ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI
FAKULTA STROJNÍ

Studijní program: B 2301 Strojní inženýrství
Studijní zaměření: Materiálové inženýrství a strojírenská metalurgie

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Návrh materiálu oplachové vany chromovací linky

Autor: Pavel MICHÁLEK

Vedoucí práce: Ing. Ondřej CHOCHOLATÝ, PhD.

Akademický rok 2016/2017

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI
Fakulta strojní
Akademický rok: **2016/2017**

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení:	**Pavel MICHÁLEK**
Osobní číslo:	**S16B0317P**
Studijní program:	**B2301 Strojní inženýrství**
Studijní obor:	**Materiálové inženýrství a strojírenská metalurgie**
Název tématu:	**Návrh materiálu pro oplachovou vanu chromovací linky**
Zadávající katedra:	**Katedra materiálu a strojírenské metalurgie**

Zásady pro vypracování:

Osnova bakalářské práce:

1. Chromování
2. Chromovací elektrolyty a oplachové vody
3. Základní korozní principy a metody měření korozního napadení
4. Návrh vhodné metody pro testování odolnosti materiálu oplachové vany
5. Testování jednotlivých materiálů
6. Diskuze výsledků
7. Závěr

Rozsah grafických prací: **fotodokumentace, obrázky**

Rozsah kvalifikační práce: **30 - 40 stran**

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná/elektronická**

Seznam odborné literatury:

MUDROCH, O.*Chromování, tvrdé a porosní povlaky* **SNTL, Praha, 1959**

Multimediální výukový projekt Korozní inženýrství **[online] [cit 24-9-2014]. http://old.vscht.cz/met/stranky/vyuka/labcv/korozni_inzenyrstvi_se/koroze/s_iproje.ht**

JONES, D.A. *Principles and prevention of corrosion* **Prentice Hall, New York 1996**

REVIE, W., R., *Corrosion and Corrosion Control* **Willey Interscience 2008, ISBN: 978-0-471-73279-2**

Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Ondřej Chocholatý, Ph.D.**
Katedra materiálu a strojírenské metalurgie

Konzultant bakalářské práce: **Ing. Michaela Nováková**
Katedra materiálu a strojírenské metalurgie

Datum zadání bakalářské práce: **19. září 2016**

Termín odevzdání bakalářské práce: **2. června 2017**

Doc. Ing. Milan Edl, Ph.D.
děkan

Západočeská univerzita v Plzni
Fakulta strojní
L.S.

Prof. Dr. Ing. Antonín Kříž
vedoucí katedry

V Plzni dne 19. září 2016

Prohlášení o autorství

Předkládám tímto k posouzení a obhajobě bakalářskou práci, zpracovanou na závěr studia na Fakultě strojní Západočeské univerzity v Plzni.
Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracoval samostatně, s použitím odborné literatury a pramenů, uvedených v seznamu, který je součástí této bakalářské práce.

V Plzni dne: 2. června 2017 **. . . . . .**
podpis autora

ANOTAČNÍ LIST BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

AUTOR	**Příjmení** Michálek	**Jméno** Pavel
STUDIJNÍ OBOR	Materiálové inženýrství a strojírenská metalurgie	
VEDOUCÍ PRÁCE	**Příjmení (včetně titulů)** Ing. Chocholatý, PhD.	**Jméno** Ondřej
PRACOVIŠTĚ	ZČU - FST - KMM	

DRUH PRÁCE	~~**DIPLOMOVÁ**~~	**BAKALÁŘSKÁ**	**Nehodící se škrtněte**
NÁZEV PRÁCE	Návrh materiálu oplachové vany chromovací linky		

FAKULTA	strojní		**KATEDRA**	KMM		**ROK ODEVZD.**	2017

POČET STRAN (A4 a ekvivalentů A4)

CELKEM	68		**TEXTOVÁ ČÁST**	68		**GRAFICKÁ ČÁST**	0

STRUČNÝ POPIS (MAX 10 ŘÁDEK) **ZAMĚŘENÍ, TÉMA, CÍL POZNATKY A PŘÍNOSY**	Cílem této práce je vybrat vhodný materiál pro oplachovou vanu chromovací linky firmy Buzuluk a. s., Komárov. Teoretická část práce popisuje proces chromování, druhy oplachových van a korozní principy. V experimentální části se práce zabývá měřením, jsou zde popsány použité materiály, přístroje a podmínky experimentu. Z korozní rychlosti je vypočten úbytek materiálu oplachové vany, který je hlavním kritériem pro výběr materiálu.
KLÍČOVÁ SLOVA **ZPRAVIDLA JEDNOSLOVNÉ POJMY, KTERÉ VYSTIHUJÍ PODSTATU PRÁCE**	Chromování, elektrolyt, oplachová vana, koroze, potenciostat, korozní rychlost, pasivace

SUMMARY OF BACHELOR SHEET

AUTHOR	**Surname** Michálek	**Name** Pavel
FIELD OF STUDY	Materials Engineering and Engineering Metallurgy	
SUPERVISOR	**Surname (Inclusive of Degrees)** Ing. Chocholatý, PhD.	**Name** Ondřej
INSTITUTION	ZČU - FST - KMM	
TYPE OF WORK	~~**DIPLOMA**~~	**BACHELOR**	**Delete when not applicable**
TITLE OF THE WORK	Design of material for rinsing bath of chrome plating line	

FACULTY	Mechanical Engineering		**DEPARTMENT**	Material Science and Technology		**SUBMITTED IN**	2017

NUMBER OF PAGES (A4 and eq. A4)

TOTALLY	68		**TEXT PART**	68		**GRAPHICAL PART**	0

BRIEF DESCRIPTION **TOPIC, GOAL, RESULTS AND CONTRIBUTIONS**	The goal of this thesis is to select suitable material for rinsing bath in chrome plating line. The line is in Buzuluk a.s. company and is designed for piston ring plating. Chrome plating process, various types of rinsing baths and corrosion principles are described in the theoretical part of thesis. Experimental part contains used materials description, description of devices and tools and conditions of the experiment. The main criterion for material selection is the stability of material in rinsing water. Calculation of the loss of rinsing bath material is calculated based on its corrosion rates in rinsing water.
KEY WORDS	Chrome plating, electrolyte, rinsing bath, corrosion, potentiostat, corrosion rate, pasivation

Poděkování

Rád bych touto cestou poděkoval vedoucímu své bakalářské práce, panu Ing. Ondřeji Chocholatému, PhD., a to především za odborné vedení, za pomoc a rady, dále za veškerý čas a trpělivost, což mi pomohlo k vyřešení zadaného problému. Za totéž bych chtěl poděkovat i konzultantce práce Ing. Michaele Novákové.
Následně děkuji rodičům a všem svým blízkým za podporu.

Pavel Michálek

Obsah

1 ÚVOD 11

2 CHROMOVÁNÍ 12

2.1 VLASTNOSTI, VÝSKYT A VÝROBA CHROMU 12
2.2 POUŽITÍ CHROMU 13
2.3 ELEKTROCHEMICKÉ POKOVOVÁNÍ 15
2.3.1 Princip elektrochemického pokovování 15
2.3.2 Jednotlivé operace při elektrochemickém pokovování 15
1.1.1.1 Odmašťování 16
2.3.2.1 Oplachování 17
2.3.2.2 Moření 18
2.3.2.3 Dekapování 18
2.3.2.4 Sušení 18
2.3.3 Vlastní proces elektrochemického pokovování 18
2.3.3.1 Vliv elektrického proudu na proces pokovování 19
2.3.3.2 Struktura vrstvy při galvanickém pokovování 21
2.4 VYUŽITÍ CHROMOVÁNÍ 24
2.5 DRUHY CHROMOVÁNÍ 24
2.5.1 Dekorativní chromování 24
2.5.2 Tvrdé chromování 25
2.5.3 Mikrotrhlinkové chromování 26
2.5.4 Mikroporézní chromování 26
2.5.5 Černé chromování 26
2.6 ZAŘÍZENÍ PRO CHROMOVÁNÍ 27
2.6.1 Zařízení dílen pro galvanické pokovování 27
2.6.1.1 Elektrická zařízení 28
2.6.1.2 Vany a příslušenství van pro galvanické pokovování 28
2.6.1.3 Mechanizační a automatizační prostředky v hromadné výrobě 31
2.7 CHROMOVÁNÍ PÍSTNÍCH KROUŽKŮ V BUZULUK KOMÁROV, A. S. 31

3 CHROMOVACÍ ELEKTROLYTY A OPLACHOVÉ VODY 34

1.2 CHROMOVACÍ LÁZNĚ 34
3.1 FAKTORY OVLIVŇUJÍCÍ PROCES CHROMOVÁNÍ A KVALITU CHROMOVÉHO POVLAKU 35
3.1.1 Optimální poměr CrO_3 a cizích aniontů 35
3.1.2 Závislost teploty a proudové hustoty 35
3.1.3 Vliv vodíku na chromový povlak 36
3.2 OPLACHOVÉ VANY 37
3.2.1 Typy oplachu 37
3.2.2 Materiály pro oplachové vany 38

4 ZÁKLADNÍ KOROZNÍ PRINCIPY A METODY MĚŘENÍ KOROZNÍHO NAPADENÍ 40

4.1 KOROZE 40
4.1.1 Nejčastější druhy korozního napadení 40
4.1.1.1 Rovnoměrná koroze 40
..... *41*
4.1.1.2 Důlková a bodová koroze 41
4.1.1.3 Štěrbinová koroze 41
4.1.1.4 Mezikrystalová koroze 42
4.1.1.5 Selektivní koroze 43
4.1.2 Charakteristika korozního děje 43
4.1.2.1 Koroze chemická 43
4.1.2.2 Koroze elektrochemická 45
4.1.3 Nejčastější typy korozního prostředí 45
4.1.3.1 Koroze v atmosféře 45
4.1.3.2 Koroze ve vodách 45
4.1.3.3 Koroze v plynech 46
4.1.3.4 Koroze v půdách 46

4.2 KOROZNÍ ZKOUŠKY 46
4.2.1 Zkoušky expoziční *47*
4.2.2 Zkoušky elektrochemické *47*

5 NÁVRH METODY PRO TESTOVÁNÍ ODOLNOSTI OPLACHOVÉ VANY 48

5.1 CÍL EXPERIMENTU 48
5.2 VZORKY PRO EXPERIMENT 48
5.2.1 Litina B11 ..... *48*
5.2.2 Ocel 11 523 ..... *48*
5.2.3 Ocel 17 348 ..... *49*
5.2.4 Ocel 17 349 ..... *50*
5.2.5 Titan *50*
5.3 ZAŘÍZENÍ PRO EXPERIMENT 50
5.3.1 Zapojení potenciostatu *51*
5.4 PRŮBĚH EXPERIMENTU 52
5.4.1 Samovolný elektrochemický potenciál *52*
5.4.2 Závislost elektrochemického potenciálu na procházejícím elektrickém proudu *53*
5.4.3 Zjištění korozní rychlosti materiálu *54*
5.4.4 Vlastní měření *54*

6 TESTOVÁNÍ JEDNOTLIVÝCH MATERIÁLŮ 56

6.1 NAMĚŘENÉ HODNOTY JEDNOTLIVÝCH MATERIÁLŮ 56
6.1.1 Ocel 11 523 ..... *56*
6.1.2 Ocel 17 348 ..... *58*
6.1.3 Ocel 17 349 ..... *59*
6.1.4 Litina B11 ..... *60*
6.1.5 Titan *62*
6.1.6 Měření po pasivaci *64*
6.2 VÝPOČET ÚBYTKU KOVU 64
6.2.1 Výpočet povrchu oplachové vany *64*
6.2.2 Výpočet úbytku materiálu *66*

7 DISKUZE VÝSLEDKŮ 69

7.1 LITINA B11 69
7.2 OCEL 11 523 69
7.3 OCEL 17 348 70
7.4 OCEL 17349 70
7.5 TITAN 71

8 ZÁVĚR 72

9 POUŽITÁ LITERATURA A INTERNETOVÉ ZDROJE 73

Seznam symbolů a zkratek

m – hmotnost vyloučené látky [kg]

k – elektrochemický ekvivalent látky [$kg.C^{-1}$]

I – prošlý proud [A]

t – čas [s]

HV – tvrdost podle Vickerse [GPa]

r_{PB} – Pilling-Bedwordovo číslo [–]

V_o – molární objem oxidu korozního produktu [$m^3 \cdot mol^{-1}$]

V_{Me} – atomární objem kovu [$m^3 \cdot mol^{-1}$]

WE – pracovní elektroda

RE – referentní elektroda

CE – protielektroda

E_{kor} – korozní potenciál [mV]

R_p – polarizační odpor [Ω]

v_{kor} – korozní rychlost [μm/rok]

S_D – plocha dna vany[mm^2]

S_{S1} – plocha jedné stěny vany ponořená v oplachové vodě [mm^2]

S_{S2} – plocha druhé stěny vany ponořená v oplachové vodě [mm^2]

V_{UM} – objem materiálu, který ubyde v oplachové vaně za 1 rok [$cm^3 \cdot rok^{-1}$]

ρ – hustota materiálu [$g \cdot cm^{-3}$]

$\bar{x}$ – hodnota aritmetického průměru

n – počet měření

x_i – jednotlivé naměřené hodnoty

s_x – směrodatná odchylka

1 Úvod

Oplachové vany jsou nezbytnou součástí linek pro galvanické pokovování. Samotný oplach je velice důležitou technologickou operací mezi jednotlivými operacemi i na závěr celého procesu. Na kvalitě oplachu závisí kvalita vlastního pokovení.

Oplachové vany jsou vystaveny nepříznivým chemickým vlivům – působí na ně velmi agresivní látky, které jsou do oplachových lázní přenášeny z lázní chromovacích. Účinek těchto agresivních látek se projevuje korozí.

Proto je kladen důraz na výběr vhodného materiálů pro oplachové vany.

Touto problematikou se zabývá též předložená bakalářská práce.

Teoretická část se zabývá problematikou chromování, chromovacích elektrolytů, zařízení pro oplach, korozními mechanismy a způsoby hodnocení koroze.

V experimentální části jsou popsány zkoušené materiály, použité přístroje a prostředí, ve kterém experiment probíhá. Je zde zkoumán vliv korozního prostředí na jednotlivé zkušební vzorky. Rozhodující veličinou je korozní rychlost, z níž je vypočítáván úbytek materiálu oplachové vany v gramech za rok. Tato hodnota je hlavním kritériem při výběru optimálního materiálu pro oplachovou vanu.

2 Chromování

2.1 Vlastnosti, výskyt a výroba chromu

Chemický prvek chrom (chemická značka Cr) je lesklý bílý, křehký a neobvykle tvrdý kov – nejtvrdší ze všech elementárních kovů (tvrdost podle Mohsovy stupnice dosahuje hodnoty 8,5, podle Brinella 1120 MPa). [2]

Chrom je chemicky velice odolný a stálý – chemicky čistý chrom se nerozpouští v žádné z běžných kyselin, ani v lučavce královské, pouze v kyselině chlorovodíkové, mírně znečištěný chrom též v kyselině sírové. Při normálních teplotách nereaguje se žádnými prvky, za vyšších teplot reaguje s halogeny; se sírou, uhlíkem, borem, křemíkem a některými kovy až při teplotách okolo 1000°C. [1]

Pro technické účely je důležité, že chrom nekoroduje – při oxidačním účinku se velmi snadno pasivuje, chová se tedy jako ušlechtilý kov a chromové povlaky si uchovávají svůj lesk. Chromový povrch se nesnadno smáčí – odpuzuje vodu, mastnoty, nečistoty. [4]

Na Zemi je vcelku hojně zastoupen – v zemské kůře se nachází asi 0,1 až 0,2 gramu chromu na kilogram. Vyskytuje se i ve vesmíru. [2]

Chrom byl objeven v roce 1797 Louisem Nicolasem Vauquelinem. [2]

V přírodě je chrom občas nalézán jako ryzí kov, ale většinou se vyskytuje ve formě minerálů. Nejvyšší obsah chromu (asi 87 %) má vzácný ferchromid (chemická značka Cr_3FeO_4). Nejčastější minerály s obsahem chromu jsou rudy chromit (podvojný oxid železnato-chromitý; $FeO \cdot Cr_2O_3$) – *viz obr. 1* – a krokoit (chroman olovnatý; $PbCrO_4$) – *viz obr. 2*. [2]

V roce 2012 dosáhla světová těžba chromitu 24 Mt. Největší světové zásoby jsou v Jihoafrické republice, která vyrábí přibližně polovinu veškeré světové produkce. Dalšími význačnými producenty chromu jsou Kazachstán, Indie a Turecko, v Evropě je to Finsko. V České republice se nevyskytují žádná naleziště chromových rud. [1]

Nejčastějším postupem metalurgického získávání chromu je redukce chromitu uhlíkem (koksem) v elektrické nebo martinské peci:

$$FeCr_2O_4 + 4C \rightarrow Fe + 2Cr + 4CO. \quad (1)$$

Výsledkem tohoto procesu je slitina chromu se železem - ferrochrom, který lze dále přímo používat například při legování speciálních ocelí a slitin s obsahem Fe a Cr. Výroba čistého chromu je podstatně komplikovanější – provádí se redukcí Cr_2O_3 křemíkem nebo vápníkem anebo elektrolýzou kyseliny chromové (H_2CrO_4). [1]

Obr. 1 Chromit [15]

Obr. 2 Krokoit [16]

2.2 Použití chromu

Nejvíce chromu se využívá v metalurgii při výrobě legovaných ocelí pro dosažení lepších vlastností oceli:

- chrom zvyšuje tvrdost a otěruvzdornost ocelí,
- oceli obsahující více než 12 % Cr jsou korozivzdorné,
- Cr zajišťuje též žáruvzdornost a žárupevnost ocelí,
- Cr zvyšuje prokalitelnost nástrojových ocelí (vznik karbidů chromu). [1]

Chrom se přidává též do mosazi, kde zvyšuje tvrdost. [1]

Čistý chrom se využívá k chromování povrchů – tím chráníme součásti před korozí. Chromované povrchy mají také velmi pěkný vzhled, zvyšují estetickou stránku výrobků. Chromují se nástroje a zařízení používané v medicíně, dále vybavení koupelen, části automobilů apod. *(viz obr. 3)* [1]

Obr. 3 Chromované části historického automobilu Škoda Popular [17]

Ve sloučeninách se chrom objevuje v mocenství Cr^{+2}, Cr^{+3} a Cr^{+6}, vzácně též Cr^{+4} nebo Cr^{+5}. [2]

Sloučeniny trojmocného chromu mají většinou zelenou barvu (např. oxid chromitý Cr_2O_3 je barevný pigment známý jako chromová zeleň). Jsou chemicky stálé a využívají se jako barvy k zabarvování skla nebo jako činidla v kožedělném průmyslu. [2]

Sloučeniny šestimocného chromu jsou chromany (mají žlutou barvu, např. chroman barnatý $BaCrO_4$ – žlutý ultramarín, chroman olovnatý $PbCrO_4$ – chromová žluť, používají se jako barviva) a dichromany (oranžové). [2]

Chromany a dichromany jsou zdraví škodlivé – jejich vdechování způsobuje dýchací potíže, např. bronchitidu. Dlouhodobý dotyk s kůží může vést ke vzniku alergií a ekzémů. [2]

Chrom má i biologický význam. Trojmocný chrom je zdraví prospěšný, je nezbytný pro metabolismus cukrů a tuků v organismu. Doporučená denní dávka je 0,1 mg Cr. Najdeme ho např. v pivě, kvasnicích, červené řepě, lesních plodech atd. Zato šestimocný chrom je považován za zdraví škodlivý, jedná se o potenciální karcinogen. [2]

Vzhledem ke škodlivosti chromu jsou v ČR stanoveny limity pro koncentraci Cr v pracovním prostředí. V EU se od roku 2006 omezuje množství chromu používaného v elektrotechnických a elektronických zařízeních. [2]

2.3 Elektrochemické pokovování

Chromování patří mezi elektrochemické (neboli galvanické) pokovování.

2.3.1 Princip elektrochemického pokovování

Při elektrochemickém pokovování vzniká kovový povlak na povrchu součástí díky elektrolýze. [5]

Součást, která má být pokovena, musí být zbavena nečistot a mastnoty. V galvanické lázni (roztok soli kovu) je umístěna na záporný pól (katodu). Kladným pólem (anodou) je kovová deska (např. měděná), která se při procesu rozpouští – proto se nazývá také „ztracená anoda“. [5]

Při působení elektrického proudu se kladně nabité ionty kovu přemisťují ze solného roztoku k součásti. Zde přibírají elektrony a stávají se z nich neutrální atomy kovů. Ty se ukládají na povrchu pokovované součásti (katodě) a vytváří zde souvislý povlak. [5]

Nevýhodou elektrochemického pokovování je možnost vzniku povlaku nepravidelné tloušťky. [5]

2.3.2 Jednotlivé operace při elektrochemickém pokovování

Technologický postup při galvanickém pokovování se skládá z následujících operací:

- chemické odmašťování,
- oplach,
- elektrochemické odmašťování,
- oplach,
- moření,
- oplach,
- dekapování,
- vlastní pokovení,
- oplach,
- sušení. [5]

1.1.1.1 Odmašťování

Povrch součástí bývá po dílenském zpracování (např. obrábění) zamaštěn, a to buď náhodně, nebo je mastná vrstva nutná pro provádění technologických operací. V každém případě je nutné před pokovováním mastnotu z povrchu odstranit – buď rozpustit, nebo převést do stavu, v jakém se dá z povrchu spláchnout. [4]

Při odmašťování musíme přihlížet k síle znečištění povrchu i k chemické podstatě mastnoty. [4]

Odmašťování podle použitého rozpouštědla:

- odmašťování organickými rozpouštědly,
- odmašťování vodními roztoky alkalických sloučenin,
- emulzní odmašťování – kombinace předchozích způsobů. [4]

Odmašťování podle způsobu aplikace:

- ponorem,
- postřikem,
- v parách (organická rozpouštědla),
- elektrolytické,
- za použití ultrazvuku. [4]

Vlastní odmašťování je možné provádět:

- zastudena – nejčastěji ve třech nádržích umístěných za sebou nebo mechanickým otíráním (pokud jsou odmašťované plochy příliš velké),
- zatepla – rozpouštědlo je ohřáté, je to ekonomičtější způsob než odmašťování zastudena,
- v parách – nejefektivnější možnost, neboť předměty stále přicházejí do styku pouze s čistým rozpouštědlem. [4]

Nejstarším a nejpoužívanějším způsobem odmašťování je odmašťování alkalickými vodními roztoky. To se hodí pro většinu kovů při znečištění vegetabilními mazivy, pastami, mastnými kyselinami a smíšenými mazivy, méně vhodné je pro čisté minerální oleje a tuky. [4]

Prostředky pro odmašťování, kterých je celá řada, obsahují buď volný hydroxid sodný, nebo zásadité soli (uhličitany – soda, potaš; fosforečnany; křemičitany – vodní sklo). Velmi často se v přípravcích pro odmašťování používá povrchově aktivních látek – tenzidů, které umožňují pracovat za nižších teplot, urychlují proces odmašťování a zkvalitňují jej. Jejich nevýhodou je náročná likvidace odpadních vod a problémy při odmašťování postřikem (protože tenzidy dost silně pění). [4]

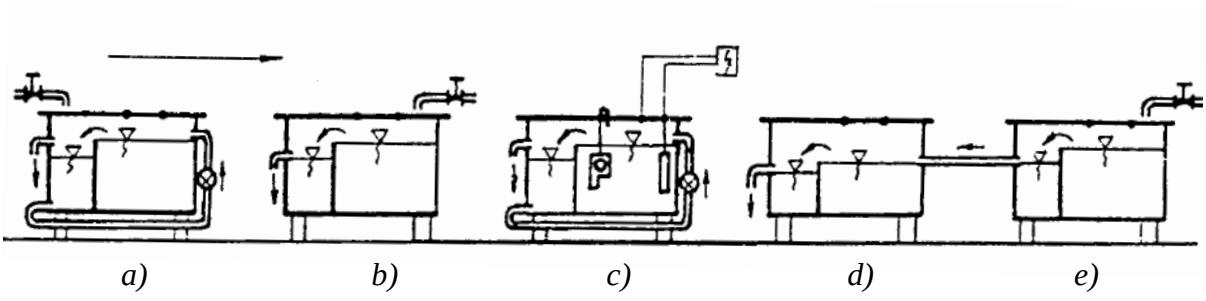
Při elektrochemickém odmašťování se odmašťovací lázeň podobá alkalické. Proces odmašťování je urychlován průchodem elektrického proudu o velké hustotě. Na předmětu (katodě) se vyvíjí vodík anebo na anodě kyslík, které strhují mastnotu. [4]

2.3.2.1 Oplachování

Při přípravě součástí k pokovování je velmi důležitý oplach mezi jednotlivými operacemi i na závěr celé technologie. Provádějí se proto, že při přenosu předmětů z jednotlivých lázní vznikají ztráty lázně při vyzdvižení z lázně na povrchu nebo v jejich dutinách, a dále proto, že nastává možnost znečistění povrchu nečistotami plovoucími na hladině lázní. [5]

Další významnou funkcí oplachu je opláchnout elektrolyt ze zboží. To je důležité nejen pro další zpracování, ale také proto, aby se zdraví škodlivé látky nedostávaly dále do výrobního procesu [25]

Oplachy mají významný vliv nejen pro kvalitu pokovení, ale i na stav a kvalitu lázní – *viz obr. 4.* [5]



Obr. 4 Schéma linky pro odmašťování v alkalických lázních (včetně oplachu): [5]
a – chemické odmašťování, b – jednostupňový oplach s přepadem
c – elektrochemické odmašťování, d – dvoustupňový oplach s protiproudou výměnou vody

2.3.2.2 Moření

Moření je chemický proces pro odstranění koroze z povrchu materiálu.

K moření se používá:

- kyselina chlorovodíková HCl v koncentraci 15 %,
- kyselina sírová H_2SO_4 v koncentraci 20 %, mořící lázeň je zahřáta na 50 ÷ 70°C,
- kyselina fosforečná H_3PO_4 – vzhledem k vyšší ceně je k moření používána pouze výjimečně.

Operaci moření se z ekologických důvodů snažíme navrhovat co nejméně. [6]

2.3.2.3 Dekapování

Dekapování je odstraňování tenkých oxidačních vrstev z povrchu materiálu před pokovováním. Tyto oxidační vrstvy mohou vzniknout např. působením kyslíku při anodickém odmašťování. [6]

Dekapování se provádí obvykle oplachem v roztoku kyseliny sírové H_2SO_4 nebo chlorovodíkové HCl. [6]

2.3.2.4 Sušení

Sušení je závěrečnou operací celého procesu galvanického pokovování. [6]

Probíhá v sušících zařízeních. Tam je díl osušen horkým vzduchem, čímž je z něho odstraněna voda po oplachování. [6]

2.3.3 Vlastní proces elektrochemického pokovování

Ze všech kovových prvků, existujících v přírodě, lze galvanicky vylučovat pouze některé z nich. Není jich mnoho, v praxi se elektrochemické pokovování využívá nejčastěji pro niklování, mědění, mosazení, zinkování, kadmiování, chromování, cínování, stříbření a zlacení. [7]

Elektrochemické pokovování rozdělujeme na:

- elektrolytické pokovování – jako vodivého prostředí se používá vodných roztoků (výjimečně i solných tavenin), proud je stejnosměrný. Toto pokovování dále dělíme:
    - galvanické pokovování (galvanostegie), při němž se vylučují povlaky
    - elektroformování (galvanoplastika), kdy se kov nanáší do plastických otisků. Využívá se především při výrobě nástrojů (zejména nástrojů pro zpracování plastů), výrobě matric na lisování gramofonových desek, v tiskařském průmyslu apod. Výhodou je velmi vysoká přesnost – věrnost otisku. Opakem galvanoplastiky je elektroakustika (leptání), využívaná zejména při výrobě elektrických obvodů.
- elektrochemické pokovování bez vnějšího proudu – nemá v praxi zdaleka takový význam jako elektrolytické pokovování. [4]

Základními parametry, které určují rychlost elektrolytického pokovování a množství vyloučeného kovu, jsou:

- teplota,
- složení elektrolytu,
- průchod elektrického náboje potřebného k vyloučení kovu,
- charakter proudu. [7]

2.3.3.1 Vliv elektrického proudu na proces pokovování

Nejmenší napětí, které je nutné k tomu, aby začal děj pokovování, se nazývá rozkladné napětí. Působením stejnosměrného proudu putují ionty kovu od anody ke katodě (pokovovaný předmět). Zde odevzdávají kladné náboje a tím se na katodě vylučuje neutrální kov. Kladný proud kationtů jde od anody ke katodě, záporný naopak – anionty jako SO_4^{2-}, Cl^- nebo NO_3^- se přemisťují od katody k anodě. Tady odevzdávají záporný náboj a slučují se s vodou na volnou kyselinu. [4]

Anoda může být:

- rozpustná (ztracená) – při procesu pokovování se rozpouští, zatímco katoda se pokovuje,
- nerozpustná – děj pokovování trvá tak dlouho, dokud je v pokovovací lázni kovová sůl. Když se vyčerpá, děj se zastaví. [4]

Závislost mezi množstvím prošlého proudu a množstvím vyloučeného kovu vyjadřují Faradayovy zákony:

- I. Faradayův zákon – Množství vyloučené látky je přímo úměrné množství elektřiny prošlé elektrolytem,
- II. Faradayův zákon – K vyloučení jednoho gramekvivalentu látky je zapotřebí vždy stejné množství elektřiny, a to 96498 Coulombů (Ampérsekund).

Faradayovy zákony lze vyjádřit vztahem:

$$\frac{m}{k} = \frac{1000 \cdot I \cdot t}{96500}, \qquad (2)$$

kde: 96500 – zaokrouhlení hodnoty 96498 [C] = 96498 [A.s] = 26,80 [A.h],

m – hmotnost vyloučené látky [kg],

k – elektrochemický ekvivalent látky, který je poměrem atomové hmotnosti kovu k oxidačnímu číslu,

I – prošlý proud [A],

t – čas [s]. [4]

V reálu dochází ke ztrátám, neboť vedle hlavních elektrochemických reakcí probíhají další vedlejší reakce, takže vypočtené množství kovu nezískáme. Skutečné množství vyloučeného kovu se nazývá proudový výtěžek. [4]

Katodický proudový výtěžek je snižován vývinem vodíku a u jednotlivých typů lázní se značně liší. Např. u slabě kyselých lázní bývá 95 až 99 %, u kyanidových 60 až 90 %, ale u lázně pro chromování jen 10 až 15 %. Vylučovaný vodík zhoršuje nejen efektivnost lázně, ale působí negativně i na povlak, někdy i na samotný základní kov. [7]

Anodický proudový výtěžek bývá i vyšší než 100 % – to je způsobeno chemickým rozkladem anod v lázni (může komplikovat chod lázně). [7]

Rychlost pokovování ovlivňují proudové poměry, což je vhodné napětí na svorkách lázně [V] a proudová intenzita [A] vztažená na 1 dm^2 pokovované plochy – tuto veličinu nazýváme proudová hustota [$A.dm^{-2}$]. [7]

Čím vyšší bude proudová intenzita, tím dříve dosáhneme povlaku požadované tloušťky (rychlost vylučování je přímo úměrná intenzitě proudu). V praxi je tento princip omezen – u jednotlivých lázní je předepsána určitá intenzita elektrického proudu a při jejím překročení by vznikaly hrubé krystalické povlaky nebo by povlaky odpadávaly ve formě šupinek a prachu. Při dalším zvyšování proudové intenzity až na tzv. mezní proudovou hustotu by se nestačily ionty kovu přemisťovat roztokem a došlo by k rozkladu vody na vodík a kyslík. [7]

Zvyšování intenzity proudu ke zrychlení procesu pokovování můžeme využít pouze tehdy, jsou-li navíc splněny následující podmínky:

- zvýšená koncentrace solí v lázni,
- zvýšená teplota lázně,
- intenzivní míchání lázně. [5]

Proud prochází lázní tak, že největší intenzitu má na nejkratší spojnici mezi elektrodami. V místech bližších anodám je proto pokovení nejsnazší a pokovená vrstva nejkvalitnější. V prohloubených místech je pokovování obtížnější a mohou tam vznikat oblasti s velmi tenkým povlakem nebo dokonce bez povlaku, což je nežádoucí. Tento jev závisí na lázni a nazývá se hloubkový účinek neboli rozptyl proudu. Hloubkový účinek proudu lze zvýšit pomocnou anodou. Dobrý hloubkový účinek mají kyanidové lázně. [5]

2.3.3.2 Struktura vrstvy při galvanickém pokovování

Při galvanickém pokovování vzniká vrstva kovu tak, že se kovové atomy ukládají na základní materiál. Tyto atomy se spojují do kovových mřížek, které jsou základem kovových krystalů. Pokovená vrstva je tedy krystalická a chová se podobně jako při tuhnutí kovu z taveniny. [5]

Krystalická stavba má vliv na vzhled povlaku – velké krystaly způsobí, že krystalický povrch je drsný a má matný vzhled, zatímco jemné krystaly vytvoří povrch hladký a lesklý.

Krystalická stavba povlaku závisí na:

- rychlosti tvoření krystalových zárodků,
- vlastní krystalizační rychlosti. [5]

Čím více bude krystalových zárodků, tím jemnější vzniknou krystaly – jemnozrnné struktury vznikají při vysoké rychlosti tvorby zárodků a nízké krystalizační rychlosti. [4]

První zárodky krystalů vznikají na výčnělcích, v trhlinkách atd. Pokud tyto nerovnosti před pokovováním odstraníme (např. leštěním), zvýšíme spontánní rychlost tvoření krystalových zárodků a tím dosáhneme jemnější struktury. [4]

Při růstu krystalů mohou mezi jednotlivými krystaly vznikat póry. Některé procházejí vrstvou jen částečně, jiné dosahují až k základnímu kovu. Množství, velikost a uspořádání pórů má vliv na ochranný účinek povlaku. [4]

Na jakost vyloučeného povlaku má kromě rychlosti vliv také:

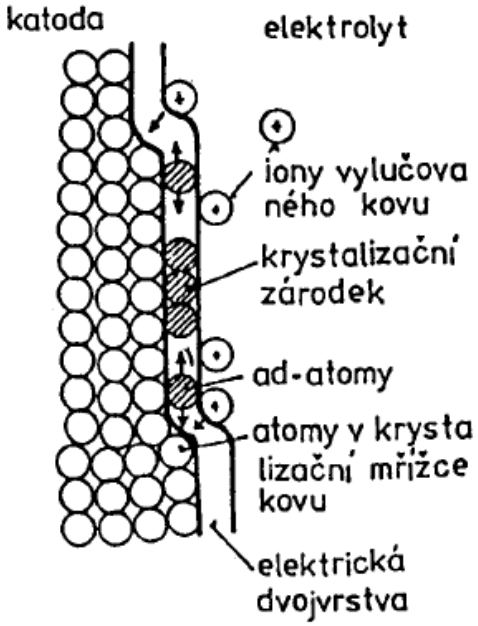
- složení pokovovací lázně (koncentrace iontů vylučovaného kovu v elektrolytu, viskozita lázně)
- pracovní podmínky procesu (teplota lázně, účinné míchání, dodržení zvolených stavů hladiny lázně),
- elektrické veličiny (proud, napětí, proudová hustota). [4]

Vylučování jemnozrnných povlaků lze podpořit:

- přidáním leskutvorných přísad do lázní – zvyšuje se množství zárodků, zabraňuje se růstu velkých krystalů. (Např. při galvanickém zinkování se jako leskutvorných přísad pro kyanidové a bezkyanidové alkalické lázně používá různých koloidních látek jako je např. želatina v kombinaci s aromatickými aldehydy. Slabě kyselé lázně používají jako leskutvorné přísady různé organické látky, např. alifotické uhlovodíky, rozpouštědla a smáčedla.) [14]
- reverzačním zapojením při galvanickém pokovování – při reverzačním zapojení se přepínají póly, takže pokovovaný kov se střídavě na delší dobu stane katodou a na krátkou dobu anodou. Při katodickém zapojení se na předmětu vylučuje kov. Při anodickém zapojení se kov rozpouští vyšší rychlostí na vrcholcích drsnosti, povrch se uhlazuje a tím vzniká lesklý povlak. [4]

Průběh vlastní elektrokrystalizace kovového povlaku je možné rozdělit do čtyř stupňů *(viz obr. 5)*:

- transportní reakce kationtů vylučovaného kovu k povrchu katody cestou difúze a migrace,
- přestup iontů fázovým rozhraním elektrolyt-elektroda a reakce s elektrony za vzniku vylučovaného kovu,
- difúze adsorbovaných atomů k místům, kde se zabudují do krystalické mřížky (vznik krystalizačních zárodků),
- růst krystalů vylučovaného kovu. [5]



Obr. 5 Schéma elektrokrystalizace [5]

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

- povlaky s převažující lineární rychlostí krystalizace (krystaly rostou kolmo na povrch), tyto povlaky jsou tvořeny vláknitými nebo sloupkovitými krystality
- povlaky s krystalickými dvojčaty
- povlaky s periodickou tvorbou krystalizačních zárodků a s omezeným růstem krystalů

[5]

2.4 Využití chromování

Chromování se používá tam, kde je požadována zvýšená tvrdost a otěruvzdornost součástí nebo kde je nutná ochrana proti korozi. Proto se často používá pro nástroje (řezné nástroje, nástroje pro tažení a formování za studena), měřidla, strojní součásti namáhané na otěr (ozubená kola, hřídele, klikové hřídele), součásti pro automobilový nebo letecký průmysl, které jsou vystaveny mechanickému opotřebení, vysokým teplotám a chemickým vlivům z paliv nebo zplodin (především válce motorů, vložky do válců a pístní kroužky). [3]

Přestože chrom nepatří mezi ušlechtilé kovy, v případě koroze se chová jako kov ušlechtilý, což je způsobeno tím, že i při sebemenším oxidačním účinku (stačí vzdušná vlhkost) pasivuje do té míry, že nekoroduje. Díky tomu si trvale uchovává svůj lesk. Chromový povrch se rovněž nesnadno smáčí, odpuzuje tedy vodu, vodné roztoky i mastnotu, čímž se zvyšuje jeho odolnost proti korozi, ale na druhé straně tyto vlastnosti zamezují jeho spájení. [4]

Chrom rovněž odolává většině chemikálií (kromě HCl a horké H_2SO_4), má vysokou tvrdost a odolnost proti otěru – *viz kapitola 1.1.*

2.5 Druhy chromování

V praxi využíváme následující druhy chromování:

- dekorativní chromování,
- tvrdé chromování,
- mikrotrhlinkové chromování,
- mikroporézní chromování,
- černé chromování. [4]

2.5.1 Dekorativní chromování

Povlak dekorativního chromu je poměrně tenký – 0,2 až 0,8 μm. [5]

Předpokladem pro vznik lesklého chromového povlaku je dokonale lesklý podklad. Ocelové předměty jsou chromovány buď na mezipovlak mědi (pokud na ně není kladen požadavek odolnosti v agresivním prostředí) nebo na mezipovlak niklu. [4]

Poniklované součásti se musí důkladně opláchnout a ihned vložit do chromovací lázně. Pokud by byly suché, došlo by k pasivaci a nebylo by zaručeno kvalitní pochromování. [4]

Chromovací lázně pro dekorativní chromování obsahují 350 až 450 g CrO_3 na litr lázně a 0,6 až 1,2 % H_2SO_4 (vztaženo na hmotnostní obsah CrO_3). [4]

2.5.2 Tvrdé chromování

Při tvrdém chromování se vylučují vrstvy od tloušťky 1μm až po několik milimetrů. Chromová vrstva tlustší než 20 μm vytváří výbornou protikorozní ochranu základního materiálu a současně ochranu proti mechanickému poškození. [5]

Tvrdost povlaku je 800 až 1200 HV. Silnější povlaky jsou schopny dalšího opracování. [5]

Pro tyto vlastnosti se tvrdé chromování používá hlavně pro zmenšení opotřebování a ochranu namáhaných součástí, nástrojů a měřidel. Využívá se také v opravárenství u součástí, jejichž tolerance jsou opotřebením na dolní hranici rozměrů. Tvrdým chromováním lze zušlechťovat i méně jakostní materiály a tím získat lepší vlastnosti – toho se využívá např. u vnitřních stran forem pro lisování, u funkčních ploch kalibrů apod. [4]

Při tvrdém chromování se nevyužívá mezipovlaku, chromuje se přímo na základní materiál. Povrch se musí odmastit, odrezovat a aktivovat. Aktivace se provádí anodickým leptáním v téže lázni, kde se bude chromovat. Při leptání se pouze přepólují závěsy. Nevýhodou tohoto způsobu je, že dochází ke znehodnocení lázně (dostává se do ní větší množství železa). Proto se častěji využívá starých znehodnocených lázní. Aktivace probíhá po dobu 1 minuty při teplotě lázně 55°C a hustotě proudu stejné jako při chromování. [5]

Chromovací lázně pro tvrdé chromování obsahují 250 až 350 g CrO_3 na litr lázně a 1,0 až 1,2 % H_2SO_4 (vztaženo na hmotnostní obsah CrO_3). Místo síranů se využívá též fluoridů a fluorokřemičitanů, pak lze používat větších proudových hustot, čímž stoupá rychlost vylučování povlaku, zvyšuje se proudový výtěžek a stoupá hloubková účinnost lázně. Teplota lázně je 55°C. Při procesu je vhodné mírné promíchávání lázně stlačeným vzduchem. [4]

2.5.3 Mikrotrhlinkové chromování

Při mikrotrhlinkovém chromování se na niklový povlak nanáší dvě vrstvy chromového povlaku – první chromový povlak je beztrhlinkový, druhý normální. Díky silnému vnitřnímu pnutí, které působí ve dvojité vrstvě, vzniknou mikrotrhlinkové struktury. Každá mikrotrhlinka funguje jako mikroskopický galvanický článek. Rozkladem do mnoha dílčích galvanických článků se výsledné napětí každého článku stává velmi malým, nestačí k rozpuštění podkladové vrstvy a tím se prakticky zamezuje korozi. [4], [5]

Nehodí se pro příliš členité součásti, kde nedojde k tvorbě mikrotrhlinek. [4], [5]

2.5.4 Mikroporézní chromování

Jednotlivé póry jsou tvořeny zabudovanými nevodivými částečkami obsaženými v povlaku nikl–seal. Optimální ochrany vůči korozi se dosahuje nanesením povlaku chromu o tloušťce 0,25 mm na nikl–seal, který obsahuje 20 tisíc mikročásteček na 1 cm^2. Tím se vytvoří stejné množství mikročlánků o minimálním napětí, čímž se zamezuje korozi podobně jako u mikrotrhlinkového chromování. [4], [5]

2.5.5 Černé chromování

Černé chromové povlaky se uplatňují v optickém a spotřebním průmyslu. Již při nepatrném otěru mizí černý odstín a součást dostává určitý lesk. [4]

Jako podkladovou vrstvu lze využít všech běžných povlaků. [4]

Vylučování černých chromových povlaků se děje z běžných chromovacích lázní při použití vysoké hustoty elektrického proudu. Takto vyloučený povlak má vysoký obsah oxidů. [4]

Druhý způsob vylučování černého chromu je v lázni bez obsahu kyseliny sírové za přítomnosti anhydridu kyseliny chromové a nepatrného množství karbonových kyselin, např. kyseliny octové. Teplota lázně je 20°C. [4]

2.6 Zařízení pro chromování

2.6.1 Zařízení dílen pro galvanické pokovování

Zařízení dílen pro galvanické pokovování – *viz obr. 6* – je nákladné. Zařízení lze rozdělit do těchto skupin:

- elektrická zařízení – zdroje proudu, rozvod proudu, regulační a měřicí přístroje,
- vany a jejich příslušenství (vzduchotechnická zařízení, přípravky, vytápění van)
- mechanizační a automatizační prostředky v hromadné výrobě,
- filtrační, dopravní a pomocná zařízení,
- přidružená zařízení pro přípravné nebo dokončovací operace (broušení, leštění, moření, odmašťování, otryskávání atd.)

[4], [5]

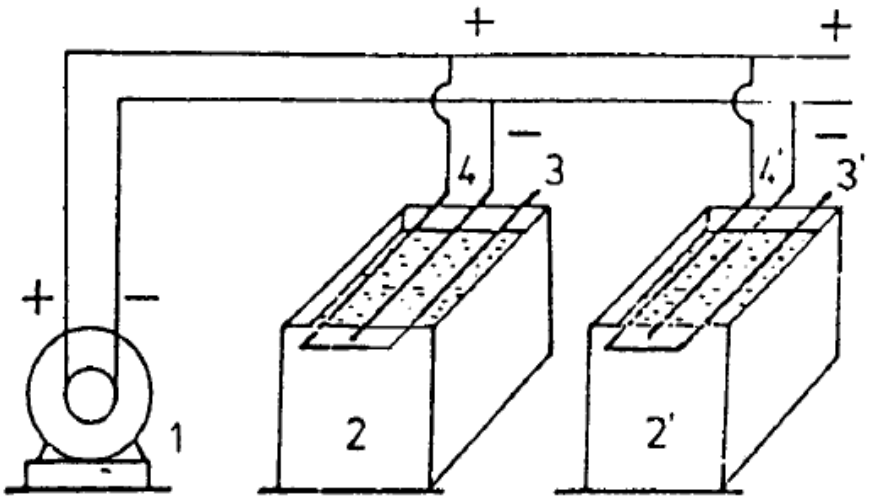
Obr. 6 Dílna pro galvanické pokovování [18]

2.6.1.1 Elektrická zařízení

Jako zdroje proudu se dříve používala stejnosměrná nízkonapěťová dynama. V současnosti se nejčastěji využívají usměrňovače s následným vyhlazováním proudu. [4], [5]

Potřebné napětí bývá od 4 do 15 V, pro chromování se používá napětí 4 a 10 V. Podle velikosti zařízení mívají zdroje od 1000 do 12000 A. [5]

Aby byly ztráty co nejmenší, je nutné umístění zdrojů blízko van a náležitě dimenzovaný rozvod *(viz obr. 7)*. [5]



1 – ss. dynamo

2, 2´- vany

3, 3´- anodové tyče

4, 4´- katodové tyče pro pokovované předměty

Obr. 7 Zapojení van při galvanickém pokovování při použití ss. dynama [5]

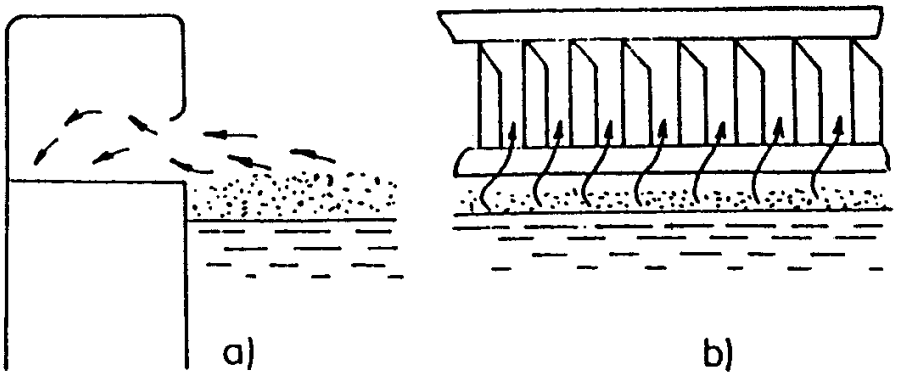
Dalším potřebným elektrickým vybavením jsou voltmetry a ampérmetry pro agregáty i vany, regulační odpory apod. Vany (lázně) o stejném napětí se zapojují paralelně na tentýž agregát, regulačními odpory se vyrovnávají malé rozdíly v napětí. [4], [5]

2.6.1.2 Vany a příslušenství van pro galvanické pokovování

Z hlediska hygieny práce je velmi důležitou záležitostí odsávání výparů. [5]

To se může provádět buď pomocí sběracího přístřešku, nebo, a to je výhodnější způsob, štěrbinovým odsáváním přímo z hladiny lázně. Toto zařízení může mít buď stálé, nebo řiditelné klapky – *obr. 8.* [5]

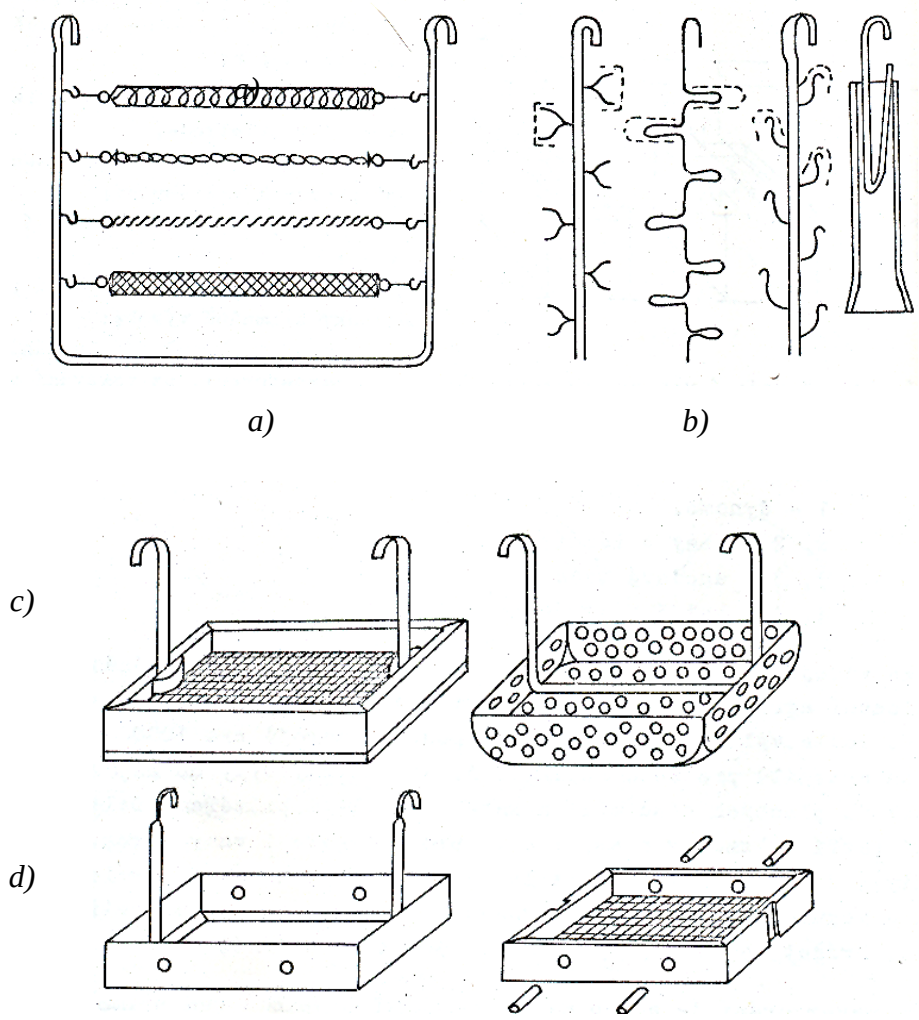
Úbytek vzduchu při odsávání musí být doplňován přívodem vzduchu čerstvého. V zimě se tento vzduch předehřívá. [5]



Obr. 8 Odsávání výparů z lázní [5]

a) štěrbinové odsávání, b) řiditelná soustava žaluziových klapek

Pokovované součásti jsou v lázních zavěšeny na různých typech závěsů – *obr. 9*



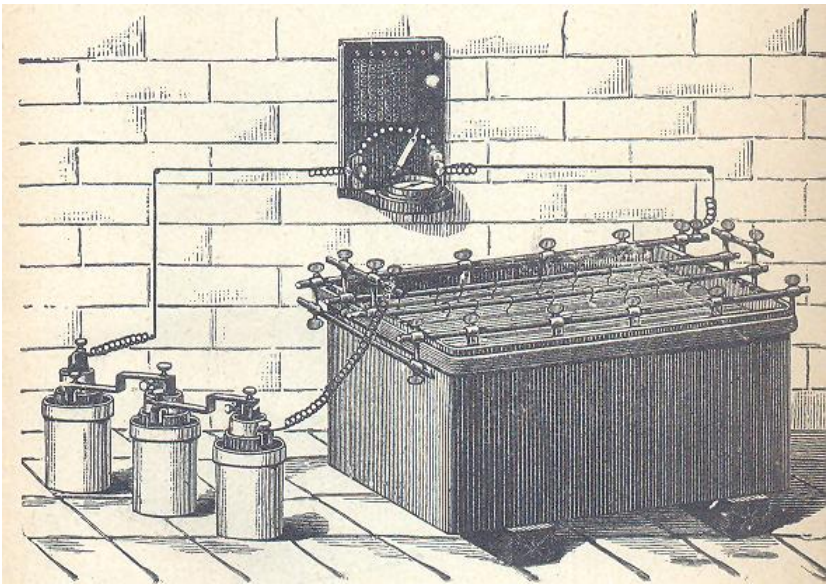
Obr. 9 Různé typy zavěšení součástí pro galvanické pokovování:

a – do rámu, b – na tyče, c – do sítka, d – do sítka s vyměnitelnou vložkou

[4]

Materiál van pro chromování se volí podle druhu použité lázně: vany, kde se používá kyselina sírová a sírany, jsou vyloženy olovem. Vany, v nichž se v lázni vyskytují katalyzátory na bázi fluoridů a fluorokřemičitanů, se vykládají vhodnými plasty. [4]

V dřívějších dobách (před 2. světovou válkou a krátce po ní) se využívaly kameninové vany (*viz obr. 10*)., které byly vhodné pro všechny druhy lázní kromě bórových a křemičitých (tyto kyseliny porušují glazuru). Další nevýhodou kameninových van byla jejich malá odolnost proti prudkým změnám teploty. Používaly se v menším provedení pro drobnější výrobky; při větších rozměrech van hrozilo jejich prasknutí vlivem stoupajícího napětí. [8]



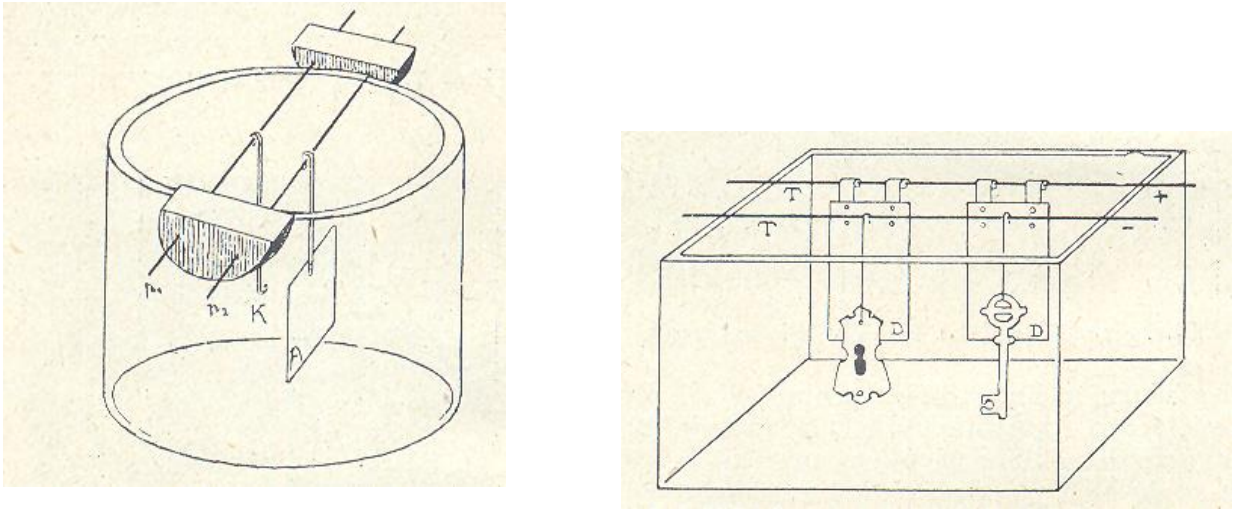
Obr. 10 Galvanická lázeň v kameninové vaně [8]

V ojedinělých případech se používaly vany ze železobetonu, které byly vyloženy deskami z materiálu odolávajícího účinkům daných kyselin, nebo se uvnitř opatřovaly nátěrem z asfaltu. [8]

Nejčastěji se používaly vany dřevěné, a to ze sosny východní nebo modřínu. Před použitím se musely tyto vany naplnit vodou, aby dřevo nabobtnalo a stalo se nepropustným. Až potom se do vany mohl napustit roztok soli. Z vnější strany byly vany pokryty olověným plechem. [8]

Pro silně alkalické lázně, které byly navíc ještě zahřívány, se používaly plechové svařované vany, uvnitř opatřené olověným povlakem (podobné typy van se používají dodnes). [8]

Dalšími používanými typy van byly vany smaltované, skleněné (*viz obr. 11*) nebo vany vyložené tvrzeným kaučukem. [8]



Obr. 11 Skleněné vany pro galvanické pokovování [8]

2.6.1.3 Mechanizační a automatizační prostředky v hromadné výrobě

V hromadné výrobě (automobilový průmysl, výroba elektrotechnických součástek, výroba jízdních kol atd.) se využívají velké automatické linky. [4]

Součásti určené k pokovení jsou zavěšeny buď na hromadných závěsech, nebo jednotlivě na řetězu a jsou přenášeny z lázně do lázně. Dalším typem linek jsou ty, na nichž se v taktu přenášejí celé anodové tyče. Oproti řetězovým linkám jsou z hlediska technologie mnohem pružnější. [4]

2.7 Chromování pístních kroužků v Buzuluku Komárov, a. s.

Experiment probíhá ve spolupráci s firmou BUZULUK a. s. Komárov.

Tento podnik se mimo jiné zabývá výrobou pístních kroužků pro spalovací motory.

Velmi důležitou povrchovou úpravou pístních kroužků je tvrdé chromování. To bylo u pístních kroužků zavedeno již v průběhu 2. světové války – nejprve u leteckých motorů. [10]

Pístní kroužky spalovacích motorů pracují za velmi obtížných podmínek, jejichž vlivy zatím nedokážeme přesně určit. Pístní kroužky určují životnost celé pístové skupiny. Proto jsou na jejich kvalitu kladeny vysoké nároky. [10]

Až do 50. let 20. století o kvalitě a provozuschopnosti pístních kroužků rozhodovala kvalita základního materiálu a odlitků. Po zavedení tvrdého chromování a nástřiků zodpovídají za životnost a správnou funkci pístních kroužků právě tyto povlaky. [10]

Opotřebení pístního kroužku vzniká otěrem na obvodové ploše, vytlučením čelních ploch kroužku v drážce a vlivem koroze. Velikost otěru a vytlučení je dáno velikostí měrného tlaku, vzájemnými třecími vlastnostmi kroužku a válce, nosností olejového filmu a čistotou paliva a nasávaného vzduchu. Korozi způsobují nejvíce sloučeniny síry obsažené ve spalinách. [10]

Chromování a další druhy povrchových úprav mají rozhodující vliv na snížení opotřebení. [10]

Nejčastější povrchovou úpravou pístních kroužků je tvrdé chromování (*viz obr. 12*). U benzinových motorů se nanáší vrstva o tloušťce 0,06 ÷ 0,1 mm, u naftových motorů má vrstva tloušťku 0,1 až 0,15 mm, u velkých stacionárních motorů 0,2 až 0,3 mm. Vrstva chromu má tvrdost 800 ÷ 1000 HV. Jsou kladeny vysoké nároky na přesnost a především na bezprůsvitnost chromové vrstvy. [10]

Obr. 12 Tvrdé chromování pístních kroužků navlečených na chromovací trn v Buzuluku Komárov, a. s. [11]

Chromování pístních kroužků zvýší životnost motoru na dvoj- až trojnásobek. [10]

U motorů s ocelovými nitridovanými válci se pro kroužky používá porézní chromování. Póry vzniklé v chromové vrstvě

lépe udrží olej a tím vznikají lepší podmínky, zejména při záběhu motoru. [10]

Obr. 13 Jedna z operací při chromování pístních kroužků – trn s kroužky při pasivaci po tryskání (hydrofiniši). Jako pasivační roztok se používá roztok $Cr6^+$ o nízké koncentraci (Buzuluk Komárov, a. s.) [20], [25]

3 Chromovací elektrolyty a oplachové vody

1.2 Chromovací lázně

Chromovací lázeň je složitý systém, na který působí v průběhu chromování celá řada vnějších a vnitřních faktorů, které způsobují změnu základního složení lázně. Udržování optimálního složení lázně představuje průběžné doplňování některých složek, ale také včasné odstraňování nežádoucích složek, aby nedosáhly škodlivé koncentrace. To je zajišťováno kontrolou a řízením obsahu jednotlivých složek, které musí být udržovány v pásmu přípustných koncentračních rozmezí. [7]

Hlavním dodavatelem chromu do chromovací lázně je oxid chromový CrO_3, který se v lázních nachází v množství 250 ÷ 500 g na litr. Dále je zde chrom obsažen ještě ve formě aniontů $Cr_2O_7^{2-}$ nebo $HCr_2O_7^-$. Jako přísady do chromovacích lázní mohou být použity pouze některé kyseliny, a to kyselina sírová H_2SO_4, kyselina fluorovodíková HF nebo kyselina fluorokřemičitá H_6SiP_2, někdy i kombinace posledních dvou kyselin. [4]

Chromovací lázeň s kyselinou sírovou je podstatně stálejší než s ostatními kyselinami. Chromovací lázně s kyselinou fluorovodíkovou nebo kyselinou fluorokřemičitou mají vyšší proudový výtěžek a chrom se vylučuje rychleji, ale vznikají zde rozkladné produkty, které ovlivňují vylučování povlaků. Tyto produkty jsou velmi agresivní, tím vznikají problémy při volbě zařízení pro chromování a při práci s odpadními vodami. [4]

V chromovacích lázních se používají olověné elektrody. [4] Lze použít také poplatinované Ti anody nebo anody z Nb. [25]

Trojmocný chrom se v lázni vyskytuje například ve formě síranu nebo chromanu. Vzniká na katodě redukcí šestimocného chromu. Na anodě tento trojmocný chrom opět oxiduje na šestimocný. Tím nastává v lázni určitý rovnovážný stav. [4]

V chromovací lázni je z celkového množství chromu obsaženo 1 až 2 % trojmocného chromu. Do nově nasazované chromovací lázně se přidává sůl trojmocného chromu Cr_2O_3 přibližně v množství 5 g na litr lázně. [4]

Vlastní vylučování chromových povlaků probíhá tak, že při katodické redukci oxidu chromového CrO_3 se na katodě vylučují filmy chromanu chromitého, které jsou neprodyšné a zabraňují další difuzi iontů ke katodě i jejich redukci. Toho nedosáhneme ani zvýšením napětí; došlo by pouze ke zvýšenému vývoji vodíku. Proto musí být v lázni

přítomny cizí anionty (sírany, fluoridy nebo fluorokřemičitany), které způsobí, že katodový film je porézní. Díky tomu je možné další vylučování chromu. [4]

V průběhu pokovovacího procesu ubývá v lázni oxidu chromového, a to v důsledku vylučování chromu, jeho redukce a také při výnosu součástí. Proto se lázeň musí pravidelně analyzovat a stanovovat v ní množství CrO_3 a cizích aniontů, což bývá někdy pracné (zejména stanovení obsahu fluoridů a fluorokřemičitanů). [4]

Tyto problémy odstraňují samoregulační lázně, které obsahují katalyzátor ve formě nesnadno rozpustné sloučeniny. V katalyzátoru jsou přítomny sírany (síran strontnatý) a fluorokřemičitany (fluorokřemičitan draselný). Obě soli se nacházejí na dně vany v nerozpuštěném stavu. Změny teploty lázně nebo obsahu CrO_3 způsobí změnu rozpustnosti těchto solí, soli se vylučují do lázně a tím zůstává zachována její funkčnost. [4]

3.1 Faktory ovlivňující proces chromování a kvalitu chromového povlaku

Hlavními zásadami pro chromování je nutnost dodržování:

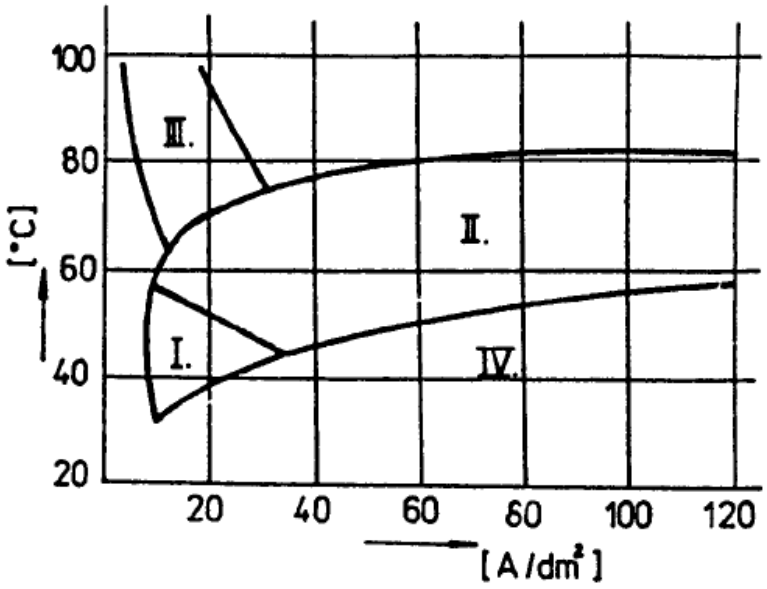
- optimálního poměru CrO_3 a cizích aniontů,
- teploty,
- proudové hustoty. [4]

3.1.1 Optimální poměr CrO_3 a cizích aniontů

Tento poměr je základním předpokladem pro tvorbu kvalitních povlaků. Kdyby se obsah cizích aniontů při stálé proudové hustotě snížil, docházelo by k vylučování nekvalitních (skvrnitých) povlaků. Kdyby byl obsah cizích aniontů příliš vysoký, vůbec by nedocházelo k procesu vylučování povlaků. Proto je třeba stálá kontrola složení a pravidelná údržba chromovací lázně. [4]

3.1.2 Závislost teploty a proudové hustoty

Zachováme-li konstantní teplotu, pak se při zvyšování proudové hustoty vylučují nejdříve měkké a matné povlaky, pak povlaky lesklé a tvrdé a nakonec hrubé, matné a křehké. Při konstantní proudové hustotě za zvyšování teploty dostáváme zpočátku povlaky matné a tvrdé, potom lesklé a tvrdé a na závěr matné a křehké – *viz obr. 14* [4]



Obr. 14

Diagram různých druhů chromování – závislost teploty [°C] na proudové hustotě [A/dm^2] [5]

I – lesklé (dekorativní) chromování

II – tvrdé chromování

III – oblast vzniku nevhodných křehkých povlaků

IV – oblast vzniku mléčných povlaků

3.1.3 Vliv vodíku na chromový povlak

Vylučování vodíku na katodě je doprovodným procesem při vylučování chromu. Vodík reaguje s chromem za vzniku sloučenin, jako např. CrH_2 nebo CrH_3, které jsou velmi labilní a snadno se rozpadají na vodík a kovový chrom. Vodík se zabudovává do vylučovaného chromového povlaku a zvyšuje tvrdost a křehkost. Současně v chromových povlacích dochází k objemovým změnám, což vede k velkým vnitřním pnutím. [7]

Pokud tlak vnitřního pnutí přesáhne pevnost kovu, kovový povlak se roztrhne. V místě trhliny dochází k dalšímu vylučování chromu, dalšímu pnutí a celý proces se opakuje. [4]

Chromové povlaky mají tedy větší či menší počet trhlinek. [4]

Dosáhnout chromových povlaků bez trhlinek lze buď pomocí speciálních přísad, jakou je např. síran inditý, nebo nastavením určitých přesně stanovených podmínek při chromování. Ale ani zde není zaručeno, že se občas neobjeví trhlinka. [4]

Další možností jsou chromové povlaky s rovnoměrně rozloženými mikrotrhlinkami, kterých je možné dosáhnout buď regulací pracovních podmínek (např. velká hustota elektrického proudu při nízké teplotě a malém obsahu kyseliny chromové, přidáním kyseliny selenové do síranové lázně apod.) [4]

Mikrotrhlinkové povlaky lze vytvořit i tam, kde povlak tvoří katodu vůči podkladu, např. chromový povlak na niklovém podkladu, který má velmi dobré antikorozní vlastnosti. [4], [7]

3.2 Oplachové vany

3.2.1 Typy oplachu

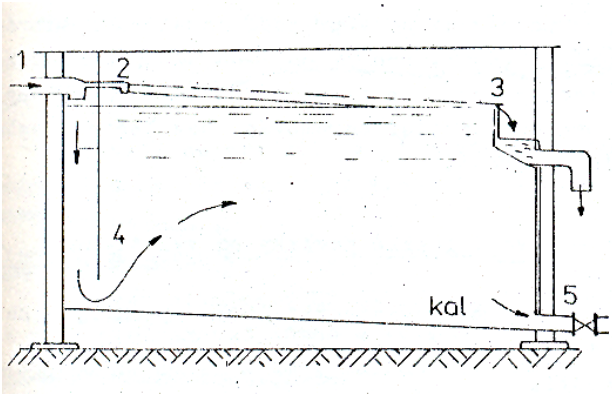
Jak již bylo uvedeno dříve (*kapitola 1.3.2.2*), je dobrý oplach velice důležitou operací při galvanickém pokovování. Špatné oplachy mohou způsobit odlupování povlaků a zhoršovat kvalitu všech používaných lázní. [4]

Rozdělení oplachů podle teploty vody:

- studené (z povrchu součástí pouze odstraňují chemikálie, které na nich v lázních ulpěly),
- teplé (kromě vlastního odstraňování chemikálií z povrchu dodávají součástem teplo, tím umožňují snadnější sušení oplachovaných předmětů).

Rozdělení oplachů podle způsobu provedení:

- oplach postřikem – nehospodárný, protože se spotřebuje mnoho vody, je také nečistý; používá se pouze pro velké výrobky, které nelze oplachovat jinak, dále v mořírnách drátů, tyčí, trub, plechů apod.,
- oplach ve vaně s občasnou výměnou vody – voda je brzy znehodnocena vynášenou lázní, oplach není dokonalý, proto je nutná častá výměna vody – tím narůstá její spotřeba,
- oplach ve vaně s jednoduchou výměnou vody – nejčastěji používaný druh oplachu (*viz obr. 15*), dosáhneme podstatně lepšího oplachu než u van s občasnou výměnou vody,



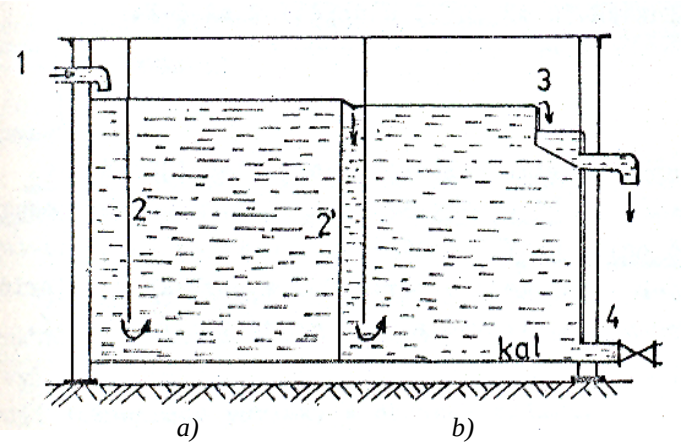
Obr. 15 Vana jednoduchého oplachu [4]

1 – přívod vody

2 – přestřik hladiny k odnášení nečistot

3 – přepážka k zlepšení oběhu čisté vody

- dvoustupňový oplach s protiproudou výměnou vody – náročnější na zařízení, ale jinak je nejlepším a nejhospodárnějším druhem oplachu (*viz obr. 16*). Do první části vany přitéká čistá voda, znečištěná přepadá do druhé části. Zde se nejprve opláchnou znečištěné předměty, pak následuje jejich oplach v první části vany – v čisté vodě. [4], [5]



Obr. 16 Vana protiproudého oplachu [4]

a), b) – oddělení vany

1 – přívod vody

2, 2´ – přepážky

3 – přepad povrchové nečistoty

4 – usazování a odpouštění kalů

Pro důkladný oplach 1 m^2 plochy součásti se ve vaně s jednoduchou výměnou spotřebuje okolo 100 litrů vody, ve dvojité vaně s protiproudým oplachem jen 3,2 litru. Způsob protiproudého oplachu je tedy podstatně hospodárnější. [4]

3.2.2 Materiály pro oplachové vany

Výběr materiálů pro oplachové vany závisí na velikosti vany (je určena velikostí oplachovaných součástí), druhu lázní, které jsou používány v předchozích operacích, a také na přání a zkušenostech provozovatele, *viz obr. 17.* [9]

V současnosti se oplachové vany vyrábějí nejčastěji z nerezu nebo propylenu. [9]

Termoplast propylen se vyznačuje dobrou odolností proti vlivům korozivních látek, proto je vhodný právě pro oplachovací (a také mořící) vany v galvanovnách. [9]

Korozivzdorná ocel je dražší, její odolnost proti korozi je velmi vysoká. [9]

Dalším nutným vybavením oplachovacích van je vypouštěcí ventil, připojení elektrického topení a termostatů s ovládáním. Vytápění může být prováděno elektrickou energií, ale také plynem. Cirkulace kapaliny je zajišťována buď tlakovým vzduchem, nebo čerpadlem, [9]

Obr. 17 Odmašťovací pracoviště s mycí, oplachovou a sušící vanou (firma QTS) [19]

4 Základní korozní principy a metody měření korozního napadení

4.1 Koroze

Oplachová vana přichází do styku s agresivními lázněmi, které se do ní dostávají z předchozích operací. Účinek tohoto agresivního prostředí se projevuje korozí.

Korozi lze definovat jako proces porušování povrchu, při němž dochází k samovolné reakci mezi povrchem a okolním prostředím. Tím dochází k postupným změnám materiálu (jedná se zejména o změny vzhledu – barva a lesk; mechanické změny – hodnoty pevnosti a tažnosti a rozměrové a hmotnostní úbytky) a narušování materiálu, což vede až k jeho úplnému znehodnocení. [5], [30]

Koroze se netýká pouze kovů a jejich slitin, korodovat mohou i ostatní anorganické materiály (např. keramika a sklo) nebo materiály organické (plasty, pryže). [5], [30]

Korozi je možné zkoumat z několika hledisek:

- kvalitativní hledisko (vzhled, barva, lesk…),
- kvantitativní hledisko (změna hmotnosti a rozměru materiálu, hloubka průniku korozního napadení, změna mechanických vlastností, změna elektrických vlastností, množství absorbovaného nebo uvolněného plynu, …) [26]

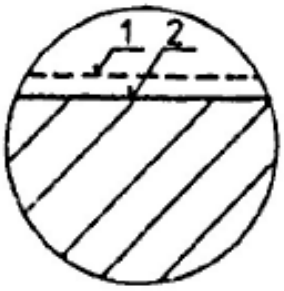
Koroze se dále dělí podle:

- druhu korozního napadení,
- charakteru korozního děje,
- korozního prostředí,
- činitele, který má rozhodující vliv na korozní napadení nebo korozní děj. [5]

4.1.1 Nejčastější druhy korozního napadení

4.1.1.1 Rovnoměrná koroze

Jedná se o nejpříznivější druh koroze, neboť úbytky materiálu jsou rovnoměrné po celé ploše – *viz obr. 18*. Lze snadno stanovit korozní rychlost a tím i velikost úbytku materiálu. Korozní rychlost se obvykle s časem zpomaluje. [5]



Obr. 18 Rovnoměrná koroze

1 – původní povrch, 2 – povrch po napadení [5]

4.1.1.2 Důlková a bodová koroze

Při důlkovém napadení je průměr důlku větší než jeho hloubka, u bodového napadení je tomu naopak. Vzniká u snadno pasivovatelných kovů (železo, korozivzdorné oceli, chrom, nikl apod.) porušením pasivní vrstvy, zejména v prostředí obsahujícím ionty Cl^-, chromáty nebo kyslík. Tato koroze je velmi nebezpečná, může způsobit proděravění i tlustých stěn (*viz obr. 19).* [5]

Obr. 19 Bodová koroze trubky z korozivzdorné oceli [27]

4.1.1.3 Štěrbinová koroze

Pro vznik tohoto druhu koroze vytvářejí podmínky místní rozdíly v koncentraci kyslíku – např. mezi dvěma nýtovými či šroubovými spoji, bodovými svary, pod podložkami nebo těsněními – *viz obr. 20.* [5], [26].

Obr. 20 Štěrbinová koroze příruby pod těsněním [27]

4.1.1.4 Mezikrystalová koroze

Jedná se o velmi nebezpečný druh koroze, protože není vizuálně znatelný. Vzniká zejména u korozivzdorných ocelí po tepelném zpracování. Při ohřevu na 500 až 800°C dochází k precipitaci karbidů chromu, a tím ke snížení obsahu chromu na hranicích zrn. V oblastech s nižším obsahem chromu vzniká koroze rychleji (*viz obr. 21*). [5]

Mezikrystalová koroze může v určitých případech navodit i korozi transkrystalickou, při níž dochází k porušení jednotlivých zrn. [5]

Obr. 21 Mezikrystalová koroze [27]

4.1.1.5 Selektivní koroze

Tento druh koroze se vyskytuje u slitin, kdy se přednostně rozpouští jedna ze složek slitiny. Typickým příkladem je odzinkování mosazi – zinek je méně ušlechtilý kov než měď a proto je náchylnější ke korozi. Jeho úbytek vede ke zhoršení mechanických vlastností mosazi – *viz obr. 22.* [5], [26].

Obr. 22 Lokální odzinkování mosazi ve vodě – příčný řez [27]

4.1.2 Charakteristika korozního děje

Podle charakteru korozního děje můžeme korozi rozdělit na chemickou (to je oxidačně–redukční děj) a elektrochemickou. Hranici mezi nimi nelze přesně stanovit (elektrochemická koroze je současně korozí chemickou). [13], [29]

4.1.2.1 Koroze chemická

Chemická koroze probíhá v plynných prostředích redukčního nebo oxidačního charakteru nebo v nevodivých kapalných prostředích (bezvodých organických kapalinách). [5]

Pro chemickou korozi je typické, že na povrchu materiálu vznikají vrstvy korozních produktů, které jsou tvořeny hlavně oxidy daného kovu (kovů), ale může se jednat i o uhličitany, chloridy, sírany atd. [5]

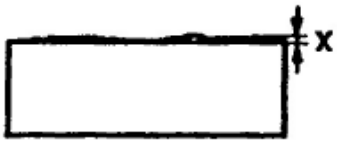
V oxidačních prostředích se k hodnocení napadení kovu chemickou korozí používá Pilling-Bedwordovo číslo:

$$r_{PB} = \frac{V_O}{V_{Me}}, \tag{3}$$

kde: V_o… molární objem oxidu korozního produktu,

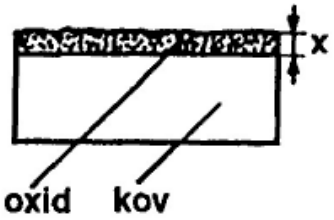
V_{Me}… atomární objem kovu. [5]

Je-li $r_{PB} < 1$, tzn. produkty koroze mají menší molární objem než je atomární objem kovu, pak se na povrchu kovu vytvoří tenká nesouvislá vrstva oxidů. To se stává např. u alkalických kovů (Li, Ba, Sr, K) – *viz obr. 23*. [5]



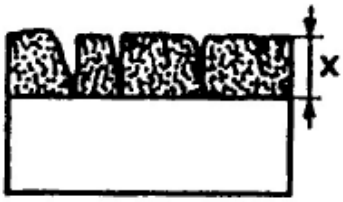
Obr. 23 Tenká nesouvislá oxidická vrstva při $r_{PB} < 1$ [5]

Pokud je $r_{PB} = 1$, popř. mírně větší než 1, vzniká souvislá povrchová vrstva, která má dobré ochranné vlastnosti. To je případ většiny kovů, používaných v technické praxi – *viz obr. 24*. [5]



Obr. 24 Souvislá oxidická vrstva při $r_{PB} = 1$, *popř. mírně větším než 1* [5]

Jestliže by r_{PB}bylo výrazně vyšší než 1, dojde ke vzniku vrstvy větší tloušťky, která praská a odlupuje se. Tato vrstva kov již nechrání – *viz obr. 25*. [5]



Obr. 25 Praskající a odlupující se oxidická vrstva při r_{PB}*výrazně větším než 1* [5]

V prostředích redukčních plynů nevznikají na povrchu korozní produkty, redukující plyny difundují do kovu. Příkladem je působení vodíku na ocel, které způsobuje vodíkovou korozi (vodík reaguje s uhlíkem v oceli a tím dochází ke změně chemického složení materiálu) a dále dochází k vodíkovému křehnutí (vodík difunduje do oceli, hromadí se na fázových rozhraních a snižuje energii hranic zrn). [5]

4.1.2.2 Koroze elektrochemická

Vzniká při styku kovů s elektrolytem (roztoky kyselin, zásad a solí). Při této korozi probíhá současně anodická a katodická reakce. Elektrony uvolněné anodickou reakcí (při níž dochází ke korozi – oxidaci kovu) jsou spotřebovávány katodickou reakcí. [5]

Rychlost koroze je dána druhem kovu – nejmenší korozní odolnost mají kovy elektronegativní (ty, co mají velký negativní potenciál), tj. kovy chemicky málo ušlechtilé, např. Na, Si, Al, Zn, Cr, Fe, Cd atd.

Dalšími vlivy ovlivňujícími korozi jsou stav povrchu kovu, druh elektrolytu, jeho koncentrace, teplota atd. [5]

V některých případech se na povrchu kovu objeví ochranná vrstva oxidu – koroze se může zmírnit nebo zastavit – kov je tzv. pasivován. K tomu dochází třeba u Fe, Cr, Ni, Ti, Al atd. [5]

4.1.3 Nejčastější typy korozního prostředí

4.1.3.1 Koroze v atmosféře

Jedná se o nejčastější typ koroze – z hlediska charakteristiky korozního děje je to koroze elektrochemická, ke které dochází stykem povrchu materiálu se vzdušnou vlhkostí. Aby vznikla dostatečná vrstva elektrolytu na povrchu materiálu a došlo ke korozi, musí být splněny určité podmínky – při 20°C se vlhkost vzduchu musí pohybovat mezi 60 až 80 %. Je-li vlhkost vzduchu nižší, je korozní rychlost velmi malá a z praktického hlediska zanedbatelná. [5], [29]

Korozní rychlost při atmosférické korozi ovlivňují i další sloučeniny obsažené ve vzduchu; výrazně ji zvyšuje přítomnost oxidu siřičitého a dále pak chloridy či oxidy dusíku. Prach a popílek mají erozivní účinek. [5], [29]

4.1.3.2 Koroze ve vodách

Voda je vhodný elektrolyt, proto ve vodě dochází k elektrochemické korozi. Vznik koroze ve vodě nejvíce ovlivňuje přítomnost kyslíku, který může působit dvěma způsoby: buď zapříčiní korozi, nebo na povrchu materiálu vytvoří ochrannou vrstvu oxidů (což je dáno typem materiálu). K růstu korozní rychlosti ve vodním prostředí přispívají i ostatní plyny, soli, organické látky i mikroorganismy, rovněž teplota, pH vody a přítomnost tuhých částic. [5]

4.1.3.3 Koroze v plynech

Jedná se o korozi chemickou, neboť k ní dochází působením plynného prostředí na povrch materiálu. Na povrchu materiálu tedy vznikají oxidy a další chemické sloučeniny. Na korozní rychlost má vliv zejména teplota a tlak plynů.[5]

4.1.3.4 Koroze v půdách

V půdách vzniká převážně elektrochemická koroze. Půda je směsí tuhých, kapalných a plynných složek, z nichž nejvýznamnější pro vznik koroze je kapalná složka (vodný roztok), která funguje jako elektrolyt. Obsahuje především kyslík, dusík a oxid uhličitý. Množství rozpuštěných solí v tomto roztoku ovlivňují množství elektrolytu v půdě, protože díky nim dochází k zadržování vody a zvyšování vodivosti půdy. Tím vznikají makročlánky. Dalším faktorem, ovlivňujícím korozní rychlost, je propustnost půdy – v propustných půdách je korozní rychlost nižší než např. v půdách jílovitých. [5], [29]

4.2 Korozní zkoušky

Protože koroze je složitý proces, který je ovlivňován celou řadou vnějších faktorů, je třeba většinu informací o korozi získávat experimentálně. [28]

Typ korozní zkoušky je volen s ohledem na druh koroze a podle důvodů, které vedou k uskutečnění zkoušky. [28]

V podstatě je korozní zkoušky možné rozdělit do dvou skupin podle místa, kde probíhají:

- zkoušky laboratorní – jsou většinou normovány, takže lze porovnávat jednotlivé výsledky. Provádí se na zkušebních vzorcích předepsaného rozměru a tvaru v daném korozním prostředí. Jsou většinou krátkodobého charakteru (dny nebo týdny, maximálně měsíce), [28]
- zkoušky provozní – dávají celkem spolehlivé výsledky, protože materiál je vystaven skutečnému koroznímu prostředí. Jsou dlouhodobého charakteru, což je spojeno s řadou obtíží – přesné umístění vzorků, nutnost pravidelného záznamu výsledků apod. Mohou mít charakter zkušební, dokumentační nebo monitorovací. [28]

Další způsob dělení je podle způsobu měření. Rozdělují se na:

- zkoušky expoziční,
- zkoušky elektrochemické. [29]

4.2.1 Zkoušky expoziční

Zkušební vzorky jsou vystaveny působení korozního prostředí. Jedná se především o zkoušky:

- dlouhodobá atmosférická zkouška,
- zkouška úplným ponorem,
- zkouška v korozní komoře,
- zkouška v kondenzační komoře. [13], [29], [31]

4.2.2 Zkoušky elektrochemické

Tyto zkoušky zkoumají časovou závislost elektrochemického potenciálu a proudu, který prochází povrchem materiálu. Díky nim je možné zjistit korozní rychlost a náchylnost materiálu k určitému typu korozního napadení. [13], [29], [31]

Probíhají v korozním prostředí. Měřicím přístrojem je potenciostat, pomocí něhož se zjišťují hodnoty základní veličiny těchto zkoušek – samovolného elektrochemického potenciálu. To je napětí mezi vzorkem a srovnávací elektrodou. Díky jeho změnám při průchodu proudu vzorkem je možné určit rychlost koroze. [13], [29], [31]

Mezi elektrochemické zkoušky patří:

- potenciodynamická zkouška,
- potenciostatická zkouška,
- galvanostatická zkouška,
- elektrochemická impedanční spektroskopie (EIS),
- měření polarizačního odporu. [13], [29], [31]

5 Návrh metody pro testování odolnosti oplachové vany

5.1 Cíl experimentu

Experiment je zaměřen na hodnocení chování korozivních vlastností níže uvedených materiálů. Na základě zjištěných údajů bude vybrán nejvhodnější materiál pro výrobu oplachové vany (s přihlédnutím k ekonomickým a některým dalším technickým aspektům).

5.2 Vzorky pro experiment

5.2.1 Litina B11

Z tohoto materiálu bude vyroben přípravek.

- litina s kuličkovým grafitem
- chemické složení:
  - uhlík (C) – 3,2 ÷ 4,0 %,
  - křemík (Si) – 2,0 ÷ 3,5 %,
  - mangan (Mn) – 0,4 ÷ 0,8 %,
  - fosfor (P) – max. 0,2 %,
  - síra (S) – max. 0,05 %,
  - chrom (Cr) – max. 0,2 %,
  - měď (Cu) – 0,5 ÷ 1,0 %,
  - ostatní legující prvky mohou být přítomny v celkovém množství max. 0,2 %

[21]

5.2.2 Ocel 11 523

- nelegovaná konstrukční jemnozrnná ocel vhodná pro svařování
- chemické složení:
  - uhlík (C) – max. 0,20 %,
  - mangan (Mn) – max. 1,60 %,
  - křemík (Si) – max. 0,55 %,
  - fosfor (P) – max. 0,040 %,
  - síra (S) – max. 0,040 %,
  - dusík (N) – max. 0,009 %.
- používá se především pro mostní a jiné svařované konstrukce, ohýbané profily, svařované konstrukce z dutých profilů a součásti strojů, automobilů, motocyklů

a jízdních kol. Součásti tepelných energických zařízení a součásti tlakových nádob vyrobených z tyčí. [22]

5.2.3 Ocel 17 348

- korozivzdorná Cr – Ni – Mo – Ti ocel
- chemické složení:
  - uhlík (C) – max. 0,10 %,
  - mangan (Mn) – max. 2,0 %,
  - křemík (Si) – max. 1,0 %,
  - chrom (Cr) – 16,5 až 18,5 %,
  - nikl (Ni) – 11 až 14 %,
  - molybden (Mo) – 2,0 až 2,50 %,
  - titan (Ti) – min. 5 krát více, než je obsah uhlíku,
  - fosfor (P) – max. 0,045 %,
  - síra (S) – max. 0,030 %.
- odolná proti degradačním procesům:
- odolnost proti plošné korozi - odolává lépe agresivním korozním prostředím než většina ostatních ocelí třídy 17 – např. ocel 17 347; je odolnější zejména proti kyselině sírové, fosforečné a dalším neoxidujícím anorganickým kyselinám,
  - odolnost proti mezikrystalové korozi zaručena podle ČSN 03 8169; ocel odolává při dlouhodobé expozici v agresivních prostředích v celém rozsahu kritických teplot,
  - odolnost proti bodové korozi - ocel odolává v korozním prostředí vyvolávajícím bodovou korozi lépe než ocel 17 347.
- použití: svařitelná austenitická Cr – Ni – Mo ocel stabilizovaná titanem, odolná proti mezikrystalové korozi v celém rozsahu kritických teplot. Ocel je vhodná pro stavbu chemických zařízení (včetně tlakových nádob), požaduje-li se vyšší korozní odolnost v aktivním stavu, a když méně legovaná ocel 17 347 již nevyhovuje. Vhodná pro svařované komponenty, které nelze po svaření žíhat a kde není požadována leštitelnost na vysoký lesk – zejména v chemickém, textilním a papírenském průmyslu pro vyšší provozní teploty. [22]

5.2.4 Ocel 17 349

- austenitická korozivzdorná Cr – Ni – Mo ocel
- chemické složení:
  - uhlík (C) – max. 0,03 %,
  - mangan (Mn) – max. 2,00 %,
  - křemík (Si) – max. 1,00 %,
  - chrom (Cr) – 16,5 až 18,5 %,
  - nikl (Ni) – 11 až 14 %,
  - molybden (Mo) – 2,0 až 2,50 %,
  - fosfor (P) – max. 0,045 %,
  - síra (S) – max. 0,030 %.

  Chemické složení je velmi podobné oceli 17 348 – je zde pouze nižší obsah uhlíku a není zastoupen titan.
- odolná proti degradačním procesům:
  - odolnost proti plošné korozi - odolává po rozpouštěcím žíhání řadě agresivních činidel, zejména kyselině sírové a fosforečné a je zcela srovnatelná s ocelí 17 346, je však méně náchylná k nožové korozi,
  - odolnost proti mezikrystalové korozi – zaručena podle ČSN 03 8169; při delším setrvání v oblasti kritických teplot nelze v silně agresivních prostředích mezikrystalové napadení vyloučit nad teplotou 450 °C.
- použití pro stavbu zařízení tlakových nádob a aparátů v chemickém, farmaceutickém, textilním a potravinářském průmyslu, kde se vyžaduje zvýšená odolnost proti neoxidujícím kyselinám nebo zvýšená čistota produktu, zejména na svařované díly, které mají odolávat mezikrystalové korozi a nelze je po svaření žíhat. Vhodné na součásti leštěné na vysoký lesk. [22]

5.2.5 Titan

5.3 Zařízení pro experiment

Experimentální měření je prováděno na potenciostatu SP-150 od společnosti Bio Logic (*viz obr. 26*), což je univerzální potenciostat, který je použitelný v mnoha oblastech elektrochemie. Umožňuje měření celé řady elektrochemických technik pro sledování koroze (stejnosměrných i šumových), stanovení mechanismu korozního napadení a je na něm možné realizovat rychlé korozní zkoušky. [12], [13]

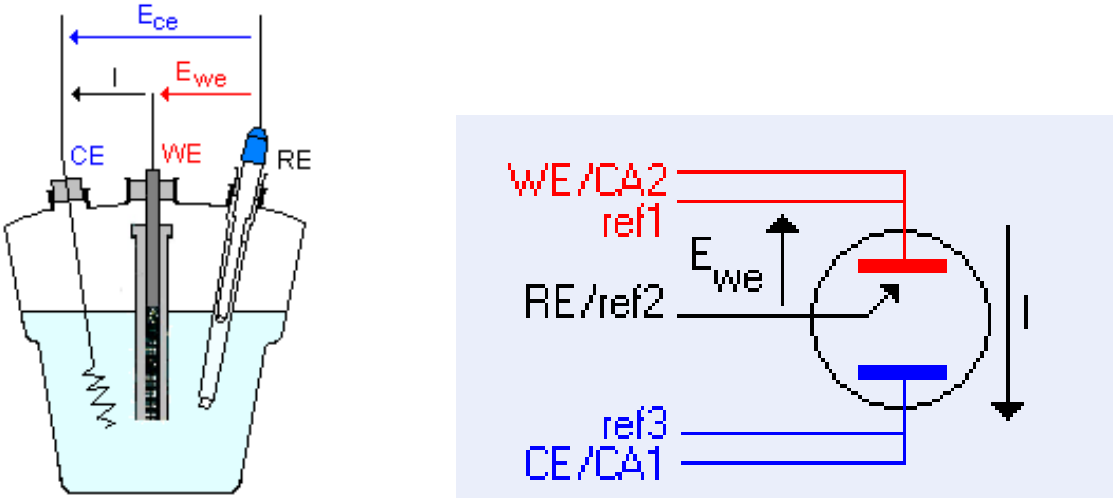
Výsledky měření jsou vyhodnocovány v programu EClab.

Obr. 26 Potenciostat SP-150 [12]

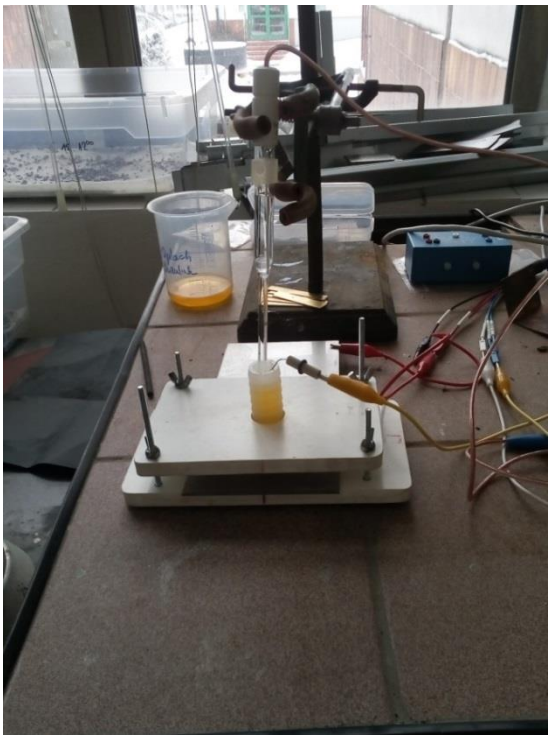
5.3.1 Zapojení potenciostatu

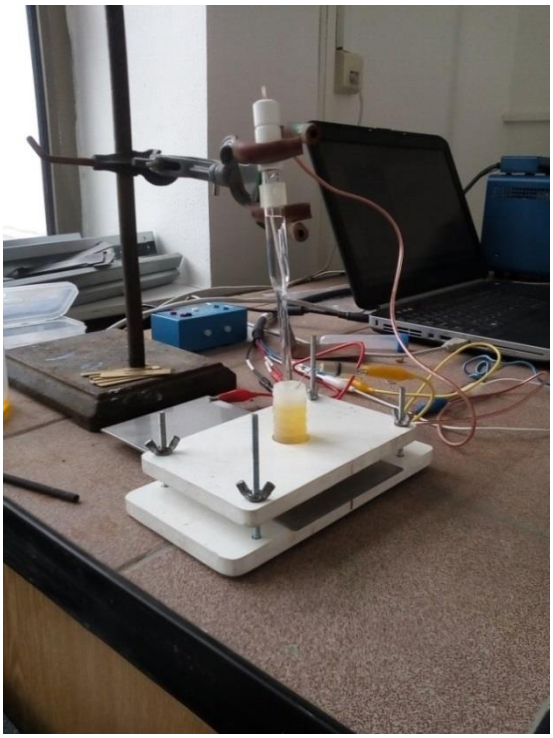
Zkušební vzorek je zapojen jako pracovní elektroda WE. Jako referentní elektroda RE je použita kalomelová elektroda. Tato elektroda je skleněná baňka, v níž se nachází roztok chloridu draselného a v něm je ponořena rtuť pokrytá chloridem rtuťnatým. Protielektrodu CE tvoří platinový drátek, přes který prochází do elektrolytu proud způsobující změnu napětí mezi vzorkem a kalomelovou elektrodou. Vše je umístěno v upínacím přípravku a ponořeno v elektrolytu. [13]

Schéma zapojení je vyobrazeno na *obr. 27*, zapojení tohoto konkrétního experimentu na *obr. 28* a *29*.



Obr. 27 Schéma zapojení elektrod potenciostatu [23]





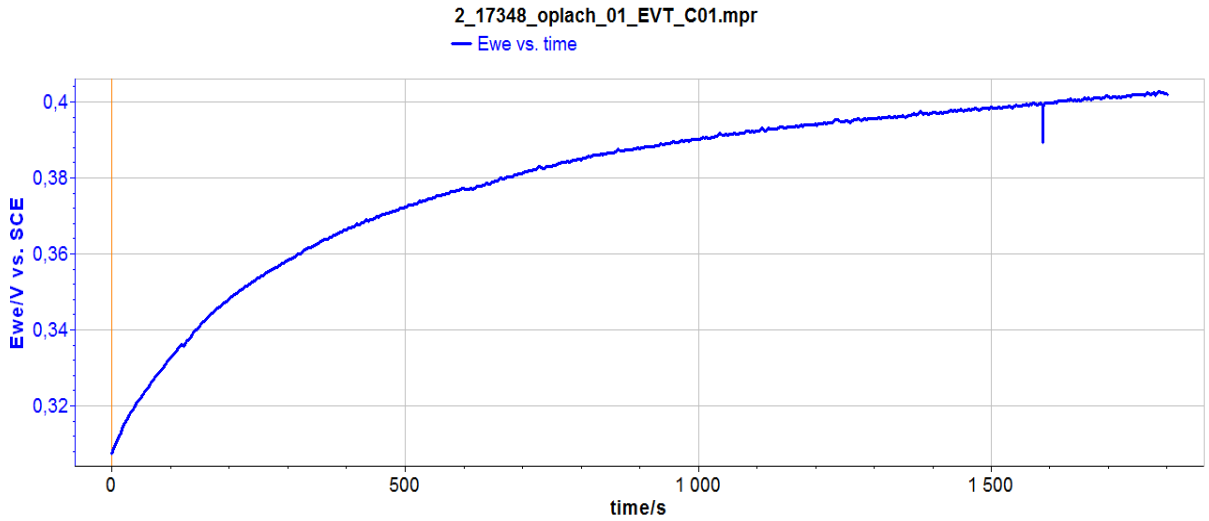
Obr. 28 a 29 Zapojení elektrod při experimentu

5.4 Průběh experimentu

5.4.1 Samovolný elektrochemický potenciál

Nejdříve byl měřen samovolný elektrochemický potenciál.

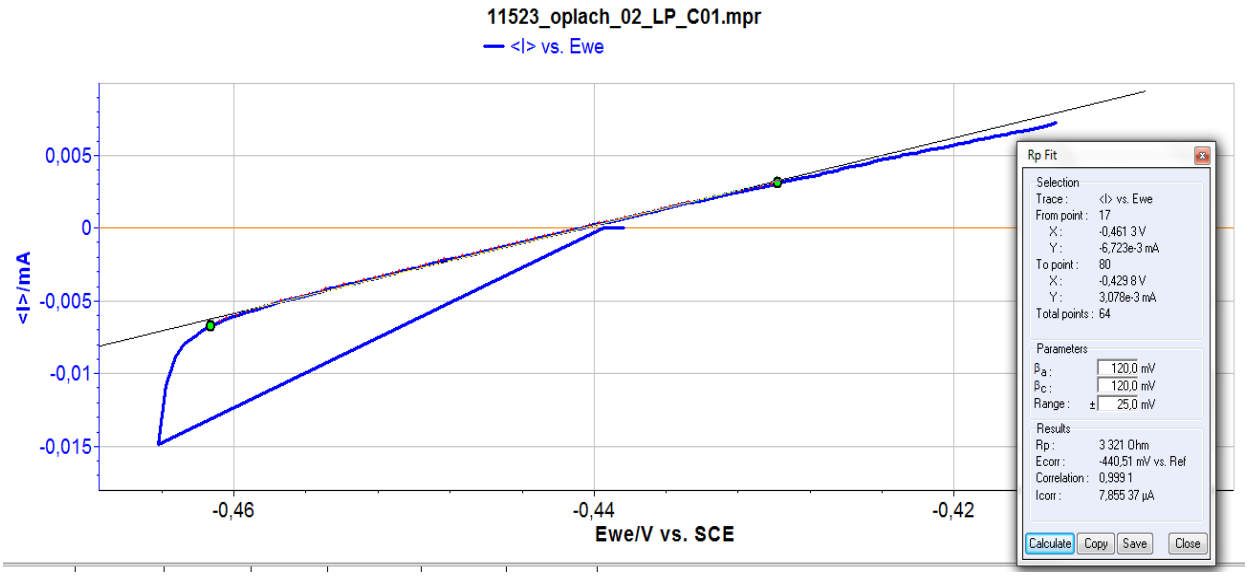
V průběhu tohoto měření bylo nutné, aby se ustálil elektrochemický potenciál vůči referenční elektrodě. Doba tohoto ustalování byla nakonfigurována na 30 minut. Graf ustalování elektrochemického potenciálu je ukázán na *obr. 30*, kde vodorovná osa představuje čas měření v sekundách a svislá osa ustálení elektrochemického potenciálu vůči referenční kalomelové elektrodě.



Obr. 30 Křivka ustálení elektrochemického potenciálu vůči referenční elektrodě na zkušebním vzorku z oceli 17 348

5.4.2 Závislost elektrochemického potenciálu na procházejícím elektrickém proudu

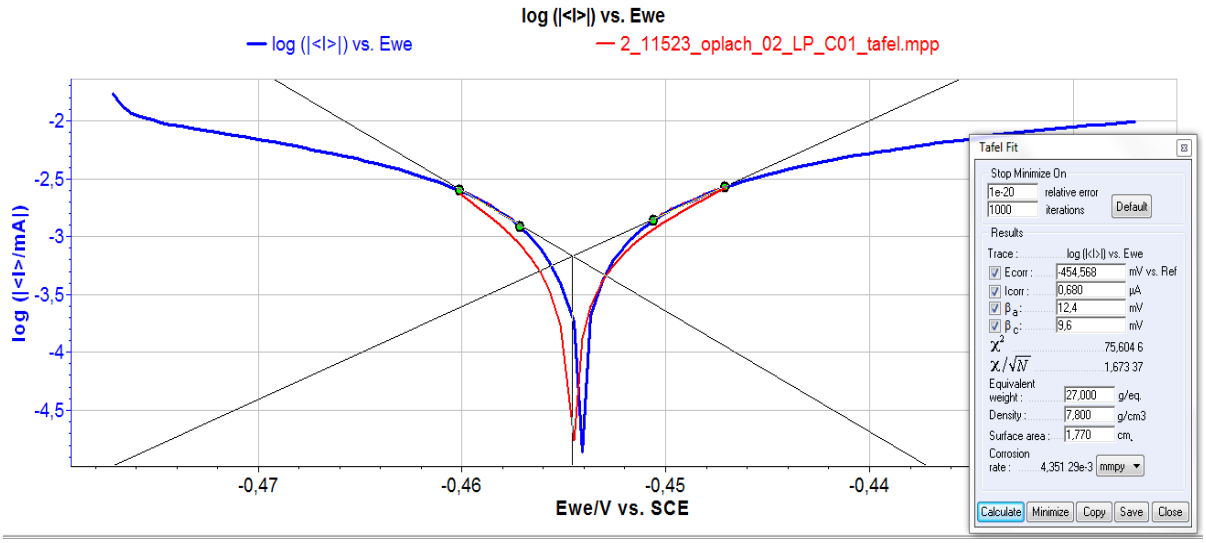
Dále byla zjišťována závislost elektrochemického potenciálu na procházejícím elektrickém proudu. Skokovou změnou proudu je vyvolána změna elektrochemického potenciálu. Lineární polarizací vznikne křivka, ze které je možné zjistit hodnoty korozního potenciálu E_{kor} a polarizačního odporu R_p. Ukázka křivky je na *obr. 31*.



Obr. 31 Graf závislosti elektrochemického potenciálu vůči elektrickému proudu zkušebního vzorku oceli 11 523 s výpočtem polarizačního odporu

5.4.3 Zjištění korozní rychlosti materiálu

Obr. 32 představuje graf závislosti elektrochemického potenciálu a proudu v logaritmických souřadnicích pro zkušební vzorek – ten je znázorněn modrou barvou. Z tohoto grafu je možné použitím Tafelových směrnic, které jsou zobrazeny červeně, vypočítat korozní rychlosti měřeného vzorku.



Obr. 32 Graf závislosti elektrochemického potenciálu a proudu v logaritmických souřadnicích materiálu 11 523 s vyznačenou Tafelovou křivkou a výpočtem korozní rychlosti

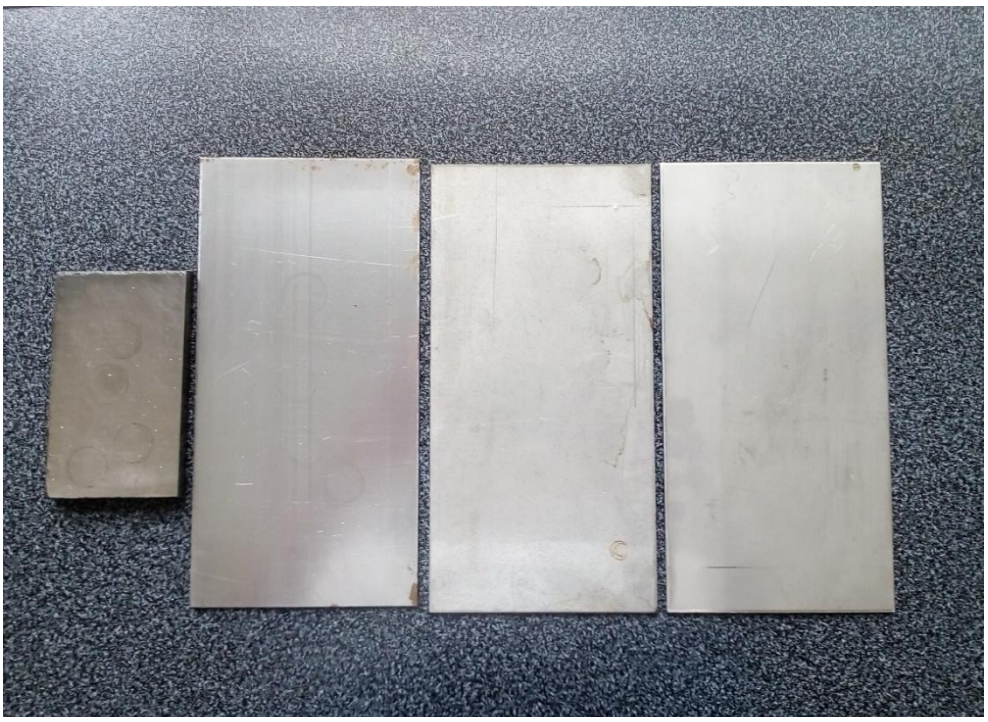
5.4.4 Vlastní měření

Pro měření bylo použito po dvou vzorcích oceli 11 523, 17 348 a 17 349 a dále jeden vzorek litiny s firemním označením B11 a jeden vzorek titanu – *viz obr. 33* a *obr. 34.*

Jako korozní prostředí sloužil elektrolyt dodaný firmou Buzuluk. Rozborem podle ČSN ISO 11083 bylo v tomto elektrolytu zjištěno 590 mg Cr^{6+} na litr. [25]

Na každém vzorku byla provedena alespoň tři měření, která byla vyhodnocena výše uvedeným způsobem (*viz kapitola 5.4.1 až 5.4.3*). Pro vyhodnocení experimentu byla vybrána ta měření, která vykazovala vizuálně nejlepší křivky. U některých měření docházelo k zakreslení křivek nevhodných pro vyhodnocení.

.



Obr. 33 Vzorky zkoušených materiálů; zleva litina B11, oceli 11 523, 17348 a 17 349

Obr. 34 Vzorek titanu

6 Testování jednotlivých materiálů

V jednotlivých mřeních byly zjišťovány hodnoty korozního potenciálu E_{kor} [mV], polarizačního odporu R_p [Ω] a korozní rychlosti v_{kor} [μm/rok].

6.1 Naměřené hodnoty jednotlivých materiálů

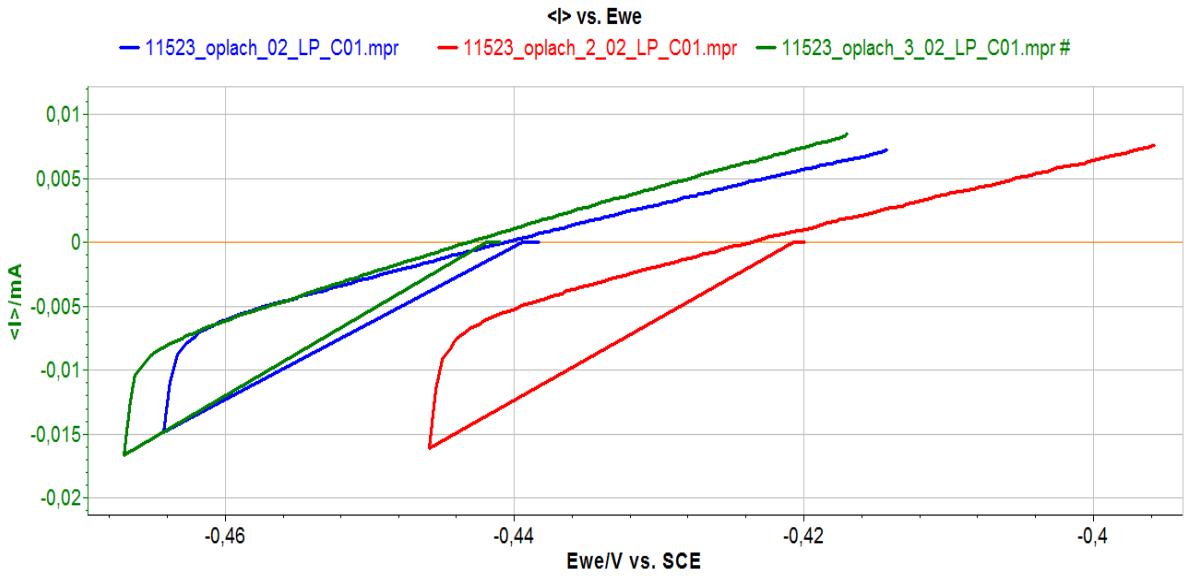
6.1.1 Ocel 11 523

V *tabulce 1* jsou uvedeny naměřené hodnoty u dvou vzorků oceli 11 523:

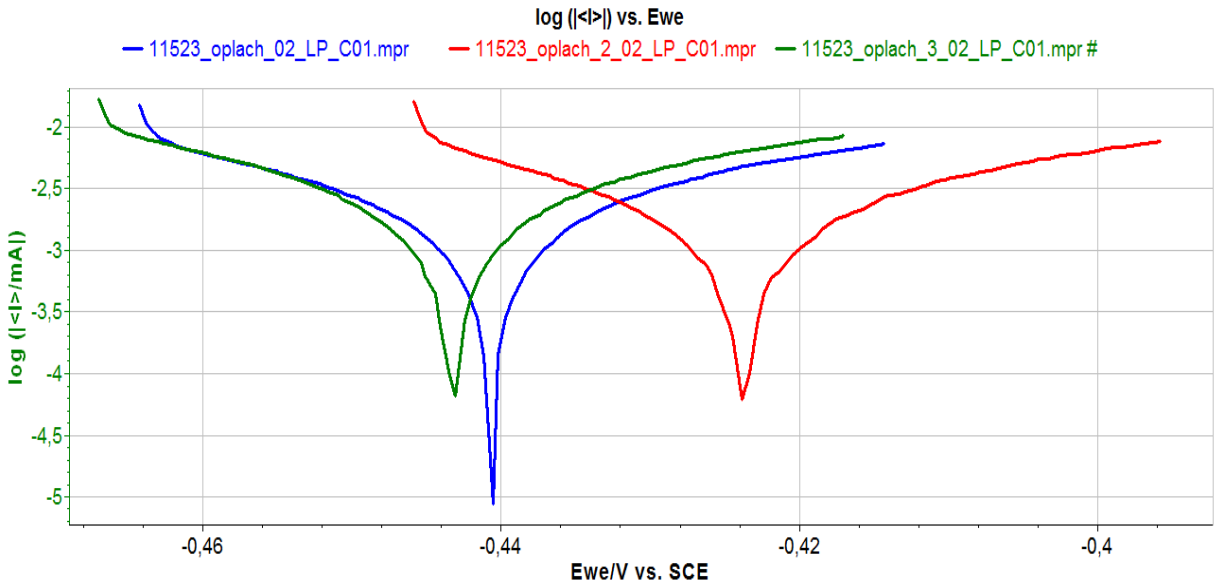
Číslo vzorku	Označení měření	E_{kor}/SCE [mV]	R_p [Ω]	R_p [Ω·cm^2]	v_{kor} [μm/rok]
1	11523_oplach	-438	3 265	5 779	4,7
	11523_oplach_2	-420	3 248	5 749	2,6
	11523_oplach_3	-441	2 715	4 806	3,5
2	2_11523_oplach	-452	2 338	4 138	4,7
	2_11523_oplach_2	-447	2 642	4 676	4,4
	2_11523_oplach_3	-433	3 886	6 878	2,5

Tabulka 1 Výsledky měření zkušebních vzorků z oceli 11 523

Na *obr. 35* a *obr. 36* jsou zobrazeny závislosti elektrochemického potenciálu na procházejícím elektrickém proudu a závislost elektrochemického potenciálu na procházejícím elektrickém proudu v logaritmických souřadnicích pro vzorek č. 1 materiálu 11 523. Modrá křivka znázorňuje měření s označením 11523_oplach, červená 11523_oplach_2 a zelená pak 11523_oplach_3. Z grafů je patrné, že nejvyšší hodnotu elektrochemického potenciálu vykazuje 2. měření (červená křivka). Podobné grafické znázornění vykazoval i druhý vzorek téhož materiálu.



Obr. 35 Graf závislosti elektrochemického potenciálu vůči elektrickému proudu zkušebního vzorku č. 1 oceli 11 523



Obr. 36 Graf závislosti elektrochemického potenciálu vůči elektrickému proudu v logaritmických souřadnicích zkušebního vzorku č. 1 oceli 11 523

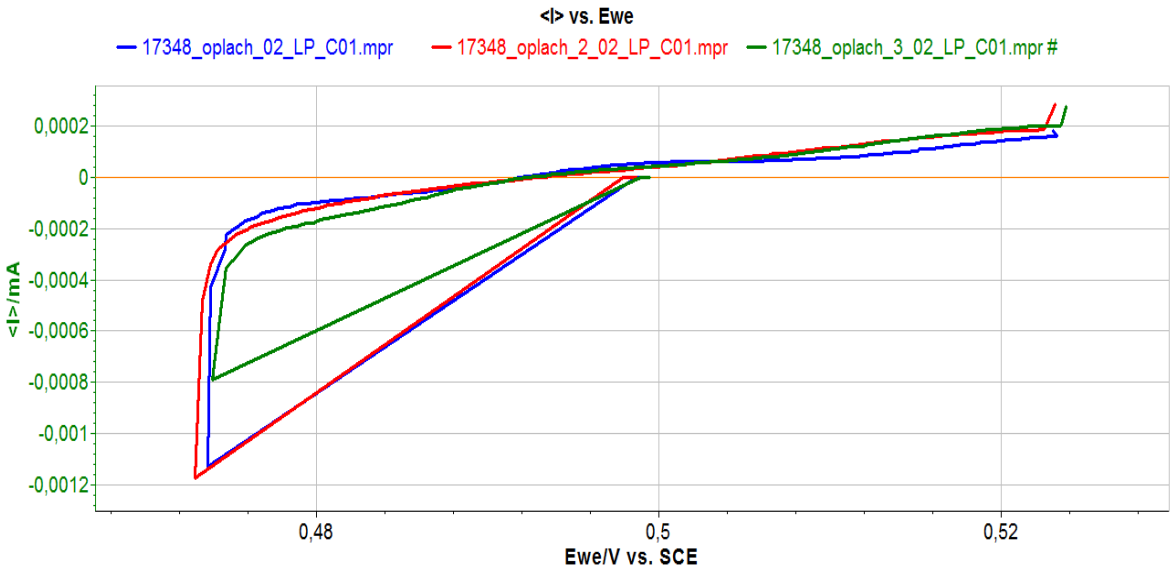
6.1.2 Ocel 17 348

V *tabulce 2* jsou uvedeny naměřené hodnoty u dvou vzorků oceli 17 348:

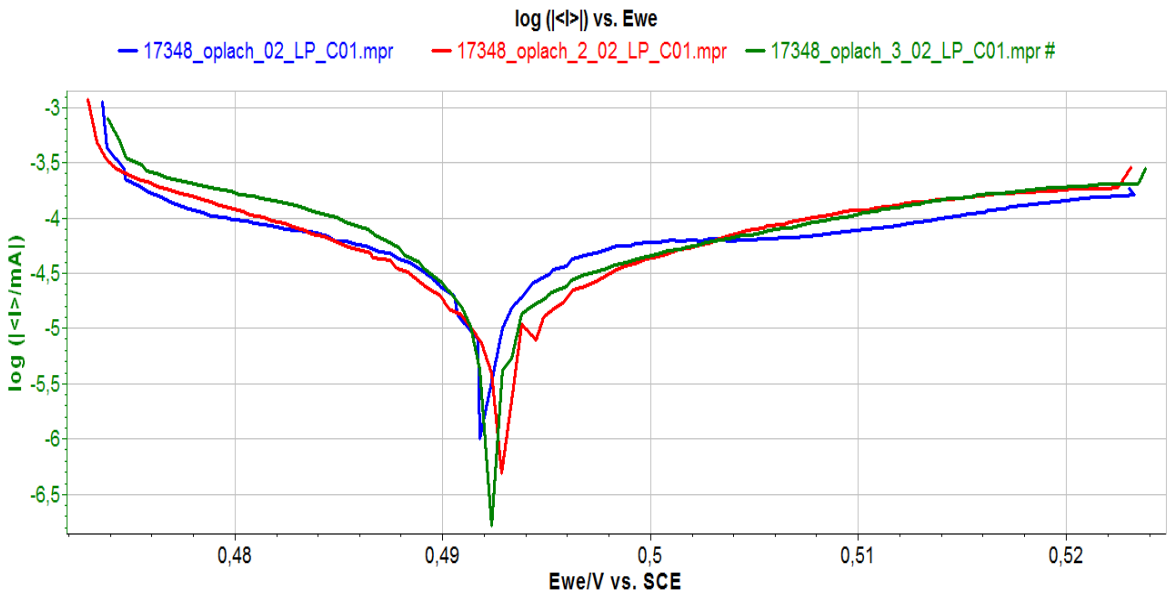
Číslo vzorku	Označení měření	E_{kor}/SCE [mV]	R_p [Ω]	R_p [Ω·cm^2]	v_{kor} [µm/rok]
1	17348_oplach	499	126 901	224 615	0,083
	17348_oplach_2	498	126 225	223 418	0,058
	17348_oplach_3	499	133 619	236 506	0,058
2	2_17348_oplach	402	175 209	310 120	0,096
	2_17348_oplach_4	360	340 000	601 800	0,019
	2_17348_oplach_7	390	150 963	267 205	0,045

Tabulka 2 Výsledky měření zkušebních vzorků z oceli 17 348

Na *obr. 37* a *obr. 38* jsou zobrazeny závislosti elektrochemického potenciálu na procházejícím elektrickém proudu a závislost elektrochemického potenciálu na procházejícím elektrickém proudu v logaritmických souřadnicích pro vzorek č. 1 materiálu 17 348. Modrá křivka znázorňuje měření s označením 17348_oplach, červená 17348_oplach_2 a zelená pak 17348_oplach_3.



Obr. 37 Graf závislosti elektrochemického potenciálu vůči elektrickému proudu zkušebního vzorku č. 1 oceli 17 348



Obr. 38 Graf závislosti elektrochemického potenciálu vůči elektrickému proudu v logaritmických souřadnicích zkušebního vzorku č. 1 oceli 17 348

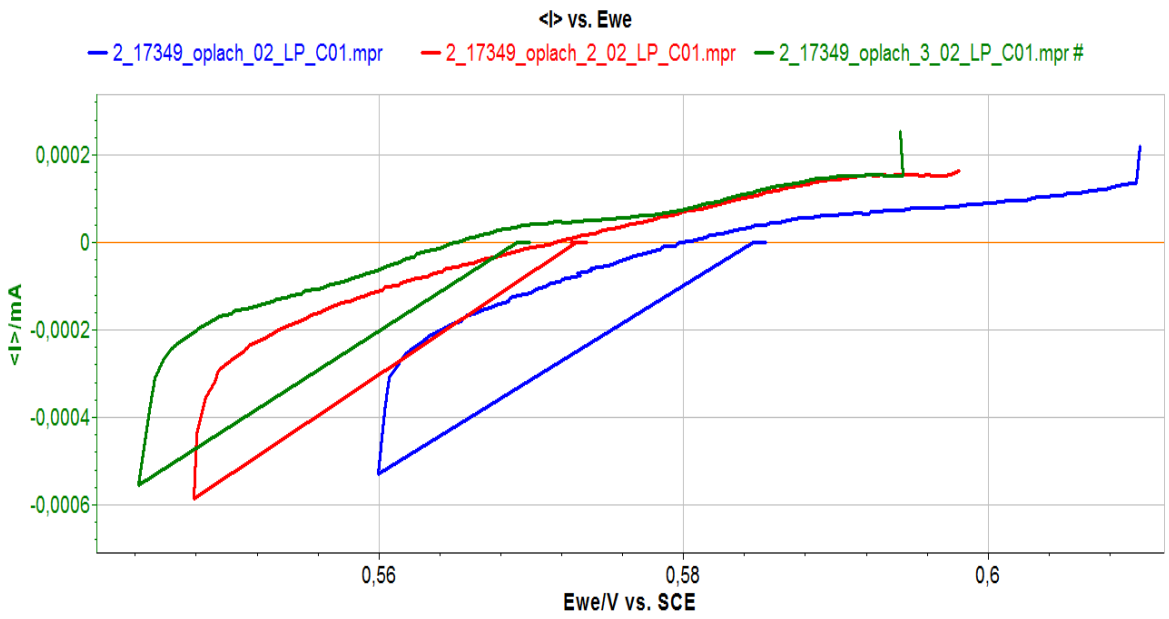
6.1.3 Ocel 17 349

V *tabulce 3* jsou uvedeny naměřené hodnoty u dvou vzorků oceli 17 349:

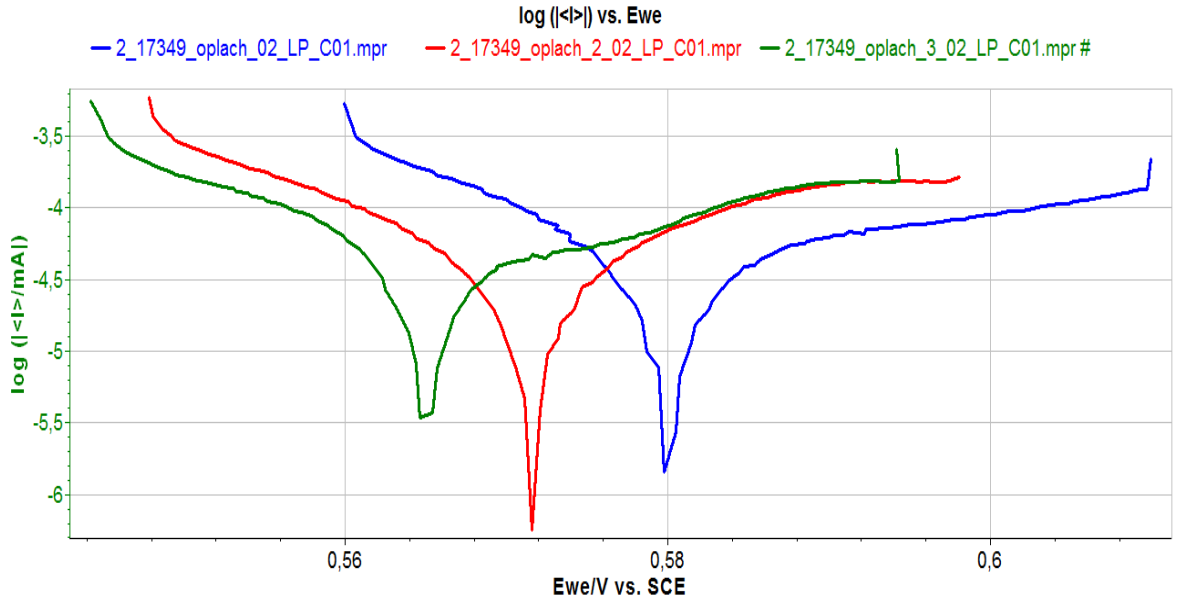
Číslo vzorku	Označení měření	E_{kor}/SCE [mV]	R_p [Ω]	R_p [Ω·cm^2]	v_{kor} [µm/rok]
1	17349_oplach_2	500	154 097	272 752	0,053
	17349_oplach_3	46	29 591	52 376	0,45
	17349_oplach_4	549	176 767	312 878	0,046
2	2_17349_oplach	585	121 289	214 682	0,083
	2_17349_oplach_2	573	98 549	174 432	0,090
	2_17349_oplach_3	570	100 679	178 202	0,19

Tabulka 3 Výsledky měření zkušebních vzorků z oceli 17 349

Na *obr. 39* a *obr. 40* jsou zobrazeny závislosti elektrochemického potenciálu na procházejícím elektrickém proudu a závislost elektrochemického potenciálu na procházejícím elektrickém proudu v logaritmických souřadnicích pro vzorek č. 2 materiálu 17 349. Modrá křivka znázorňuje měření s označením 2_17349_oplach, červená 2_17349_oplach_2 a zelená pak 2_17349_oplach_3.



Obr. 39 Graf závislosti elektrochemického potenciálu vůči elektrickému proudu zkušebního vzorku č. 2 oceli 17 349



Obr. 40 Graf závislosti elektrochemického potenciálu vůči elektrickému proudu v logaritmických souřadnicích zkušebního vzorku č. 2 oceli 17 349

6.1.4 Litina B11

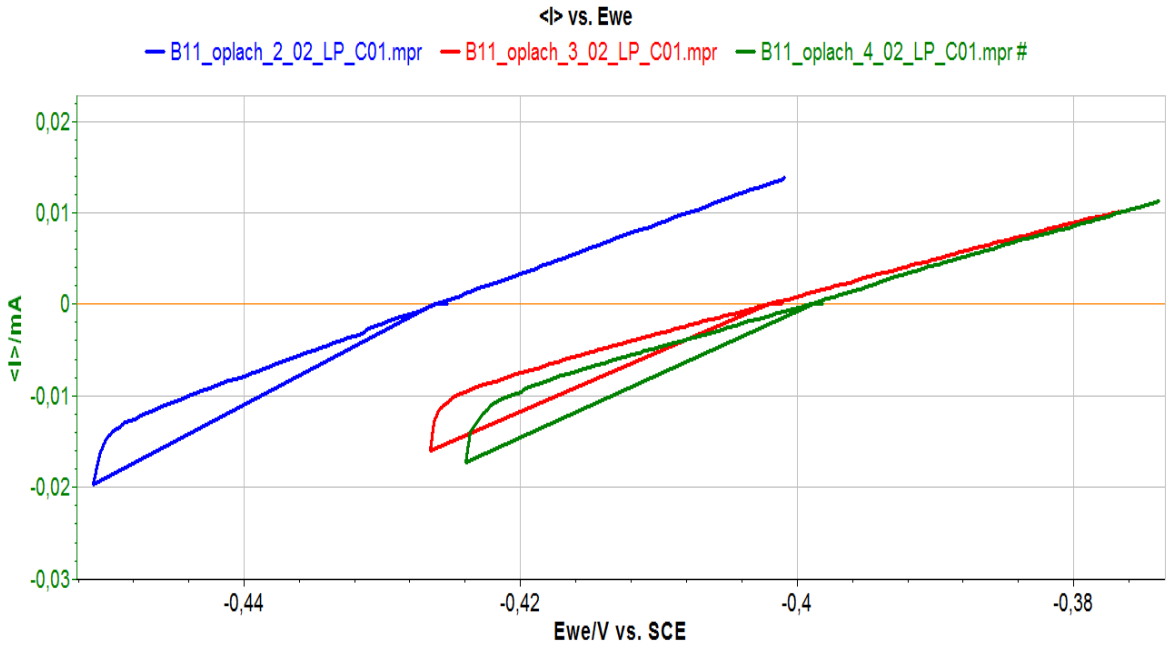
Jak už bylo uvedeno výše, z tohoto materiálu nebude vyrobena oplachová vana, ale přípravky, pomocí kterých bude oplach prováděn.

V *tabulce 4* jsou uvedeny naměřené hodnoty vzorku z litiny B11:

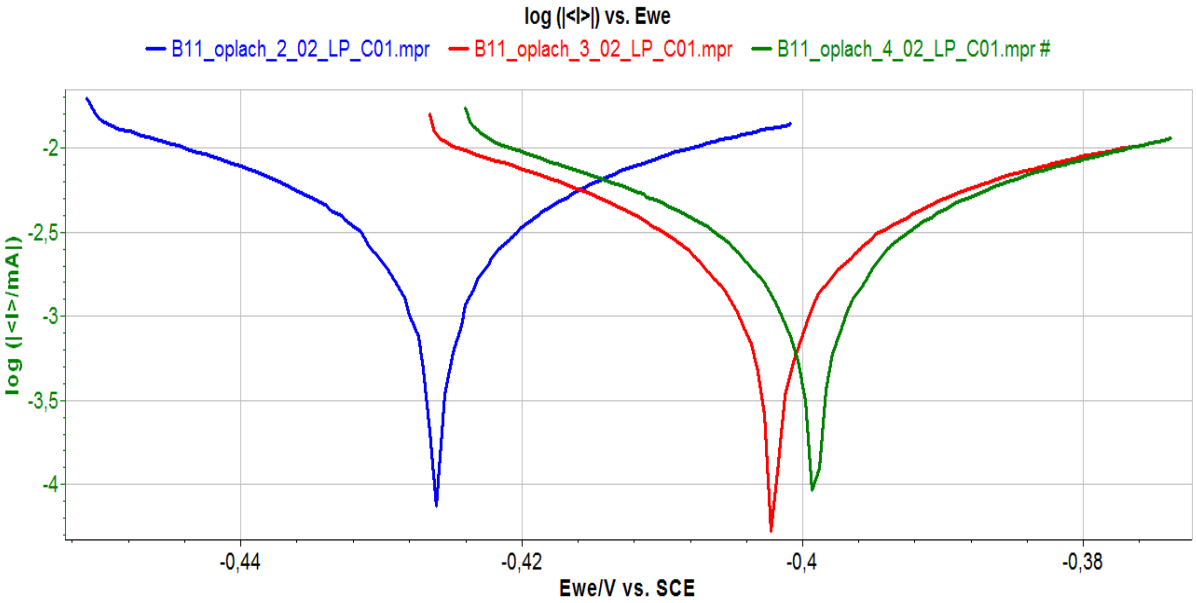
Číslo vzorku	Označení měření	E_{kor}/SCE [mV]	R_p [Ω]	R_p [Ω·cm^2]	v_{kor} [µm/rok]
1	B11_oplach_2	-426	1 788	3 165	9,8
	B11_oplach_3	-401	2 405	4 257	8,0
	B11_oplach_4	-398	2 263	4 006	6,9

Tabulka 4 Výsledky měření zkušebního vzorku z litiny B11

Na *obr. 41* a *obr. 42* jsou zobrazeny závislosti elektrochemického potenciálu na procházejícím elektrickém proudu a závislost elektrochemického potenciálu na procházejícím elektrickém proudu v logaritmických souřadnicích pro vzorek materiálu B11. Modrá křivka znázorňuje měření s označením B11_oplach_2, červená B11_oplach_3 a zelená pak B11_oplach_3.



Obr. 41 Graf závislosti elektrochemického potenciálu vůči elektrickému proudu zkušebního vzorku litiny B11



Obr. 42 Graf závislosti elektrochemického potenciálu vůči elektrickému proudu v logaritmických souřadnicích zkušebního vzorku litiny B11

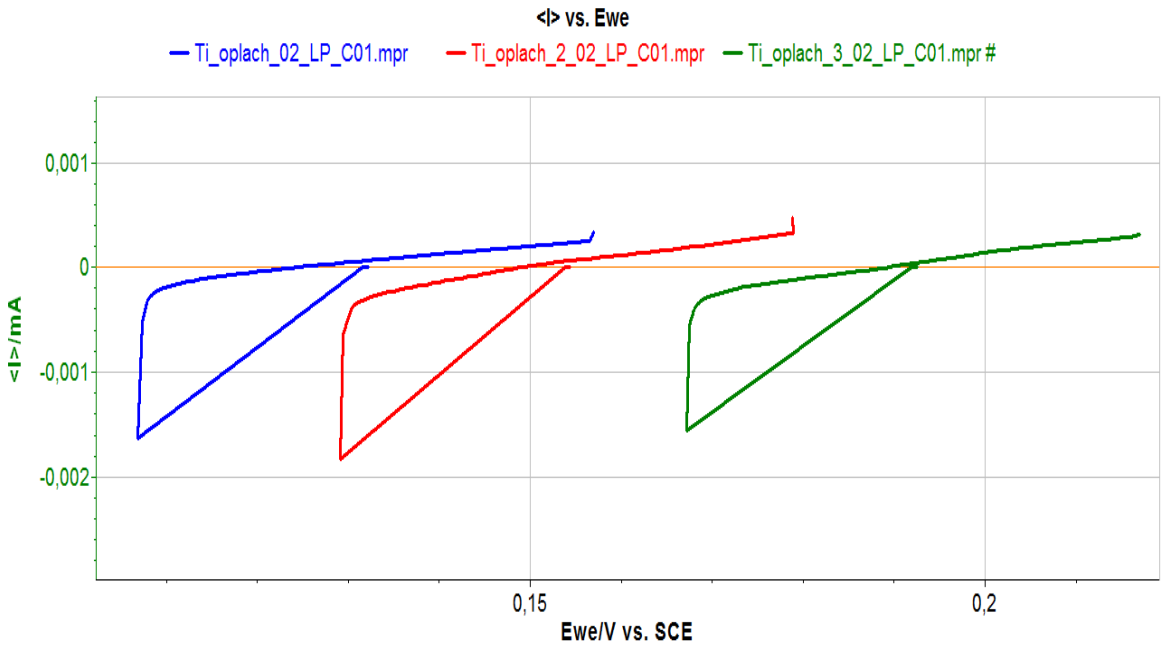
6.1.5 Titan

V *tabulce 5* jsou uvedeny naměřené hodnoty vzorku z titanu:

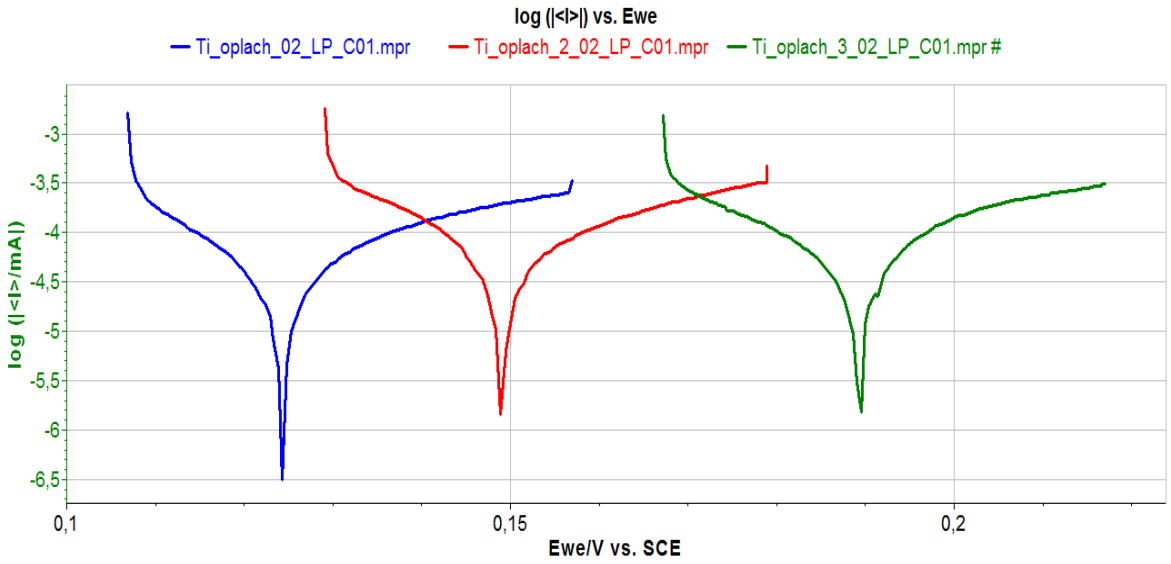
Číslo vzorku	Označení měření	E_{kor}/SCE [mV]	R_p [Ω]	R_p [Ω·cm^2]	v_{kor} [µm/rok]
1	Ti_oplach	132	105 063	185 962	0,22
	Ti_oplach_2	154	72 323	12 8012	0,28
	Ti_oplach_3	192	81 273	14 3853	0,27

Tabulka 5 Výsledky měření zkušebního vzorku z titanu

Na *obr. 43* a *obr. 44* jsou zobrazeny závislosti elektrochemického potenciálu na procházejícím elektrickém proudu a závislost elektrochemického potenciálu na procházejícím elektrickém proudu v logaritmických souřadnicích pro vzorek z titanu. Modrá křivka znázorňuje měření s označením Ti_oplach, červená Ti_oplach_2 a zelená pak Ti_oplach_3.



Obr. 43 Graf závislosti elektrochemického potenciálu vůči elektrickému proudu zkušebního vzorku titanu



Obr. 44 Graf závislosti elektrochemického potenciálu vůči elektrickému proudu v logaritmických souřadnicích zkušebního vzorku titanu

6.1.6 Měření po pasivaci

Protože titan vykazoval vyšší výsledky korozní rychlosti, než se očekávalo, bylo provedeno ještě měření po pasivaci. Pasivace byla prováděna v elektrolytu používaném při chromování a to ve třech časech: nejprve byl vzorek pasivován po dobu 3 hodin, pak čtyři dny a nakonec po dobu šesti dnů. Výsledky naměřené u jednotlivých vzorků po pasivaci jsou uvedeny v *tabulce 6*:

Vzorek	Označení měření	E_{kor}/SCE [mV]	R_p [Ω]	R_p [Ω·cm^2]	v_{kor} [μm/rok]
Ti (3h pasiv.)	Ti_pasiv-3h-oplach	332	260 000	460 200	0,098
Ti (4d pasiv.)	Ti_pasiv-4d-oplach_2	383	1 030 000	1 823 100	0,039
Ti (6d pasiv)	Ti_pasiv-6d-oplach	373	463333	820 099	0,039

Tabulka 6 Výsledky měření zkušebního vzorku z titanu po pasivaci

Ocel 17 348 vykazovala výborné výsledky (nízkou korozní rychlost), proto bylo nutné ještě ověřit její chování po pasivaci. Pasivace byla – podobně jako v případě titanu – provedena v elektrolytu pro chromování ve třech časech, tentokrát se jednalo o 4 hodiny, 2 dny a 7 dnů. Výsledky měření jsou uvedeny v *tabulce 7*:

Vzorek	Označení měření	E_{kor}/SCE [mV]	R_p [Ω]	R_p [Ω·cm^2]	v_{kor} [μm/rok]
17348 (4h pasiv)	1_17348_pasiv-4h	439	92 248	163 279	0,045
17348 (2d pasiv)	1_17348_pasiv-2d	27	34 243	60 610	0,13
17348 (7d pasiv)	1_17348_pasiv-7d_2	488	170 929	302 544	0,032
	1_17348_pasiv-7d_3	480	206 349	365 238	0,038

Tabulka 7 Výsledky měření zkušebního vzorku z oceli 17 348 po pasivaci

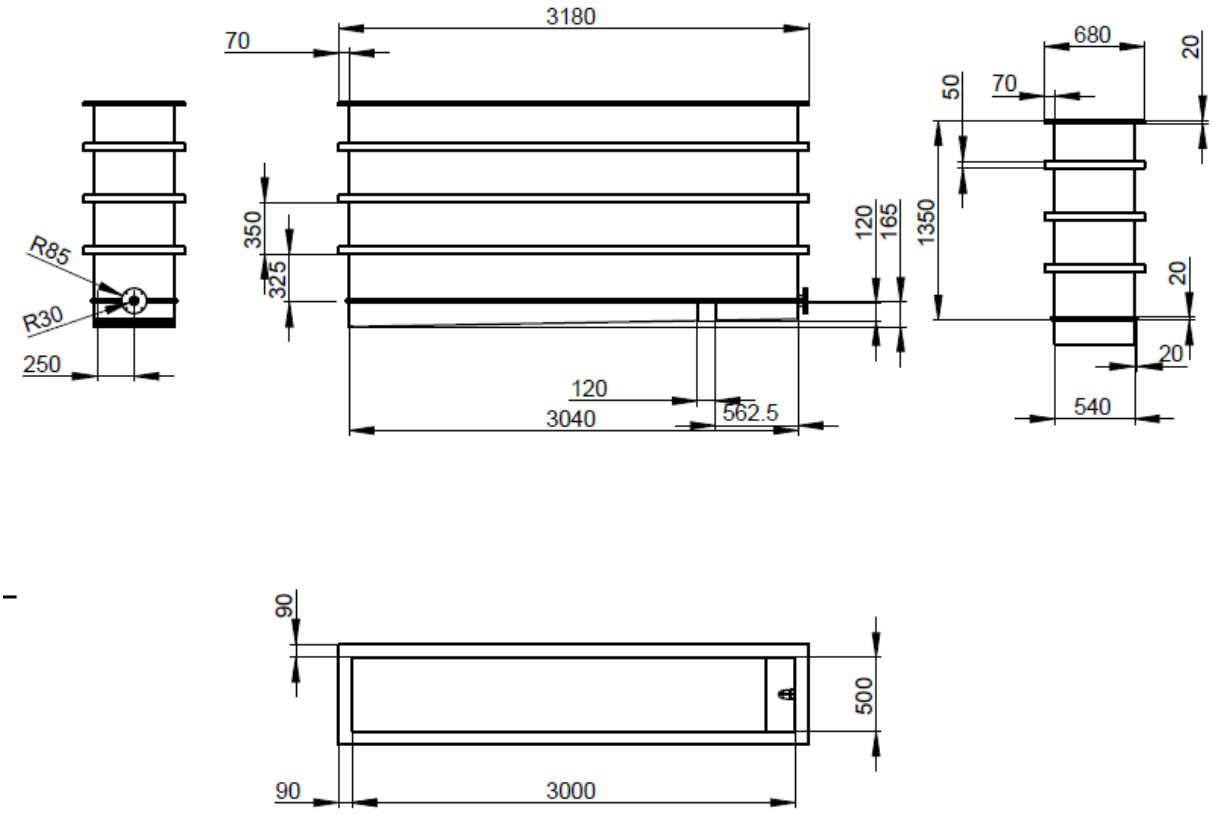
6.2 Výpočet úbytku kovu

Z korozní rychlosti budeme zjišťovat, kolik gramů kovu za rok se uvolní do oplachové vany z jejího povrchu.

6.2.1 Výpočet povrchu oplachové vany

Při výpočtu povrchu vnitřku oplachové vany se vychází z rozměrů uvedených v technické dokumentaci dodané firmou Buzuluk – *viz obr. 45*. Dno vany má rozměry

500 mm a 3000 mm a plní se na 1500 litrů, čemuž by odpovídala výška hladiny 1000 mm. Vzhledem k ponořování součástí do vany dochází ke stoupání hladiny. Proto byla zvolena výška hladiny 1150 mm.



Obr. 45 Výkres stávající oplachové vany firmy Buzuluk [24]

Plocha ponořená v oplachové vodě:

$$S = S_D + 2 \cdot S_{S1} + 2 \cdot S_{S2}\,, \tag{4}$$

kde S_D … plocha dna vany,

S_{S1} … plocha jedné stěny vany ponořená v oplachové vodě,

S_{S2} … plocha druhé stěny vany ponořená v oplachové vodě.

Po dosazení rozměrů vany:

$$S = 3000 \cdot 500 + 2 \cdot 3000 \cdot 1150 + 2 \cdot 500 \cdot 1150 \; = 9{,}55 \cdot 10^6\ mm^2$$

6.2.2 Výpočet úbytku materiálu

Objem materiálu, který ubyde v oplachové vaně za 1 rok:

$$V_{UM} = S \cdot v_{kor}\,, \tag{5}$$

kde v_{kor} … korozní rychlost materiálu

Příklad výpočtu pro materiál 11 523, měření na vzorku č. 1 s označením měření 11523_oplach:

$$v_{kor} = 4{,}722\ \mu m/rok = 4{,}722 \cdot 10^{-3}\ mm/rok$$

$$V_{UM} = 9{,}55 \cdot 10^{6} \cdot 4{,}722 \cdot 10^{-3} = 45010\ mm^3/rok = 45{,}01\ cm^3/rok$$

Hmotnost uvolněného kovu:

$$m = V_{UM} \cdot \rho\,, \tag{6}$$

kde ρ … hustota (specifická hmotnost) kovu;

$\rho_{ocel} = 7{,}8\ g/cm^3$

$\rho_{titan} = 4{,}506\ g/cm^3$

Příklad výpočtu pro výše uvedený materiál:

$$m = 45{,}01 \cdot 7{,}8 = 351{,}74\ g/rok$$

Přehled úbytku pro jednotlivá měření vzorků z ocelí a titanu – *viz tabulka 8.* Z naměřených hodnot byla vypočtena průměrná hodnota úbytku materiálu, zaokrouhlena a poté vypočtena směrodatná odchylka.

Výpočet průměrné hodnoty (aritmetického průměru):

$$\bar{x} = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} x_i\,, \tag{7}$$

kde $\bar{x}$ … hodnota aritmetického průměru,

n… počet měření,

x_i … jednotlivé naměřené hodnoty. [34]

Výpočet směrodatné odchylky:

$$s_x = \sqrt{\frac{1}{n}\ (x_i - \bar{x})^2}\ , \qquad (8)$$

kde s_x … směrodatná odchylka,

n… počet měření,

$\bar{x}$ … hodnota aritmetického průměru,

x_i … jednotlivé naměřené hodnoty. [34]

Pro litinu se výpočet neprovádí, protože z litiny nebude vyrobena oplachová vana, ale pouze přípravky pro chromovací linku.

Materiál	Č. vz.	Označení měření	v_{kor} [μm/rok]	Úbytek kovu [g/rok]	Průměrný úbytek [g/rok]
11 523	1	11523_oplach	4,7	351,74	275±68
		11523_oplach_2	2,6	190,62	
		11523_oplach_3	3,5	261,68	
	2	2_11523_oplach	4,7	349,81	
		2_11523_oplach_2	4,2	311,29	
		2_11523_oplach_3	2,5	185,93	
17 348	1	17348_oplach	0,083	6,20	4,45±2
		17348_oplach_2	0,058	4,29	
		17348_oplach_3	0,058	4,29	
	2	2_17348_oplach	0,096	7,15	
		2_17348_oplach_4	0,019	1,43	
		2_17348_oplach_7	0,045	3,34	
17 349	1	17349_oplach_2	0,053	3,93	11,40±10
		17349_oplach_3	0,45	33,86	
		17349_oplach_4	0,046	3,44	
	2	2_17349_oplach	0,083	6,20	
		2_17349_oplach_2	0,090	6,67	
		2_17349_oplach_3	0,19	14,30	
Ti		Ti_oplach	0,22	9,32	10,87±1
		Ti_oplach_2	0,28	11,86	
		Ti_oplach_3	0,27	11,44	
Ti (3h pasiv.)		Ti_pasiv-3h-oplach	0,098	4,24	–
Ti (4d pasiv.)		Ti_pasiv-4d-oplach_2	0,039	1,69	
Ti (6d pasiv)		Ti_pasiv-6d-oplach	0,039	1,69	
17 348 (4h pasiv)	1	1_17348_pasiv-4h	0,045	3,34	–
17 348 (2d pasiv)		1_17348_pasiv-2d	0,13	9,53	
17 348 (7d pasiv)		1_17348_pasiv-7d_2	0,032	2,38	2,62±0,2
		1_17348_pasiv-7d_3	0,038	2,86	

Tabulka 7 Přehled úbytku kovu oplachové vany [g/rok]v závislosti na korozní rychlosti

7 Diskuze výsledků

Cílem této bakalářské práce byl výběr vhodného materiálu pro oplachovou vanu chromovací linky pro firmu Buzuluk a. s., Komárov.

Pro experimentální část byly vybrány čtyři materiály, ze kterých má být vyrobena vana – jednalo se o konstrukční ocel 11 523, korozivzdorné oceli 17 348 a 17 349 a dále titan. Pro přípravky chromovací linky byla navržena litina s kuličkovým grafitem s firemním označením B11. Pro měření bylo použito po dvou vzorcích od každého typu oceli a po jednom vzorku litiny a titanu. Na každém ze vzorků byla provedena minimálně 3 měření.

Korozní vlastnosti byly měřeny potenciostatem – jednalo se o měření samovolného elektrochemického potenciálu a závislosti elektrochemického potenciálu na procházejícím elektrickém proudu. Ze získaných křivek byly v programu EcLab vypočteny hodnoty korozního potenciálu, polarizačního odporu a rychlost koroze.

Z rychlosti koroze bylo možné vypočítat úbytek kovu oplachové vany za 1 rok.

7.1 Litina B11

Z litiny mají být vyráběny přípravky chromovací linky, proto nebyl zjišťován úbytek kovu oplachové vany.

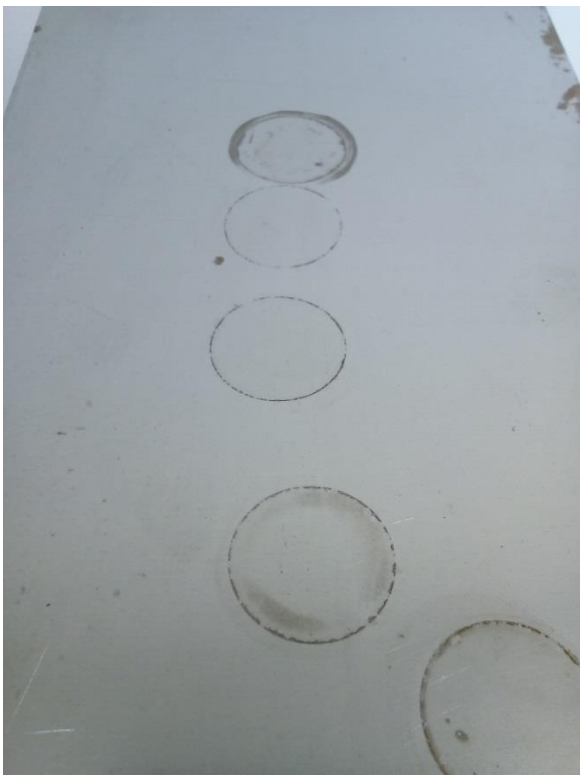
Litina vykazuje záporný elektrochemický potenciál a velmi vysokou korozní rychlost, která se pohybovala v rozmezí 6,9 až 9,8 μm za rok. Již po třicetiminutovém měření, to je doba ustálení, byly na vzorku patrné známky koroze – *viz obr. 46.*

7.2 Ocel 11 523

Rovněž ocel 11 523 má záporný elektrochemický potenciál a vykazuje vysokou korozní rychlost – od 2,5 do 4,7 μm za rok. Průměrný úbytek kovu oplachové vany činí (275±68) gramů za rok, což je hodnota velmi vysoká.

Podobně jako u litiny B11 byly na zkušebních vzorcích po měření viditelné stopy koroze – *viz obr. 47.*

Obr. 46 Viditelné stopy koroze na vzorku z litiny B11



Obr. 47 Viditelné stopy koroze na vzorku z oceli 11 523

7.3 Ocel 17 348

Tento materiál vykazoval nejlepší korozní odolnost. Korozní rychlost byla velmi nízká, od 0,019 do 0,096 μm za rok. Průměrný úbytek materiálu oplachové vany byl (4,45±2) gramů za rok, což je vyhovující.

Aby se potvrdily tyto příznivé výsledky, byla ocel 17 348 ještě pasivována, a to po dobu 4 hodin, 2 dnů a 7 dnů. Po pasivaci vzorek vykazoval ještě lepší hodnoty, což se projevilo zejména po pasivaci po dobu 7 dnů, kdy úbytek materiálu vany je (2,62±0,2) gramů za rok.

7.4 Ocel 17349

Tato ocel měla horší výsledky než předchozí vzorky z materiálu 17 438. Naměřené hodnoty byly značně různorodé, lišily se až o jeden řád – korozní rychlost se měnila od 0,046 až po 0,45 μm za rok. Průměrný úbytek materiálu pak činil (11,40±10) gramů za rok. (Vysoká hodnota směrodatné odchylky svědčí o tom, že vypočtené výsledky úbytku kovu pro jednotlivá měření byly velmi rozdílné).

Navíc měření bylo problematické, některé naměřené křivky nebyly použitelné pro vyhodnocení, měření bylo nutné opakovat vícekrát.

7.5 Titan

Vzorek titanu vykazoval korozní rychlost od 9,32 do 11,86 μm za rok, průměrný úbytek materiálu byl (10,87±1) gramů za rok. Tyto hodnoty byly vyšší, než se očekávalo, proto byl titanový vzorek ještě pasivován. Doba pasivace byla 3 hodiny, 4 dny a 6 dnů.

Pasivování po dobu 3 hodin snížilo úbytek materiálu o cca 60 %, při pasivování po dobu 4 dnů se úbytek snížil dokonce o 85 %. Je zajímavé, že po pasivování po dobu 6 dnů se hodnota úbytku oproti čtyřem dnům prakticky nezměnila. Úbytek materiálu po čtyřdenní a šestidenní pasivaci byl shodně 1,69 gramu za rok.

8 Závěr

Téma předložené bakalářské práce Návrh oplachové vany chromovací linky je velice zajímavé, zejména pak experimentální část – měření na potenciostatu a vyhodnocování jednotlivých korozních parametrů v programu EcLab.

Prokázalo se, že kovy, které vykazují záporný elektrochemický potenciál, mají mnohem vyšší korozní rychlost (a tím nastává i větší úbytek materiálu oplachové vany), nežli kovy s kladným elektrochemickým potenciálem.

Materiály, které jsou vhodné pro výrobu oplachové vany, jsou buď korozivzdorná ocel 17 348, nebo titan.

Hmotnostní úbytek u vany z oceli 17 348 činí (4,45±2) gramů za rok, po pasivaci materiálu pak pouze (2,62±0,2) gramů za rok. Hmotnostní úbytek pro vanu z titanu po pasivaci je 1,69 gramu za rok. Hodnota pro titan se jeví příznivější, ale je nutno brát v potaz hustotu materiálů – zatímco hustota oceli je 7,8 $g \cdot cm^{-3}$, hustota titanu je jen 4,506 $g \cdot cm^{-3}$. Z toho vyplývá, že objemový úbytek obou těchto materiálů bude přibližně shodný. Při volbě materiálu pro výrobu vany bude proto nutné brát ohled na hledisko ekonomické a technologické.

Z pohledu technologického jsou oba materiály pro výrobu vany přibližně stejně vhodné (dobrá svařitelnost, výborné mechanické vlastnosti – např. pevnostní hodnoty). Výhodou titanu je jeho nízká hmotnost.

Cenově příznivější je ocel 17 348. Cena plechu z této oceli je okolo 260 Kč za kilogram. Cena titanu je přibližně 540 400 Kč za tunu, to je asi 540 Kč za kilogram (údaj z roku 2014, přičemž cena titanu na světových trzích stále klesá). [32], [33]

Pro výrobu vany nelze doporučit konstrukční ocel 11 523 z důvodu vysokého úbytku materiálu, a z téhož důvodu není vhodné vyrábět přípravky z litiny B11.

Předložená bakalářská práce je přínosná pro praxi, na základě výsledků experimentu by měl být vybrán materiál pro oplachovou vanu chromovací linky pro firmu Buzuluk a. s., Komárov.

9 Použitá literatura a internetové zdroje

[1] Periodická tabulka. Chrom. . [online]. 2010 [cit. 2016-10-11]. Dostupné z: http://www.prvky.com/24.html

[2] Chrom. *Wikipedia: the free encyclopedia.* [online]. 2001 [cit. 2016-10-11]. Dostupné z: https://cs.wikipedia.org/wiki/Chrom

[3] MUDROCH, O. *Chromování. Tvrdé a korosní povlaky.* Praha: SNTL, 1959.

[4] BENEDIKT, V. *Povrchové úpravy kovových materiálů.* Plzeň: Ediční středisko VŠSE, 1985.

[5] KRAUS, V. *Povrchy a jejich úpravy.* 1. vyd. Plzeň: Západočeská univerzita, 2000, **ISBN: 80-7082-668-1.**

[6] KREIBICH, V. *Teorie a technologie povrchových úprav.* Praha: ČVUT, 1996. **ISBN: 80-01-01472-X.**

[7] CYRUS, Z., CHOCHOLOUŠEK, J., KRISTOFORY, F., VÍTEK, J. *Kurz galvanizérů 1.* Ostrava: VŠB-TU, 1999

[8] ZAHRADNÍK, K. *Chromování kovů.* Praha: Nakladatelství I. L. Kober, knihkupectví v Praze, 1937

[9] Linky pro předpovrchovou úpravu. [online]. 2012 [cit. 2016-11-05]. Dostupné z: http://www.hvgrygov.cz/cz/linky-pro-predpovrchovou-upravu/

[10] HRABÁK, V. a kol. *Pístní kroužky. Konstrukce, výroba a provoz.* BUZULUK Komárov, a. s.

[11] KŘÍŽ, A., CHOCHOLATÝ, O. Kompozitní Cr povlaky pro pístní kroužky. . [online]. 2014 [cit. 2016-11-13]. Dostupné z: https://www.degruyter.com/downloadpdf/j/kom.2014.58.issue-3/kom-2014-0013/kom-2014-0013.xml

[12] CHOCHOLATÝ, O. *Prezentace Potencoistat.* 2015.

[13] NOVÁKOVÁ, M. *Vliv deformace na korozní vlastnosti materiálů*. Diplomová práce. Plzeň: ZČU, 2016.

[14] Galvanické zinkování. Studentka. [online]. 13.12.2007 [cit. 2016-11-27]. Dostupné z: http://studentka.sms.cz/index.php?P_id_kategorie=7630&P_soubor=%2Fstudent%2Findex.php%3Fakce%3Dprehled%26ptyp%3D%26cat%3D89%26idp%3D%26detail%3D1%26id%3D4024%26view%3D1%26url_back%3D

[15] JIRÁSEK, J., SIVEK, M., LÁZNIČKA, P.: *Ložiska nerostů*. Ostrava: Anagram, 2010. **ISBN: 978-80-7342-206-6** [online]. 2006-2016 [cit. 2016-10-11]. Dostupné z: http://geologie.vsb.cz/loziska/loziska/rudy/chromit.html

[16] Krokoit. Minerály – Jiří Špalek. [online]. 2006-2016 [cit. 2016-10-11]. Dostupné z: http://www.minerals.cz/mineral/krokoit6

[17] Opravy a renovace veteránů. Vetren s.r.o.. [online]. 2014 [cit. 2016-10-11]. Dostupné z: http://www.vetren.cz/

[18] Galvanické povrchové úpravy. Slovácké strojírny, a. s.. [online]. 2013 [cit. 2016-11-05]. Dostupné z: http://www.sub.cz/mep-postrelmov/galvanovna/galvanicke-povrchove-upravy-zinkovani-cinovani.aspx

[19] Fotogalerie – atypická odmašťovací zařízení. QTS CZ s.r.o. – Quality Technology System. [online]. 2016 [cit. 2016-11-05]. Dostupné z: http://www.qts.cz/fotogalerie-atypicka-odmastovaci-zarizeni.html

[20] Video – pístní kroužky BUZULUK. BUZULUK. [online]. 2014 [cit. 2016-11-12]. Dostupné z: http://www.buzuluk.com/cz/divize-pistni-krouzky/video-pistni-krouzky

[21] Konzultace – Ing. Václav Solar, BUZULUK, a. s., 2016

[22] Materiálové listy – získané na KMM ZČU Plzeň, 2013

[23] EClab – manuál software společnosti Bio Logic

[24] SOLAR, V. *VANA_OPLACH*. Technická dokumentace firmy Buzuluk, a. s. Komárov, 2015

[25] CHOCHOLATÝ, O. *Osobní konzultace*. 2017

[26] KOLEKTIV AUTORŮ *Cvičení z fyzikální metalurgie a koroze kovů*. ÚKMKI VŠCHT Praha. [online]. 2002 [cit. 2017-03-12]. Dostupné z: https://www.yumpu.com/xx/document/view/34023958/ukazka

[27] ŠULC, R. *Koroze*. [online]. [cit. 2017-04-20]. Dostupné z: http://www.fsid.cvut.cz/cz/u218/PEDAGOG/predmety/1rocnik/chemie1r/prednes/CH_predn13-Ko.pdf

[28] HRSTKA, J., MÍŠEK, B. *Koroze a povrchová úprava kovů*. 1. vyd. Brno: Vysoké učení technické v Brně, 1973.

[29] *Multimediální výukový projekt Korozní inženýrství* [online]. [cit. 2017-04-20]. Dostupné z: http://old.vscht.cz/met/stranky/vyuka/labcv/korozni_inzenyrstvi_se/koroze/

[30] JONES, D. A. *Principles and prevention of corrosion.* New York. Prentice Hall.1996.

[31] REVIE, W. R. *Corrosion and Corrosion control. Willey Interscience*, 2008. **ISBN: 978-0-471-73279-2.**

[32] Titan. [online]. 2010 [cit. 2017-05-25]. Dostupné z: http://www.prvky.com/22.html

[33] Nerez materiál. Produkty. Plechy. 2017 [cit. 2017-05-25]. Dostupné z: http://www.nerezmaterial.cz/produkty-plechy

[34] CALDA, E., DUPAČ, V. *Matematika pro gymnázia – Kombinatorika, pravděpodobnost a statistika*. 4. vyd. Praha: Prometheus. 1999. **ISBN: 80-7196-147-7**