření v koncentraci 25% a to za zvýšených teplot (40–70%). V takovém případě se doba moření většinou pohybuje v rozmezí 10–30 minut.

4.3 Elektrolytické odmaštění [3], [8], [9], [15]

Tento proces se zařazuje až na konec (zpravidla následuje dekapování) před galvanické zinkování, protože je výsledek nejkvalitnější. Jedná se v podstatě o alkalické odmaštění za přítomnosti elektrického proudu. Lázeň má stejně fyzikálně chemické působení na nečistoty jako klasické alkalické odmaštění, navíc ale zásluhou přítomnosti stejnosměrného proudu dochází k disociaci látek v roztoku. Na katodě probíhá vylučování vodíku a alkalického kovu, který následně reaguje s vodou a vzniká alkalický hydroxid. Nejúčinnější odmaštění probíhá při tzv. reverzačním zapojení, kdy dochází ke střídání zapojení dílu ve smyslu katoda-anoda. Katodické zapojení má být delší než anodické a samotný proces by měl končit anodickým zapojením. Provozní teplota se obvykle pohybuje okolo 55°C.

4.4 Dekapování [3], [9], [15]

Dekapování je takzvaná aktivace povrchu. Principiálně se jedná o zvláštní druh moření. Z povrchu součásti se odstraňuje tenká oxidická vrstva vzniklá při předchozích operacích (například působením kyslíku při elektrolytickém odmašťování v anodickém zapojení). Pokud se tato operace vynechá, dochází u galvanicky vyloučeného zinkového povlaku ke snížení jeho kvality. Lázeň pro ocel je obvykle 8% roztok kyseliny chlorovodíkové, která se aplikuje po dobu 3 minut.

Dále následuje samotný proces galvanického zinkování, který již byl detailně popsán v předchozích kapitolách.

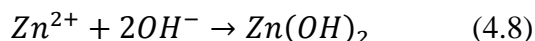
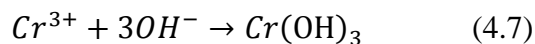
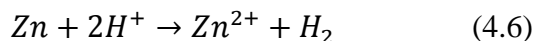
4.5 Pasivace [3], [9], [15]

Po galvanickém zinkování má povlak surového zinku matnou a šedivou barvu, navíc u něj prakticky okamžitě dochází k atmosférické korozi za vzniku zinkových korozních zplodin (tzv. bílá koroze). Tomu se zabráňuje dalšími technologickými procesy, konkrétně vyjasňováním a pasivací zinkového povlaku.

Při procesu vyjasňování se součásti ponoří do 1% roztoku kyseliny dusičné, čímž se povrch jemně naleptá a ve výsledku je stříbrně lesklý.

Nyní následuje pasivace či tzv. chromátování (název z historie spojený s užíváním šestimocného chromu při pasivaci). K pasivaci se používá trojmocný chrom.

Dochází k vylučování ochranné vrstvy hydroxysloučenin trojmocného chromu a zinku, který dále zvyšuje korozní odolnost povlaku. Děje probíhající na povrchu lze zjednodušeně zapsat rovnicemi (3.7) až (3.9):



Pasivační roztoky sice obvykle jsou kyselé, z rovnice (4.6) ale plyne, že v bezprostřední blízkosti pasivovaného zinkového povlaku dochází ke spotřebovávání vodíkových kationtů. To má za následek zásaditý charakter lázně v těsném okolí zinkové vrstvy, což umožní proběhnutí reakcí dle rovnic (4.7) a (4.8).

Pasivační vrstva ale není tvořena pouze jednoduchými hydroxidy chromu a zinku, tyto rovnice jsou značně zjednodušené.

Pasivačních, respektive chromátových povlaků existuje celé řada a obecně je lze rozdělit podle dvou kritérií. Prvním kritériem je barva chromátové vrstvy:

- bezbarvá
- černá
- olivově zelená
- světle modrá
- světle zelená
- žlutá

Barvy pasivačních vrstev ovlivňuje chemické složení. Jako příklad můžeme uvést černou barvu chromátu, která je způsobena koloidně rozptýleným oxidem stříbrným v gelovitém povlaku žlutého chromátu. S chemickým složením a strukturou také souvisí schopnost korozní ochrany. Druhým kritériem je druh přítomného chromu:

- šestimocný chrom
- trojmocný chrom

V následující tabulce 2 jsou uvedeny obvykle vylučované tloušťky pasivační vrstvy a obsah šestimocného chromu. V tabulce 3 jsou uvedeny korozní odolnosti do vzniku bílé koroze.

Tabulka 2: Tloušťka chromátové vrstvy a množství Cr(IV) na jednotku plochy [15]

Typ chromátu	Tloušťka vrstvy [μm]	Obsah Cr(VI) [mg/m^2]
Transparentní	0,01–0,03	Neuvedeno
Modrý	0,03–0,08	10–30
Žlutý	0,25–0,50	80–220
Olivový	1,0–1,5	300–400
Černý	0,25–1,0	100–400

Tabulka 3: Korozní odolnost chromátů do bílé koroze [1]

Kód chromátu	Počet hodin do koroze	
	Hromadné zinkování	Závěsové zinkování
A	8	16
B	8	16
C	72	96
D	72	96
F	24	48

A – transparentní, světle modrý chromát

B – odbarvený chromát

C – žlutý chromát

D – olivově zelený chromát

F – černý chromát

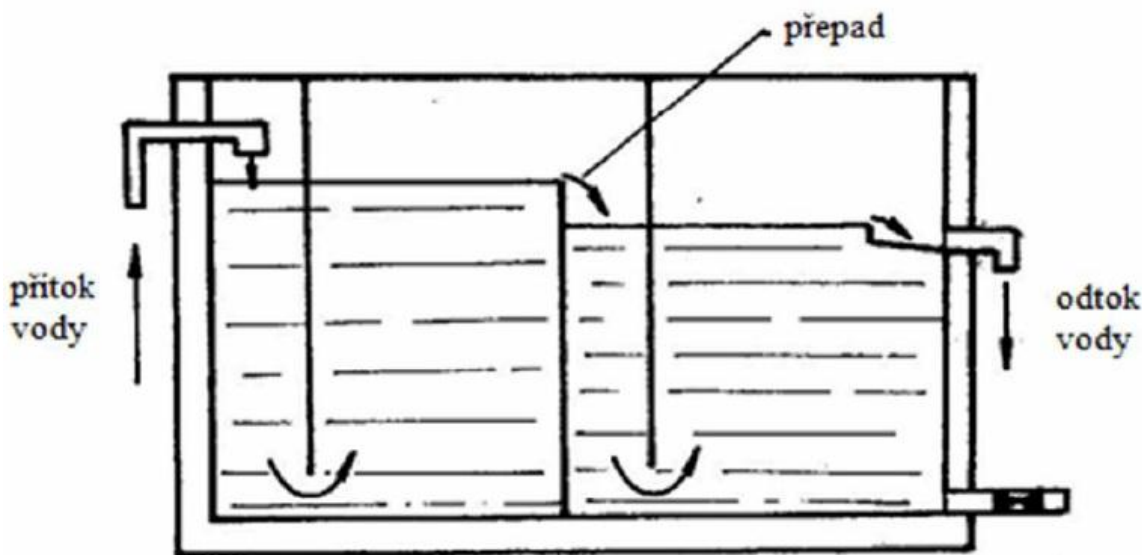
4.6 Lakování [3], [8], [9], [15]

Ve finále se povrch po pasivaci často upravuje lakováním. To nám zajišťuje utěsnění zinkového povlaku i s pasivací a brání proniknutí korozního prostředí k povrchu povlaku. Také zároveň vytváří hydrofobní vrstvu bránící smáčení vodou. Lak je zpravidla vodou ředitelný a v průběhu sušení se zbavuje vody a tvoří speciální strukturu, která nadále není vodou rozpustná. Po nanesení laku se součásti vysuší a žádný oplach již nenásleduje.

4.7 Oplachy [3], [8], [9], [15]

Mezi jednotlivými operacemi je nezbytně nutné provést dokonalý oplach zbytků lázni z povrchu součástí. Pokud oplach není správně proveden, zbytky lázni znehodnocují ostatní lázně, čímž se následně znehodnocuje i kvalita pokovování.

Oplachy se provádí postříkem, či oplachem ve vaně, kde se jednou za určitý čas mění voda. Tyto způsoby jsou nevhodné, proto se nejčastěji používá dvoustupňová oplachová vana s přepadem. Součást se nejdříve opláchně v části s nižší hladinou, kde je voda více znečištěná a posléze v druhé části, kde je voda téměř čistá. Schéma této vany je uvedeno na obrázku 8.



Obr. 9: Dvoustupňová oplachová vana [8]

4.8 Automatizované zinkování [3], [8], [9]

V současné době a průmyslovém měřítku se nevyplatí tento proces vykonávat ručně. Jednak by se velmi zpomalil a hlavně velmi výrazně prodražil. Proto se dnes běžně používají automatické zinkovací linky. V těchto provozech se zajišťuje přeprava zinkovaných součástí mezi jednotlivými lázněmi pomocí závěsů a závěsných rámu nebo bubnů.

4.8.1 Závěsy a rámy [3], [8], [9]

Závěsy nám zajišťují kontakt a přenos katodového proudu na součást. Musí být vodivé a zajistit minimální přechodový odpor. Kontakt bývá zajištěn buď samotnou váhou součásti, nebo je k rámu přitlačován například pružinou. Samozřejmostí je dostatečná pevnost a tuhost, aby byl závěs schopen přenášet součásti z lázně do lázně.

Někdy je nutné instalovat další anody například pro dutiny v součásti nebo katody, aby se snížila proudová hustota na výčnělcích a nedošlo ke znehodnocení kvality povlaku.

V galvanovnách se zpravidla používají závěsné rámy, do kterých se poté upínají jednotlivé závěsy podle potřeby. Rámy se potahují vrstvou pryže či plastu, která rám chrání před agresivními lázněmi a zabraňuje ztrátám proudové hustoty dotykem rámu s elektrolytem. Tyto opatření zajistí dlouhotrvající využívání rámu a zlepšení ekonomičnosti provozu.

4.8.2 Galvanické bubny [3], [8], [9]

Zpravidla u malých součástí se nevyplatí pozinkování na závěsech, proto se využívají tzv. galvanické bubny či zvony. Galvanické bubny mívají často své speciální lázně (speciální rozměry), mezi kterými je lze přenášet podobně jako závěsy. Proces probíhá tak, že se součásti naskládají do vodivého bubnu a ten je ponořen do lázně. Poté je na buben přiveden katodický proud a ten je přenášen stálým otáčením na součásti posléze mezi součástmi navzájem.

5 ZÁVĚRY

Galvanické zinkování je sice již delší dobu zavedené, ale stále se zdokonalující odvětví povrchových úprav a antikoročních řešení. Relativní jednoduchost procesu a hlavně jeho příznivá ekonomičnost, z tohoto procesu činí již neodmyslitelný způsob obrany proti korozi po celém světě.

Galvanické zinkování je nepostradatelným způsobem ochrany proti korozi především v automobilovém průmyslu, ale i v jiných průmyslových odvětvích.

Je nám známo mnoho způsobů galvanického zinkování, ať už se jedná o velké množství různých druhů lázní nebo úprav povrchu před samotným procesem zinkování. A samozřejmě úprav povrchu po zinkování, jako lakování a pasivace. Tyto způsoby mají své výhody a nevýhody, a abychom dosáhli dobré hospodárnosti a zároveň kvalitní ochrany před korozi je třeba pečlivě tyto proměnné uvažovat a orientovat se v nich.

Tato bakalářská práce měla za účel poskytnout výtah nejcennějších pojmů a informací v souvislosti s galvanickým zinkováním, což podle mého názoru splnila.

SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

1. ČSN EN ISO 2081. *Kovové a jiné anorganické povlaky: Elektrolyticky vyloučené povlaky zinku s dodatečnou úpravou na železe nebo oceli*. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, květen 2009.
2. *Galvanika Fiala* [online]. Praha, 2016 [cit. 2016-05-14]. Dostupné z: <http://www.galvanika.cz/zinkovani.html>
3. HAMAL, Jan. *Galvanické zinkování*. Brno 2014. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav strojírenské technologie. 36 s. Vedoucí práce Ing. Ladislav Žák, Ph.D.
4. Korozie a ochrana před korozí. *Jhamernik* [online]. [cit. 2016-05-20]. Dostupné z: <http://jhamernik.sweb.cz/Korozie.htm>
5. *Korozní inženýrství* [online]. Praha: Ústav kovových materiálů a korozního inženýrství, 2005 [cit. 2016-05-27]. Dostupné z: http://old.vscht.cz/met/stranky/vyuka/labcv/korozni_inzenyrstvi_se/korozie/
6. KMICHNA, Štefan a Iva NOVÁ. *Technologie a zpracování kovových materiálů*. Prešov: ADIN, 2008. ISBN 978-80-89244-38.
7. KREIBICH, Viktor. *Teorie a technologie povrchových úprav*. 1. vyd. Praha: Vydavatelství ČVUT, 1996, 89 s. ISBN 80-010-1472-X.
8. KRAUS, Václav. *Povrchy a jejich úpravy*. 1. vyd. Plzeň: Západočeská univerzita, 2000, 216 s. ISBN 80-708-2668-1.
9. MOHYLA, Miroslav. *Technologie povrchových úprav kovů*. 1. vyd. Ostrava: VŠB, 1995, 151 s. ISBN 80-707-8267-6.
10. POVRCHOVÁ ÚPRAVA KAROSERIE AUTOMOBILU [online]. 2010 [cit. 2015-05-23]. Dostupné z: http://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=28411
11. Přípravné-operace-před-galvanickým-pokovením. *Konstrukce* [online]. Ostrava, 2005, **2005**(5) [cit. 2016-05-20]. ISSN 18038433. Dostupné z: <http://www.konstrukce.cz/clanek/pripravne-operace-pred-galvanickym-pokovenim/>
12. RENOVACE A POVRCHOVÉ ÚPRAVY [online]. 2006 [cit. 2015-05-19]. Dostupné z: http://ust.fme.vutbr.cz/svarovani/opory_soubory/renovace_a_povrchove_upravy__kubicek.pdf
13. RUML, Vladimír a Miloslav SOUKUP. *Galvanické pokovování*. vyd. 1. Praha: SNTL, 1981, 321 s. ISBN 04-614-81.
14. Zinkove-povlaky-v-lakovnach. *MM Průmyslové spektrum* [online]. 2004, **2004**(10), 38 [cit. 2016-05-20]. ISSN 18038433. Dostupné z: <http://www.mmspektrum.com/clanek/zinkove-povlaky-v-lakovnach.html>
15. ZDAŘIL, Lubor. *Zinkové povlaky* [online]. Brno, 2011 [cit. 2016-05-17]. Dostupné z: <https://dspace.vutbr.cz/xmlui/bitstream/handle/11012/2050/bakalarka%20zdaril%201.pdf?sequence=1>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, fakulta chemická. Vedoucí práce Ing. Matrin Zmrzlý, Ph.D.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

Označení	Legenda	Jednotka
A	konstanta úměrnosti	[g.A ⁻¹ .s ⁻¹]
c	plocha pokovení	[mm ²]
E _r	rozkladné napětí	[V]
E _s	svorkové napětí	[V]
F	Faradayova konstanta	[C.mol ⁻¹]
h	tloušťka povlaku	[mm]
I	elektrický proud	[A]
I _k	proudová hustota	[A/dm ²]
m	množství látek vyloučených vlivem elektrického proudu	[g]
M	molární hmotnost kovů	[g.mol ⁻¹]
m _{skut}	množství skutečně vyloučeného, respektive rozpuštěného kovu	[g]
m _{teor}	množství skutečně vyloučeného, respektive rozpuštěného kovu vypočteného z Faradayova zákona	[g]
n	mocenství kovového kationtu v lázni	[-]
R	ohmický odpor lázně	[Ω]
R _a	střední aritmetická hodnota drsnosti	[μm]
r _{kat./anod}	katodický, respektive anodický proudový výtěžek	[%]
x	vzdálenost od kraje katody	[mm]
ρ	hustota vylučovaného kovu	[g.mm ⁻³]
τ	čas	[s]
RoHS	nařízení o zákazu používání nebezpečných látek	

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1 Součásti upravené galvanickým zinkováním [2].....	9
Obr. 2 Pokus se žábími stehýnky.....	13
Obr. 3 Závislost veličin rychlosti tvoření krystalických zárodků[9]	17
Obr. 4 Schéma elektrokrytlizace [9]	18
Obr. 5 Pozinkované součásti s pasivací [2]	19
Obr. 6 Hullova cela [15]	25
Obr. 7 Automatická galvanická linka	26
Obr. 8 Schéma emulgace mastnoty [8].....	27
Obr. 9 Dvoustupňová oplachová vana [8]	30

SEZNAM TABULEK

Tab. 1 Standartní elektrodové potenciály vybraných kovů [11].....	14
Tab. 2 Tloušťka chromátové vrstvy a množství Cr(IV) na jednotku plochy [11]	29
Tab. 3 Korozní odolnost chromátů do bílé koroze [5].....	30