

Středoškolská odborná činnost

Obor: 03 - Chemie

Korozní ochrana dílů pro automobilový průmysl bez Cr⁶⁺

Jméno: Jan Šubert

Ročník: Septima

Název a adresa školy: Cyrilometodějské gymnázium, Komenského 17, Prostějov

Kraj: Olomoucký

Jméno konzultanta: Mgr. Martina Šubčíková

Práci zadala: Mgr. Martina Šubčíková

Místo zpracování: Prostějov

Rok zpracování: 2005/2006

Prohlašuji tímto, že jsem práci vypracoval samostatně pod vedením Mgr. Marty Šubčíkové a v seznamu použité literatury jsem uvedl veškerou použitou literaturu.

V Prostějově dne: 3.3.2006

.....

vlastnoruční podpis autora

Chtěl bych poděkovat své konzultantce Mgr. Martině Šubčíkové za odbornou pomoc a poskytnutí potřebného studijního materiálu. Dále bych chtěl poděkovat Mgr. Janě Daňkové za pomoc při zpracování formální stránky mé práce. Moje poděkování také patří panu Václavu Sejkorovi, řediteli firmy Galvanovna MEP Postřelmov, který mi umožnil realizovat praktickou část mé práce v galvanickém provozu.

Obsah:

1. Úvod a cíl práce	5
2. Metodika práce	6
3. Charakteristika chromu	7
3.1. Chemické a fyzikální vlastnosti chromu	7
3.2. Výskyt	8
3.3. Příprava a použití kovu	8
4. Nečistoty na povrchu kovu a jejich odstranění	9
4.1. Procesy sloužící k přípravě povrchu před galvanickým pokovením	9
4.1.1. Odmašťování vodnými alkalickými roztoky	9
4.1.2. Moření	10
4.1.3. Elektrolytické odmašťování	10
4.1.4. Dekapování	10
5. Galvanické pokovování a princip elektrolytického vylučování kovů	11
6. Lázně pro elektrolytické zinkování	12
6.1. Alkalické kyanidové	12
6.2. Alkalické nekyanidové	13
6.3. Slabě kyselé	13
6.4. Slitinové lázně zinek-železo, zinek-nikl	14
7. Chromátování galvanicky vyloučeného zinkového povlaku	15
7.1. Složení chromátovacích lázní a povlaků	15
7.2. Rozdělení chromátových povlaků	15
8. Praktická část	18
8.1. Modré chromátování	18
8.2. Žluté chromátování	19
8.3. Olivové (zelené) chromátování	19
8.4. Černé chromátování	20

9. Závěr	21
10. Použitá literatura	23
11. Přílohy	24

1. Úvod a cíl práce

Automobilů stále přibývá a svým provozem ovlivňují životní prostředí kolem nás nejen zplodinami do ovzduší, ale i vyplavováním těžkých kovů do půdy. Který z těchto kovů je v současnosti nejvíce problematický, jsem zjistil při četbě motoristických magazínů a denního tisku. Jedná se především o Cr^{6+} , který je obsažený v povlacích získávaných galvanickou úpravou železných součástek a u kterého je prokázán karcinogenní účinek na lidský organismus. Tento problém znečištění životního prostředí těžkými kovy řeší i Evropská unie ve své směrnici 2000/53/EG z 18.09.2000 pro recyklaci automobilů, která zakazuje přítomnost olova (mimo baterie), kadmia, rtuti a šestimocného chromu (Cr^{6+}) v automobilu platící pro všechny země EU. Tato směrnice stanovuje, že od 1.7.2007 se na dílech u všech nově vyrobených automobilů nesmí používat při ochraně proti korozi přípravky obsahující Cr^{6+} . Ochrana proti korozi se realizuje z velké míry galvanickým zinkováním. Firmy, které vyrábí chemikálie a technologie pro galvanické pokovování, jsou postaveny před úkol vyvinout nové technologie pasivování galvanicky vyloučeného zinkového povlaku bez použití Cr^{6+} a to při zachování minimálně srovnatelné korozní odolnosti, jaká je u chromátových povlaků, které Cr^{6+} obsahují.

Cílem mé práce bylo porovnat různé galvanické procesy a ověřit výsledky v současnosti používaných technologiích bez Cr^{6+} . Prakticky jsem ověřoval, zda používané technologie bez Cr^{6+} splňují všechny podmínky na vzhled a korozní odolnost, které požadují normy automobilového průmyslu.

2. Metodika práce

Pro zpracování zvoleného tématu jsem musel nastudovat vedle učebnic chemie i odbornou literaturu a písemné materiály, které se zabývají problematikou galvanického pokovování. Nejprve jsem se seznámil s ucelenou tematikou galvanického pokovování, kde jsem věnoval pozornost především galvanickému zinkování. Pro získání dalších informací jsem navštívil galvanické provozy, které jsou v našem kraji a okolí.

Praktickou část mé práce jsem realizoval ve firmě Galvanovna MEP Postřelmov, kde jsem se setkal s velkým pochopením a vstřícným přístupem. Pod vedením pracovníků technologie jsem se seznámil s prací v chemické laboratoři. Učil jsem se vyhodnocovat funkčnost elektrolytu galvanické zinkovací lázně pomocí testu v Hullové komůrce. Při těchto testech jsem používal různou velikost stejnosměrného proudu a sledoval, jak vypadá vyloučený galvanický povlak zinku na zkušebním plechu v nízkých a vysokých proudových hustotách. V galvanickém provozu jsem se prakticky seznámil s technologií a prováděním povrchové úpravy. Povrchově jsem upravoval vzorky různými typy zinkových a chromátových povlaků s obsahem Cr^{6+} nebo bez obsahu Cr^{6+} . Vzorky jsem navěšoval na galvanické závěsy, které procházely jednotlivými technologiemi. Pokovené a usušené dílce jsem pak z galvanických závěsů odebral. U jednoho vzorku jsem zvolil k testování technologii hromadného bubnového pokovení. Korozní odolnost vzorků s technologiemi bez Cr^{6+} jsem nechával ověřit v akreditované laboratoři SYNPO Pardubice. Dosažené výsledky jsem následně vyhodnotil a zaznamenal v mé práci.

3. Charakteristika chromu

3.1. Chemické a fyzikální vlastnosti chromu

atomové číslo	24
elektronová konfigurace	$3d^5 4s^1$
teplota tání / °C	1 890
teplota varu / °C	2 690
hustota elektrolytického chromu	6,9 až 7,1 g cm ⁻³
formální mocenství	Cr, Cr ³⁺ , Cr ⁶⁺
atomová hmotnost	51,996

- chromový povrch se velmi nesnadno smáčí (odpuzuje tedy vodu, vodné roztoky a mastnoty). Nevýhodou je, že pro tyto své vlastnosti není chrom pájitelný
- u kovového chromu a u sloučenin s Cr³⁺ nebyla zatím prokázána karcinogenita. U Cr⁶⁺ je jeho škodlivost vůči organismu prokázána
- chrom je odolný vůči většině chemikálií, je napadán prakticky pouze kyselinou chlorovodíkovou nebo horkou kyselinou sírovou a dále se rozpouští elektrolyticky v alkalickém prostředí (15 % roztoku NaOH)
- je zcela odolný k povětrnostním vlivům
- velká odolnost proti působení tepla je dána jeho vysokým bodem tání, při zahřívání odolává teplotě až do 500 °C
- mimořádně vysoká tvrdost chromu (900 – 1200 Hv) je zárukou jeho velké odolnosti proti otěru

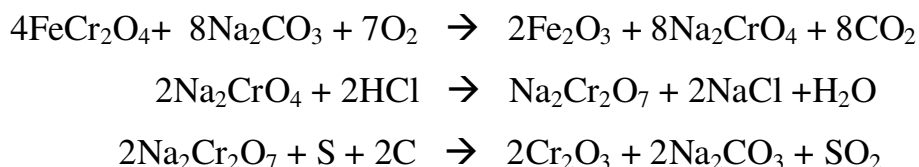
3.2. Výskyt

Nejbohatší naleziště chromu se vyskytují v Rusku a Jižní Africe, kde je uloženo asi 96 % veškerého známého množství chromitu FeCr_2O_4 , a dále na Filipínách. Jiným, méně bohatým zdrojem chromu, je krokoid PbCrO_4 a oxid chromitý Cr_2O_3 .

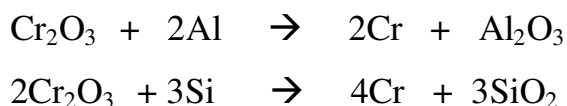
3.3. Příprava a použití kovu

Chrom se vyrábí těmito způsoby:

I. Redukcí chromitu FeCr_2O_4 koksem v elektrické peci



II. Jako kovový chrom redukcí Cr_2O_3



Přesto, že chrom je zařazen mezi méně ušlechtilé kovy, které by se měly, pokud jde o korozi, chovat podobně jako železo, chová se jako kov ušlechtilý. Je to způsobeno tím, že se i při nejmenším oxidačním účinku jeho povrch velmi rychle pasivuje. Na rozdíl od ostatních kovů pasivuje vzdušný kyslík ve spojení se vzdušnou vlhkostí chrom do té míry, že nekoroduje. V tomto stavu se chrom

chová jako kov ušlechtilý a lesklé chromové povlaky si uchovávají svůj dekorativní vzhled.

4. Nečistoty na povrchu kovů a jejich odstranění

Kovové díly přicházející k povrchové úpravě nejsou nikdy zcela čisté. Na povrchu nesou větší nebo menší množství nečistot různého druhu jako jsou tuky, oleje, konzervační látky, korozní zplodiny apod. Před galvanickou úpravou musí být tyto nečistoty odstraněny.

Špatné očištění povrchu před galvanickým pokovením může způsobit:

- nedostatečnou přilnavost výsledných galvanických povlaků na základním materiálu
- nestejnou vzhled konečné úpravy
- sníženou korozní odolnost upraveného povrchu

Nečistoty přítomné na povrchu kovu můžeme rozdělit z několika hledisek:

- podle chemického složení (mastné látky, oxidy kovu, kovový prach)
- podle původu (konzervační látky, korozní zplodiny, kondenzovaná vlhkost)
- podle sil působících vazbu k povrchu (adsorpce, magnetické síly)

4.1. Procesy sloužící k přípravě povrchu před galvanickým pokovením

4.1.1. Odmašťování vodnými alkalickými roztoky

Dochází k němu v alkalickém prostředí (většinou NaOH, Na₂CO₃), kde jsou přítomné i směsi tenzidů. Dělí se na emulgovatelné odmašťovací roztoky - tuk nebo olej je rovnoměrně emulgován v celém objemu odmašťovací lázně

a neemulgovatelné odmašťovací roztoky - tuk nebo olej je vytěsňován, soustřeďuje se na hladině, odkud se dá mechanicky odebrat.

4.1.2. Moření

Mořením rozumíme odstraňování okují a korozních zplodin vzniklých při zpracování kovu například při tepelném zpracování (válcování, kalení, svařování apod.). Dále slouží k odstraňování korozních zplodin z povrchu dílců, které vznikly dlouhým nebo nevhodným skladováním před galvanickým pokováním.

Proces moření probíhá většinou ponořením do roztoku kyseliny chlorovodíkové (18 – 22 %), která rozpouští okuje a oxidy na povrchu Fe materiálů.

4.1.3. Elektrolytické odmašťování

Do této elektrochemické operace přichází dílce zbavené okují a korozních zplodin. Ale přesto tyto dílce nejsou zcela čisté, protože mají na povrchu tenkou vrstvičku nepatrného množství mastnot a tukových částic.

Podle polarity zapojení pokovovaných dílů se rozlišuje odmašťování na katodické a anodické. U katodického odmašťování se na katodě (dílce k pokovování) vyvíjí vodík, který zesiluje mechanicky odmašťovací účinek. Molekuly vodíku odtrhávají z povrchu dílců částičky mastnot.

Při anodickém odmašťování se vyvíjí kyslík a není nebezpečí navodíkování materiálu. Nejúčinnější je použít kombinaci reverzního katodického a anodického odmašťování (10 sekund katodicky, 30 sekund anodicky po dobu min. 3-5 minut).

4.1.4. Dekapování

Spočívá v krátkém ponoru dílce do kyseliny (k dekapování se používá většinou 8 – 10 % kyselina chlorovodíková). Dekapováním se odstraňuje tenký často neviditelný oxidový povlak na povrchu dílce a současně se povrch aktivuje. Tato

operace obvykle předchází bezprostředně před dalším procesem, kterým je elektrolytické pokovování, v našem případě zinkování. Tato operace trvá asi 1 minutu a získáme aktivní povrch připravený pro následné galvanické pokovování.

5. Galvanické pokovování a princip elektrolytického vylučování kovů

Při galvanickém pokovování se vylučují relativně tenké vrstvy kovu (přibližně 10 mikrometrů) na díly z Fe materiálů. Nejrozšířenější oblast použití galvanicky vyloučených kovových povlaků je ochrana proti korozi. Protože jde většinou o výrobky spotřebního charakteru, je velice důležitý vzhled těchto povlaků. Obecný požadavek je, aby povlaky byly lesklé a dekorativní. Musí mít samozřejmě dobré ochranné vlastnosti, aby byl výrobek současně dostatečně chráněn proti korozi.

Galvanické pokovování se řídí Faradayovým zákonem, který zní:

Hmotnost m vyloučené látky je přímo úměrná součinu stejnosměrného proudu I a času t , po který proud elektrolytem procházel.

$$m = A \times I \times t$$

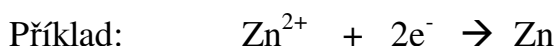
Konstanta A je pro danou látku charakteristická a nazývá se elektrochemický ekvivalent látky. Např. pro zinek $A = 0,339$.

Většina anorganických solí ve vodném prostředí má částice rozděleny na kladné a záporné ionty. Rozpouštěním anorganické soli ve vodě se ionty uvolňují a v roztoku se pohybují volně.



Jelikož je počet záporných a kladných částic stejný, roztok se jeví navenek neutrálně. Zavedeme-li do takového roztoku pomocí kovových elektrod stejnosměrný elektrický proud, začnou se kladné a záporné částice pohybovat.

Ke katodě jsou přitahovány kladné ionty - *kationty* a k anodě jsou přitahovány záporné ionty - *anionty*. Dotykem s elektrodou ionty ztrácí svůj náboj. Z kationtů se na katodě stává neutrální kov. Katodou jsou v našem případě pokovované dílce.



Anionty na anodě podléhají různým reakcím. Anodou je v našem případě zinkový plát 1 až 2 cm silný. Výsledek reakce je rozpouštění anody.



Lázeň - elektrolyt slouží k převedení kovu z anody na katodu. Na katodě se iont kovu redukuje a vylučuje a z anody se kov rozpouští.

6. Lázně pro elektrolytické zinkování

V současné době se technicky využívají tyto typy zinkovacích elektrolytů:

6.1. Alkalické kyanidové

Jde o silně alkalické roztoky, které se připravují z kyanidu nebo z oxidu zinečnatého, kyanidu sodného a z hydroxidu sodného. Vzhled povlaků lze zlepšit leskutvornými organickými přísadami. Jejich hlavní nevýhodou, která platí pro

všechny galvanické lázně s kyanidy, je hygienická a ekologická nebezpečnost kyanidů a z ní vyplývající nákladná likvidace odpadních vod.

6.2. Alkalické nekyanidové

Na světovém trhu se první generace prakticky použitelných alkalických nekyanidových lázní objevila v roce 1965. Základem těchto elektrolytů je zinečnatanový komplex $[Zn(OH)_4]^{2-}$.

První generace alkalických nekyanidových lázní používala systém leskutvorných přísad, který dává povlaku vysoký lesk a zobrazivost. Vyrovnávací schopnost je malá, prakticky dochází jen ke geometrickému vyrovnání. Lázně mají dobrou krycí schopnost, ale malou hloubkovou účinnost. K výhodám patří snadná a levná likvidace odpadních vod a možnost náhrady kyanidového elektrolytu beze změn v technologickém zařízení. Lázeň není jedovatá, obsah louhu však může způsobit poleptání. K nevýhodám patří snadná pasivace anod při překročení maximální anodové proudové hustoty.

Nová generace alkalických nekyanidových elektrolytů obsahuje slabé komplexotvorné a leskutvorné přísady, které odstraňují nevýhody lázní první generace při zachování jejich výhodných ekologických vlastností. Snižuje se zároveň i koncentrace základních solí pro přípravu elektrolytů, takže koncentrace zinku v lázni se pohybuje mezi 9-11 g/l a hydroxidu sodného kolem 120 g/l. Nevýhodou těchto lázní jsou horší mechanické vlastnosti povlaků a větší tvrdost při srovnání s kyanidovými lázněmi.

6.3. Slabě kyselé

- s amonnými ionty
- bez amonných iontů

Z hlediska vzhledových vlastností poskytují slabě kyselé lázně nejdekorativnější povlaky ze všech zinkovacích elektrolytů. Skládají se z chloridu zinečnatého, chloridu sodného nebo draselného a kyseliny borité. Výhody této lázně jsou dobrá hloubková účinnost, provozní spolehlivost a nízké náklady na provoz. K nevýhodám patří citlivost lázně na znečištění ionty těžkých kovů (Pb, Cu, Fe) a větší nároky na čistotu povrchu u pokovovaného zboží. V těchto lázních na rozdíl od alkalických elektrolytů lze poměrně snadno pokovovat i litinu.

6.4. Slitinové lázně zinek-železo, zinek-nikl

Slitinové lázně Zn-Fe, Zn-Ni patří k nejmodernějším elektrolytům. Jejich předností je až několikanásobně vyšší korozní odolnost ve srovnání s čistým zinkovým povlakem. Z elektrolytu zinek-železo vylučujeme slitinový povlak, který obsahuje 0,4 – 0,8 % železa. Podobně z elektrolytu zinek-nikl vylučujeme slitinový povlak, který obsahuje 13 – 15 % niklu. Především povlak zinek-nikl je výrobcí automobilů velmi žádaný. Galvanický povlak zinek-nikl odolává cyklickým teplotním změnám, má minimálně 3x vyšší korozní odolnost než galvanický zinek, a proto je vhodný na ochranu součástí, které jsou umístěny v motorovém prostoru automobilu.

7. Chromátování galvanicky vyloučeného zinkového povlaku

Každý galvanicky vyloučený zinkový nebo slitinový (ZnFe, ZnNi) povlak je velmi reaktivní a rychle oxiduje za vzniku tzv. bílé koroze. Aby se této korozi zinku zabránilo, je třeba vyloučit na povrchu galvanického povlaku ochrannou vrstvičku. Tato ochranná vrstvička se vytvoří tzv. chromátováním.

Chemický proces chromátování je soubor oxidačně-redukčních reakcí, při němž vzniká na galvanickém povlaku anorganická ochranná vrstva hydroxidů kovů obsahující sloučeniny troj- a šestimocného chromu. Při chromátování, které probíhá při pH 1,8 – pH 2,2 je nutné počítat s tím, že se vyloučený zinkový povlak částečně rozpouští a dochází k malému odleptání vrstvy vyloučeného zinku do tloušťky asi 1 mikrometr.

Tloušťka vytvořeného chromátového povlaku a obsah troj- a šestimocného chromu pak rozhodují o zbarvení a korozní odolnosti.

7.1. Složení chromátovacích lázní a povlaků

Hlavní a nejdůležitější složku chromátovacích lázní tvoří oxid chromový nebo jiná chromová sůl (dichroman sodný nebo draselný).

Zbarvení chromátových povlaků závisí na obsahu oxidu chromového nebo anorganických sloučenin s trojmocným chromem, na pracovních podmínkách (době ponoru zboží do chromátovací lázně, teplotě lázně) a na jejich tloušťce.

7.2. Rozdělení chromátových povlaků

Podle optického vzhledu chromátové vrstvičky rozdělujeme chromátové povlaky na:

- modrý chromát - tloušťka pod $0,1 \text{ g/ m}^2$
- žlutý chromát - tloušťka kolem $0,1 - 0,2 \text{ g/ m}^2$

- olivový, zelený chromát - tloušťka kolem 1 - 5 g/ m²
- černý chromát - tloušťka kolem 0,1 – 1 g/ m²

Všechny uvedené typy chromátových povlaků obsahují určité množství chromu Cr⁶⁺ a mohou být zdrojem znečištění životního prostředí. Nejmenší obsah Cr⁶⁺ je u modrého chromátu, nejvyšší obsah Cr⁶⁺ je u olivového a černého chromátu.

V současné době dochází k výrazné změně těchto technologií, která je vyvolaná automobilovým průmyslem a legislativou Evropské unie. Automobilový průmysl musí výrazně omezit a od poloviny roku 2007 zcela vyloučit Cr⁶⁺ na součástkách, které se používají k výrobě automobilů.

Modrý a žlutý chromát (podle nového názvosloví modrá a žlutá pasivace) bez Cr⁶⁺ se již v českých galvanických provozech při pokovování automobilových součástí běžně používají a to na zinkových povlacích vyloučených z alkalických, slabě kyselých nebo slitinových Zn-Fe a Zn-Ni elektrolytů. Produkce s olivovým (zeleným) chromátem je neustále redukována a v galvanických provozech se s touto technologií setkáváme již jen zřídka. Tato technologie nemá budoucnost, protože v nových normách pro automobilový průmysl již není uváděna.

Samostatnou kapitolou a také nejkomplikovanější, je černé chromátování. Pro svou dekorativnost je výrobci automobilů vyžadováno. Největší problém spočívá ve vyřešení absence Cr⁶⁺, protože korozní odolnost černých pasivací bez Cr⁶⁺ je velmi nízká až zanedbatelná. Proto je nutné při černé pasivaci bez Cr⁶⁺ utěsnit takový povlak následně vodorozpustným lakem. Vrstvička, vzniklá aplikací vodorozpustného laku, výrazně zvyšuje korozní odolnost. Vodorozpustných laků existuje celá řada. Většina těchto laků je na bázi silikátů nebo polymerů, kdy při sušení (při teplotě vyšší než 80 °C) dojde k polymeraci a tím k vytvoření ochranného povlaku na pasivační vrstvě.

V současné době je technologicky vyřešeno černá pasivace bez Cr^{6+} u technologie slitinového povlaku Zn-Fe pro závěsově pokovované zboží, u Zn-Ni pro hromadně pokovované zboží. U technologií alkalického a kyselého zinkování, Zn-Fe hromadného a Zn-Ni závěsového se zatím nepodařilo firmám, které vyvíjí a dodávají technologie bez Cr^{6+} , připravit takový produkt, který by bylo možné použít v sériové průmyslové výrobě a který by splňoval všechny požadavky norem na vzhled a na korozní odolnost.

Technologické schéma všech procesů, které se používají při galvanickém zinkování Fe materiálů, je v příloze č. 11.1.

8. Praktická část

V této části mé práce jsem se zaměřil na výrobu vzorků pozinkovaných dílů technologiemi alkalický zinek, zinek-železo a zinek-nikl, které byly ošetřeny různými typy chromátovacích a pasivačních přípravků. Praktickou část práce jsem díky ochotě a vstřícnému přístupu pana ředitele Sejkory a jeho spolupracovníků, realizoval ve firmě Galvanovna MEP Postřelmov. Dodavatelem technologií galvanického pokování je firma Atotech Deutschland GmbH z Německa a tyto technologie jsou nasazeny v zařízeních firem LECOM a AQUACOMP Ledec nad Sázavou. Pokovoval jsem několik desítek kusů dílců, které byly vyhodnoceny po stránce vzhledu a korozní odolnosti. Korozní odolnost byla u některých typů dílů ověřena korozními zkouškami v neutrální solné mlze podle DIN 50 021 SS v akreditované laboratoři SYNPO Pardubice. Na tyto testy jsme poslali 5 druhů dílů, které byly pokoveny celkem třemi rozdílnými technologiemi. Každý druh dílů byl v počtu 5 – 10 kusů.

8.1. Modré chromátování

Vzhled: galvanické provozy nepoužívají modré chromátování s obsahem Cr^{6+} a proto byly vyrobeny vzorky součástek ošetřené pouze chromáty bez Cr^{6+} . Dílce byly rovnoměrně zbarveny světle modrým odstínem, který přecházel až do slabě fialových barevných odstínů. Vzhled plně odpovídal požadavkům automobilových norem.

Korozní odolnost: Korozní odolnost nebyla vyhodnocována, protože tento typ chromátu se používá pouze na dílce, které nejsou korozně namáhány a nejsou na ně kladeny požadavky na vysokou korozní odolnost (jde většinou o dílce do interiéru nebo následuje jejich lakování, plastování apod.).

8.2. Žluté chromátování

Vzhled: Povlaky vyrobené s chromátem obsahujícím Cr^{6+} se vyznačují silnou barevnou iridiscencí (širokou škálou barevných odstínů), které přechází od žlutých přes zelenožluté a oranžové odstíny až po žluto-zelenkavé barevné odstíny. Povlaky z pasivací bez Cr^{6+} se vyznačují pouze světlou barevnou iridiscencí, která je závislá na drsnosti povrchu pokovovaného materiálu a typu použité zinkovací lázně. Normy automobilového průmyslu akceptují širokou škálu barevných odstínů a vzhled v obou případech odpovídal požadavkům.

Korozní odolnost: Dílce byly galvanicky pokovovány v alkalické bezkyanidové lázni rozdílnými technologiemi. Jedna část dílců byla pokovována na závěsech, druhá část hromadně v bubnu. V obou případech byla pro pasivaci vyloučeného zinku použita silnovrstvá pasivace. Korozní odolnost byla ověřena testem v solné mlze ve firmě SYNPO Pardubice (akreditovaná laboratoř pro korozní testy) korozní zkouškou podle DIN 50 021 SS na dílcích Brush holder P70. Testované dílce vyhověly požadavkům norem automobilového průmyslu na korozní odolnost v obou případech (závěs i buben) – viz příloha č. 11.4.

8.3. Olivové (zelené) chromátování

Vzhled ani korozní odolnost tohoto typu chromátovací lázně nebyla testována. Ověřil jsem si, že neexistuje varianta technologie olivového chromátování bez Cr^{6+} a žádný výrobce galvanochemikálií nemá takový produkt ve svém výrobním programu. Také normy pro automobilový průmysl se o této technologii nezmiňují. Tento proces se dnes používá jen zřídka a očekává se jeho zrušení.

8.4. Černé chromátování

Vzhled: Černé chromátové povlaky obsahující Cr^{6+} se vyznačují velmi dekorativní, sytou, pololesklou až lesklou černou barvou. Mohou být aplikovány jako konečný povlak na galvanicky vyloučeném zinku nebo je lze bez problémů ošetřovat lakováním. U černých pasivací bez Cr^{6+} byla situace výrazně horší. U některých vzorků, které jsem připravoval, bylo obtížné dosáhnout syté černé barvy a po lakování vodorozpustným lakem (který je podmínkou pro černé pasivace bez Cr^{6+}) byl lakový film u plochých dílů nerovnoměrný a částečně potrháný. Pokud jsem použil silnější koncentraci laku, pak u dílů s malými otvory docházelo k zalepování těchto otvorů nebo vzniku velké poslední kapky, která se vytvořila při závěrečném sušení. Proto vzhled dílů musí být před zahájením sériového pokovování každého dílu odsouhlasený odběratelem na základě předem připravených a předložených vzorků.

Korozní odolnost: Korozní odolnost povlaku bez Cr^{6+} byla ověřena na konkrétních dílech pokovovaných různými technologiemi – slitinovým zinkováním zinek-nikl na dílcích Držák čepu č.v. 1U9 827 a zinek-železo na dílcích Halter 569811 – 3500 a Halter 569811 - 3800. Vyloučené zinkové povlaky byly pasivovány přípravky bez Cr^{6+} a byly ošetřeny vodorozpustným lakem.

Pro vyhodnocení byly použity testy v neutrální solné mlze ve firmě SYNPO Pardubice - korozní zkouška podle DIN 50 021 SS. Tyto testy prokázaly, že pasivace povlaku zinek-železo vyhověla požadavkům korozní odolnosti podle předepsaných norem – viz příloha č. 11.3. U dílců, které byly pokovovány galvanickou technologií zinek-nikl, se objevila jak koroze zinku (bílá koroze) tak také koroze základního materiálu (červená koroze) dříve, než předepisuje norma a tyto dílce nevyhověly požadavkům korozní odolnosti – viz. příloha č. 11.2.

9. Závěr

Tato práce byla pro mě velmi zajímavá a přínosná v oboru, který bych chtěl v budoucnu studovat. Galvanické povrchové úpravy jsou pro mne vyjímečné tím, že se v nich prolínají obory chemie, elektrochemie a fyziky. Navštívil jsem a prakticky jsem se seznámil s galvanickými provozy Galvanovna MEP Postřelmov, OSTROJ Opava, MASSAG Bílovec a FESTA Galvanika Olomouc. Přehled nejvýznamnějších galvanoven v ČR uvádím v příloze číslo 11.5. Přesvědčil jsem se, že oblasti chromátování a pasivace zinkových galvanických povlaků je věnována maximální pozornost.

Praktickými testy jsem zjistil a korozními testy prokázal, že především u černé pasivace bez Cr^{6+} není vzhled a korozní ochrana dílů ještě dokonale vyřešena a ne každá technologie bez Cr^{6+} dokáže splnit všechny předepsané parametry norem automobilového průmyslu.

Uvedená tabulka shrnuje výsledky korozních testů na dílech, které jsem pokovoval různými technologiemi.

Název a označení dílce	Způsob pokovení	Použitá technologie	Požadavky na korozní odolnost		Hodnocení
			bílá	červená	
Držák čepu č.v. 1U9 827	závěsové	Zn-Ni - černá pasivace bez Cr^{6+} - lakování	144 hodin	720 hodin	NEVYHOVUJÍCÍ
Halter 569811 - 3500	závěsové	Zn-Fe - černá pasivace bez Cr^{6+} - lakování	168 hodin	360 hodin	VYHOVUJÍCÍ
Halter 569811 - 3800	závěsové	Zn-Fe - černá pasivace bez Cr^{6+} - lakování	168 hodin	360 hodin	VYHOVUJÍCÍ
Brush holder P70	bubnové	Zn - silnovrstvá pasivace	72 hodin	168 hodin	VYHOVUJÍCÍ
Brush holder P70	závěsové	Zn - silnovrstvá pasivace	96 hodin	168 hodin	VYHOVUJÍCÍ

Firmy dodávající galvanické chemikálie a přípravky pokračují ve velmi intenzivním vývoji technologií bez Cr^{6+} , aby bylo dosaženo co nejoptimálnějšího výsledku. Ověřil jsem si, že galvanické provozy v České republice se snaží zavádět ty nejmodernější technologie a tím také přispívají k ochraně životního prostředí.

10. Použitá literatura

Kreibich, V. *Progresivní a netradiční technologie povrchových úprav*.
Brno: Česká společnost pro povrchové úpravy, 2003.

Kolektiv autorů *Korozní technika III*
Praha: Dům techniky ČSVTS, 1986.

Kolektiv autorů *Sborník přednášek*
37. celostátní aktiv galvanizérů
Jihlava: DKO, 2004.

Kolektiv autorů *Sborník přednášek*
38. celostátní aktiv galvanizérů
Jihlava: DKO, 2005.

Kolektiv autorů *Sborník přednášek*
39. celostátní aktiv galvanizérů
Jihlava: DKO, 2006.

N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemie prvků*.
Praha: Informatorium, 1993.

Ruml, V., Soukup, M. *Galvanické pokovování*
Praha: SNTL, 1981.

11. Přílohy

11.1. Tabulka galvanického procesu zinkování a technologických podmínek u jednotlivých operací

11.2. Kopie protokolu SYNPO Pardubice s fotodokumentací

11.3. Kopie protokolu SYNPO Pardubice s fotodokumentací

11.4. Kopie protokolu SYNPO Pardubice s fotodokumentací

11.5. Nejvýznamnější galvanické provozy v České republice

Příloha č. 11.1.

Tabulka galvanického procesu zinkování a technologických podmínek u jednotlivých operací.

Technologické schema galvanického pokovování Fe materiálů.

TECHNOLOGICKÉ PROCESY	ČAS (minut)	TEPLOTA (° C)
Chemické odmašťování	10	60 - 80
Oplach	1	t.m.
Oplach	1	t.m.
Moření v HCl (18 - 23 %)	10	t.m.
Oplach	1	t.m.
Oplach	1	t.m.
Elektrolytické odmašťování (katodické/anodické)	5	55
Oplach	1	t.m.
Oplach	1	t.m.
Dekapování v HCl (8 - 10 %)	1	t.m.
Oplach	1	t.m.
Oplach	1	t.m.
Zinkování (alkalické, kyselé, slitinové ZnFe, ZnNi)	30 - 60	20 - 25
Oplach	1	t.m.
Oplach	1	t.m.
Vyjasňování v HNO ₃ (0,5 %)	0,5	t.m.
Chromátování	0,5 - 1	t.m.
Oplach	1	t.m.
Oplach	1	t.m.
Lakování, utěšňování	1	t.m.
Sušení	15	80

Chemické procesy
 Elektrochemické procesy
 Průtočné oplachy (voda)



t.m. – teplota místnosti

Příloha č. 11.2.

Kopie protokolu SYNPO Pardubice s fotodokumentací

HODNOCENÍ KOROZNÍ ODOLNOSTI POVRCHOVÉ ÚPRAVY DÍLU

Zhotovitel dílu:	MEP Galvanovna, a.s.,Tovární 182/2, 789 69 Postřelmov
Místo zkoušení:	SYNPO a.s., odd. hodnocení a zkoušení, S.K.Neumanna 1316, CZ-532 07 Pardubice
Výsledky zkoušení:	Protokol o zkoušce č. T 081/113 vystavený v Pardubicích dne 14.10.2005

Název dílu	PÚ	Předepsaná zkouška	Doba expozice
Držák čepu č.v. 1U9 827 435B	VW 137 50, TL 244 Of r-673	DIN 50 021 SS	720 hodin expozice

1. *Předmět zkoušky/Vorgang/ The item of the test:*

Díly povrchově upraveny Zn-Ni + trojmocná černá pasivace + lak dle VW 137 50, TL 244 Of r-673.

2. *Hodnocení / Ergebnis/ Assessment:*

Povrchová úprava zkoušených dílů „ **Držák čepu č.v. 1U9 827 435B**“ **nesplňuje požadavky** korozní odolnosti dílu pro předepsaný druh ochrany dle předpisu VW 137 50, TL 244 Off r-673 ve znění požadavků předpisu pro uvedený zinkovaný díl, pro zkoušku v solné mlze na dobu 144 hodin bez koroze zinku a 720 hodin bez koroze základního kovu.

3. *Nález /Untersuchungsbefund/ Finding:*

Posouzení korozní odolnosti dílů bylo provedeno zkouškou solnou mlhou dle DIN 50 021 SS. Inspekce na vznik bílé a červené koroze byla provedena po 144 a 720 hodinách zkoušky dle požadavků předpisu pro zinkovaný díl.

Vyhodnocení

Při inspekci po 720 hodinách zkoušky v solné mlze měly díly Držák čepu č.v. 1U9 827 435B korozi základního kovu v rozsahu 1% až 5% povrchu dílu. Koroze zinku byla v rozsahu 30% povrchu dílu

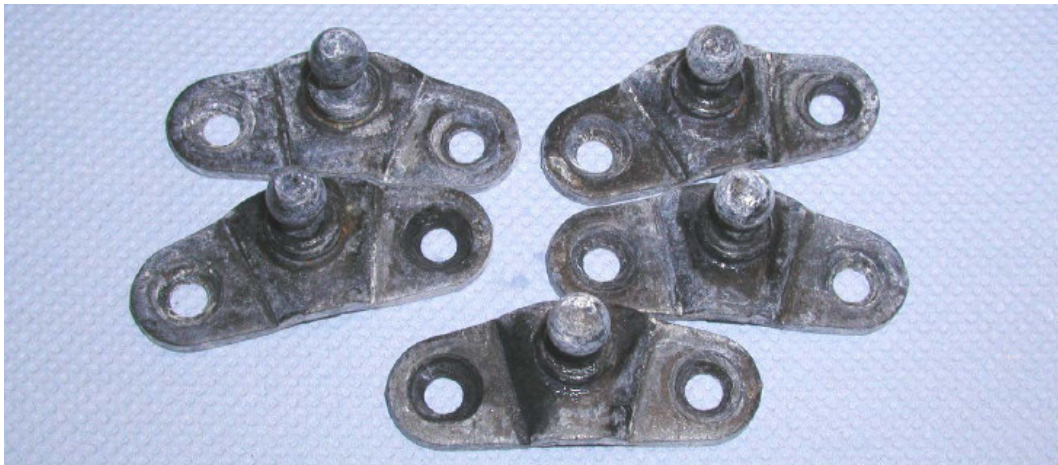
Po 144 hodinách zkoušky měly díly korozi zinku v rozsahu 20% povrchu dílu.

Fotodokumentace k příloze č. 11.2.

Fotografie dílů Držák čepu č.v. 1U9 827 435B před zkouškou v neutrální solné mlze dle DIN 50 021 SS



Fotografie dílů Držák čepu č.v. 1U9 827 435B po 144 hodinách zkoušky v neutrální solné mlze dle DIN 50 021 SS



Fotografie dílů Držák čepu č.v. 1U9 827 435B po 720 hodinách zkoušky v neutrální solné mlze dle DIN 50 021 SS



Příloha č. 11.3.

Kopie protokolu SYNPO Pardubice s fotodokumentací

HODNOCENÍ KOROZNÍ ODOLNOSTI POVRCHOVÉ ÚPRAVY DÍLU

Zhotovitel dílu:	MEP Galvanovna, a.s.,Tovární 182/2, 789 69 Postřelmov
Místo zkoušení:	SYNPO a.s., odd. hodnocení a zkoušení, S.K.Neumanna 1316, CZ-532 07 Pardubice
Výsledky zkoušení:	Protokol o zkoušce č. T 081/165, vystavené v Pardubicích dne 19.9. 2005

Název dílu	PÚ dle	Předepsaná zkouška	Doba expozice
Halter 569811 - 3500 Halter 569811 - 3800	VW 15730, r 302	DIN 50 021 SS	360 hodin expozice

1. Předmět zkoušky/Vorgang/The item of the test:

Díly povrchově upraveny Zn-Fe + trojmocná černá pasivace + lak dle VW 137 50, r302.

2. Hodnocení / Ergebnis/Assessment:

Povrchová úprava zkoušeného dílu „ **Halter 569811 – 3500, Halter 569811 - 3800**“ **splňuje požadavky** korozní odolnosti dílu pro předepsaný druh ochrany dle požadavku VW 13750, r 302 pro zkoušku v solné mlze na dobu 168 hodin bez koroze zinku a 360 hodin bez koroze základního kovu.

3. Nález /Untersuchungsbefund/ Finding:

Posouzení korozní odolnosti dílů bylo provedeno zkouškou solnou mlhou dle DIN 50 021 SS. Inspekce na vznik koroze zinku a koroze základního kovu byly provedeny po 168 a 360 hodinách zkoušky dle předpisu pro povrchově upravený díl.

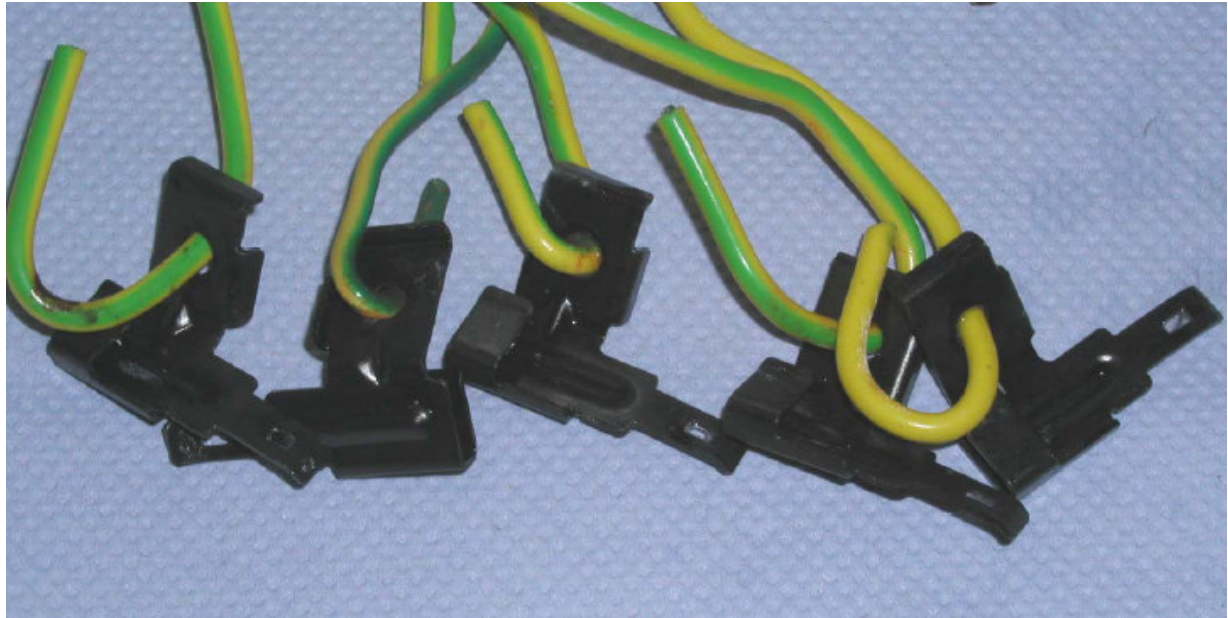
Vyhodnocení

Při inspekci po 168 hodinách zkoušky v solné mlze byly zkoušené díly bez koroze zinku na povrchu dílu.

Při inspekci po 360 hodinách zkoušky v solné mlze byly zkoušené díly bez koroze základního kovu i bez koroze na povrchu dílu.

Fotodokumentace k příloze č. 11.3.

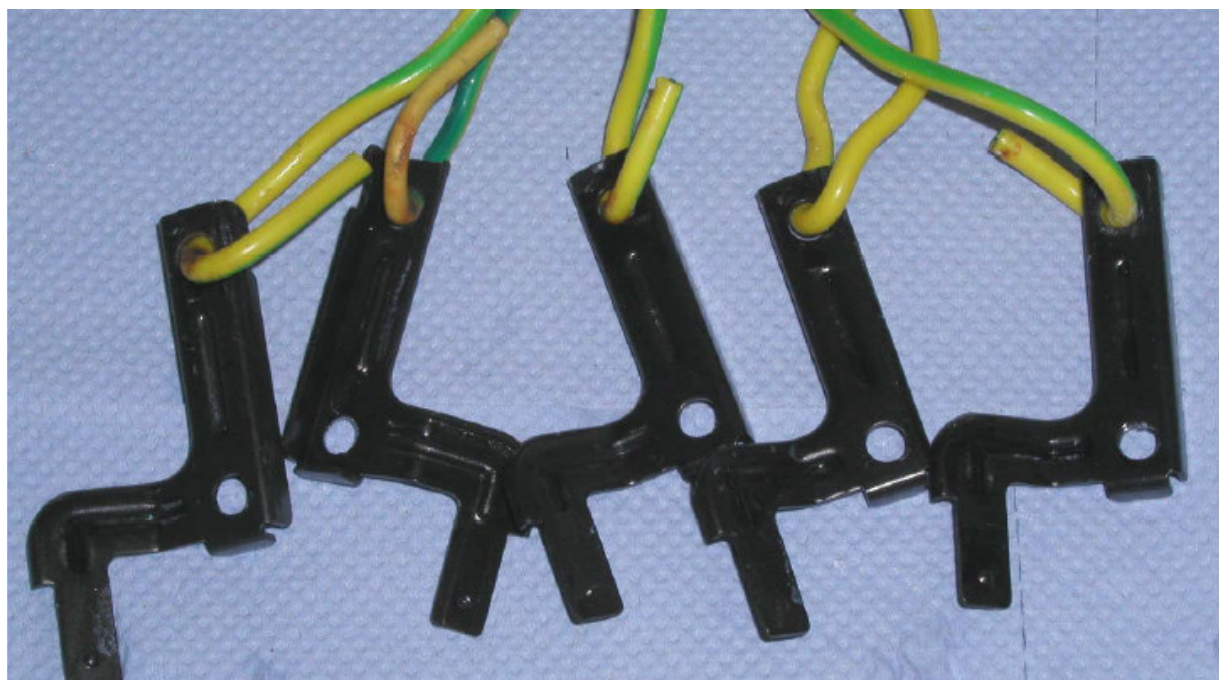
Fotografie dílů Halter 569811 – 3500 po 168 hodinách v neutrální solné mlze dle DIN 50 021 SS



Fotografie dílů Halter 569811 – 3500 po 360 hodinách expozice v neutrální solné mlze dle DIN 50 021 SS



Fotografie dílů Halter 569811 – 3800 po 168 hodinách expozice v neutrální solné mlze dle DIN 50 021 SS



Fotografie dílů Halter 569811 – 3800 po 360 hodinách expozice v neutrální solné mlze dle DIN 50 021 SS



Příloha č. 11.4.

Kopie protokolu SYNPO Pardubice s fotodokumentací

HODNOCENÍ KOROZNÍ ODOLNOSTI POVRCHOVÉ ÚPRAVY DÍLU

Zhotovitel dílu:	MEP Galvanovna, a.s.,Tovární 182/2, 789 69 Postřelmov
Místo zkoušení:	SYNPO a.s., odd. hodnocení a zkoušení, S.K.Neumanna 1316, CZ-532 07 Pardubice
Výsledky zkoušení:	Protokol o zkoušce č. T 081/191 vystavený v Pardubicích dne 12.9.2005

Název dílu	PÚ	Předepsaná zkouška	Doba expozice
Brush holder P70 – bubnové zinkování Brush holder P70 – závěšové zinkování	VW 137 50, TL 217 OfI c-342	DIN 50 021 SS	168 hodin expozice

1. Předmět zkoušky/Vorgang/The item of the test:

Díly povrchově upraveny galvanickým zinkováním a pasivací dle VW 137 50, TL 217 OfI- c-342.

2. Hodnocení / Ergebnis/Assessment:

Povrchová úprava zkoušených dílů „ **Brush holder P70 – bubnové zinkování**“ **splňuje požadavky** korozní odolnosti dílu pro předepsaný druh ochrany dle předpisu VW 137 50, TL 217 OfI. c-342 ve znění požadavků předpisu pro uvedený zinkovaný díl, pro zkoušku v solné mlze na dobu 72 hodin bez koroze zinku a 168 hodin bez koroze základního kovu.

Povrchová úprava zkoušených dílů „ **Brush holder P70 – závěšové zinkování**“ **splňuje požadavky** korozní odolnosti dílu pro předepsaný druh ochrany dle předpisu VW 137 50, TL 217 OfI. c-342 ve znění požadavků předpisu pro uvedený zinkovaný díl, pro zkoušku v solné mlze na dobu 96 hodin bez koroze zinku a 168 hodin bez koroze základního kovu.

3. Nález /Untersuchungsbefund/ Finding:

Posouzení korozní odolnosti dílů bylo provedeno zkouškou solnou mlhou dle DIN 50 021 SS. Inspekce na vznik bílé a červené koroze byla provedena po 72, 96 a 720 hodinách zkoušky dle požadavků předpisu pro zinkovaný díl.

Vyhodnocení

Po 72 a 96 hodinách zkoušky v solné mlze byly díly vzorku bez bílé koroze zinku.

Při inspekci po 168 hodinách zkoušky v solné mlze byly všechny zkoušené díly bez koroze základního kovu a bez bílé koroze zinku.

Fotodokumentace k příloze č. 11.4.

Fotografie dílů Brush holder P 70 – bubnové zinkování před zkouškou v neutrální solné mlze dle DIN 50 021 SS



Fotografie dílů Brush holder P 70 – bubnové zinkování po 72 hodinách zkoušky v neutrální solné mlze dle DIN 50 021 SS



Fotografie dílů Brush holder P 70 – bubnové zinkování po 168 hodinách zkoušky v neutrální solné mlze dle DIN 50 021 SS



Fotografie dílů Brush holder P 70 – závěsové zinkování před zkouškou v neutrální solné mlze dle DIN 50 021 SS



Fotografie dílů Brush holder P 70 – závěsové zinkování po 96 hodinách zkoušky v neutrální solné mlze dle DIN 50 021 SS



Fotografie dílů Brush holder P 70 – závěsové zinkování po 168 hodinách zkoušky v neutrální solné mlze dle DIN 50 021 SS



**Nejvýznamnější galvanické provozy v České republice, které používají
technologie zinkování a chromátování bez Cr⁶⁺.**

- MEP Postřelmov	www.mep.cz
- CVP Galvanika Příbram	www.cvp-galvanika.cz
- MAGNETON Kroměříž	www.magneton .cz
- MORAVAN Otrokovice	www.safetybelts.cz
- BRISK Tábor	www.brisk.cz
- TRW LUCAS Jablonec n. Nisou	www.trw.com
- ELECTROPOLI GALVIA Český Dub	www.electropoli.com
- OSTROJ Opava	www.ostroj.cz
- FESTA Galvanika Olomouc	www.festa.cz
- MARS Svratka	www.mars-svratka.cz
- AOYAMA Lovosice	nemá