

UNIVERZITA PALACKÉHO V OLOMOUCI

Přírodovědecká fakulta

Katedra fyzikální chemie

**Alternativní elektrolyty neobsahující chrom
pro proces elektroležštění**

Diplomová práce

Autor: Bc. David Rybář

Vedoucí práce: RNDr. Eva Otyepková, Ph.D.

Studijní program: B 1407 Chemie

Studijní obor: Materiálová chemie

Forma studia: Prezenční

Olomouc 2018

PALACKÝ UNIVERSITY IN OLOMOUC

Faculty of Science

Department of Physical Chemistry

**Alternative electrolytes vacant of
chromium using for electropolishing
process**

Master thesis

Author: David Rybář

Supervisor: Eva Otyepková

Study program: B 1407 Chemistry

Study branch: Material Chemistry

Form of study: Full-time

Olomouc 2018

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci na téma „Alternativní elektrolyty neobsahující chrom pro proces elektroleštění“ vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou v seznamu použité literatury.

V Olomouci dne 27.4.2018

.....

PODĚKOVÁNÍ

Na tomto místě chci poděkovat své vedoucí diplomové práce RNDr. Evě Otyepkové, Ph.D. za trpělivost, odborné vedení a ochotný přístup v průběhu psaní této práce. Dále chci poděkovat mému konzultantovi ve společnosti Honeywell Aerospace Olomouc s. r. o. RNDr. Petru Krejčímu a také samotné společnosti Honeywell Aerospace Olomouc s. r. o. za spolupráci a poskytnutá zařízení, bez kterých bych nebyl schopen diplomovou práci dokončit. Moje poděkování patří také Bc. Pavlu Šlosarovi za pomoc s obsluhou měřících přístrojů a také mé rodině, za jejich podporu v průběhu celého studia.

Bibliografická identifikace:

Jméno a příjmení autora:	David Rybář
Název práce:	Alternativní elektrolyty neobsahující chrom pro proces elektrošštění
Typ práce:	Diplomová práce
Pracoviště:	Katedra fyzikální chemie
Vedoucí práce:	RNDr. Eva Otyepková, Ph.D.
Rok obhajoby práce:	2018

Abstrakt:

Tato diplomová práce je zaměřena na proces elektrošštění, který je využíván v celé řadě průmyslových odvětví. Za pomoci elektrošštění je dosaženo na povrchu daného kovového materiálu hladkosti a čistoty, kterou by nebylo možné mechanickou úpravou získat. K elektrošštění je kromě zdroje stejnosměrného proudu zapotřebí také vhodný elektrolyt, který výrazně ovlivňuje výsledek tohoto procesu a pro jednotlivé materiály se jeho složení výrazně liší.

Ve společnosti Honeywell Aerospace Olomouc s. r. o. bylo z důvodu změny směrnice vydané Evropskou unií zapotřebí nahradit stávající elektrolyt pro proces elektrošštění vhodnou alternativou. Současný elektrolyt obsahuje vysoce toxický oxid chromový (CrO_3) a jeho využívání k elektrošštění je nezbytné eliminovat. Za účelem dosažení minimálně stejných výsledků elektrošštění jako doposud byly testovány elektrolyty na bázi kyselin a alkoholů.

K elektrošštění byl použit vzorky ze superslitiny niklu známé pod obchodním názvem Inconel 718. Bylo testováno celkem 7 alternativních elektrolytů za stejných podmínek jako ve velkovýrobě. Po elektrošštění byly vzorky váženy a vizuálně porovnány se standardem na skenovacím elektronovém mikroskopu. Pro procentuální zastoupení prvků na povrchu bylo využito elektronové disperzní spektroskopie. Bylo sledováno zastoupení klíčových prvků na povrchu materiálu, které ovlivňují průběh svařování, kvůli kterému je proces elektrošštění ve společnosti Honeywell Aerospace Olomouc s.r.o. využíván.

Nejlepší výsledky byly dosaženy za pomoci směsi kyseliny fosforečné, kyseliny sírové a vody. Vzorky elektrošštěné v těchto elektrolytech byly vizuálně podobné

ke standardu, vykazovaly patřičný hmotnostní úbytek i prvkové složení jejich povrchu bylo srovnatelné se standardem. Během svařování těchto vzorků s kovovou konstrukcí nebyly pozorovány žádné neakceptovatelné procesy. Nedošlo k pění materiálu, jeho praskání a konečný svar byl patřičně homogenní.

Klíčová slova: elektrošnění, elektrolyt, chrom, Honeywell, povrchová úprava

Počet stran: 59

Počet příloh: 1 CD ROM

Jazyk: čeština

Bibliographical identification:

Author's name and surname: David Rybář

Title: Alternative electrolytes vacant
of chromium using for electropolishing
process

Type of thesis: Master's thesis

Department: Department of Physical Chemistry

Supervisor: RNDr. Eva Otyepková, Ph.D.

The year of presentation: 2018

Abstract:

This diploma thesis is focused on the electropolishing process which is used in many industrial branches. Using this process a smoothness and cleanliness that is not possible by mechanical treatment is achieved on the metal surface. Electropolishing requires a suitable composition of electrolyte which significantly influences the outcome of the process and this composition is different for each material.

At Honeywell Aerospace Olomouc s. r. o. it was necessary to replace the present electrolyte for the electropolishing by a suitable alternative for the reasons of new directive issued by the European Union. The current electrolyte contains highly toxic chromium trioxide (CrO_3) and it is necessary to eliminate it for using for electropolishing. In order to achieve at least the same results of electropolishing as before, acid and alcohol based electrolytes have been tested.

For the process the samples of nickel superalloys known as Inconel 718 were used. A total of 7 alternative electrolytes were tested under the same conditions as in mass production. After electropolishing the samples were weighed and visually compared to the standard on a scanning electron microscope. Percentage representation of the elements on the surface was measured by energy dispersive spectroscopy. The representation of the key elements on the surface of the material was measured. These elements affect the following welding process for which the electropolishing is used at Honeywell Aerospace Olomouc s. r. o.

The best results were obtained by the mixtures of phosphoric acid, sulfuric acid and water. The samples electropolished in these electrolytes were visually similar to the

standard, exhibited the appropriate weight loss and the element composition of their surface was comparable to the standard. During the welding of these samples, no unacceptable processes were observed. There was no material foaming, cracking and final welding was fairly homogeneous.

Key words: electropolishing, electrolyte, chromium, Honeywell, surface treatment

Number of pages: 59

Number of appendices: 1 CD ROM

Language: czech

OBSAH

1	ÚVOD	10
2	TEORETICKÁ ČÁST	11
2.1	Honeywell Aerospace Olomouc s. r. o.	11
2.2	Elektrolyt HAO.....	11
2.3	Směrnice REACH týkající se šestimocného chromu	12
2.4	Elektroleštění	13
2.4.1	Historie	13
2.4.2	Princip	14
2.4.2	Elektrický proud.....	15
2.4.3	Závislost proudu na napětí.....	16
2.4.4	Rozdíl od mechanického leštění.....	18
2.5	Části elektrolešticího systému	19
2.5.1	Zdroj	19
2.5.2	Elektrolytická vana.....	20
2.6	Elektrolyt	21
2.7	Pasivace	23
2.8	Svařování elektroleštěných materiálů.....	24
2.9	Využití elektroleštění.....	25
2.10	Vyhodnocení kvality získaného povrchu.....	26
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	28
3.1	Experimentální vybavení	28
3.1.1	Doplňkové experimentální vybavení.....	29
3.2	Chemikálie.....	29
3.3	Pracovní postup	30
4	VÝSLEDKY A DISKUZE.....	33
5	ZÁVĚR.....	51
6	SUMMARY	53
7	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	55
8	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	56

1 ÚVOD

K nezbytné úpravě povrchu nerezavějících ocelí je využívána celá škála průmyslově významných metod. Nejjednodušší a také většinou vždy prvotní úpravou vedoucí k vylepšení fyzikálně-chemických vlastností kovů a ocelí bývá mechanické leštění (smirkování, kartáčování, broušení,...), které ovšem odstraní znatelnější drsnost (v desetinnách milimetru) z jejich povrchu. Po takovém ošetření ovšem stále zůstávají na povrchu lidským okem neviditelná neopracovaná ložiska, která jsou mnohem více náchylná například k vytvoření nežádoucí koroze. K eliminaci těchto ložisek a tedy k jemnějšímu vyleštění (v řádech mikrometrů) je využíván proces elektrochemický tzv. elektroleštění. Elektroleštěním je z povrchu opracovávaného kovu odstraňována mikroskopická hrubost a zároveň dochází k odstranění nežádoucích nečistot a kontaminací, které snižují kvalitu kovového materiálu. Kovy a jejich slitiny opracované za pomoci elektroleštění jsou pro svou čistotu a odolnost využívány především v leteckém a automobilovém průmyslu, ale také ve farmacii nebo biomedicině. V mnoha společnostech je proces elektroleštění využíván jako úprava povrchu pro následné svařování, které je velmi citlivé na případnou kontaminaci povrchu.

Klíčovou rolí pro dosažení nejlepších výsledků elektroleštění zastupuje kromě vhodného nastavení zdroje také chemické složení elektrolytické lázně a to je pro každý typ nerezavějící oceli odlišné. V průmyslové praxi jsou k procesu elektroleštění využívány elektrolytické lázně v podobě kombinací především anorganických kyselin, jejichž přesné složení většina velkých společností ponechává výrobním tajemstvím. Nejčastějším elektrolytem bývá kombinace kyseliny sírové (H_2SO_4) a fosforečné (H_3PO_4) v nejrůznějších poměrech a koncentracích. Složení elektrolytu má vliv na výsledné prvkové složení materiálu a tato kvalita je posuzována následným zkoumáním povrchu kovů. Bývá provedena vizuální kontrola povrchu za pomoci elektronového mikroskopu, prvkové složení za pomoci elektronově disperzní spektroskopie, ale jsou uskutečněny i zátěžové zkoušky povrchu například aplikace solí za účelem vyhodnocení náchylnosti kovů ke korozi.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Honeywell Aerospace Olomouc s. r. o.

Významným producentem dílů a zařízení pro letecký průmysl je společnost Honeywell Aerospace Olomouc s. r. o. (dále jen HAO), která má své sídlo v Olomouckém kraji v obci Mariánském Údolí a řadí se pod nadnárodní korporaci Honeywell, Inc. Společnost HAO vyrábí i opravuje statické plechové a ocelové díly turbínových leteckých motorů. HAO je také dodavatelem speciálních slitin na bázi hliníku, niklu, kobaltu a titanu pro velké množství motorů společnosti Honeywell, Inc. Díly vyrobené v této společnosti jsou využívány dalšími celosvětově známými producenty v oblasti letectví jako je Boeing, popř. Airbus.^[4, 22]

Ve společnosti Honeywell Aerospace Olomouc s. r. o. je vnitřní politika zaměřena na neustálý rozvoj výrobních procesů dle nejmodernějších postupů a zvyšování objemu výroby. Velká pozornost je v této společnosti věnována profesnímu růstu zaměstnanců a firma se snaží být nejlepším zaměstnavatelem v regionu, který poskytuje nadstandardní výhody a poskytuje kolektivní práci. Společnost HAO také spolupracuje se studenty středních a vysokých škol a tím si získává stále nové talentované zaměstnance.^[7, 29]

2.2 Elektrolyt HAO

Společnost Honeywell Aerospace Olomouc s. r. o. využívá k procesu elektroležení elektrolyt, který je znám pod obchodním názvem „PRAGOKOR leštící lázeň elektrolytická“. Hlavními složkami této lázně jsou kyselina fosforečná (H_3PO_4 , o koncentraci 25 %), kyselina sírová (H_2SO_4 , 10 % až 15 %) a oxid chromový (CrO_3 , 5 % až 7 %) v přesněji nespecifikovaném poměru. Problematika této lázně spočívá v obsahu vysoce toxického oxidu chromového, který svou vysokou schopností depasivace oceli napomáhá k dosažení kvalitních výsledků elektroležení. Nově vydaná směrnice Evropské unie ovšem zamezuje pokračování ve využívání elektrolytu tohoto nebezpečně toxického složení a je vyžadován elektrolyt alternativní. Elektrolyt je využíván pro elektroležení materiálu superslitiny niklu Inconel 718, pro který k tomuto procesu není v odborné literatuře dostatečné množství poznatků.

2.3 Směrnice REACH týkající se šestimocného chromu

Roku 2007 byla vytvořena a vstoupila do Evropské unie nová směrnice, která se zaměřuje na regulaci využívání a nakládání s chemickými látkami. Toto ustanovení známé jako legislativa REACH (Registration, Evaluation, Authorisation and restriction of Chemicals), shromažďuje, vyhodnocuje a omezuje využívání daných chemických látek v celé Evropské unii za účelem ochrany lidského zdraví a životního prostředí. Podle ustanovení REACH jsou jednotlivé společnosti nuceny registrovat dané chemikálie, když využívají nebo produkují více než 1 tunu dané látky za rok. Pod omezení této směrnice patří také šestimocný chrom (Cr^{6+}), který bývá využíván k povrchovým úpravám jako je galvanické chromování, popř. elektroležnění.^[8, 25]

Šestimocný chrom je zařazen pod legislativu REACH z důvodu jeho nejvyšší toxicity v tomto stavu. Většinou bývá vázán v průmyslově významných sloučeninách jako jsou kyselina chromová (H_2CrO_4), dichromová ($\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) a jejich soli nebo oxid chromový (CrO_3). Je známo, že šestimocný chrom vykazuje karcinogenní účinky na lidský organismus a například elektrolytická lázeň pro chromování je považována za nebezpečný odpad. Pro letecký průmysl bylo omezení a potřebná registrace šestimocného chromu zavedena 21. září 2017 a z tohoto důvodu letecké společnosti byly a jsou (které si vyžádaly prodloužení tohoto omezení), nuceny vyhledávat alternativní řešení pro své procesy.^[8, 25]

2.4 Elektroleštění

Pod pojmem elektroleštění se rozumí průmyslová metoda odstraňování hrubosti (v řádech mikrometrů) z povrchu kovových materiálů a jejich slitin, kdy není leštící nástroj a leštěný materiál v přímém kontaktu jako u mechanického leštění (broušení, kartáčování, smirkování, ...). Proces elektroleštění je ve své podstatě opačný vzhledem ke galvanickému pokovování a stejně tak se jedná o metodu úpravy povrchu daného materiálu za pomoci elektrolýzy. Díky elektroleštění je z povrchu kovového materiálu vlivem stejnosměrného elektrického proudu odstraňována hrubost a nečistoty, které by za pomoci mechanického leštění nemohly být odstraněny. Po ošetření daného materiálu elektroleštěním disponuje výsledný povrch lepšími fyzikálně-chemickými vlastnostmi, je odolnější vůči korozi, obrusu, otěru, má až zrcadlový vzhled a je vhodnější například pro následné svařování. K získání co nejlepších finálních výsledků elektroleštění je zapotřebí správné nastavení zdroje elektrického proudu, vhodný materiál použitých elektrod a klíčovou roli hraje složení elektrolytické lázně. [24, 26, 28]

2.4.1 Historie

Před objevem elektroleštění bývaly kovové materiály opracovávány výhradně mechanicky za pomoci nejrůznějších leštících nástrojů. Výsledek takového ošetření povrchu záležel především na schopnostech daného pracovníka a vize jednoduché reprodukovatelnosti vždy kvalitních výsledků leštění zapříčinila první experimenty s elektrolyty. Nejdříve byly dané materiály pouze ponořovány do daného elektrolytu (moření), ovšem tato metoda byla časově náročná a docházelo spíše k lehkému naleptání povrchu než k leštění. [15, 30]

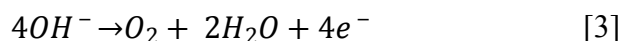
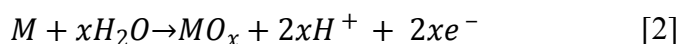
Historie elektroleštění se začala psát v Německu roku 1912 při pokusu s elektrolyty a elektrickým proudem. To bylo pozorováno v důsledku náhodného zaměnění elektrických kontaktů, kdy došlo k vyleštění povrchu stříbra v roztoku kyanidu. První popis procesu elektroleštění pochází z roku 1929, kdy francouz Pierre Jacquet účelově sestavil první elektroleštící systém pro ošetření měděného povrchu v kyselině fosforečné (H_3PO_4). Rozšíření možností této metody pro použití na další materiály přišlo roku 1935, kdy Charles Faust úspěšně elektrolyticky vyleštil nerezavějící ocel a od 50. let 20. století byl proces postupně industrializován. [15, 27]

2.2.2 Princip

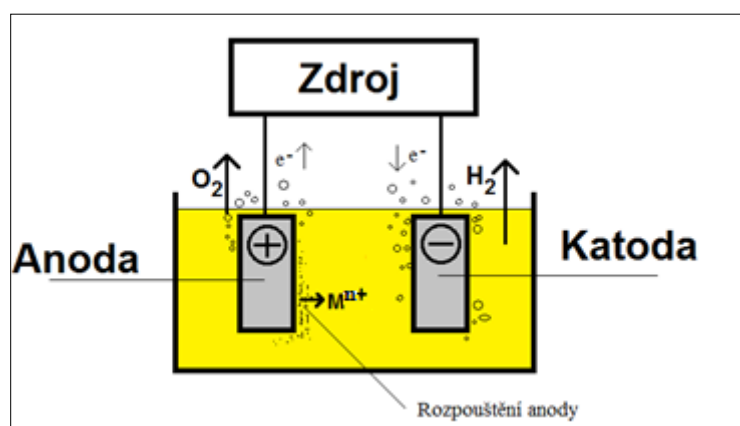
Elektrolyticky vyleštěný povrch je výsledkem postupného odstraňování jednotlivých atomů (iontů) z povrchu opracovávaného materiálu zapříčiněného elektrolýzou daného elektrolytu. Kovový materiál ke zpracování je ke zdroji stejnosměrného proudu připojen jako kladný pól (+) a tvoří anodu, která odevzdává (je postupně elektrochemicky rozpouštěna) povrchové atomy elektrolytu, do kterého je spolu s katodou (-) ponořena (viz **Obr. 1**). Jako elektrolyty jsou nejčastěji používány kyseliny, alkoholy a jejich směsi. Při spuštění již sestaveného systému dochází k rozpouštění anody, kdy jsou její kovové ionty (M^{n+}) za současného uvolnění elektronů (e^-) uvolňovány do elektrolytu dle oxidační reakce:



Na anodě dále dochází k tvorbě oxidů (MO_x) na jejím povrchu a k současné generaci kyslíku (O_2) dle oxidačních reakcí:



Na katodě na rozdíl od anody probíhá redukční reakce, kdy jsou elektrony přijímány a dochází k uvolňování vodíku (H_2) dle reakce:



Obr. 1) Schéma elektrolytického systému.

Celý proces elektroležštění je rychlostně řízen odebíráním iontů kovu z povrchu anody a koncentrací a rozložením akceptorů těchto iontů (aniontů) v elektrolytu. Ty jsou k anodě dopravovány za pomoci velmi pomalé difuze. Z tohoto důvodu je zapotřebí, aby elektrolytická lázeň byla v průběhu spuštěného procesu míchána a tak bylo dosaženo rychlejší homogenizace lázně. Vlivem rostoucí koncentrace uvolněných iontů do elektrolytu nastává jeho kontaminace, zvyšuje se odpor lázně, snižuje se efektivita procesu a tudíž je nezbytné elektrolytickou lázeň pravidelně dekontaminovat, popř. zcela vyměnit. [18, 20, 27, 30]

Během elektrolytického rozpouštění anody dochází současně na jejím povrchu k vytváření velmi viskózního filmu solí rozpouštěného kovu dle obecné rovnice:

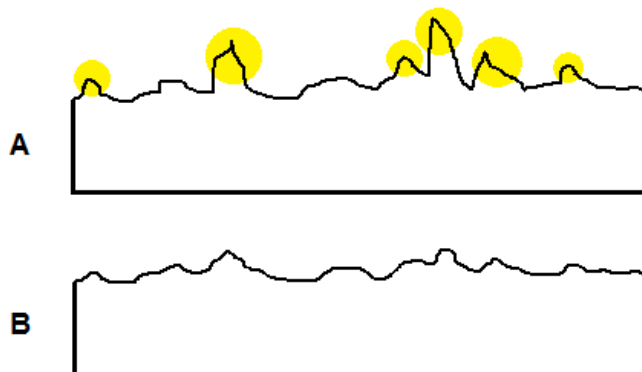


Tyto soli vznikají interakcí uvolněného kovového kationu z anody s aniontem pocházejícím z elektrolytu. Tento tenký film zvyšuje svou koncentraci kovu až do úplné saturace solí na povrchu anody. Během probíhajícího procesu je viskózní vrstva postupně zvětšována (řádově až do velikosti 10 nm) a z tohoto důvodu je také odpor anody vůči průchodu elektrického proudu zvětšován, jelikož kovové ionty musí být z povrchu anody přes tuto vrstvu tunelovány. Je známo, že viskózní film značně ovlivňuje distribuci elektrického proudu na anodu. Důvodem je odlišná tloušťka viskózního filmu na různých místech anody. Snadněji jsou tunelovány ty ionty, nad kterými je tato vrstva tenčí. Aby se tomuto nežádoucímu jevu zabránilo, může být využíváno procesu elektroležštění za pomoci zdroje, který v předem stanovených intervalech zamění na chvíli polaritu elektrod a tím je tato vrstva z části eliminována. [2, 12, 27]

2.4.2 Elektrický proud

Při správném zapojení celého obvodu dochází k odstraňování povrchových atomů velmi specifickou cestou. Klíčovou roli zde hraje rozložení elektrického proudu „I“ [A] na jednotlivých místech ošetřovaného materiálu. Na místech s ostrými hranami, výběžky, nerovnostmi a zvýšenou hrubostí je koncentrace elektrického náboje „Q“ [C] větší a tím dojde k primárnímu a značnějšímu odebírání kovových iontů z těchto míst. Výčnělky jsou totiž umístěny blíže ke katodě (zastupují nejmenší vzdálenost mezi elektrodami) a

tudíž je v těchto místech na průchod elektrického proudu kladen nejmenší odpor. Tímto je docíleno postupnému vyhlazování celého povrchu. [5, 12, 14]



Obr. 2) (A) Oblasti s největší koncentrací elektrického proudu, (B) vyhlazený materiál po ošetření elektrolyticky.

Další ovlivnění rozložení elektrického proudu způsobuje tloušťka viskózní vrstvy na povrchu anody. Ta ještě zvyšuje elektrický odpor na místech, které mají tuto vrstvu výraznější (důlky, vrypy, apod.), a tím dochází k odebrání atomů kovu primárně z vyvýšených částí anody. Distribuci elektrického proudu směrem k anodě také ovlivňuje její celkový tvar a její umístění (vzdálenost, pozice) vůči katodě. [5, 30]

2.4.3 Závislost proudu na napětí

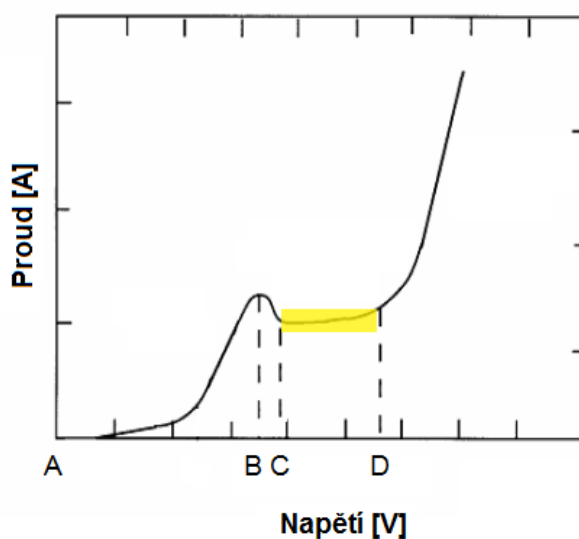
Pro dosažení co nejefektivnějšího transportu částic pro elektrolyticky je zavedeno ideální rozmezí elektrického napětí. Tohle rozmezí koncem 30. let 20. století definoval Pierre Jacquet a znázornil jej v grafu závislosti elektrického proudu „ I “ [A] na napětí „ U “ [V] během elektrolyticky (**Obr. 3**). Zjistil, že při určité velikosti dodávaného napětí do systému lze v elektrolytu pozorovat 4 základní jevy: leptání, oscilaci proudu, elektrolyticky a uvolňování plynu. [12, 15]

První jev nastává již v okamžiku ponoření daného materiálu do elektrolytu, kdy nemusí být aplikováno vůbec žádné napětí - bod **A** a pokračuje až do určité hodnoty napětí **B**. V rozmezí **AB** dochází k leptání, korozi a konzervaci samotného povrchu mechanicky ošetřeného materiálu. Tato oblast je charakteristická exponenciálním nárůstem elektrického proudu při malé změně napětí. V tomto rozmezí také dochází s rostoucím napětím k intenzivnější migraci aniontů v elektrolytu směrem k anodě. [15, 19]

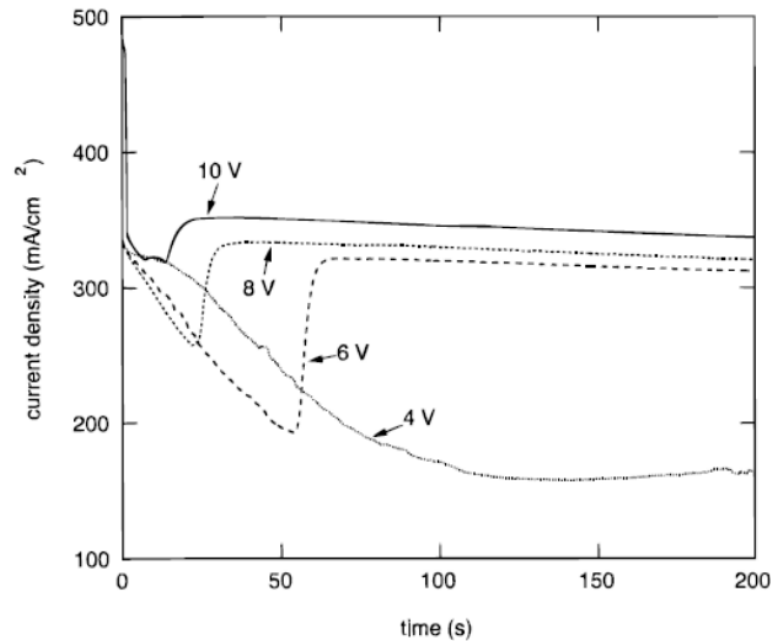
Při následném navyšování napětí (rozmezí **BC**) dochází k oscilaci elektrického proudu tedy k jeho mírnému poklesu. Tento jev nastává z důvodu kompetice mezi zvětšováním viskózní vrstvy a zvětšující se snahou aniontů transportovat se směrem k anodě.^[12]

V oblasti **CD** je pozorováno samotné **elektroleštění - žlutě vyznačená oblast**. Tato oblast je z pohledu elektroleštění nejefektivnější a dochází v ní ke kontrolovanému transportu částic k anodě. Následné navyšování napětí je doprovázeno jen velmi malým nárůstem elektrického proudu (**tzv. rovinná oblast**) až do bodu **D**.^[12, 15]

Při zvyšování napětí za bod **D** dochází k výraznému nárůstu proudové hustoty aplikované na materiál a dochází k velmi rychlému odstraňování povrchových atomů za současně rychlého uvolňování kyslíku z povrchu anody. Atomy jsou „vytrhávány“ z povrchu kovu a tvoří malé díry, což má za následek výslednou hrubost celého povrchu. Využití takto vysokých hodnot napětí má také za následek, že v důsledku velkého elektrického odporu, dochází k výraznému ohřívání celé elektrolytické lázně. Z těchto důvodů je nutné, aby byl proces elektroleštění situován vždy do rozmezí **CD**. Nejefektivnější se jeví využití takové hodnoty elektrického napětí, které je co nejbližší posunuto k bodu **D**. Z praktického hlediska je to nejvyšší hodnota napětí, při které ještě nejsou kontinuálně uvolňovány bubliny O_2 z povrchu anody. Při této hodnotě napětí je také z anody odebráno nejvíce iontů a v časovém horizontu je v porovnání s nižšími hodnotami napětí v rovinné oblasti průběh elektroleštění nejstálější. Při nižších hodnotách použitého napětí dochází k rychlejšímu poklesu proudové hustoty v čase (**Obr. 4**).^[5, 12, 15]



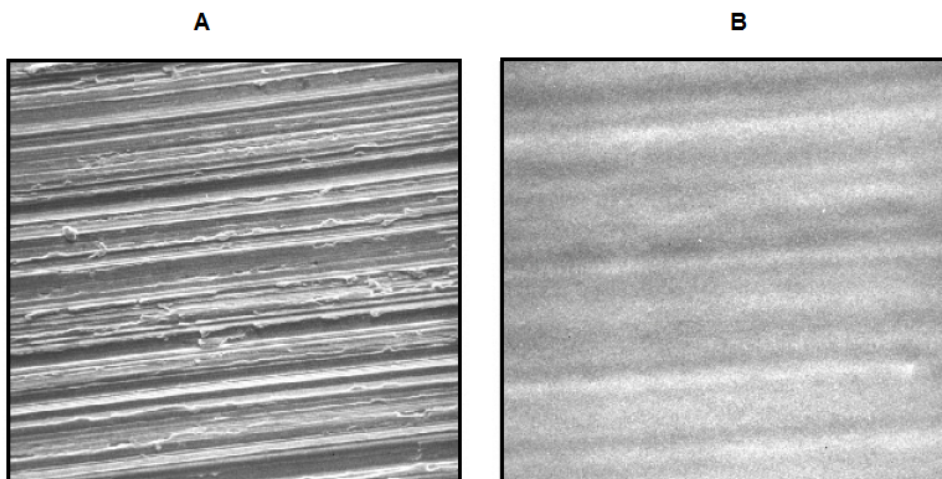
Obr. 3) Graf závislosti elektrického proudu na napětí při zapojení elektrolešticího systému.^[15]



Obr. 4) Graf znázorňující pokles proudové hustoty pro určité hodnoty aplikovaného napětí za daný čas. [15]

2.4.4 Rozdíl od mechanického leštění

Procesem elektroleštění bývají odstraňovány nerovnosti na povrchu v řádech mikrometrů, tedy v porovnání s celkovou velikostí materiálu zanedbatelné množství (obecně 10 μm až 40 μm). Pro odstranění větších vrypů, škrábanců a nerovností bývá využito mechanických leštících procesů (broušení, smirkování, kartáčování). Mechanickým ošetřováním povrchu navíc může docházet ke kontaminaci povrchu materiálem, z něhož je nástroj vyroben. Dalším problémem je nerovnoměrně rozložená drsnost povrchu z důvodu opotřebení materiálu nástroje. Následnou elektrolytickou úpravou jsou tyto nedostatky mechanického leštění odstraněny. Po elektroleštění je získán velmi čistý a v řádech mikrometrů hladký povrch, který neobsahuje kontaminace a je mnohem homogennější než v případě mechanického ošetření. [2, 3, 10]



Obr. 5) Znárodnění rozdílých výsledků mezi mechanickým (A) a elektrochemickým (B) leštění povrhu nerezavějící oceli (200x zvětšeno). [2]

2.5 Části elektrolešticího systému

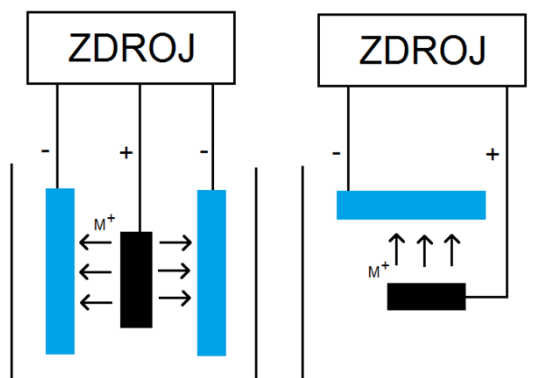
V následující kapitole budou popsány jednotlivé klíčové části elektrolešticího systému z pohledu průmyslové praxe. K sestavení funkčního systému je zapotřebí zdroje stejnosměrného proudu, ke kterému jsou připojeny minimálně dvě elektrody s opačnou polarizací. Tyto elektrody jsou vždy ponořeny do elektrolytické vany s patřičným elektrolytem, který zastupuje roli vodivého média pro elektrický proud a transport iontů. [2, 30]

2.5.1 Zdroj

Pro proces elektroleštění je využíván výhradně zdroj stejnosměrného proudu. Tento zdroj může být zkonstruován jako jednoduchá baterie. Takových baterií bylo využíváno v počátcích a z důvodu malé kapacity byly postupně nahrazovány. Dalším problémem využití takového zdroje je, že poskytuje velmi malé výstupní napětí a tudíž mohlo být využíváno jen pro omezené množství elektrolytu v lázni. V současné době je k procesu elektroleštění využíváno přímo generátorů stejnosměrného proudu nebo usměrňovačů střídavého proudu. Tyto zdroje dokáží pracovat v širokém rozmezí napětí a jejich nastavení se může i v průběhu probíhajícího procesu měnit. U těchto generátorů a usměrňovačů bývá možnost nastavení konstantního napětí i elektrického proudu vstupujícího do obvodu a obsahují také časovače pro ideální nastavení doby

elektroleštění. Obecně lze říci, že celková doba elektroleštění se pohybuje v rozmezí 1 min až 40 min v závislosti na aplikovaném napětí 1 V až 150 V, kdy tato doba postačuje pro požadovaný výsledek.^[9, 17, 19]

Důležitým faktorem při elektroleštění je také vhodné použití a rozpoložení jednotlivých elektrod. Jako katoda, která tvoří záporný pól systému, bývá využívána celá řada kovů popřípadě slitin. Materiály jsou vybírány s ohledem na složení lázně a to tak, aby docházelo k co nejmenší interakci mezi katodou a elektrolytem a zamezilo se co nejmenší kontaminace lázně samotnou katodou. Nejběžnějšími materiály pro sestavení katody je olovo, titan, platina, měď nebo nerezavějící ocel. Jako anoda může být použit téměř jakýkoliv kovový materiál, který je potřeba elektrolyticky ošetřit. V potaz ovšem musí být bráno její materiálové složení a dle toho zvolit vhodný elektrolyt. Anoda je ponořena do lázně pomocí mobilního vodivého držáku (nejčastěji nerezavějící ocel popř. titan), který umožňuje velmi rychlé vytažení anody po vypnutí elektrického obvodu. Tím je eliminován delší styk anody s elektrolytem a je zamezeno následnému leptání povrchu anody. Významným faktorem, který ovlivňuje efektivitu elektroleštění z pohledu elektrod je také jejich tvar, vzdálenost mezi nimi, ale i jejich počet v lázni. Pro docílení odebrání kovových kationů ze vzorku (anody) ze všech míst stejně bývají přidávány do elektrolytu pomocné katody, které jsou napojeny na stejný elektrický zdroj. Anoda může být zapojena vůči katodě jak v horizontálním tak i ve vertikálním směru. ^[2, 9, 30]



Obr. 6) Umístění elektrod v lázni, (vlevo) vertikální zapojení s jednou pomocnou katodou, (vpravo) horizontální uspořádání.

2.5.2 Elektrolytická vana

Elektrolyt (lázeň) je uchováván v elektrolytické vaně. Jedná se o nádoby, ve kterých probíhá samotné elektroleštění. Tyto nádoby mohou být objemově velmi malé (v řádech 100 ml) pro domácí použití až pro průmyslovou velkovýrobu v řádech tisíců

litrů. Dle elektrolytu využitého pro proces elektroležštění se materiál ze kterého je nádoba vyrobena liší. Většinou je použitý materiál sklo, které výrazně nereaguje s celou řadou běžných elektrolytů. Pro lázně obsahující kyselinu fluorovodíkovou jsou využívány materiály jako je polyetylen nebo polypropylen. Materiál elektrolytické vany může být také nerezavějící ocel, která zároveň slouží jako katoda celého systému. Vana bývá většinou zasazena do další nádoby obsahující vodu popř. led sloužící jako chladivé medium.^[15, 30]

Elektrolytická vana je pro většinu použití v průběhu procesu míchána. Rozpouštění anody totiž způsobuje koncentraci materiálu na jejím povrchu a pomalá difuze těchto částic do jiné části elektrolytu snižuje efektivitu elektroležštění. Lázeň může být míchána buď za pomoci vzduchu vstupujícího do elektrolytu ze dna vany, za pomoci mechanických míchadel (včetně pohybu katody) nebo díky čerpadlem poháněné cirkulaci elektrolytu. Nevýhodou míchání je zvýšený elektrický odpor lázně a tím potřeba navyšování parametrů zdroje.^[15, 30]

2.6 Elektrolyt

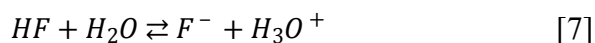
Téměř nejdůležitější roli z průmyslového hlediska elektroležštění zaujímá elektrolyt. Ten musí být vybrán vhodně, aby vyhovoval materiálóvému složení anody, elektrolytické vany, ale i parametrům, ve kterých je schopen operovat zdroj. Elektrolyt musí disponovat patřičnou elektrickou vodivostí, chemickou stálostí a bezpečností. Dle použitého elektrolytu je také v případě uvolňování toxických par využito odsávání plynů nad lázní. Během průchodu elektrického proudu elektrolytem dochází k jeho zahřívání. Tohle zahřívání způsobuje až do určité hodnoty teploty snížení odporu celé lázně i její viskozity a proces probíhá hladčeji. Z tohoto důvodu bývá teplota lázně udržována za pomoci chlazení na konstantní hodnotě.^[1, 15, 30]

V běžné praxi je využíváno velmi viskózních koncentrovaných kyselin (např. H_3PO_4 , H_2SO_4) nebo roztoků na bázi alkoholů (etylenglykol, metanol-sírová kyselina). Pro silně stabilní kovové materiály jako je titan, jeho slitiny a např. niob jsou používány elektrolyty obsahující agresivní chemikálie jako je kyselina fluorovodíková (HF) a její soli. Tyto chemikálie zapříčiní depasivaci původního povrchu a ten je nahrazen rozpustnými flouridy rozpouštěného kovu. Obecně lze elektrolyty pro proces elektroležštění rozdělit podle základní složky kterou obsahují.^[1, 3, 13, 30]

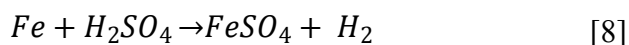
Elektrolyty kyseliny fosforečné (H_3PO_4) a sírové (H_2SO_4) jsou v oblasti elektrošetění nejpoužívanějšími kyselinami. Je známa celá řada složení a poměrů těchto kyselin a každá společnost využívá většinou svůj experimentálně zjištěný poměr těchto kyselin. Nejčastějším materiálem k ošetření bývá nerezavějící ocel, kde během elektrošetění zaujímá kyselina fosforečná první reakci, kdy odstraňuje povrchový pasivovaný film (oxidy) z materiálu dle rovnice:



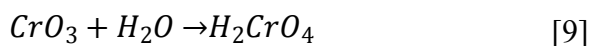
Alternativou a pro odolnější oceli bývá namísto kyseliny fosforečné využívána kyselina fluorovodíková (HF), ovšem velkým problémem je uvolňování velmi toxického fluorovodíku při její reakci s vodou.^[15, 30]



Kyselina sírová v elektrolytu zajišťuje zvýšení proudové hustoty na anodě, jelikož zahajuje odebrání kovových iontů z jejího povrchu. Pro železo tato jednoduchá rovnice vypadá takto:



Následně je sůl kyseliny sírové (síran železnatý) uvolněna do elektrolytu popř. tvoří viskózní vrstvu. Pro elektrošetění nerezavějících ocelí bývá do roztoku směsi těchto kyselin přidáván také oxid chromový (CrO_3), který svými oxidačními vlastnostmi depasivuje původní povrch a je vytvářen oxid chromitý (Cr_2O_3), který navíc svým zrcadlovým vzhledem zvyšuje estetický dojem oceli. Problematika oxidu chromového spočívá v jeho vysoké toxicitě, kdy zůstává v elektrolytické lázni buď v podobě jeho výchozího stavu, nebo reakcí s vodou vzniká vysoce toxická kyselina chromová.^[12, 16]



Dalšími významnými lázněmi jsou elektrolyty na bázi 60-70% kyseliny chloristé ($HClO_4$) a alkoholu jako je metanol etanol, etylenglykokol nebo glycerol. Alkoholy jsou do lázně přidávány k odstranění původní pasivované vrstvy na povrchu anody. Tyto elektrolyty obsahují většinou velmi malý podíl vody a s podílem alkoholové složky disponují velmi malou vodivostí roztoku. Elektrolyty na bázi $HClO_4$ jsou používány především pro elektrošetění titanu, olova, hliníku, zirkonu a jejich slitin. Kyselina dusičná (HNO_3) je v malé míře pro proces elektrošetění využívána také a spolu

s metanolem tvoří základ pro elektroležštění mosazi nebo zinku. Elektrolytické lázně na základě hydroxidů nejsou ve větší míře rozšířeny. Tyto lázně jsou využívány především pro elektroležštění wolframu popř. olova. Nejvyužívanějšími hydroxidy jsou hydroxid sodný (NaOH) a draselný (KOH). K ležštění vzácných kovů jako je například zlato nebo stříbro je použito roztoků kyanidů ve formě kyanidu sodného (NaCN) popř. kyanidu draselného (KCN). Problematika těchto lázní ovšem opět spočívá v toxicitě lázní.^[9, 13, 30]

2.7 Pasivace

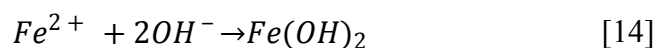
Jako pasivace se označuje tvorba tenké ochranné vrstvy na povrchu kovového materiálu, která odolává vzniku nebo šíření koroze. Tato vrstva může vznikat samovolně při kontaktu materiálu s vodou, solemi, kyselinami nebo se vzduchem. V přírodě se můžeme setkat například s přirozenou pasivací železa, které reaguje se vzdušným kyslíkem. Kov během tohoto procesu prochází několika fázemi. Nejdříve nastává oxidační reakce a ta pro železo vypadá takto:



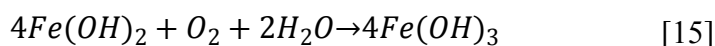
Dále v přítomnosti vody a volných elektronů je vzdušný kyslík v kontaktu s materiálem z neutrální molekuly získáním volných elektronů transformován na anion dle rovnice:



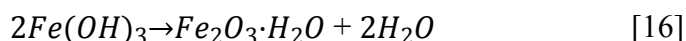
Vzniklý hydroxidový anion následně reaguje s železnatým kationem za vzniku hydroxidu železnatého:



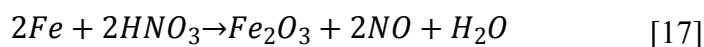
který dále oxiduje v přítomnosti kyslíku a vody na hydroxid železitý (vznik koroze):



Následnou dehydratací vzniklého hydroxidu poté vzniká pasivovaná vrstva oxidu železitého.



V průmyslových závodech je dosahováno vzniku pasivační vrstvy řízeně a to buď za pomoci chemikálií (koncentrovaná kyselina dusičná, citronová apod.), kdy je daný materiál ponořen do roztoku těchto chemikálií po určitou dobu dle rovnice:



Takto vzniklá pasivovaná vrstva tvořená oxidy ovšem způsobuje značný problém během svařování a proto bývá za pomoci elektroleštění eliminována.^[11, 13, 20]

2.8 Svařování elektroleštěných materiálů

Jedním z nejvýznamnějších využitím elektroleštění je předúprava povrchu kovů a slitin pro následné svařování komponent. Svařováním je za pomoci vysoké teploty (popř. tlaku) dosahováno pevných spojů mezi stejnými popř. podobnými materiály. Během tohoto procesu dochází k narušování původních meziatomových vazeb a zároveň jsou vytvářeny vazby nové, díky kterým následně drží dvě i více komponent pohromadě. V důsledku elektroleštění je odstraněna nežádoucí vrstva oxidů na povrchu materiálu, která během samotného svařování i po něm způsobuje značné komplikace. Tyto oxidy mají většinou vyšší teplotu tání než samotná matrice materiálu a tím dochází během svařování k zakonzervování těchto oxidů uvnitř svaru. Ty následně způsobují porozitu a praskání materiálu, který poté nedisponuje potřebnou pevností. V pórech a prasklinách navíc také hrozí větší riziko výskytu koroze. Hladké a nekontaminované kovové dílce, které obsahují na svém povrchu pouze klíčové prvky (kovy), lze lépe a stejnoměrně svařovat a díky stejnorodému povrchu má výsledný svar požadovanou pevnost a strukturu. Proto je zapotřebí, aby na povrchu materiálu bylo co nejmenší zastoupení kyslíku, který celý proces výrazně ovlivňuje.^[3, 14, 16]

Dvěma nejvyžívanějšími druhy svařování niklových slitin jsou metody svařování netavící se elektrodou (TIG; Tungsten Inert Gas) a tavící se elektrodou (MIG; Metal Inert Gas) v ochranné atmosféře inertního plynu. Tyto metody svařování jsou využívány pro svařování neželezných kovů a jejich slitin.^[13, 23]

Během svařování za pomoci netavící se elektrody, která bývá vytvořena z čistého wolframu, dochází k hoření elektrického oblouku mezi samotnou elektrodou a daným materiálem. V důsledku vysoké teploty jsou hrany materiálu postupně natavovány, dochází ke změně uspořádání a promíchání atomů (molekul) dvou spojovaných materiálů a po ochlazení je vytvořen svar. Ochranná atmosféra bývá vytvořena za pomoci proudu

inertních plynů (argon-helium, argon-vodík nebo argon-dusík) v okolí elektrody. Tyto plyny izolují samotný proces svařování od interakce elektrody s okolním prostředím. Svařování za pomoci tavicí elektrody probíhá také obdobným mechanismem, ovšem ke sváření je využíván tavený a kontinuálně dodávaný drát (sloužící jako elektroda), který je přidáván k matrici a tedy dochází k jeho spotřebovávání. [13, 17, 23]

2.9 Využití elektroleštění

Elektroleštění má své využití také v celé škále průmyslových odvětví. Bývá využíváno jak pro dekorativní tak i pro své unikátní povrchové vlastnosti. V automobilovém průmyslu je využívána celá řada nerezavějících ocelí ošetřených za pomoci elektroleštění k výrobě lemovacích lišt, vzduchových sání, výfukových trubek a jejich koncovek. Ve farmaceutickém průmyslu, kde je kladen velký důraz na čistotu a sterilitu jsou využívány produkty elektroleštění pro výrobu odolných nádob. Pro své povrchové vlastnosti jsou tyto nádoby využívány k přesypávání a uchovávání jak práškovitých tak tekutých materiálů aniž by se usazovaly na jejich stěnách. Důležitým odběratelem elektroleštěných předmětů je také medicína. Elektroleštěné jsou sterilní chirurgické nástroje pro náročné operace. Tyto nástroje se mohou oplachovat a využívat i opakovaně aniž by je ohrozil vznik koroze a zachována zůstává i hladkost jejich povrchu. Stejně tak v gastronomii jsou tyto materiály využívány k výrobě jídelních příborů, elektrochemicky ošetřené bývají vnitřní nádoby mixérů nebo i odšťavňovačů, které přicházejí do styku s citrusovými kyselinami. Významné využití nalézá proces elektroleštění také u plynovodů, kdy bývají ošetřeny vnitřní stěny trubek, aby nedocházelo k interakci s jejich povrchem. Optická zařízení jako jsou moderní lasery nebo interferometry využívají ve svých útrokách dokonalé zrcadlově vyleštěné povrchy pro maximální odrazy světla. [2, 6, 30]



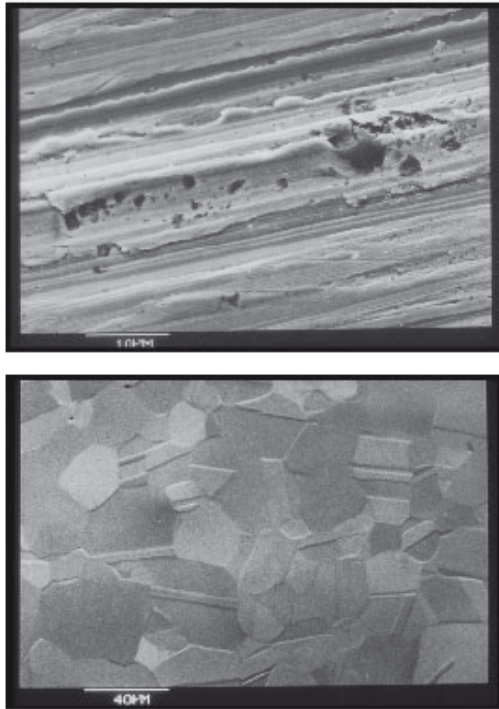
Obr. 7) *Využití elektroležnění v automobilovém a medicínském odvětví.* [26]

2.10 Vyhodnocení kvality získaného povrchu

Pro výslednou analýzu povrchu bývají využívány metody, které dokáží změřit drsnost povrchu, zastoupení jednotlivých chemických prvků, ale i vizuálně zobrazit povrchovou strukturu. Drsnost je klasifikována za pomoci veličiny označované jako Ra (Roughness average), která je udávána v mikrometrech [μm]. K měření drsnosti se využívá zařízení, která se nazývají profilometry.^[11, 13]

Nejběžnějším zařízením pro chemické složení povrchu je využití Augerovy elektronové spektroskopie (AES), díky které je možno zjistit chemické složení povrchu, kvantitativní zastoupení prvků, ale i například tloušťku pasivované vrstvy na povrchu kovového materiálu. Pro analýzu prvkového zastoupení na povrchu bývá také využíváno elektronově disperzní spektroskopie.^[9, 11]

Pro vizuální zobrazení povrchu je využíváno rastrovacího elektronového mikroskopu (SEM), díky kterému je možné pozorovat výsledný povrch ve vysokém rozlišení. Pro takové zobrazení většinou postačuje zvětšení povrchu opracovaného materiálu v rozmezí 100 až 1000 krát, kdy jde vidět zřetelný rozdíl mezi mechanicky a elektrolyticky ošetřeným materiálem.^[2, 11]



Obr. 8) Rozdíl mezi mechanicky (horní obrázek) a elektrolyticky ošetřenou nerezavějící ocelí. Vyhodnoceno za pomoci SEM. [2]

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Hlavním cílem praktické části této diplomové práce bylo experimentálně najít vhodný alternativní elektrolyt k současně používanému ve společnosti HAO, kterým byl „PRAGOKOR – leštící lázeň elektrolytická“ obsahující šestimocný chrom. Podmínkou bylo splňovat legislativu REACH a nalézt takové složení elektrolytu, které nebude chrom obsahovat v jakékoliv jeho chemické formě a zároveň se výsledek elektroleštění bude co nejvíce přibližovat dosavadním výsledkům.

Samotný proces elektroleštění probíhal v laboratorních prostorech společnosti HAO v menším měřítku, aby nedocházelo k zbytečnému omezování dosavadní výroby. Vyhodnocovací testy povrchů na skenovacím elektronovém mikroskopu probíhaly na katedře experimentální fyziky Přírodovědecké fakulty Univerzity Palackého v Olomouci.

3.1 Experimentální vybavení

Zdroj stejnosměrného proudu byl převzat ze zařízení pro zkoušky galvanických lázní CDG540 pracující v rozsahu elektrického napětí 0 V až 20 V a elektrického proudu 0 A až 40 A s manuálním nastavením výstupní proudové hodnoty. Zdroj byl vybaven časovačem pro automatické vypnutí zdroje po uplynutí požadované doby elektroleštění.

Elektrody byly sestaveny ze dvou kovových plátů slitiny Ti-6Al-4V o rozměrech 150 mm x 60 mm x 8 mm, kdy na kladně připojenou elektrodu byl připevněn za pomoci titanových šroubů opracovávaný vzorek ze superslitiny niklu (Inconel 718) s pracovním povrchem 0,55 dm². Těchto vzorků bylo pro celý experiment využito 9. Propojení elektrod se zdrojem bylo uskutečněno pomocí drátů a svorek kdy červená byla připojena jako kladný pól na plát se vzorkem a černá na plát bez vzorku. Jako elektrolešticí vana byla použita skleněná kádinka o objemu 1000 ml.

K analýze povrchů byl využit skenovací elektronový mikroskop (SEM) s rozšířením pro elektronově disperzní spektroskopii (EDS): TESCAN VEGA (software VEGA TC), EDS Brucker (software ESPRIT 1.9). Pro sváření vzorků bylo použito zařízení společnosti HAO pro svařování wolframovou elektrodou v ochranné atmosféře inertního plynu (TIG; Ar).

3.1.1 Doplnkové experimentální vybavení

- analytické váhy (s přesností na desetiny miligramu, OHAUS Discovery DV214C)
- odměrné skleněné válce o objemu 100 ml a 250 ml
- elektromagnetická míchačka (Heidolph Hei-Mix) s míchadlem
- stříčky
- rtuťový teploměr (s rozsahem -10 °C až 100 °C)
- pneumatické gravírovací pero (GS PRO)
- petriho miska
- rozprašovač

3.2 Chemikálie

- PRAGOKOR lešticí lázeň elektrolytická (PRAGOCHEMA spol. s.r.o.)
- kyselina sírová (H_2SO_4) 96% p.a.; $\rho \approx 1,83 \text{ kg}\cdot\text{dm}^{-3}$ (lach:ner)
- kyselina orthofosforečná (H_3PO_4) 85% p.a.; $\rho \approx 1,7 \text{ kg}\cdot\text{dm}^{-3}$ (lach:ner)
- kyselina fluorovodíková (HF) 40% p.a.; $\rho \approx 1,16 \text{ kg}\cdot\text{dm}^{-3}$ (lach:ner)
- kyselina citronová bezvodá ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) p.a. (lach:ner)
- isopropylalkohol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$) 99,7% p.a.; $\rho \approx 0,78 \text{ kg}\cdot\text{dm}^{-3}$ (lach:ner)
- glycerin bezvodý ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$) p.a.; $\rho \approx 1,26 \text{ kg}\cdot\text{dm}^{-3}$ (lach:ner)
- aceton ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$) 99,5% p.a.; $\rho \approx 0,79 \text{ kg}\cdot\text{dm}^{-3}$ (lach:ner)
- chlorid sodný (NaCl) p.a. (lach:ner)

3.3 Pracovní postup

Jednotlivé vzorky byly nejdříve za pomoci pneumatického gravírovacího pera označeny čísly 1 až 9. Poté byly za pomoci stříčky s acetonem důkladně očištěny a po uschnutí zváženy na analytických vahách s přesností na čtyři desetinná místa. Navážky vzorků byly poté zaznamenány do **Tabulky 2** v kapitole **4 Výsledky**.

K porovnávání výsledků elektroležení byl první vzorek přidán k vsádce neanalyzovaných vzorků a leštění přímo ve výrobě odpovědným operátorem elektrolešticí linky v elektrolytu PRAGOKOR dle interní návodky. Ve vsádce bylo celkem 20 ks vzorků a dle návodky pro tento počet kusů nastavil operátor stanovený elektrický proud $I = 55 \text{ A}$ na dobu $t = 600 \text{ s}$. Při zanedbání plochy držáku byla na vzorky o celkové ploše 11 dm^2 ($0,55 \text{ dm}^2 \times 20 \text{ ks}$) aplikována proudová hustota o velikosti $5 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$. Pro laboratorní sestavení elektrolešticího systému k zachování proudové hustoty bylo vypočteno, že na vzorek o ploše $0,55 \text{ dm}^2$ bude muset být aplikován elektrický proud o velikosti $2,75 \text{ A}$. Po uplynutí stanovené doby byl vzorek za pomoci destilované vody a posléze acetonu očištěn od elektrolytu a následně zvážen. Úbytek hmotnosti byl zaznamenán a brán jako požadovaný pro elektroležení v laboratoři.

Vzorek č. 2 byl již elektroleštěn v laboratorních prostorech na malém elektrolešticím systému. Do kádinky o objemu 1000 ml bylo nalito 600 ml elektrolytu PRAGOKOR a kádinka byla postavena na vypnutou elektromagnetickou míchačku. Na titanový plát byl za pomoci šroubu připevněn vzorek a komplet byl horizontálně ponořen do elektrolytu. Paralelně ke kompletu obsahující vzorek byl do kádinky umístěn druhý titanový plát v kolmé vzdálenosti cca 10 cm od sebe. Následně bylo vloženo magnetické míchadlo a teploměr pro sledování narůstající teploty lázně. Na titanový plát bez vzorku byla připojena svorka s drátem vedoucím od záporného pólu zdroje a na komplet se vzorkem drát od kladného pólu zdroje. Poté byla zapnuta elektromagnetická míchačka a na zdroji byl nastaven elektrický proud o velikosti $2,75 \text{ A}$ na dobu 600 s. Po uplynutí této doby byl zdroj vypnut a komplet se vzorkem očištěn za pomoci destilované vody a acetonu. Cílem analýzy ve stejném elektrolytu jako ve výrobě bylo porovnání výsledků elektroležení a ověření podobných podmínek pro obě sestavy.

Vzorek č. 3 byl již elektroleštěn v prvním alternativním elektrolytu. Tímto elektrolytem byl tzv. Faustův elektrolyt, který se skládá z objemových 22 % H_2O , 15 % H_2SO_4 a 63 % H_3PO_4 . K získání 600 ml elektrolytu bylo odměřeno odměrným válcem do

1000 ml kádinky 132 ml H₂O, 90 ml H₂SO₄ a 378 ml H₃PO₄. Reakční směs byla v průběhu směřování značně zahřívána, a tudíž byla chlazena ve vodní lázni. Teplota byla kontrolována za pomoci teploměru a při dosažení teploty 25 °C byl elektrolyt připraven k použití. V průběhu ochlazování elektrolytu byl připraven komplet titanové elektrody se vzorkem a nastaven zdroj na stejné parametry jako v případě elektroleštění v lázni PRAGOKOR. Kádinka s připraveným elektrolytem byla umístěna na elektromagnetickou míchačku, byly opět vloženy obě elektrody a připojeny na zdroj stejnosměrného proudu. Do kádinky bylo vloženo elektromagnetické míchadlo, byla zapnuta míchačka a posléze i zdroj s již zmíněnou hodnotou elektrického proudu 2,75 A na dobu 600 s. Po uplynutí této doby byl zdroj vypnut a komplet se vzorkem vytažen z elektrolytu. Vzorek byl odšroubován z titanového kompletu a očištěn za pomoci destilované vody a následně acetonu. Po vysušení byl zvážen na analytických vahách. K dosažení podobného hmotnostního úbytku byly některé vzorky po 600 s elektroleštění opět tomuto procesu na dalších 300 s.

U zbylých analyzovaných vzorků bylo postupováno stejným způsobem jako v případě vzorku č. 3. Výjimku tvořil elektrolyt č. 6, který nebyl využit pro elektroleštění, ale pro moření. Pro tento účel byl vzorek po očištění ponořen do 600 ml elektrolytu na dobu 24 hodin. Jednotlivé elektrolyty a jejich objemové poměrové složení jsou uvedeny v následující tabulce.

Tab. 1) Analyzované elektrolyty s vyjádřením objemového zastoupení složek.

Vzorek č.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
elektrolyt	PRAGOKOR	PRAGOKOR (laboratoř)	FAUSTŮV ELEKTROLYT	55 % H ₂ SO ₄	60 % kyselina citronová	60 % H ₂ O	60 % H ₂ SO ₄	40 % isopropyl alkohol	25 % glycerol
				30 % H ₃ PO ₄	20 % H ₂ SO ₄	20 % HNO ₃	40 % H ₂ O	30 % H ₂ SO ₄	25 % H ₃ PO ₄
				15 % H ₂ O	20 % H ₂ O	20 % HF		30 % H ₃ PO ₄	50 % H ₂ SO ₄

Po elektrolytickém čištění vzorků v jednotlivých lázních byly všechny vzorky rozřezány v metalografické laboratoři společnosti HAO na dvě shodné poloviny. Byla provedena vizuální kontrola podobnosti jednotlivých vzorků a po vyfotografování vzorků byly podrobeny analýze jejich povrchu na skenovacím elektronovém mikroskopu. Během manipulace a převozu se vzorky mohlo dojít k jejich povrchovému znečištění a tudíž byly před zahájením měření opět očištěny za pomoci acetonu. Po uschnutí byly vzorky uchyceny samolepkou na držák a následně vloženy do měřicí komory elektronového mikroskopu. V měřicí komoře bylo vytvořeno vysoké vakuum o hodnotě 10^{-5} Pa. Následně bylo zapnuto urychlovací napětí a žhavení katody. Byla vybrána reprezentativní část povrchu každého vzorku a následovala samotná analýza povrchu. U všech vzorků byla získána spektra výskytu a procentuálního zastoupení jednotlivých chemických prvků na jejich povrchu. Tyto hodnoty jsou znázorněny v tabulkách a grafech v kapitole výsledky. U vybraných vzorků byly také pořízeny vizuální snímky hrubosti povrchu, které sloužily pouze pro orientační porovnání.

Jedny poloviny vzorků byly poté vystaveny zátěžovému testu vůči korozi. K tomuto experimentu bylo připraveno 300 ml 10% roztoku chloridu sodného za laboratorní teploty, který byl nalit do nádoby s rozprašovačem. Vzorky byly poté umístěny do 1000 ml kádinky a bylo na ně rovnoměrně rozprášeno množství 10 ml roztoku chloridu sodného. Kádinka byla následně přikryta Petriho miskou, aby v kádince byla udržována patřičná vlhkost. Přidávání dalších 10 ml chloridu sodného bylo opakováno každých 24 hodin po dobu 30 dní. Po uplynutí této doby byly vzorky očištěny za pomoci destilované vody od viditelných krystalků chloridu sodného, usušeny a připraveny k opětovné analýze na skenovacím elektronovém mikroskopu. Druhé poloviny vzorků byly předány svářeči, který měl za úkol jejich navařování do slitinové konstrukce. Během tohoto procesu bylo pozorováno chování jednotlivých vzorků a posuzována svařitelnost. K vyhodnocení bylo zapotřebí pomoci zkušeného svářeče, který jednak hodnotil snadnost sváření, ale také chování materiálu během sváření a konečný svár. Z teoretické části této diplomové práce je známo, že svařitelnost materiálu by měla být přímo úměrná čistotě a tedy obsahu klíčových prvků (Ni, Cr, Fe) a kyslíku na jeho povrchu. Svářeč nebyl s tímto povrchovým zastoupením předem obeznámen, aby nedocházelo ke zkreslení výsledků.

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

Z hmotnostní **Tabulky 2** vyplývá, že porovnávací vzorek č. 1, který byl elektroleštěn v lázni PRAGOKOR ve výrobě, vykazoval hmotnostní úbytek necelých 0,42 g. Tato hodnota úbytku byla tedy stanovena jako cílová pro alternativní elektrolyty s akceptovatelným rozmezím $\pm 0,05$ g.

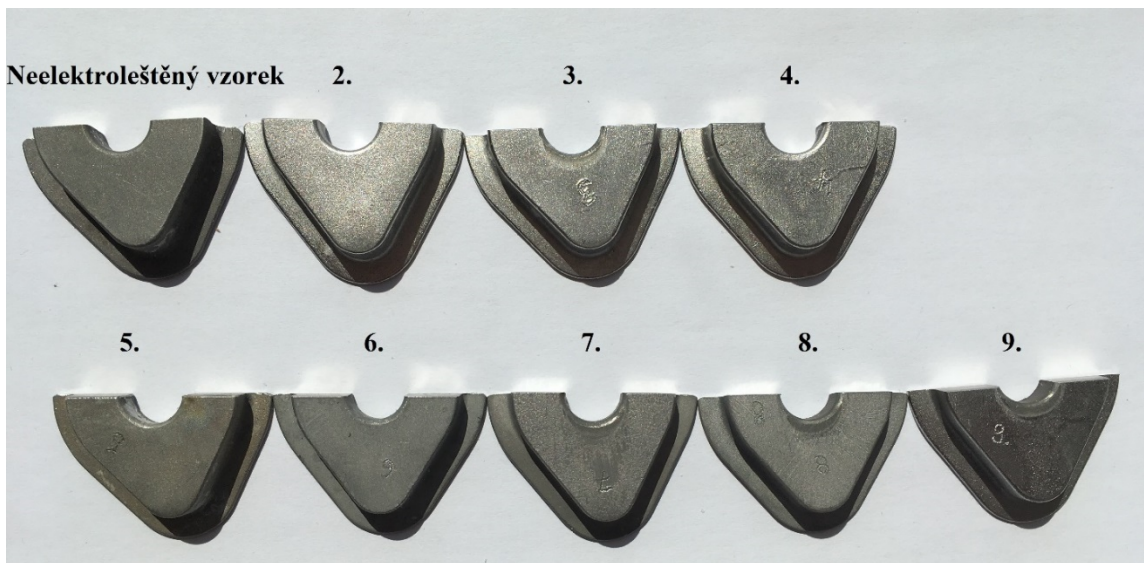
Po elektroleštění vzorku č. 2 v laboratoři v elektrolytu PRAGOKOR a následném vážení bylo zjištěno, že hmotnost vzorku č. 2 klesla z hodnoty 76,4810 g na 76,0643 g a tedy úbytek jeho hmotnosti činil požadovaných 0,42 g. Tímto byla prokázána podobnost simulovaných laboratorních podmínek vzhledem k velkovýrobě. Jediným elektrolytem, který během standardní doby elektroleštění splňoval hmotnostní úbytek a dokonce jej i překročil, byl elektrolyt č. 4. Elektrolyty č. 3, 5 a 7 splňovaly podmínku hmotnostního úbytku až po elektroleštění po dobu 900 s. Alkoholové elektrolyty (vzorky č. 8 a 9) nedosáhly ani po prodlouženém časovém intervalu patřičné změny hmotnosti. Pouhým ponorem, tedy mořením v HNO_3 , HF a H_2O v případě vzorku č. 6 byl hmotnostní úbytek nejmenší ze všech analyzovaných elektrolytů.

Tab. 2) Hmotnosti jednotlivých vzorků před a po elektroleštění s vyjádřeným hmotnostním úbytkem za daný čas.

Vzorek č.	$m_{\text{před}}$ [g]	$m_{\text{po 600 s}}$ [g]	Δm 600 s [g]	Δm 900 s [g]
1	76,6318	76,2157	0,4161	
2	76,4810	76,0643	0,4167	
3	76,4369	76,2947	0,2947	0,4297
4	76,2917	75,8538	0,4379	
5	76,2276	75,9255	0,3021	0,4523
6	76,2854	76,206	0,0794	
7	76,4163	76,1533	0,2630	0,3903
8	76,3482	76,2448	0,1034	0,1628
9	76,4992	76,2448	0,2544	0,2877

Poznámka: vzorek č. 6 byl pouze mořen po dobu 24 h.

Na fotografii (**Obr. 9**) je zachycen značný rozdíl mezi neelektroleštěným vzorkem, který disponuje matně tmavou šedí a ostatními vzorky, které byly ošetřeny za pomoci elektrolytů. Neopracovaný vzorek vypadal pasivovaně a esteticky zanedbaně. Vzorek č. 2 byl standard leštěný v laboratoři. Povrch tohoto vzorku byl na první pohled výrazně a až stříbrně lesklý. Tento vzorek také dle pozorování neobsahoval žádné výrazné vrypy, rýhy popř. neopracovaná místa. Vizuální podobnost (lesklost a zbarvení) ke standardu nebylo možno odepřít vzorkům č. 3, 4 a 9. Tyto vzorky také neobsahovaly téměř žádné rýhy a povrch se jevil dostatečně homogenní. Vzorek č. 6, který byl pouze mořen, ve vizuálním testu překvapivě dosáhl také velmi kvalitního výsledku. Na vzorku nebyly pozorovány ve větší míře žádné hrubosti a povrch byl homogenní, ovšem lesklost a zbarvení byla od standardu značně odlišná. Vzorek č. 5 obsahoval již okem pozorovatelné rýhy a zbarvení nemělo stříbrný, ale spíše žluto-zlatý odstín. Ve vizuálním testu z pohledu hrubosti neobstály vzorky č. 7 a 8, u kterých lze pozorovat neopracovaná místa s velmi viditelnými rýhami.



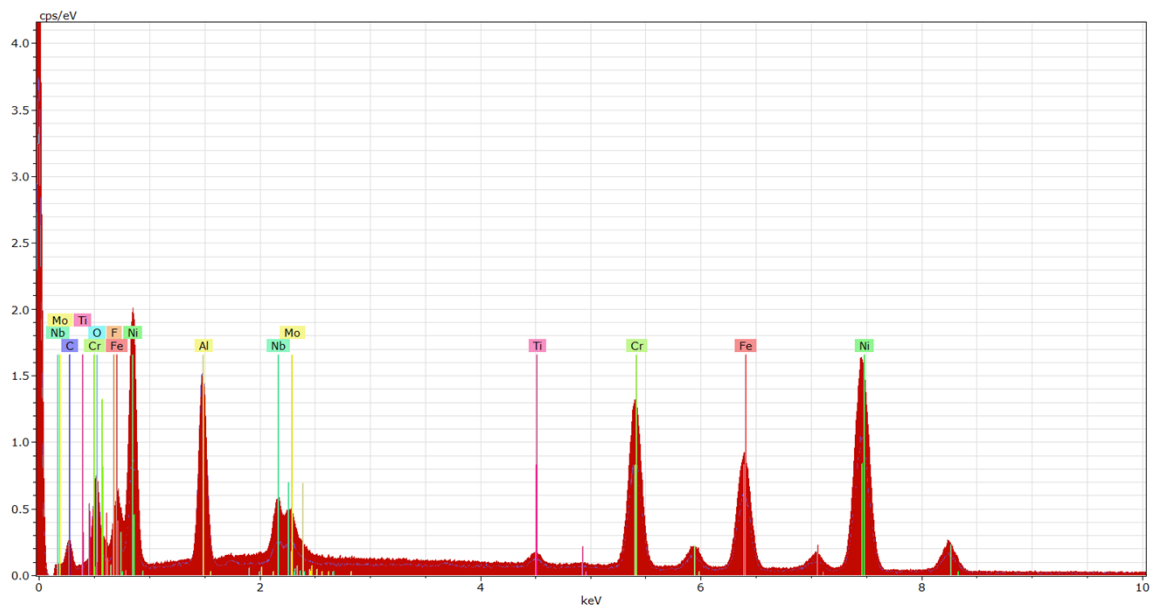
Obr. 9) *Vizuální odlišnost povrchů vzorků po elektroleštění v různých elektrolytech.*

U neelektroleštěného vzorku slitiny Inconel 718 bylo získáno spektrum, které poukazuje na skutečnost, že na povrchu vzorku je značné množství nečistot. Povrch obsahoval rozpoznaných 10 prvků, které zaujímaly celkové hmotnostní zastoupení 90,44 %. Zbývajících necelých 10 % nebylo detektorem buď rozpoznáno popř. jsou v něm zastoupeny další nečistoty. Inconel 718 by měl dle materiálové specifikace obsahovat 50 % až 55 % niklu a 17 % až 21 % chromu. Neošetřený vzorek na svém povrchu zdaleka nedosahoval takových hodnot. Obsah niklu měl z celkové hmotnosti pouze 30,22% zastoupení a chrom se vyskytoval v 11,28 %.

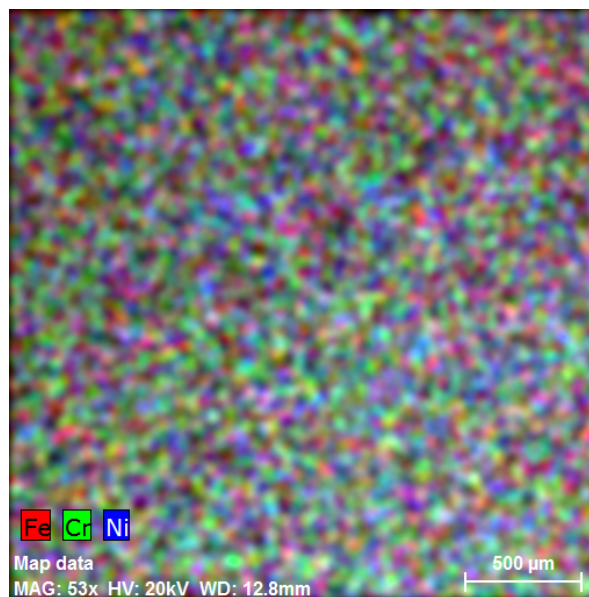
Největší rozdíl mezi hmotnostním složením reálným a deklarovaným dodavatelem byl v případě uhlíku. Maximální hmotnostní množství (zastoupení) uhlíku by mělo být v této slitině maximálně 0,08 %, ovšem naměřená hodnota byla 11,08 %. Uhlík na povrchu slitiny pocházel nejspíše ze zpracování slitiny, popřípadě jejího skladování a bylo predikováno, že po elektroleštění by jeho obsah měl být výrazně nižší. Vzorek také obsahoval výrazné množství kyslíku (10,71 %) vytvářejícího pasivovaný film v důsledku interakce materiálu se vzduchem. Ve velké míře (10,13 %) byl na povrchu vzorku pozorován také výskyt hliníku, který by v případě této konkrétní slitiny měl být maximálně 0,80 %. Naměření takto vysoké hodnoty neelektroleštěného vzorku mohlo být pravděpodobně způsobeno čištěním povrchu již ve slévárně za pomoci aluminy, popř. jiného materiálu na bázi hliníku. Naopak menší bylo naměřené množství doplňkových prvků ve slitině, jako je molybden a niob. Inconel 718 by měl obsahovat niob v rozmezí 4,75 % až 5,50 %, ale naměřená hodnota byla pouhých 2,30 %. Molybden by dle specifikace této slitiny měl být zastoupen v 2,80 % až 3,30 % a skutečná hodnota na povrchu byla 1,61 %. Homogenitu zastoupení klíčových prvků pro slitinu Inconel 718 – Fe, Cr, Ni lze pozorovat na **Obr. 11** na následující straně, který vykazuje rovnoměrné rozložení bez větších koncentrací jednotlivých prvků na jednom místě. Hloubková analýza nebyla předmětem tohoto výzkumu, ovšem uvnitř slitiny by tyto hodnoty měly odpovídat rozmezí zastoupení jednotlivých prvků dle stanovených specifikací materiálu Inconel 718.

Tab. 3) Povrchové složení neelektroštěného vzorku.

El	AN	Series	unn. C [wt. %]	norm. C [wt. %]	Atom. C [at. %]
C	6	K-series	11.08	12.25	30.66
O	8	K-series	10.71	11.84	22.24
Ni	28	K-series	30.22	33.42	17.11
Al	13	K-series	10.13	11.20	12.47
Cr	24	K-series	11.28	12.47	7.21
Fe	26	K-series	11.51	12.73	6.85
F	9	K-series	0.91	1.01	1.59
Nb	41	L-series	2.30	2.54	0.82
Mo	42	L-series	1.61	1.78	0.56
Ti	22	K-series	0.69	0.76	0.48
Total:			90.44	100.00	100.00



Obr. 10) Spektrum zastoupení jednotlivých prvků na povrchu neelektroštěného vzorku.



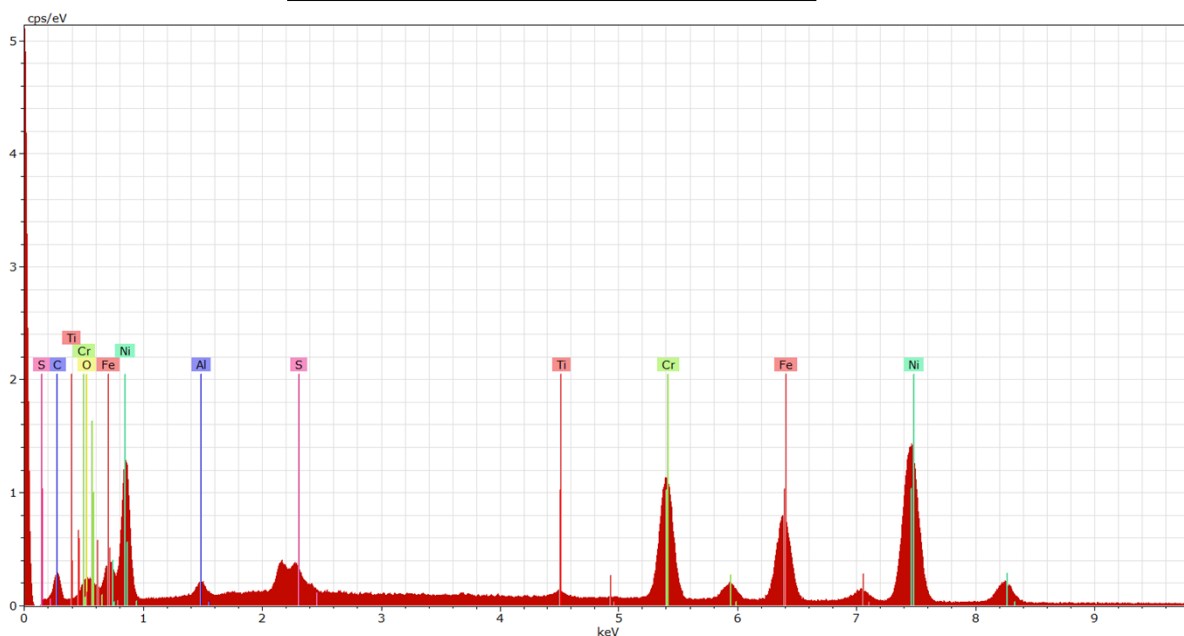
Obr. 11) Mapování povrchu neelektroštěného vzorku.

U standardního vzorku bylo možné pozorovat přibližně 6% navýšení (zakoncentrování) 10 nejvyskytovanějších prvků na povrchu slitiny oproti neelektroštěnému vzorku. Necelá 4 % prvků nebyla rozpoznána a byla vyhodnocena jako šum. Hodnoty zastoupení klíčových prvků ve slitině byly oproti neelektroštěnému vzorku navýšeny a blížily se charakteristikám materiálu Inconel 718. Zastoupení niklu vzrostlo z 30,22 % na 44,44 % a chromu z 11,28 % na přijatelnějších 14,41 %. Vzrostl také obsah železa na povrchu vzhledem k neelektroštěnému vzorku z 11,51 % na 15,15 %, ale i molybdenu a niobu. Procesem elektroštění byla odstraněna většina nečistoty v podobě hliníku, jehož zastoupení kleslo z 10,13 % na 1,02 %. Výrazná byla potřebná redukce kyslíku, která klesla z 10,71 % na pouhých 1,48 %.

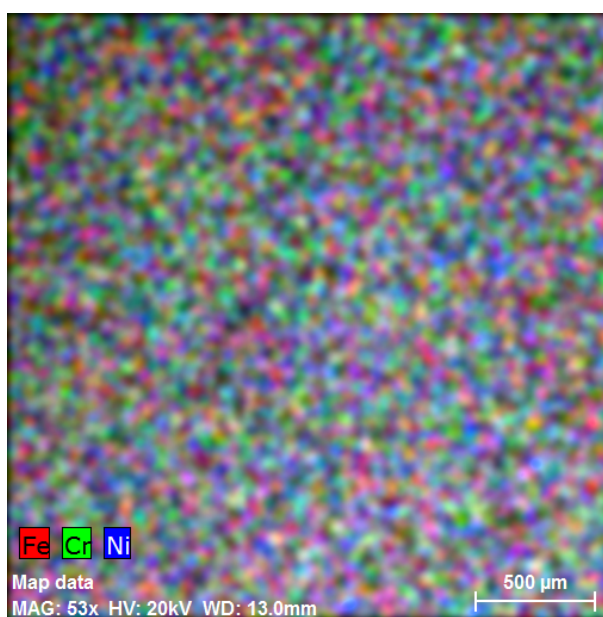
Rozložení niklu, chromu a železa bylo u elektroštěného standardu v lázni PRAGOKOR opět rovnoměrné, což poukazuje na kvalitně vytvořenou slitinu. Homogenitu standardu lze pozorovat na **Obr. 13**, který zobrazuje rovnoměrné rozložení kovových prvků na povrchu materiálu.

Tab. 4) *Povrchové složení vzorku standardu.*

El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]
C	6	K-series	11.83	12.27	38.40
Ni	28	K-series	44.44	46.12	29.53
Cr	24	K-series	14.41	14.95	10.80
Fe	26	K-series	15.15	15.72	10.58
O	8	K-series	1.48	1.53	3.60
F	9	K-series	1.24	1.29	2.55
Nb	41	L-series	3.99	4.14	1.68
Al	13	K-series	1.02	1.05	1.47
Mo	42	L-series	2.21	2.29	0.90
Ti	22	K-series	0.61	0.63	0.49
Total:			96.37	100.00	100.00



Obr. 12) *Spektrum zastoupení jednotlivých prvků na povrchu standardu.*



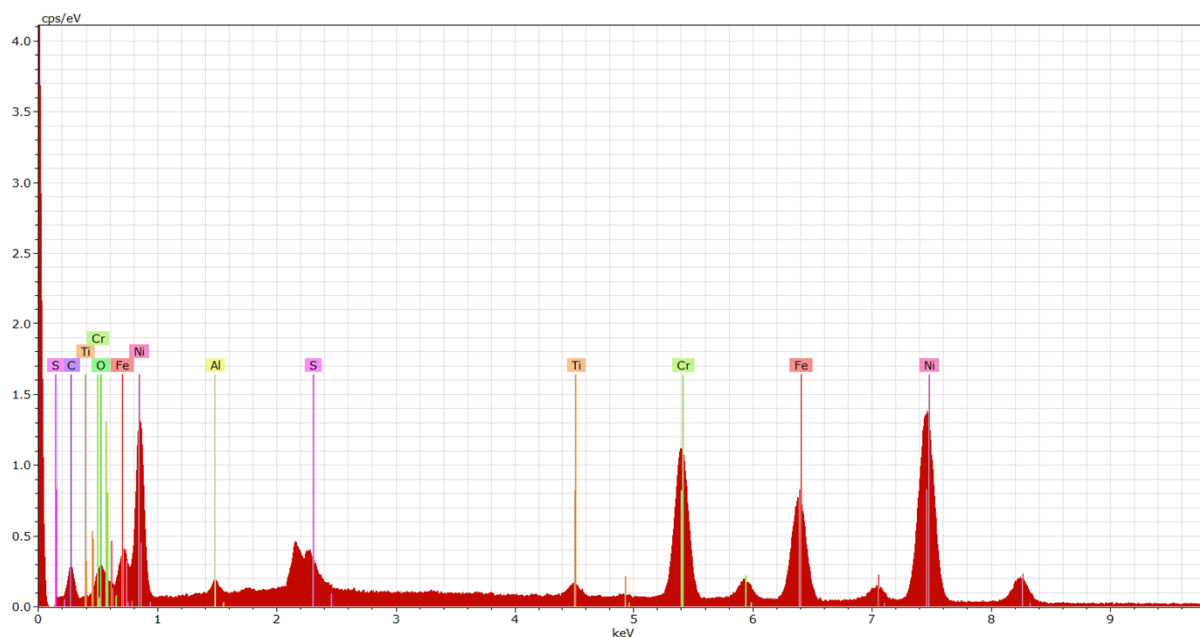
Obr. 13) *Mapování povrchu vzorku standardu.*

Vzorek č. 3, který byl elektroštěněn v alternativním - Faustově elektrolytu a byl z vizuálního porovnání nejvíce podobný standardu, jelikož disponoval velmi podobnou lesklostí, ale i homogenitou povrchu. Zakoncentrování klíčových prvků oproti neelektroštěnému vzorku bylo znatelné a výsledky povrchové analýzy se blížily elektroštěněnému standardu. Prvních 10 nejvyskytovanějších prvků zaujímalo 93,60 %, což bylo o necelá 3 % méně než v případě elektroštěněného standardu. Obsah niklu na povrchu vzorku č. 3 byl 42,09 % (standard 44,44 %, neelektroštěněný 30,22 %) a chromu 14,37 %, tedy téměř stejné množství jako v případě standardu (14,41 %). Odstranění nežádoucího hliníku bylo ještě výraznější než v případě standardu a dalším kladem byl nárůst koncentrace niobu na 4,74 % (standard 3,99 %). Molybden na vybraném místě povrchu vzorku č. 3 nedisponoval takovým obsahovým množstvím, aby byl zařazen do deseti nejvyskytovanějších prvků na povrchu. Obsah nežádoucího kyslíku na povrchu materiálu byl oproti neelektroštěnému vzorku eliminován na 2,36 %.

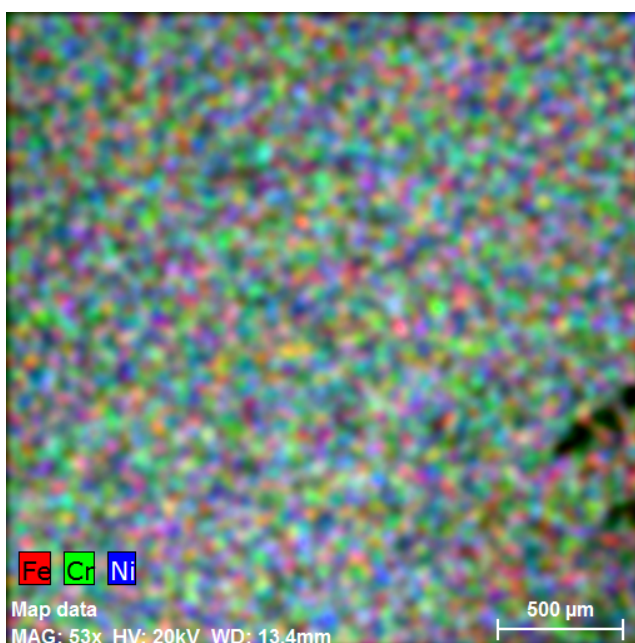
Homogenita povrchu vzorku č. 3 (viz **Obr. 15** na následující straně) pro rozložení klíčových prvků ve slitině byla stejně jako v případě neelektroštěněného a standardního vzorku zachována. Jediným rozdílem byly dva vrypy v pravé dolní části, které vytvořily během analýzy dvě tmavá místa. Vhodnějším výběrem reprezentativního místa povrchu vzorku by byla tato černá místa eliminována.

Tab. 5) *Povrchové složení vzorku č. 3 leštěném ve Faustově elektrolytu.*

El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]
C	6	K-series	11.53	12.31	37.51
Ni	28	K-series	42.09	44.97	28.04
Cr	24	K-series	14.37	15.35	10.80
Fe	26	K-series	14.57	15.57	10.20
O	8	K-series	2.36	2.52	5.77
F	9	K-series	1.38	1.47	2.84
Nb	41	L-series	4.74	5.06	1.99
S	16	K-series	0.94	1.00	1.14
Al	13	K-series	0.60	0.64	0.87
Ti	22	K-series	1.03	1.10	0.84
Total:			93.60	100.00	100.00



Obr. 14) Spektrum zastoupení jednotlivých prvků na povrchu vzorku č. 3.



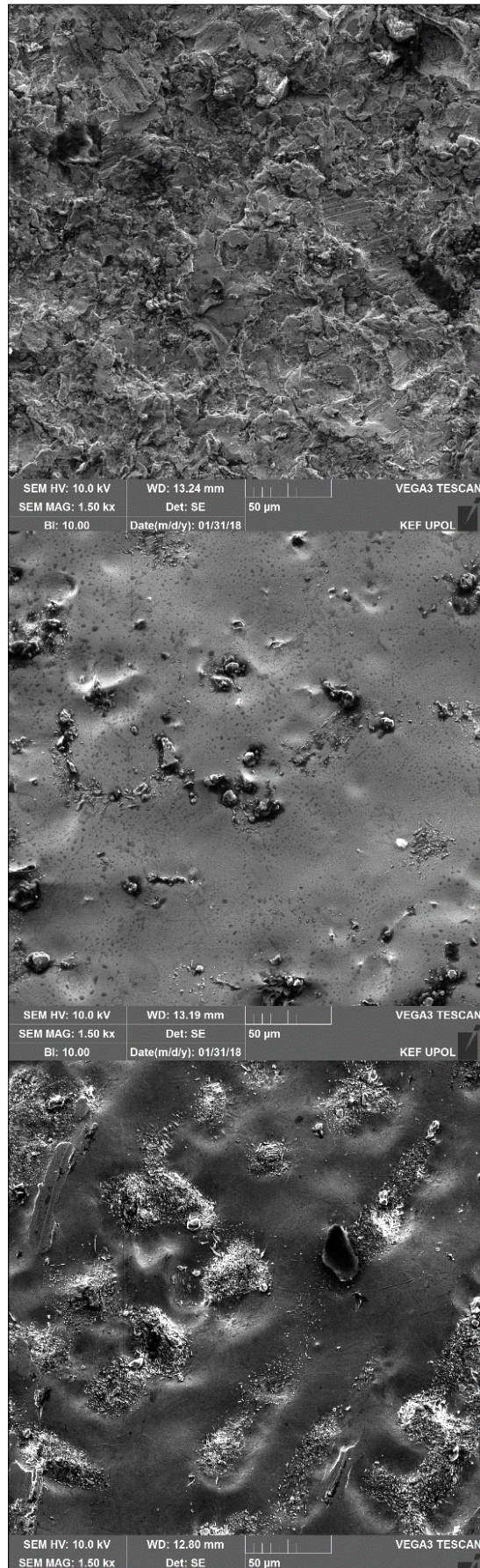
Obr. 15) Mapování povrchu vzorku standardu.

Na **Obrázku 16** na straně 42 lze pozorovat fotografie pořízené z elektronového mikroskopu. Tento obrázek obsahuje 3 snímky, které zachycují hrubosti a struktury povrchů při 1500x zvětšení neelektroleštěného, standardního a alternativního vzorku. Byla vybrána reprezentativní čtvercová výseč každého vzorku o straně 250 μm.

Struktura neelektroleštěného vzorku byla velmi hrubá a celkově členitá. Obsahovala jak doliny, tak i výstupky, kaskádovité útvary a zarovnaná místa nebyla ve větší míře pozorována. Standardní elektroleštěný vzorek zaznamenal oproti neelektroleštěnému výraznou změnu struktury.

Na druhém snímku lze pozorovat hladkost a zarovnání povrchu na přibližně 80 % povrchu. Vzorek sice obsahoval výstupky a koncentrované hrubosti, ty by ale jistě byly delší dobou elektroležštění odstraněny. Povrch standardního vzorku také disponuje značnou lesklostí a nepůsobí matným dojmem jako v případě neelektroležštěného vzorku.

Třetí snímek znázorňuje strukturu povrchu vzorku elektroležštěného ve Faustově elektrolytu. Na rozdíl od neelektroležštěného vzorku jsou z části eliminovány hrubosti a členitosti. V porovnání vzorku č. 3 se standardním lze pozorovat zarovnání povrchu na přibližně 50 % celkového povrchu.

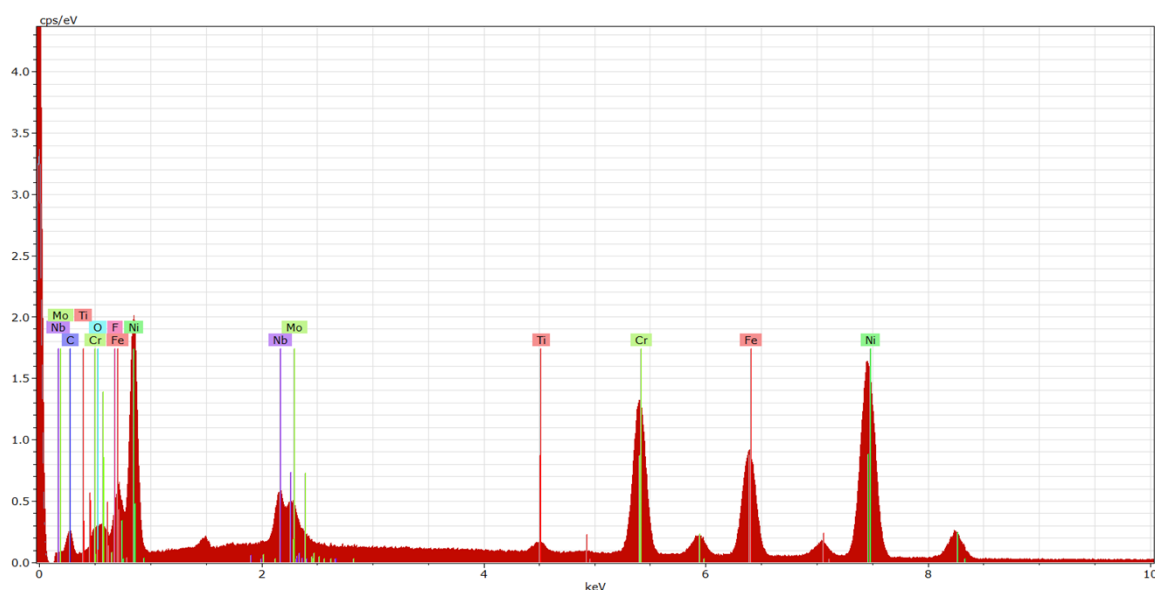


Obr. 16) Porovnání struktury; shora neelektroleštěný, standardní a 3. vzorek.

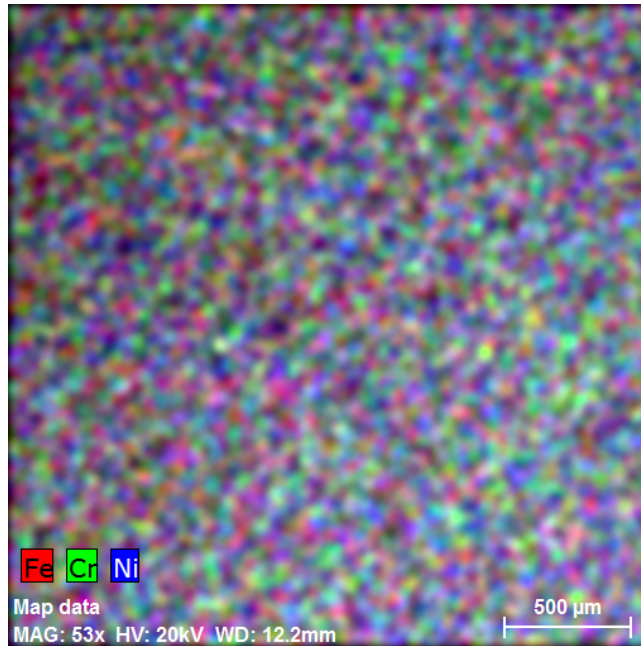
U analýzy povrchu vzorku č. 4 zaujímalo 10 nejvyskytovanějších prvků 93,11 % z celkového zastoupení. Tento povrch disponoval velmi podobnou koncentrací niklu (44,23 %) jako standard (44,44 %) a byl pozorován větší obsah chromu a železa než v případě standardu. Hliník se v případě 4. vzorku na povrchu materiálu nevyskytoval v takovém množství, aby byl zařazen do **Tabulky 6**. Vynikající byl výsledek analýzy z pohledu redukce obsahu kyslíku na povrchu, ta byla ještě výraznější, než v případě elektroležení v lázni PRAGOKOR. Mapování povrchu z pohledu zastoupení nejvýznamnějších prvků (Ni, Cr, Fe) pro materiál Inconel 718 opět vykazovalo homogenní výskyt (viz **Obr. 18** na následující straně) jako ve všech předchozích případech a tudíž tato časově náročnější analýza byla pro následující vzorky vynechána s předpokladem, že homogenita povrchu bude zachována u všech vzorků.

Tab. 6) *Povrchové složení vzorku č. 4 (elektrolyt: 55 % H₂SO₄; 30 % H₃PO₄; 15 % H₂O).*

El	AN	Series	unn. C [wt. %]	norm. C [wt. %]	Atom. C [at. %]
Ni	28	K-series	44.23	47.50	33.60
C	6	K-series	8.33	8.95	30.93
Cr	24	K-series	15.13	16.25	12.97
Fe	26	K-series	15.29	16.42	12.21
O	8	K-series	1.44	1.54	4.00
Nb	41	L-series	4.67	5.02	2.24
F	9	K-series	0.95	1.02	2.24
Mo	42	L-series	2.25	2.42	1.05
Ti	22	K-series	0.83	0.89	0.77
Total:			93.11	100.00	100.00

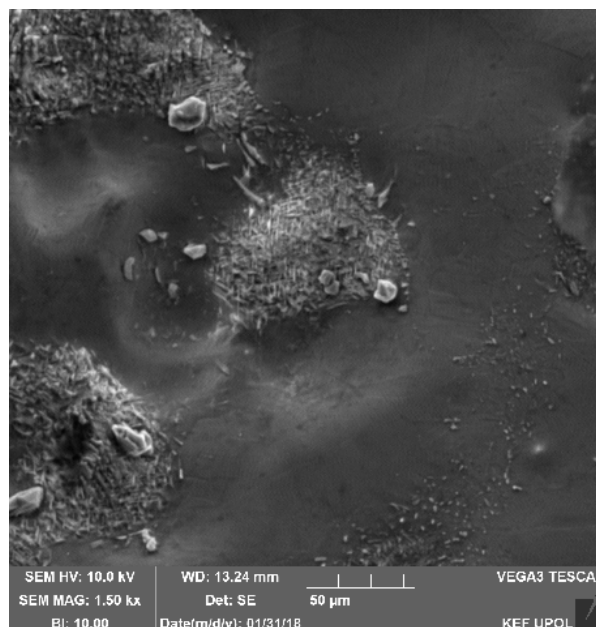


Obr. 17) *Spektrum zastoupení jednotlivých prvků na povrchu vzorku č. 4.*



Obr. 18) Mapování povrchu vzorku č. 4.

Snímek pořízený u vzorku č. 4 vykresluje hrubosti na povrchu materiálu. Nerovnosti jsou viditelné přibližně na 30 % vybrané výšeče a vzhledově se tento snímek dal zařadit mezi standard a snímek elektroležštění 3. vzorku (viz 2. a 3. snímek na **Obr. 16** na straně 42).

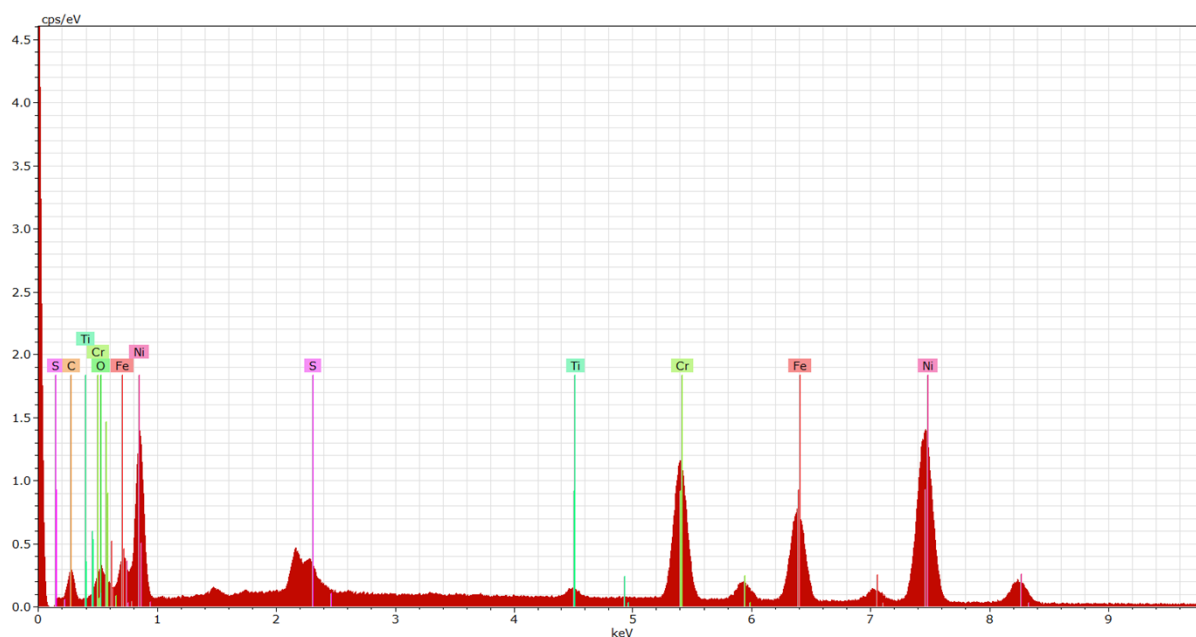


Obr. 19) Snímek struktury 4. vzorku.

Ačkoliv vzorek č. 5, který byl elektroštěněný za pomoci obsahu kyseliny citronové v elektrolytu nedisponoval patričnou vizuální podobností vzhledem ke standardu, tak povrchové složení vykazovalo překvapivé hodnoty. Obsah niklu a chromu byl výrazně navýšen oproti neelektroštěněnému vzorku, ovšem nedosahoval takových hodnot jako v případě elektrolytu č. 3 a 4. Obsah hliníku byl z materiálu úspěšně odstraněn, ovšem redukce kyslíku nedosahovala takových hodnot jako v případě předchozích vzorků.

Tab. 7) Povrchové složení vzorku č. 5 (elektrolyt 60 % kyselina citronová; 20 % H_2SO_4 ; 20 % H_2O).

El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]
C	6	K-series	11.37	12.34	37.70
Ni	28	K-series	41.59	45.13	28.21
Cr	24	K-series	14.47	15.71	11.08
Fe	26	K-series	14.35	15.58	10.23
O	8	K-series	2.55	2.77	6.35
F	9	K-series	1.21	1.31	2.54
Nb	41	L-series	4.87	5.29	2.09
S	16	K-series	0.90	0.98	1.12
Ti	22	K-series	0.82	0.89	0.68
Total:			92.16	100.00	100.00

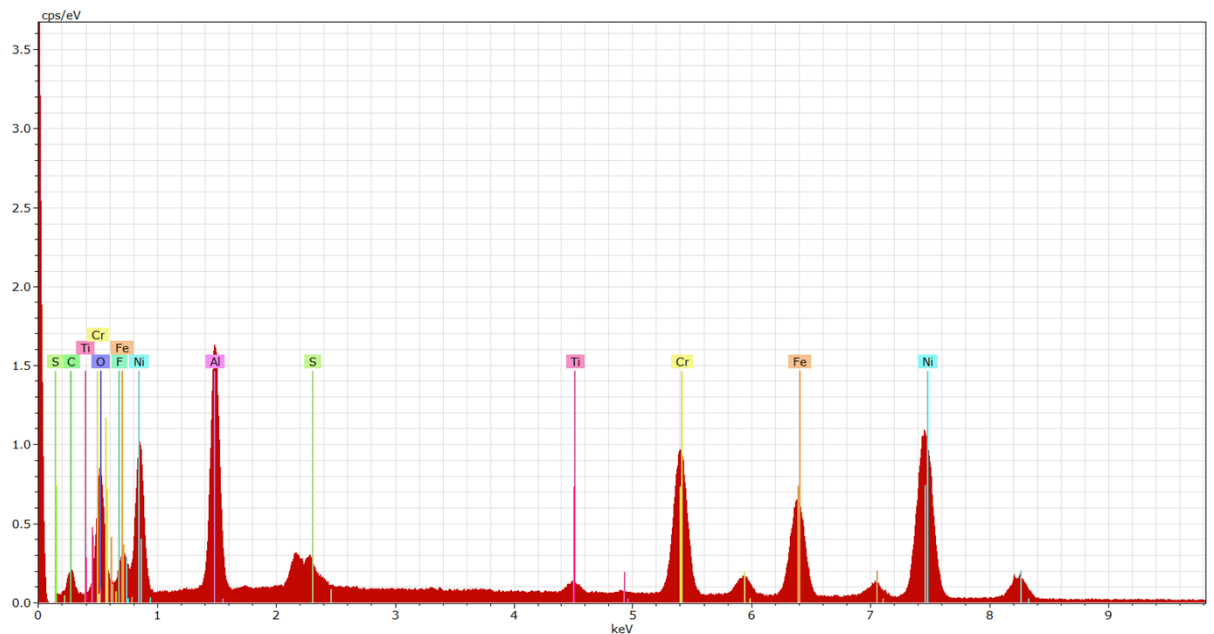


Obr. 20) Spektrum zastoupení jednotlivých prvků na povrchu vzorku č. 5.

Vzorek č. 6 nebyl elektroštěn, ale pouze ponořen do roztoku směsi kyseliny dusičné a fluorovodíkové. Hmotnostní úbytek touto metodou zdaleka nedosahoval hodnot jako v případě elektroštěných vzorků, ovšem vizuální podobnost ke standardu byla značná. Analýza povrchu ovšem ukázala nízký nárůst obsahu niklu (33,36 %) oproti neelektroštěnému vzorku (30,22 %). Nárůst chromové a železné složky byl také nižší oproti standardnímu vzorku. Lze také pozorovat setrvávající vysoký obsah hliníku (10,73 %), který byl během elektroštění v kterémkoliv elektrolytu výrazně zredukován. Výsledky také ukazují, že pasivovaná vrstva tvořena kyslíkem nebyla odstraněna, jelikož jeho obsah na povrchu materiálu byl 11,74 %.

Tab. 8) Povrchové složení vzorku č. 6 (elektrolyt: 60 % H₂O; 20 % HNO₃; 20 % HF).

El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]
C	6	K-series	9.02	9.30	24.62
O	8	K-series	11.74	12.11	24.06
Ni	28	K-series	33.36	34.41	18.63
Al	13	K-series	10.73	11.07	13.03
Cr	24	K-series	12.83	13.23	8.09
Fe	26	K-series	12.50	12.89	7.34
F	9	K-series	1.15	1.19	1.99
Nb	41	L-series	3.14	3.24	1.11
Ti	22	K-series	0.83	0.86	0.57
Mo	42	L-series	1.64	1.69	0.56
Total:			96.93	100.00	100.00

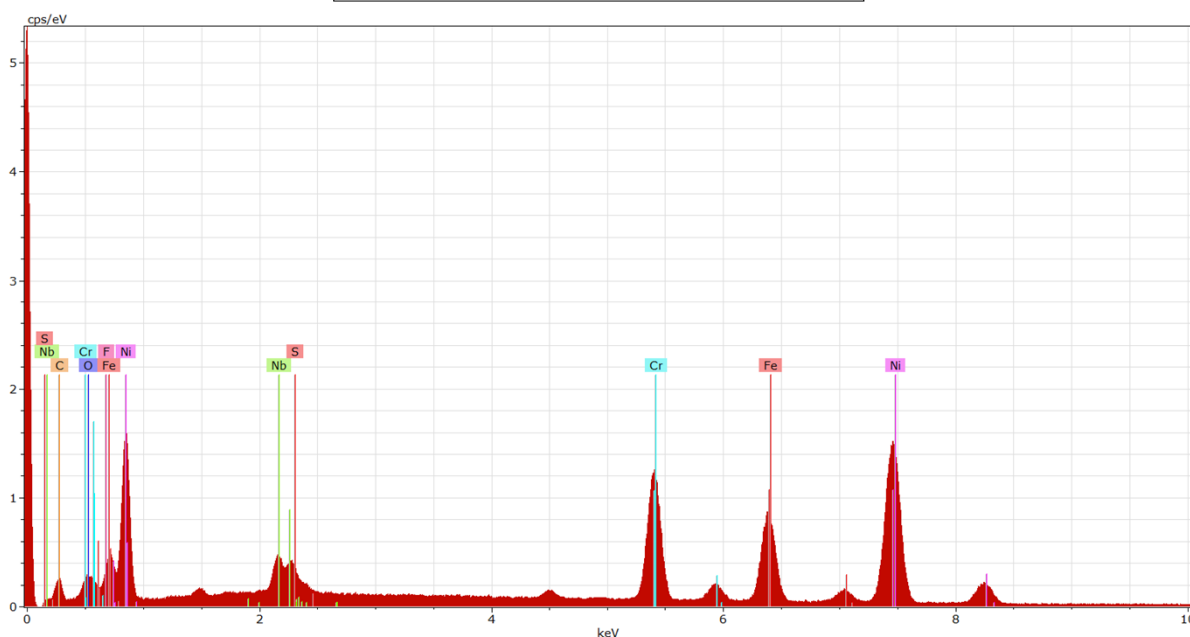


Obr. 21) Spektrum zastoupení jednotlivých prvků na povrchu vzorku č. 5.

U vzorku č. 7 bylo detektorem vyhodnoceno pouze 8 nejvyskytovanějších prvků na povrchu materiálu a tyto prvky zaujímaly pouhých 88,05 % z celkového složení. Zbývající procenta byla vyhodnocena jako šum a nebyla rozpoznána. Vzorek sice splňoval stanovené rozmezí úbytku hmotnosti po elektrolyštění, ovšem neobstál ve vizuální podobnosti ke standardu. Podíl niklu na povrchu navíc nedosahoval takových hodnot zastoupení (41,13 %) jako v případě elektrolyštění v elektrolytech 3, 4 a 5.

Tab. 9) *Povrchové složení vzorku č. 7 (elektrolyt; 60 % H₂SO₄; 40 % H₂O).*

El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]
C	6	K-series	9.58	10.88	35.03
Ni	28	K-series	41.13	46.72	30.79
Cr	24	K-series	14.50	16.47	12.25
Fe	26	K-series	14.61	16.60	11.50
O	8	K-series	1.57	1.78	4.31
F	9	K-series	1.17	1.33	2.72
Nb	41	L-series	4.57	5.19	2.16
S	16	K-series	0.91	1.03	1.24
Total:			88.05	100.00	100.00



Obr. 22) *Spektrum zastoupení jednotlivých prvků na povrchu vzorku č. 7.*

V **Tabulkách 10 a 11** jsou uvedeny naměřené hodnoty obsahu prvků na povrchu vzorků leštěných v elektrolytech obsahující alkoholovou složku. Oba elektrolyty sice vykazovaly vyšší nárůst koncentrace niklu a chromu na povrchu vzorků než v případě pouhého ponoru (vzorek č. 6), ovšem ne v takovém množství, aby mohly konkurovat elektrolytům předchozím. Elektroleštění v elektrolytu s obsahem jednosytného alkoholu (isopropylalkohol; **Tabulka 10**) způsobilo velmi nízký nárůst niklové složky (34,22 %) oproti neelektroleštěnému vzorku (30,22 %). U využití jednosytného alkoholu také nedošlo k výrazné redukci hliníku, který na povrchu vzorku přetrvával i po elektroleštění. Dále na povrchu bylo zachováno značné množství kyslíku (9,71 %) a tudíž byl tento elektrolyt vyhodnocen jako nevyhovující pro materiál Inconel 718. Elektrolyt obsahující trojsytný alkohol (glycerol; **Tabulka 11**) způsobil vyšší nárůst niklové složky (38,59 %) a také způsobil odstranění hliníku spolu s větší redukcí obsahu kyslíku oproti jednosytnému alkoholu.

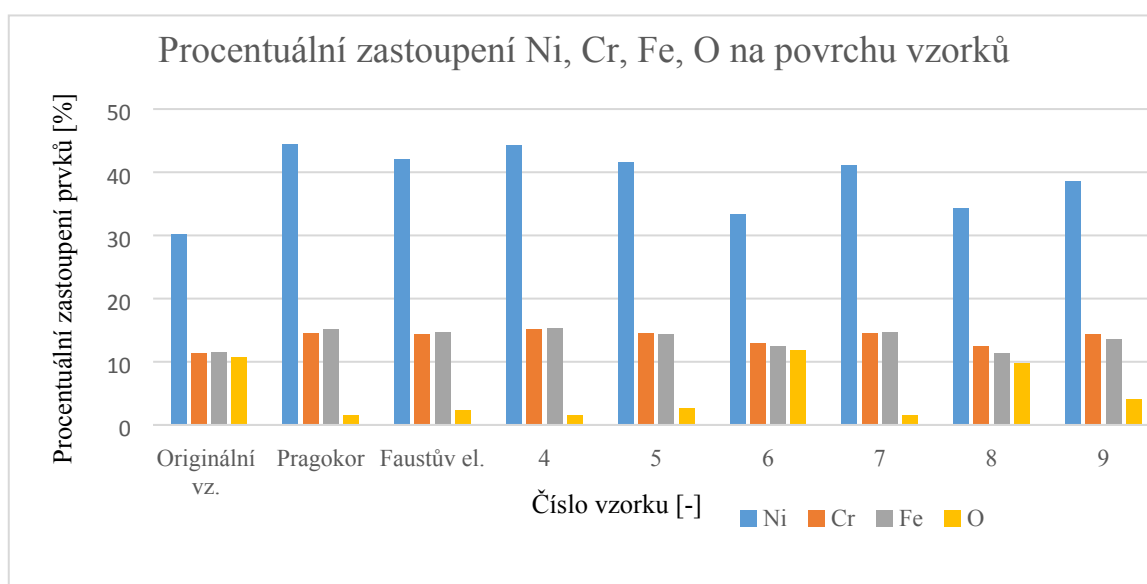
Tab. 10) *Povrchové složení vzorku č. 8 (elektrolyt: 40 % isopropylalkohol; 30 % H₂SO₄; 30 % H₃PO₄).*

El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]
C	6	K-series	11.08	12.09	32.64
O	8	K-series	9.71	10.59	21.28
Ni	28	K-series	34.22	37.34	18.56
Al	13	K-series	7.13	7.97	10.22
Cr	24	K-series	12.48	13.62	7.47
Fe	26	K-series	11.27	12.30	6.34
F	9	K-series	0.91	0.99	1.59
Nb	41	L-series	2.70	2.94	1.34
Mo	42	L-series	1.35	1.47	0.56
Ti	22	K-series	0.79	0.86	0.48
Total:			91.64	100.00	100.00

Tab. 11) *Povrchové složení vzorku č. 9 (elektrolyt: 50 % H₂SO₄; 25 % H₃PO₄; 25 % glycerol).*

El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]
C	6	K-series	11.14	12.48	34.04
Ni	28	K-series	38.59	43.22	31.28
Cr	24	K-series	14.31	16.03	11.05
Fe	26	K-series	13.54	15.16	10.28
O	8	K-series	3.98	4.45	6.36
Mo	42	L-series	1.68	1.88	2.41
Nb	41	L-series	4.31	4.82	2.12
S	16	K-series	0.89	0.99	1.68
Ti	22	K-series	0.84	0.94	0.78
Total:			89.28	100.00	100.00

V následujícím grafu lze pozorovat porovnání procentuálního zastoupení jednotlivých prvků (Ni, Cr, Fe, O) na povrchu vzorků vzhledem k neelektroleštěnému (originální vzorek) a standardně elektroleštěnému (v PRAGOKOR elektrolytu) materiálu. Celkově nejvíce blízcímu se obsahu niklu na povrchu slitiny Inconel 718 disponoval vzorek č. 4 elektroleštěný v elektrolytu složeném z H₂SO₄ (55 %), H₃PO₄(30 %) a H₂O (15 %). Tento vzorek také obsahoval nejvyšší množství železa a chromu na povrchu materiálu a během elektroleštění došlo také k nejvýraznější redukci obsahu kyslíku na jeho povrchu. Vzorek č. 4 vykazoval z pohledu procentuálního zastoupení prvků na povrchu největší podobnost ke standardu.



Obr. 23) Graf procentuálního zastoupení klíčových prvků na povrchu vzorků elektroleštěných v různých elektrolytech.

Povrchová úprava elektroleštěním vzorku v lázni PRAGOKOR vykazovala snadné svařování bez sebemenších vedlejších efektů. Nedošlo u ni k zabarvení materiálu v okolí svaru a svářeč byl schopen kontinuálně navařit celý vzorek do konstrukce. Výsledný svar byl čistý, hladký a celistvý. Navaření vzorků elektroleštěných v elektrolytech, které byly dle předchozích analýz vyhodnoceny jako vyhovující (3 a 4), vykazovaly stejný průběh i výsledek svařování jako v případě standardu. Svářeč nepozoroval výrazný rozdíl mezi ošetřením vzorků v odlišných elektrolytech oproti standardu. Překvapivý byl také výsledek moření, který pocitově vyhodnotil pracovník jako vhodný pro navaření do konstrukce. Vzorek č. 6 se během svařování mírně loupal a způsoboval mírné zabarvení v okolí svaru. Vizuálně neakceptovatelný vzorek č. 5 leštěný v kyselině citronové během sváření vytvářel ořepky, svar byl nerovnoměrný

a svářeč jej nebyl schopen kontinuálně navařit z důvodu vytváření značného smogu uvolňujícího se z povrchu vzorku. Vzorky elektroleštěné v elektrolytech s obsahem alkoholové složky vykazovaly hladký průběh svařování, ovšem konečný svar byl nerovnoměrný a byly na něm viditelné drobné póry, které jsou nepřijatelné. Z důvodu zachování výrobního tajemství společnosti HAO nemohou být fotografie z procesu svařování zveřejněny.

Vizuální test na korozi byl pouze orientační a přinesl překvapivý výsledek. Ačkoliv jednotlivé vzorky vykazovaly před aplikací solného spreje na jejich povrchu různé procentuální zastoupení prvků, tak u žádného z nich nedošlo k pozorovatelné degradaci povrchu vlivem tvorby koroze. Materiál Inconel 718 odolal vlivu roztoku chloridu sodného a vzdušného kyslíku a potvrdil svou vhodnost pro využití v leteckém průmyslu. Pro zmíněný materiál byl nejspíše interval 30 dnů velmi krátký pro pozorování změn povrchu materiálu a bylo odhadnuto, že výrazně delší expozicí vzorků by koroze byla pozorována.

5 ZÁVĚR

Tato diplomová práce byla zaměřena na hledání vhodného alternativního elektrolytu k elektrolešticímu procesu pro společnost Honeywell Aerospace Olomouc s.r.o. (HAO). Důvodem tohoto výzkumu byla nově vydaná směrnice legislativy REACH Evropské unie, která omezuje využití elektrolytů obsahujících toxický chrom. Doposud používaný elektrolyt – „PRAGOKOR – lešticí lázeň elektrolytická“ obsahoval ve svém složení více než 5 % oxidu chromového (CrO_3) a z pohledu bezpečnosti již nadále nemohl být využíván.

Byl sestaven vhodný elektrolešticí systém disponujícími všemi klíčovými částmi a byly nastaveny stejné parametry pro elektroleštění jako ve výrobě. K experimentu bylo využito 9 vzorků společností velmi využívaného materiálu Inconel 718. Bylo testováno celkem 7 alternativních elektrolytů na bázi kyselin a alkoholů.

Elektrolyty, které vykazovaly největší podobnost výsledku vzhledem ke standardu byly elektrolyty, které byly složeny z kyseliny fosforečné, kyseliny sírové a vody. Výsledky elektroleštění vzorku v těchto elektrolytech vykazovaly patřičný hmotnostní úbytek, splňovaly vizuální podobnost vzhledem ke standardu, analýzou na elektronovém mikroskopu dosáhly nejvyššího obsahu klíčových prvků (Ni, Cr, Fe), šly výborně svářet a také splňovaly patřičnou odolnost vůči korozi. Mezi vyhovující alternativní elektrolyty byl vyhodnocen Faustův elektrolyt a elektrolyt složený z objemových procent z 55 % H_2SO_4 , 30 % H_3PO_4 a 15 % H_2O .

Elektrolytická lázeň obsahující kyselinu citronovou sice splňovala patřičný hmotnostní úbytek materiálu, ale vizuální podobnost vzorku byla značně odlišná oproti standardu. Analýzou na elektronovém mikroskopu nebylo dosaženo tak dobrých výsledků jako v případě elektrolytů na bázi kyseliny fosforečné a sírové. Byl proveden také alternativní proces k elektroleštění a to moření vzorku č. 6 v kyselině dusičné a fluorovodíkové. Tento vzorek disponoval patřičnou vizuální podobností ke standardu, ovšem hmotnostní úbytek materiálu i procentuální zastoupení klíčových prvků na povrchu bylo nedostatečné. I přes tyto nedostatky byl vzorek překvapivě vyhodnocen svářečem jako vhodný ke sváření.

Posledními analyzovanými lázněmi byly elektrolyty na bázi alkoholů (izopropylalkohol a glycerol). Vzorky elektroleštěné v těchto elektrolytech zdaleka nedosahovaly takových výsledků jako v případě elektrolytů čistě na bázi kyselin. Alkoholy způsobovaly výrazný odpor zdroji elektrolešticího systému a tudíž byl při

stejném vstupním proudu získán jen velmi malý hmotnostní úbytek vzorku. Analýzou prvků na vzorku bylo také zjištěno, že nedošlo k výraznému zvýšení klíčových prvků na povrchu materiálu. U těchto vzorků nebyl pozorován výskyt koroze, ale svářečem byly oba tyto vzorky vyhodnoceny jako nevhodné pro svařování.

6 SUMMARY

This diploma thesis was focused on searching for a suitable alternative electrolyte for the electropolishing process for company Honeywell Aerospace Olomouc s.r.o (HAO). The reason for this research was the newly issued REACH European Union legislation limiting the usage of toxic chromium-containing electrolytes. The electrolyte used so far, "PRAGOKOR - Electrolytic Polishing Bath", contained more than 5 % of chromium (CrO_3) in its composition and could no longer be used from a safety point of view.

A suitable instrumental system has been set up with all the key parts and the same parameters for electropolishing have been set as in HAO mass production. 9 samples of Inconel 718 material were used for the experiment. A total of 7 alternative electrolytes based on acids and alcohols were tested.

The electrolytes that showed the greatest similarity to standard sample were electrolytes composed of phosphoric acid, sulfuric acid and water. These electrolytes caused appropriate weight loss, they had a visual similarity to the standard, by electron microscopy analysis reached the highest content of key elements (Ni, Cr, Fe), they were excellently welded and also showed adequate corrosion resistance. Among the suitable alternative electrolytes for the electropolishing of Inconel 718 were classified Faust's electrolyte and the electrolyte, consisting of 55% H_2SO_4 , 30% H_3PO_4 and 15% H_2O .

Although the electrolytic bath containing citric acid fulfilled the appropriate weight loss of the material, the visual similarity of the sample was significantly different from the standard sample. By electron microscopy analysis were not gained as good results as in the case of using phosphate and sulfuric acid based electrolytes. An alternative process for electroplating was also carried out, namely the pickling of sample No. 6 in nitric acid and hydrofluoric acid. This sample had the appropriate visual similarity to the standard, but the weight loss of the material and the percentage of key elements on the surface were insufficient. Despite these shortcomings, the sample was surprisingly evaluated by the welder as suitable for welding.

The last analyzed baths were alcohol-based electrolytes (isopropyl alcohol and glycerol). The samples in these electrolytes were far from achieving the results as in the case of acid-based alternative electrolytes. The alcohols caused a significant resistance to the source of direct electric current and therefore only a very small weight loss of the sample was obtained. By analyzing the elements on the sample, it was found

that there was no significant increase in key elements composition on the surface of the material. No corrosion was observed for these samples, but both were judged as inappropriate for welding.

7 SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

AES – Augerova elektronová spektroskopie

CrO₃ – oxid chromový

e⁻ – elektron

F⁻ – fluoridový anion

Fe – železo

Fe₂O₃ – oxid železitý

FePO₄ – fosforečnan železnatý

FeSO₄ – síran železnatý

H₂ – molekula vodíku

H₂Cr₂O₇ – kyselina dichromová

H₂CrO₄ – kyselina chromová

H₂O – molekula vody

H₂SO₄ – kyselina sírová

H₃O⁺ – oxoniový kation

H₃PO₄ – kyselina fosforečná

HAO – společnost Honeywell Aerospace Olomouc s.r.o.

HClO₄ – kyselina chloristá

HF – kyselina fluorovodíková

HNO₃ – kyselina dusičná

I [A] – elektrický proud [ampér]

KCN – kyanid draselný

M – kov

Mⁿ⁺ – kation kovu

NO – oxid dusnatý

NaCl – chlorid sodný

O₂ – molekula kyslíku

OH⁻ – hydroxidový anion

Q [C] – elektrický náboj [coulomb]

Ra – Roughness average

REACH – Registration, Evaluation, Authorisation and restriction of Chemicals

SEM – skenovací elektronový mikroskop

U [V] – elektrické napětí [volt]

8 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] CACUCI, D. G. *Handbook of Nuclear Engineering*. Vol. 1. Springer US, Springer Science+Business Media, 2010. ISBN 978-0-387-98130-7
- [2] KOSMAČ, A. *Electropolishing Stainless Steel*. Brussels: Euro Inox, 2010. ISBN 978-2-87997-310-4
- [3] VARA, G. A., BUTRÓN, E. J., BELÉNGARCÍA-BLANCO, M. *Challenges and opportunities in next generation of electropolishing surfaces*. *Surface Engineering*. Vol. 31 (6), 2015, 397-398 [cit. 2018-01-25]. DOI:10.1179/0267084415Z.000000000624. Dostupné z: <http://www.tandfonline.com/doi/full/10.1179/0267084415Z.000000000624>
- [4] HAJDÍKOVÁ, P. *Spolupráce firmy Honeywell Aerospace Olomouc s.r.o. se školami a její vliv na nábor nových zaměstnanců*. Univerzita Palackého v Olomouci, Filozofická fakulta. Olomouc. 2012
- [5] HAN, Y., MEI, J., PENG, Q., HAN, E., & KE, W. *Effect of electropolishing on corrosion of Alloy 600 in high temperature water*. *Corrosion Science*. 2015, 98, 72-80
- [6] HLUCHÝ, M., KOLOUCH, J. *Strojírenská technologie. Díl 1, Nauka o materiálu*. 3. přeprac. vyd. Praha: Scientia. 2002, 266 s. ISBN 80-7183-262-6
- [7] HONEYWELL INTERNATIONAL INC. *Honeywell Aerospace Olomouc, s.r.o.* [Online]. 2017 [cit. 27-Dec-2017]. Dostupné z: <https://www.honeywell.com/worldwide/en-cz>
- [8] THIERY, L., WOJCZYKOWSKI, K. *Impact of REACH Regulation on the Global Finishing Market: Products Finishing*. Coventya Holding SAS. Las Vegas. 2017 [cit. 28-Feb-2017]. Dostupné z: <https://www.pfonline.com/articles/impact-of-reach-regulation-on-the-global-finishing-market>
- [9] JEYASHREE G., SUBRAMANIAN A., VASUDEVAN, T. MOHAN S. VENKATACHALAM, R. *Electropolishing of stainless steel*, *Bulletin of Electrochemistry* 16 (9) Department of Industrial Chemistry, Alagappa University, India 2000

- [10] KORECKÝ, Jan. *Povrchové zušlechťování kovů: Prakt. pokyny pro broušení, leštění, odmašťování kovů*. 3. dopl. vyd. Praha: Technické příručky Práce. 1950, 259
- [11] KOŠTIAL, Pavol et al. *Materiálová diagnostika I*. 1. upr. a rozš. vyd. Ostrava: VŠB-TU. 2011, 153 s. ISBN 978-80-248-2520-5
- [12] LEE SHUO-JEN, J. J. LAI, *The effects of electropolishing (EP) proces parameters on corrosion resistance of 316L stainless steel*. Journal of Materials Processing Technology 140, 206 – 210, Department of Mechanical Engineering, Yuan Ze University, Taiwan 2003
- [13] LIN, Chi-Cheng, HU, Chi-Chang; LEE, Tai-Chou. *Electropolishing of 304 stainless steel: Interactive effects of glycerol content, bath temperature and current density on surface roughness and morphology*. Surface and Coatings Technology, Department of Chemical Engineering, National Tsing Hua University, Hsin-Chu, Taiwan 2009
- [14] LIU, M., MENG, Y., ZHAO, Y., LI, F., GONG, Y. & FENG, L. *Surface & Coatings Technology Electropolishing parameters optimization for enhanced performance of nickel coating electroplated on mild steel*. Surface & Coatings Technology, 286, 285292. Dostupné z: <http://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.12.027>
- [15] METZ, F. I. *Electropolishing of metals*. Retrospective Theses and Dissertations, Iowa State University of Science and Technology Ames, Iowa 1960
- [16] MINAŘÍK, Václav. *Přehled metod svařování*. 3., aktualiz. vyd. Ostrava: ZEROSS, (2011). Svařování. ISBN 80-86698-18-1
- [17] MOHYLA, M. *Technologie povrchových úprav kovů*. 3. vyd. Ostrava: VŠB Technická univerzita. 2006, 150 s. ISBN 80-248-1217-7
- [18] NETRVALOVÁ, M. et al. *Úvod do materiálové chemie: příručka pro zdárné absolvování cvičení a zkoušky*. 1. vyd. Plzeň: Západočeská univerzita v Plzni. 2013, ISBN 978-80-261-0302-8

- [19] NPCS BOARD OF CONSULTANTS & ENGINEERS. *Electroplating, Anodizing and Metal Treatment Handbook*. Delhi: Asia Pacific Business Press Inc. 2003, ISBN 978-81-7833-138-6.
- [20] PALMIERI, V. *Fundamentals of electrochemistry – The electrolytic polishing of metals: Application to copper and niobium*. Instituto Nazionale Di Fisica Nucleare. 2003
- [21] PULC, V., HRNČIAR, V., GONDÁR, E. *Náuka o materiáli*. Bratislava: STU v Bratislave. 2004, 333 s. ISBN 80-227-2098-4.
- [22] RYBÁŘ, David. *Optimalizace procesu niklování*. Olomouc, 2016 [cit. 2018-02-15]. Dostupné z: <<https://theses.cz/id/kksegk/>>. Bakalářská práce. Univerzita Palackého v Olomouci, Přírodovědecká fakulta. Vedoucí práce RNDr. Eva Otyepková, Ph.D.
- [23] RYBÁŘ, Jan. *Svařování v učebním oboru Obráběč kovů na Sigmundově střední škole strojírenské Lutín* [online]. Ostrava, 2015 [cit. 2018-02-21]. Dostupné z: <<https://theses.cz/id/eg4s28/>>. Bakalářská práce. Ostravská univerzita, Pedagogická fakulta. Vedoucí práce Ing. Pavel Dostál, Ph.D.
- [24] SEONG-HYUN, K.; SEUNG-GUN, Ch. *A study of the improvement surface roughness and optimum machining characteristic of L-shaped tube STS 316L by electropolishing*, Int. J. Adv Manuf Technol 2016, str. 2313 -2324, DOI 10.1007/s001 70-015-8041-y
- [25] SURFACE ENGINEERING ASSOCIATION. *REACH and the impact of Hexavalent Chromium Home* [online] [cit. 24.01.2018]. Dostupné z: <http://www.sea.org.uk/blog/reach-and-the-impact-of-hexavalent-chromium.html>
- [26] SWAIN JOHN. *The “then and now“ of electropolishing*. Anopol Ltd., SURFACE WORLD (2010)
- [27] TAYLOR, L. J., INMAN, M. *Electrochemical Surface Finishing*. The Electrochemical Society Interface, Fall 2014

[28] TROJÁNEK, František a kol. *Příručka pro povrchové úpravy. 2. díl, Chemické a elektrochemické povrchové úpravy materiálu*. 1. vyd. Praha: SNTL, 1963. 213 s. Řada strojírenské literatury

[29] VELICHOVÁ, Dina. *Talent management ve firmě Honeywell Aerospace Olomouc, a. s. Olomouc*, 2011 [cit. 2018-01-12]. Dostupné z: <<https://theses.cz/id/t6y9au/>>. Diplomová práce. Univerzita Palackého v Olomouci, Filozofická fakulta. Vedoucí práce Mgr. Hana Bartoňková, Ph.D.

[30] WOOD, W. *Metals handbook, Vol. 5, Surface cleaning, finishing, and coating*. American Society for Metals. Handbook Committee, ASM Surface Treating and Coating Division Council, 1982. ISBN 0871700115