ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE

FAKULTA STROJNÍ

Ústav strojírenské technologie

VLIV VODÍKU PŘI TECHNOLOGII GALVANICKÉHO ZINKOVÁNÍ

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Autor: Bc. Martin Svoboda

Studijní obor: Výrobní a materiálové inženýrství

Vedoucí práce: Ing. Michal Pakosta

Praha 2015

OBSAH:

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK 6

I. TEORETICKÁ ČÁST 10

1. ÚVOD 10

2. OBECNÉ INFORMACE O GALVANICKÉM ZINKOVÁNÍ 12

2.1 VLASTNOSTI ZINKU 12

2.2 PRINCIP GALVANICKÉHO ZINKOVÁNÍ 13

2.2.1 Faradayovy zákony 14

2.3 VÝHODY A NEVÝHODY GALVANICKÉHO ZINKOVÁNÍ 17

3. VLIV VODÍKU PŘI GALVANICKÉM ZINKOVÁNÍ 17

3.1 OBECNÉ POZNATKY O VODÍKU 17

3.2 DEFORMACE VYVOLANÉ VODÍKEM 18

3.2.1 Vodíková křehkost 19

3.3 MOŽNOSTI HODNOCENÍ NAVODÍKOVÁNÍ 20

3.4 ODVODÍKOVÁNÍ 22

4. KOROZE 23

4.1 DRUHY KOROZÍ 24

4.1.1 Koroze podle vnitřního mechanismu 24

4.1.2 Koroze podle druhu korozního prostředí 25

4.1.3 Koroze podle druhu korozního napadení 26

5. ELEKTROLYTY V GALVANICKÉM ZINKOVÁNÍ 28

5.1 ALKALICKÉ KYANIDOVÉ LÁZNĚ 28

5.2 ALKALICKÉ NEKYNIDOVÉ LÁZNĚ 29

5.3 SLABĚ KYSELÉ LÁZNĚ 29

5.4 KYSELÉ LÁZNĚ 30

5.5 SLITINOVÉ LÁZNĚ ZINEK – ŽELEZO, ZINEK - NIKL 30

6. TECHNOLOGICKÝ POSTUP GALVANICKÉHO ZINKOVÁNÍ 32

6.1 PŘÍPRAVNÉ OPERACE 32

6.1.1 Mechanické úpravy povrchu 33

6.1.2 Chemické úpravy povrchu 33

6.2 DOKONČOVACÍ OPERACE 36

6.2.1 Pasivace 37

6.2.2 Lakování 38

II PRAKTICKÁ ČÁST 39

7. PŘÍPRAVA ZAŘÍZENÍ PRO VYLUČOVÁNÍ GALVANICKÝCH VRSTEV 39

8. MĚŘENÍ POKOVENÝCH VZORKŮ NA ZAŘÍZENÍ PRO HODNOCENÍ NAVODÍKOVÁNÍ - PCN 40

8.2 POKOVENÍ A MĚŘENÍ NA PCN 42

8.2.1 Kyanidová zinkovací lázeň Pragogal Zn 310 43

8.2.2 Alkalická zinkovací lázeň Pragogal Zn 3400 46

8.2.3 Slabě kyselá zinkovací lázeň Pragogal Zn 3700 49

8.2.4 Kyanidová kadmiovací lázeň 52

8.2.5 Alkalická slitinová lázeň ZnNi – Reflectalloy ZNA 55

8.2.6 Nepokovené vzorky 58

8.3 POROVNÁNÍ JEDNOTLIVÝCH METOD 59

8.3.1 Navodíkováno 59

8.3.2 Neodvodíkováno 59

9. TECHNICKO EKONOMICKÉ ZHODNOCENÍ 60

10. ZÁVĚR 63

11. SEZNAM PŘÍLOH 66

12. SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY 71

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

ε	teoretické množství vyloučeného kovu dle Faradayova zákona [g]
m	je skutečné množství vyloučeného kovu [g]
I	intenzita procházejícího proudu [A]
Jk	proudová hustota [$A \cdot dm^{-2}$]
t	doba, po kterou elektrický proud procházel elektrolytem [s]
r	účinnost (proudový výtěžek) [%]
α	elektrochemický ekvivalent [$mg \cdot C^{-1}$]
h	tloušťka povlaku [μm]
ρ	hustota vylučovaného kovu [$g \cdot cm^{-3}$]
S	plocha předmětu (katody) [cm^2]
T	teplota lázně [°C]
T_t	teplota tavení kovu [°C]
M	molární hmotnost vylučovaného kovu [$g \cdot mol^{-1}$]
n	počet elektronů vystupujících v katodové reakci
F	Faradayova konstanta [$C \cdot mol^{-1}$]
U	napětí na elektrolyzéru [V]
E_V	energie potřebná na vyloučení jednoho kilogramu vylučovaného kovu na katodě [$kWh \cdot kg^{-1}$]
r_{PB}	Pilling-Berdwordovo číslo [-]
V_o	molární objem oxidu korozního produktu kovu [mm^3]

V_{Me}	atomární objem kovu [mm^3]
Zn	zinek
Cd	kadmium
Ni	nikl
H	vodík
Co	kobalt
Fe	železo
K	draslík
Al	hliník
Pb	olovo
Cu	měď
Cr	chrom

Abstrakt

Cílem diplomové práce je rozbor problematiky vlivu vodíku při galvanickém zinkování. V teoretické části je popsán princip galvanického zinkování a vliv vodíku při galvanickém zinkování.

Experimentální část se týká pokovováním vzorků v pěti různých lázních. Každá lázeň má tři různé hodnoty proudové hustoty. Každý vzorek se ke konci měřil na zařízení pro hodnocení navodíkování, kde se měřila doba, za kterou dojde k porušení vzorku.

Klíčová slova: Galvanické zinkování, vodík, anoda, katoda, zinek, elektrolyt.

Abstract

The aim of this dissertation is the analysis of the problematic effect of hydrogen during galvanic zinc plating. The theoretical part describes the principle of galvanic zinc plating and effect of hydrogen during galvanic zinc plating.

The experimental part is focused on sample plating in five different solutions. Each solution has three different values of current density. At the end each sample was measured on device reviews hydrogen charging where time in which the sample becomes damaged has been measured.

Key words: galvanic zinc plating, hydrogen, anode, cathode, zinc, electrolyte.

Poděkování:

Velice rád bych poděkoval mému vedoucímu bakalářské práce Ing. Michalovi Pakostovi a mému konzultantovi Ing. Janu Kudláčkovi, Ph.D. za cenné rady a odbornou pomoc. Dále bych chtěl poděkovat Ing. Bc. Aleně Faltýnkové za pomoc, cenné rady a možnost měření v laboratoři společnosti Czech Airlines Technics, a.s.

Upozornění:

Podle § 17 zákona č. 35 ze dne 25.3.1965 Sb. o právu autorském a podle zákona č. 110 ze dne 25.8.1980Sb., o studiu na vysokých školách a zákona o závěrečných zkouškách, je diplomová práce duševním spoluvlastnictvím autora, vedoucího diplomové práce, zadávajícího závodu a fakulty strojní ČVUT.

Citace povoluje fakulta.

Podmínkou externího využití je smlouva s řešiteli.

Prohlášení:

Prohlašuji, že jsem svou práci vypracoval samostatně a použil jsem jen podklady uvedené v přiloženém seznamu. Nemám závažný důvod proti užití tohoto díla ve smyslu § 60 Zákona č. 121/2000Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon).

V Praze dne..... .....

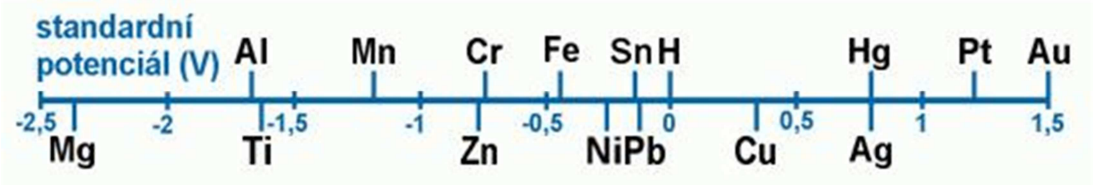
Podpis

I. TEORETICKÁ ČÁST

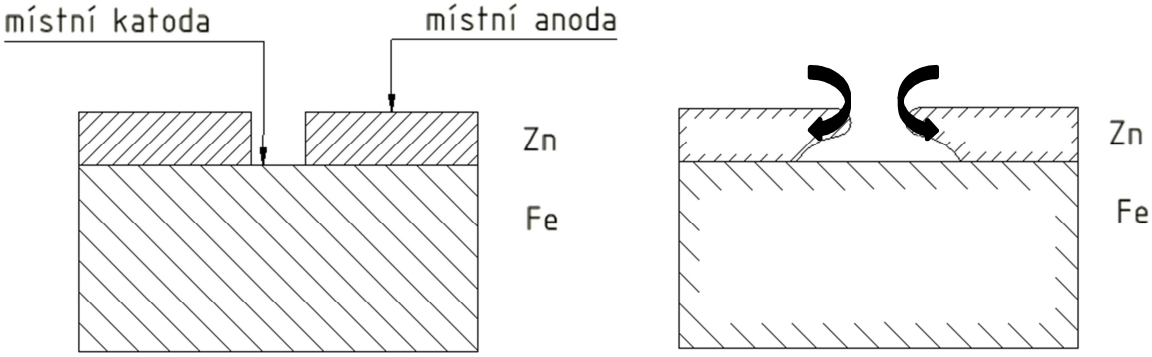
1. ÚVOD

Elektrolytické vylučování zinku neboli Galvanické zinkování je technologií pracující na principu elektrolýzy. Na tomto principu je založena i ostatní technologie galvanického pokovování - chromování, niklování atd. V dnešní době tvoří 40-50% všech elektrolyticky chráněných litin a ocelí, čili se jedná o jednu z nejvíce používaných ochran proti korozi za udržení přijatelných nákladů.

Jako nejčastěji vylučovaný kov je používán zinek a jeho slitiny. Ten má za důsledek to, že nám chrání základní materiál, především ocel proti negativním vlivům, především korozi. Jelikož je zinek podstatně elektronegativnější než železo (Obr. 1), tak se ve styku s železem zinek (zinková vrstva) v pórech či v elektrolytu chová jako anoda, která se rozpouští přednostně a pokrývá se vrstvou kysličníků (uhličitany, sírany) (Obr. 2). Tato vrstva má ten ochranný účinek, že zabraňuje další korozi. Pórovitost u zinkových povlaků nehraje zas tak velkou roli. Různá atmosférická prostředí mají na zinkové vrstvy rozdílný vliv. Například bylo zjištěno, že s vyšší teplotou vody, konkrétně 60°C, se zinek oproti železu stane ušlechtilejším kovem a už není oproti železu anodou, ale katodou. [1, 2, 3]



Obr. 1 Elektrochemická řada napětí kovů [4]



Obr. 2 Vznik místního článku v pórech pozinkované ocele a průběh koroze [1]

Při elektrolytickém ději, kdy probíhá vlastní pokovování, musí být pokovované materiály vodivé a musí být zapojeny jako katoda. Výjimkou jsou elektricky nevodivé materiály, které je zapotřebí před elektrolytickým pokovováním nejprve zvodivět, např. stříbřením. Vhodné materiály k elektrolytickému pozinkování jsou například různé ocelové součásti (obrobky, plechy, odlitky, výkovky apod.). Vzhledem k tomu, aby byly součásti kvalitně pozinkovány, tak tyto výrobky musí být nejprve očištěny (odstranění okují, zbytků forem a jader po odlévání, strusky po svařování, koroze, předchozích povrchových úprav atd.) a následně odmaštěny (více v kapitole 6). Rozmezí tlouštěk elekotrolyticky zinkových vrstev je různé, ale většinou se pohybuje v rozmezí 5 - 20 μm. Nejběžněji používané tloušťky (hromadné zboží) jsou 5 – 8 μm. Větší tloušťky se vytváří pouze na součástech s jednoduchou geometrií. Dle potřeby či přání zákazníka je možno vyloučit vrstvy i mimo rozmezí zmíněné výše. Použití zinkování a tloušťky vrstev udává tab. 1. Dále je možné na výslednou zinkovou vrstvu nanést pro zvýšení protikorozní ochrany pasivační či chromátovou vrstvu a utěsňovací lak. To má za následek zvýšení životnosti povlaku. Je však nutné brát v potaz, zdali by nebylo ekonomičtější s větší tloušťkou použít místo galvanického pozinkování pozinkování žárové. [5, 6, 7, 8]

Tab. 1 Tloušťka vrstev zinkových povlaků v závislosti na použití součásti a korozního prostředí, včetně namáhání [1]

Pozinkovaná součást /výrobek/	Korozní prostředí	Druh namáhání	Průměrná tloušťka povlaku [μm]
Ochrana součástí strojů a přístrojů, spojovacího materiálu /nýty, šrouby apod./, polotovary /plechy, dráty apod./	vnější atmosféra	lehké střední těžké	7 - 10 10 - 20 20 - 40
Součástí s mělkými závity	-	lehké	4 - 7
Svařované nádoby na vodu / vědra, vany apod./	voda z kohoutku	-	30 - 50
Potrubí pro benzín, nádrže pro benzín a naftu	benzín, nafta	-	20 - 50
Vodní nádrže, potrubí	tlaková voda, $T_{max.} = 60$ °C	-	30 - 50
Spojovací materiál / hřebíky, skoby apod./	vnější atmosféra	-	2 - 3

2. OBECNÉ INFORMACE O GALVANICKÉM ZINKOVÁNÍ

2.1 VLASTNOSTI ZINKU

Zinek je kov, který má modrobílou lesklou barvu. Je méně ušlechtilý, než železo (Obr. 1). Za teplot v rozmezí 100 -150 °C je velmi tažný. Má hexagonální krystalovou mřížku v těsném uspořádání. Působením vnější atmosféry se zinek pokryje vrstvou oxidů a odolává tak dobře atmosféře (za předpokladu, že není nadměrně znečištěna). Reakce s dalšími prvky v závislosti na teplotě udává Tab. 2.

Tab. 2 Reakce s dalšími prvky v závislosti na teplotě [9]

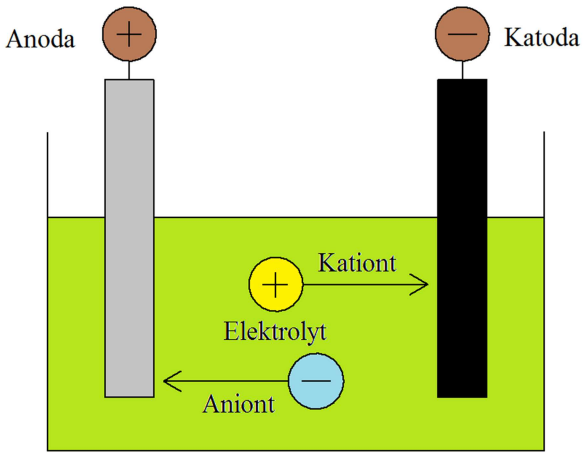
Teplota [°C]	reakce s dalšími prvky
60	sloučení se s halogeny
130	reakce se sírou
400	reakce s fosforem a arsenem
600	s amoniakem tvorba nitridu Zn_3N_2
700	reakce s vodní párou
900	sloučení se se selenem a tellurem

Tab. 3 Vlastnosti zinku [9, 10]

Vzhled	modrobílý, lesklý kov
Hustota [g·cm^{-3}]	7,14
Relativní atomová hmotnost [-]	65,39
Atomové číslo [-]	30
Bod tání [˚C]	419,58
Normální potenciál iontů [V]	-0,77
Tvrdost [HV]	40 - 100
Modul pružnosti [N.mm^{-2}]	8 -10·10^{4}
Pevnost v tahu [N.mm^{-2}]	38,7
Elektrický odpor [Ω.cm^{-1}]	5,5.10^{-6}

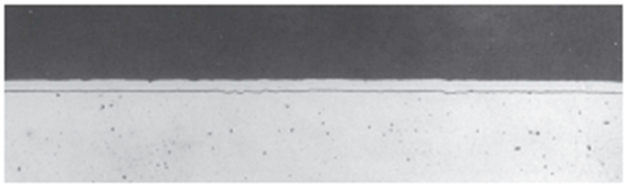
2.2 PRINCIP GALVANICKÉ ZINKOVÁNÍ

Elektrolýza je základem galvanického zinkování. Při tomto ději dochází za stejnosměrného proudu v lázni k disociaci záporně nabitých iontů z anody a kladně nabitých iontů na katodu. Při galvanickém zinkování se zinková anoda rozpouští a vzniklé ionty se vylučují na námi chtěný pokovený předmět (výrobek), čili na katodu (Obr. 3). [11, 12]

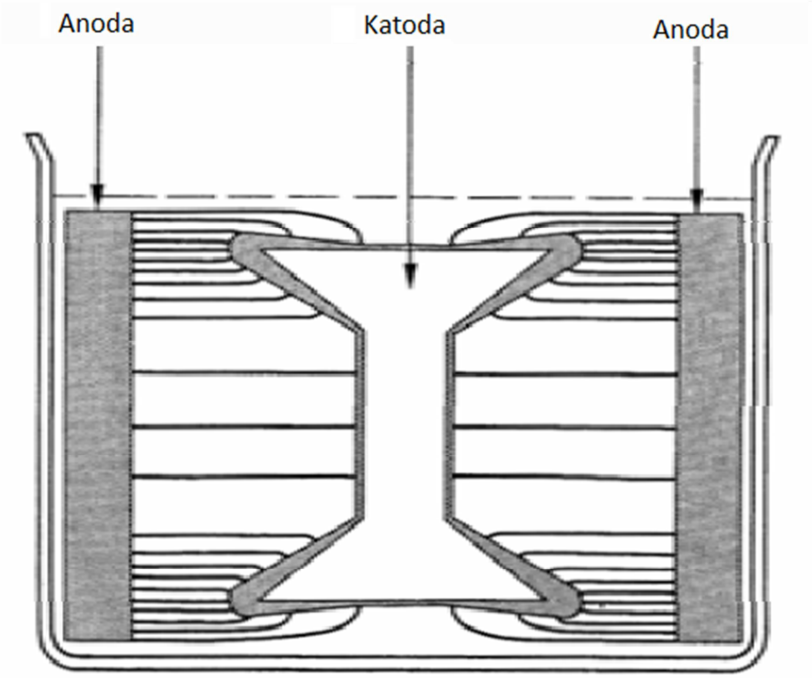


Obr. 3 Schéma galvanického zinkování [12]

Struktura galvanicky vyloučené zinkové vrstvy je velmi jemnozrnná a na povrchu ocelové součásti drží pouze mechanicky (Obr. 4). Jeli výrobek (katoda) tvarově složitější, tak to má za důsledek to, že během elektrolýzy nebude rovnoměrné rozložení proudu a tím pádem bude i rozdílná tloušťka vyloučeného zinku (Obr. 5). Tento negativní děj se dá eliminovat tím, že se do „slepých„ míst zavedou tzv. pomocné anody.



Obr. 4 Řez galvanicky naneseným povlakem zinku [5]



Obr. 5 Příklad nerovnoměrného rozložení proudu při elektrolýze [13]

2.2.1 Faradayovy zákony

Množství iontů, které jsou vyloučeny elektrickým proudem, je přímo úměrné době, po kterou proud o určité intenzitě procházel.

„Množství iontů vyloučených proudem této intensity za stejnou dobu je v přímém poměru s chemickými ekvivalenty těchto iontů, při čemž chemickým ekvivalentem iontů rozumíme poměr atomové váhy k valenci dotyčného iontu.“ [14, str. 27]

$$\varepsilon = \alpha \cdot I \cdot t \cdot r \qquad (1)$$

α - elektrochemický ekvivalent [$mg \cdot C^{-1}$]

ε - teoretické množství vyloučeného kovu dle Faradayova zákona [g]

I - intensita procházejícího proudu [A]

t - doba, po kterou elektrický proud procházel elektrolytem [s]

r - účinnost (proudový výtěžek) [%]

$$t = \frac{h \cdot \rho \cdot S \cdot 10}{\alpha \cdot I \cdot r} \qquad (2)$$

h - tloušťka povlaku [μm]

ρ - hustota vylučovaného kovu [$g \cdot cm^{-3}$]

S - plocha předmětu (katody) [cm^2] [1; 9]

Proudový výtěžek a elektrická energie potřebná na výrobu jednotkového množství zinku

Proudovým výtěžkem se rozumí poměr skutečného množství vyloučeného kovu k teoretickému množství, které je vypočteno podle Faradayova zákona. U ocelí, které jsou citlivé na vodíkovou křehkost, má proudový výtěžek veliký význam. Důvod je ten, že proud, který není využit, způsobuje vyloučení vodíku. Vodíkové křehkosti se podrobněji zabývá kapitola 3. Při elektrolytickém zinkování, kdy vyloučeným kovem je produkt na katodě, tak nás zajímá především proudový výtěžek katodový *r*, který lze stanovit podle následujícího vztahu:

$$r = 100 \cdot \frac{m}{\varepsilon} = \frac{100 \cdot n \cdot F \cdot m}{I \cdot t \cdot M} \cdot 100 [\%] \quad (3)$$

$$E_V = \frac{U \cdot I \cdot t}{3600 \cdot m} [\mathrm{kWh \cdot kg^{-1}}] \qquad (4)$$

r - účinnost (proudový výtěžek) [%]

m - skutečné množství vyloučeného kovu [g]

ε - teoretické množství vyloučeného kovu dle Faradayova zákona [g]

I - intensita procházejícího proudu [A]

t - doba, po kterou elektrický proud procházel elektrolytem [s]

M - molární hmotnost vylučovaného kovu [$g \cdot mol^{-1}$]

n - počet elektronů vystupujících v katodové reakci

F - Faradayova konstanta [$C \cdot mol^{-1}$]

U - napětí na elektrolyzéru [V]

E_V - energie potřebná na vyloučení jednoho kilogramu vylučovaného kovu na katodě [$kWh \cdot kg^{-1}$] [5]

Reakce zinku při elektrolýze

U zinku se provádí jeho vylučování z vodných roztoků dvojmocných solí. Potenciál rovnice uvolňování zinku je negativnější než rovnovážný potenciál vodíku. A proto při tomto vylučování bude tedy nejprve docházet k uvolňování vodíku. [15; 4] *„Tzn. reakce bude probíhat v anodickém směru. Proto je nutné vložit na katodu dostatečně velké záporné přepětí, aby reakce mohly v katolickém směru probíhat. V soustavě tak probíhají dvě reakce - vylučování zinku a vylučování vodíku“*. [15, str. 7] Součtem proudů těchto dvou reakcí je dán celkový proud procházející elektrolytickým systémem.

Působením stejnosměrného proudu přechází zinek z anody do roztoku

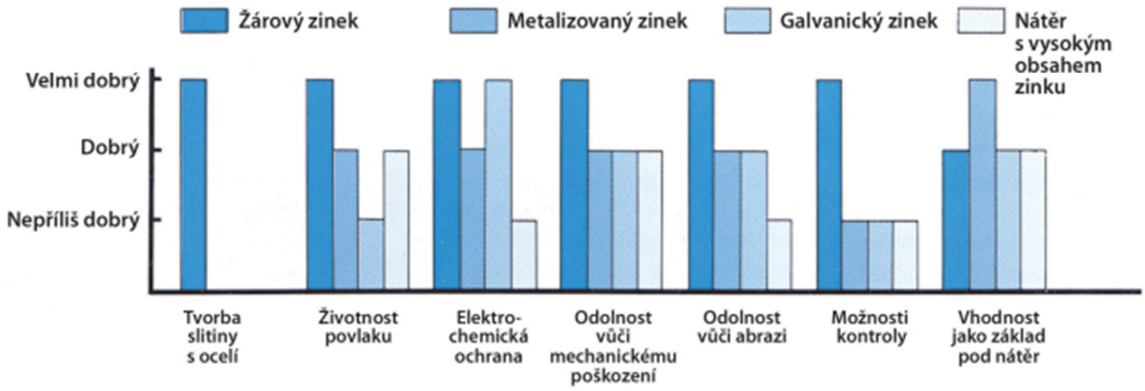
$$\mathbf{Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-}, \qquad (5)$$

se vylučuje na katodě, kterou je pokovovaný předmět

$$\mathbf{Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn.}$$ [15; 7, 13] (6)

Vylučování vodíku

$$\mathbf{H_3O^+ + e^- = H_2O + H} \qquad (7)$$ [16, 8]



Obr. 6 Porovnání vlastností různých zinkových povlaků a nátěrové hmoty s vysokým obsahem zinku [5]

2.3 VÝHODY A NEVÝHODY GALVANICKÉHO ZINKOVÁNÍ

Tab. 4 Výhody a nevýhody galvanického zinkování [3]

Výhody	*Nevýhody*
přijatelné vstupní náklady	*náročná ekologická likvidace odpadních produktů*
dlouhodobá trvanlivost ochranné povrchové vrstvy, povrch konstrukce obvykle není potřeba často udržovat	*velikost zinkovací lázně je omezená, nelze tedy zinkovat rozměrnější nerozebíratelné konstrukce*
malá pravděpodobnost vzniku chyb díky vytváření úpravy povrchu v kontrolovaném prostředí zinkovací linky s přesně definovanou technologií	*komplikace u zinkování slepých děr a dutin, vzniká vzduchová bublina nebo pracovní médium nemá kudy unikat při vytažení z lázně*
tloušťka zinkové vrstvy je snadno ovlivnitelná	*nemožnost vytvořit úpravu přímo na místě montáže*
možnost vytvořit povrch různých barevných odstínů například pomocí chromátování, které dále zvyšuje korozní odolnost	*při moření pomocí kyselin nebo při samotném zinkování se v lázni vylučuje vodík, který může pronikat do povrchu oceli a tím způsobovat vodíkovou křehkost*
jednoduchá kontrola kvality povrchu	*náročnost svařování ocelí se zinkovou ochrannou vrstvou, především kvůli ochraně obsluhy před vdechováním výpar zinku*

3. VLIV VODÍKU PŘI GALVANICKÉM ZINKOVÁNÍ

3.1 OBECNÉ POZNATKY O VODÍKU

Vodík je jeden z nejvíce rozšířených prvků na Zemi, kde se vyskytuje pouze ve sloučeninách. Vytváří sloučeniny se všemi prvky periodické soustavy prvků (hlavně uhlík, kyslík, síra a dusík) kromě prvků vzácných plynů. Volně se vyskytuje pouze ve vesmíru. Vodík má nejjednodušší strukturu skládající se z jediného protonu a jediného elektronu. Jedná se o lehký plyn bez zápachu a chuti, který je lehčí než vzduch. Hlavní

vlastnosti uvádí Tab. 5. V přírodě se vodík vyskytuje jako směs tří izotopů, které uvádí Tab. 6. [16, 17, 18]

Tab. 5 Vlastnosti vodíku [16, 17, 18]

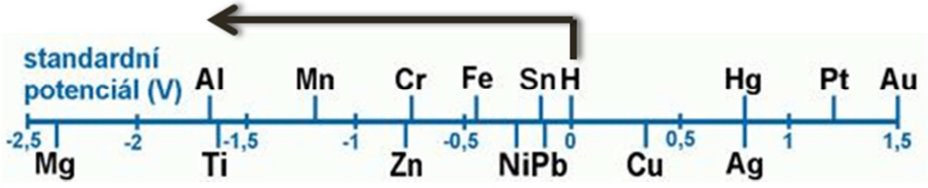
Atomové číslo	1
Atomová váha	1,008
Molekulová váha	2,016
Bod varu [°C]	-252,7
Bod tuhnutí [°C]	-259,1
Kritická teplota [°C]	-239,8
Barva	bezbarvý

Tab. 6 Přehled izotopů [16, str. 13]

Označení	Symbol	Atomová váha	Počet		
			elektronů	protonů	neutronů
Protium	H	1,00785	1	1	-
Deuterium	D	2,01418	1	1	1
Tritium	T	3,0162	1	1	2

3.2 DEFORMACE VYVOLANÉ VODÍKEM

Bylo zjištěno a vědecky ověřeno, že pokud se při elektrolytickém pokovování vylučuje kov, který je elektronegativnější než vodík samotný (Obr. 7), tak se vždy zároveň vylučují na katodě malé atomy vodíku. Ty pak dále díky svým malým rozměrům difúzně pronikají v atomární či protonové formě do řady kovů, a tím velice často podstatně ovlivňuje jeho vlastnosti. Konkrétně vzniklý vodík převážně snižuje mechanické vlastnosti pokovovaného materiálu (mez pevnosti, mez kluzu a tažnost) a ovlivňuje soudržnost galvanicky vyloučené vrstvy s pokovovaným materiálem. Také se ví, že čím má materiál větší pevnost v tahu a je v materiálu přítomnost fosfátu, tak je součást více náchylná k navodíkování. [19, 8, 20]



Obr. 7 řada prvků elektronegativnějších než vodík [8]

Tento jev je označen jako tzv. Volmerova reakce**.** [16, 8]

$$\mathbf{H_3O^+ + e^- = H_2O + H} \qquad (8)$$

Napětí dílu a rychlé změny teploty napomáhají k pronikání vodíku do materiálu. Tyto faktory mají za následek to, že se atomární vodík uvězní v trhlinách, pórech, fázových rozhraních, shluků dislokací či ve vakancích a vzniká tzv. vodíková past. Zde se atomární vodík mění na vodík molekulární, který poté nemůže z materiálu difundovat, tím stoupá jeho tlak a v materiálu vznikají póry. To způsobuje změnu v objemu a má za následek vznik vnitřních napětí. Pokud dojde u takto postiženého materiálu k deformaci, tak jsou tyto póry na lomové ploše ohraničené bílými ohraničenými skvrnami a mají hladké a lesklé vnitřní plochy, které jsou označovány jako tzv. rybí oka. Toto porušení se nazývá vznik zbrzděných lomů a je charakterizováno tím, že se materiál poruší ještě pod nižším napětím, než je jeho mez pevnosti v kluzu. Byly zjištěny maximální hodnoty koncentrace vodíku, které mohou při intenzivním navodíkování vzniknout. Tyto hodnoty se pohybují $10^2 – 10^3$ cm^3 H_2 na 100 g oceli. [21,22]

Vodík vzniklý podle Volmerovy reakce (8) má možnost dále s elektrolyticky vylučovaným kovem tvořit tuhý roztok. Aby vodík mohl difundovat, tak musí být splněny tyto podmínky: *„na povrchu kovu musí být udržována vysoká koncentrace vodíkových atomů a povrch musí být zbaven schopnosti katalyzovat sdružování vodíkových atomů na molekuly a musí podporovat přijímání atomového vodíku kovem“*. [16, str. 20]

Jestliže se kovový povlak vylučuje v oblasti přepětí, které je blízké difúznímu limitnímu proudu pro vodík, vznikne gradient hodnoty pH ve směru kolmém k povrchu katody. Přitom hodnota pH v bezprostřední blízkosti povrchu katody je tak velká, že umožňuje vznik hydroxidů v podobě koloidních zásaditých nerozpustných sloučenin, jež se absorbují a zarůstají do vyloučené vrstvy na hranicích zrn. Dalším rozkladem těchto sloučenin dochází v mřížce ke značným kontrakcím, vedoucím opět ke vzniku vnitřních napětí.“ [19, str. 2-3]

3.2.1 Vodíková křehkost

Jak už bylo zmíněné výše, tak téměř každé elektrolytické pokovování je doprovázeno vznikem vodíku. Hlavní příčiny vzniku vnitřních napětí jsou změny v krystalové mřížce kovu, které jsou vodíkem vyvolány. „*Tyto změny jsou způsobeny tepelnými efekty v elektrické dvojvrstvě*, *uzavíráním cizích atomů v mřížce vylučovaného kovu, nerovnoměrným rozmísťováním cizích částic v mřížce a po hranicích zrn s jejich*

následujícím přemísťováním difúzí, srůstáním malých krystalových jedinců ve větší krystaly a tvorba chemických sloučenin kovu s příměsemi doprovázená zvětšováním objemu. Protože velikost vnitřních napětí vznikajících při vylučování kovů za různých podmínek je velmi rozdílná, je zřejmé, že vnitřní napětí je citlivým ukazatelem strukturních změn i jiných procesů významných pro následující korozní děje.“ [21, str. 1]

Obecně je vznik vodíku nežádoucí jev, který není možné eliminovat, ale pouze ho řídit. Je mnoho způsobů, jak řídit množství vzniklého vodíku během elektrolytického procesu. Mezi tyto způsoby patří hlavně čistota a typ lázně, dále její parametry jako jsou teplota, proudová hustota a pH. Také vlastnosti kovového povrchu ovlivňují množství vzniklého vodíku, například složení materiálu, drsnost a čistota povrchu, teplené zpracování a zbytkové deformace. Obecně se ví, že u kyanidových lázní je díky přebytku volného kyanidu způsoben velmi silný vznik vodíku. Do nádrží se dávají různá míchadla či probublávající zařízení, která zajistí pohyb lázně a znesnadní tak ulpění vodíku na anodě. Bylo zjištěno, že pokud se bude snižovat teplota a zvyšovat proudová hustota, tak se bude velikost zrna snižovat a tím pádem se bude zvyšovat vnitřní napětí na úkor poklesu houževnatosti. Takto vzniklé napětí má za následek to, že se bude vyloučená vrstva povlaku odlupovat či praskat. Vrstva nebude se základním kovem soudržná, budou vznikat trhliny, puchýře či deformace jednostranně pokovených výrobků. Jediná technologie, kde lze tohoto jevu využít, je elektrolytické chromátování, kde se díky vzniklému povrchovému napětí na povrchu vytvoří tzv. mikrotrhlinkový povlak. [23, 24, 21, 8, 25]

Vznik vodíku během galvanického pokovení není pouze u pokovení samotného, ale je spjat i s předúpravami. To se týká například moření či dekapování (kapitola 6.1.2) a v poslední řadě elektrochemického odmašťování (kapitola 6.2.1)

3.3 MOŽNOSTI HODNOCENÍ NAVODÍKOVÁNÍ

V dnešní době jsou v praxi pro hodnocení navodíkování základního materiálu během procesu galvanických úprav používány hlavně statické mechanické metody. Např.: mechanické zkoušení dle společnosti Greenslade & Company, hodnocení navodíkování dle firmy SurTech GmbH, které mají tu nevýhodu, že jsou velmi drahé a ekonomicky náročné. Níže jsou popsány možné příklady hodnocení navodíkování a další možnosti hodnocení navodíkování se věnuje praktická část této práce. [22, 26]

Testy vodíkového křehnutí dle firmy SurTech GmbH

Tab. 7 Příklad technologického postupu hodnocení navodíkování šroubů podle společnosti Greenslade & Company [22, str. 3]

operace	popis
1	13 šroubů je přišroubováno do zkušební podložky s mezerou o výšce 3 závitů.
2	Zkušební podložka je upnuta do zkušebního přípravku a prvních 5 šroubů je momentovým klíčem utaženo až do jejich selhání. Z napětí nutného k tomuto selhání je vypočtena průměrná hodnota a vynásobena 0,8 (80 % tohoto napětí). Použít lze i kratší metodu: Hodnoty jednotlivých napětí nutných k selhání šroubů jsou sečteny a vynásobeny 0,16 (16 %). Obě takto získané hodnoty stanovují tzv. testovací utahovací moment.
3	Zbylých 8 šroubů je utaženo na hodnotu testovacího utahovacího napětí a takto ponecháno po dobu 24 hodin.
4	Po 24 hodinách jsou šrouby povoleny a znovu utaženy na hodnotu testovacího napětí.

POZN.: Minimální počet zkušebních vzorků je 13, pokud počet vyráběných kusů přesáhne množství 250 000 kusů, mělo by být přidáno pro každých dalších 250 000 kusů vždy minimálně 8 vzorků.

Pokud některý ze šroubů během 24 hodin či během znovu-utahování selže, vyskytla se vodíková křehkost a postup je označen za navodíkující. Poté je třeba změnit celý postup povrchové úpravy nebo podstoupit tepelnou úpravu, která zaručí odvodíkování součásti. Poté se zkouška opět provede. Pokud všechny šrouby vydrží, tak je test zdárně dokončen. [22]

Testy vodíkového křehnutí dle firmy SurTech GmbH

Jelikož se při hodnocení navodíkování jedná o destruktivní zkoušky, tak aby byly výsledky vypovídající, je nutné vybrat z jednotlivých šarží vhodné počty vzorků, které podstoupí stejný technologicky proces povrchové úpravy. Poté je možné je podrobit zkouškám.

Vzorky musí splňovat následující kritéria:

• Vzorky reagují citlivěji na vodíkové křehnutí než kontrolované zboží.

• Vzorky proběhnou společně se zbožím všechny kroky procesu.

• Vzorky jsou srovnatelné vzhledem k povrchové úpravě.

• Poškození vzorků lze bezpečně zjistit.

Pracovníky výzkumného oddělení firmy BOSCH ve Schwieberdingenu byly navrhnuty jako vzorky pojistné kroužky dle DIN 471 5 x 0,6; 650 HV.[22]

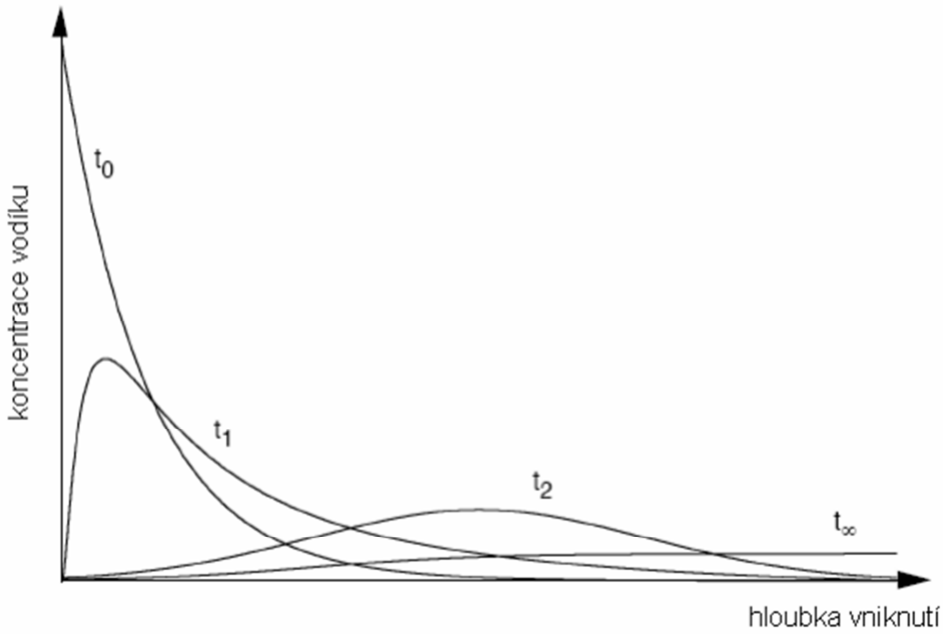
Tab. 8 Příklad technologického postupu hodnocení navodíkování šroubů podle společnosti SurTech GmbH [22, str. 4]

operace	popis
1	Vždy 25 pojistných kroužků absolvuje všechny procesní stupně dané povrchové úpravy společně se zbožím.
2	Poté se kroužky natáhnou na skleněnou tyč o průměru 5 mm pomocí kleští se stavěcím šroubem, aby nedošlo k příliš velkému roztažení kroužků. Kroužky musí jít na tyč natáhnout, aniž by praskly.

Pokud ani jeden vzorek po 24 hodinách nepraskne, tak se test považuje za úspěšný.

3.4 ODVODÍKOVÁNÍ

Obecně platí, že veškeré součásti vyrobené z materiálu, který má větší pevnost v tahu než 1100 $N \cdot mm^{-2}$ (tvrdost 36 HRC), tak musí podstoupit odvodíkování. Je důležité si uvědomit, že rekombinovaný vodík, který je ve vodíkových pastech, už není možné žádným způsobem odstranit, čili je možné odstranit pouze vodík atomární. Každá galvanická povrchová úprava (zinkování, kadmiování, chromování atd.) má jinou rychlost navodíkování. Proto pro každou povrchovou úpravu je dána specifikace odvodíkování podle ČSN ISO, AMS nebo konkrétně dána zákazníkem teplota, výdrž na teplotě a maximální časová prodleva mezi dokončením pokovení a daným začátkem odvodíkování. Pokud není dána žádná specifikace odvodíkování, tak se v praxi používá teplota 190±14°C po dobu minimálně 24 hodin (pro zinkování a kadmiování) a minimálně 12 hodin (pro chromování). [26, 27, 28]



t_o: přímo po povrchové úpravě *t_1: krátce po povrchové úpravě*

t_2: po několika hodinách *t_∞: rovnovážný stav*

Obr. 8 Průběh koncentrace vodíku po různých dobách [26]

Je známo, že po galvanickém zinkování se velká část vzniklého vodíku ještě nachází v blízkosti hranice fází železo/zinek a vzniká tak vysoký gradient koncentrace ve směru ke hranici fází, který by zpočátku mohl napomoci rychlému vypuzení. Odbouráváním gradientu koncentrace se snižuje rychlost migrace (Obr. 8). Dále existuje ještě jeden gradient a to gradient koncentrace ve směru do vnitřku materiálu, který má za následek, že část vodíku proniká hlouběji do materiálu. Vyrovnávání rozdílů koncentrací způsobí to, že rychlost migrace klesá. Z toho plyne, že aby byl využit počáteční vysoký gradient koncentrace ve směru na povrch, tak by mělo začít odvodíkování (tepelná úprava) co nejdříve po galvanické povrchové úpravě. [26, 27, 28]

4. KOROZE

Korozi je definována jako postupné, samovolně probíhající rozrušování kovů chemickými a fyzikálně-chemickými vlivy okolního prostředí. Koroze je nežádoucí vliv způsobující v závislosti na čase a prostředí postupné znehodnocování materiálu (mechanické vlastnosti, vzhled apod.) a nakonec vede k úplnému rozpadu kovu. Materiál a prostředí neboli korozní systém, který směřuje stavu, který je pravděpodobnější – má menší volnou entalpii má za následek samovolný průběh korozního procesu. [24, 29]

Tab. 9 Stupně korozní agresivity dle ČSN EN ISO 9223[5]

Stupeň korozní agresivity	Korozní úbytek kovů (r_{corr})			
	uhlíková ocel		zinek	
	Úbytek hmotnosti [$g \cdot m^{-2}$]	Úbytek tloušťky [μm]	Úbytek hmotnosti [$g \cdot m^{-2}$]	Úbytek tloušťky [μm]
Cl	≤ 10	≤ 1,3	≤ 0,7	≤ 0,1
C2	> 10 až 200	> 1,3 až 25	> 0,7 až 5	> 0,1 až 0,7
C3	> 200 až 400	> 25 až 50	> 5 až 15	> 0,7 až 2,1
C4	> 400 až 650	> 50 až 80	> 15 až 30	> 2,1 až 4,2
C5-I	> 650 až 1 500	> 80 až 200	> 30 až 60	> 4,2 až 8,4
C5-M	> 650 až 1 500	> 80 až 200	> 30 až 60	> 4,2 až 8,4
CX	1 500 < r_{corr} ≤ 5 500	200 < rcorr ≤ 700	60 < rcorr ≤ 180	8,4 < rcorr ≤ 25

4.1 DRUHY KOROZÍ

Korozní napadení je možné rozdělit podle několika hledisek:

1. podle vnitřního mechanismu
2. podle typu korozního prostředí
3. podle typu korozního napadení

4.1.1 Koroze podle vnitřního mechanismu

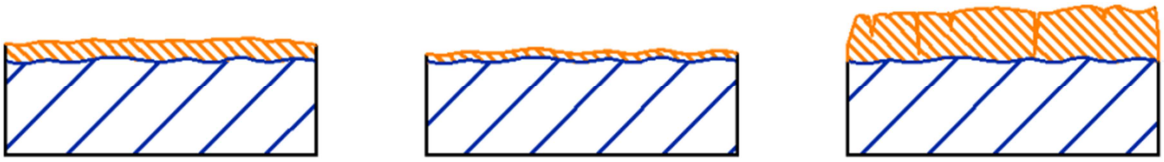
a) chemická

Nedochází zde ke vzniku elektrochemického článku. Probíhají pouze chemické reakce mezi prostředím a materiálem. Vytvořené zplodiny zůstávají v místech napadení. Platí zákony chemické kinetiky. Vzniká koroze na povrchu materiálu. Korozní produkt jsou tvořeny převážně oxidy kovů, uhličitany, sírany nebo chloridy. Náchylnost materiálu k chemické korozi se vyjadřuje Pilling-Berdwordovo číslo r_{PB}, lze díky němu také určit, zdali má vrstva ochranný charakter nebo ne.

$$r_{PB} = \frac{V_o}{V_{Me}} \qquad (9)$$

V_o = molární objem oxidu korozního produktu kovu

V_{Me} = atomární objem kovu [30, 31]



$r_{PB} \geq 1$ $r_{PB} < 1$ $r_{PB} >> 1$

Obr. 9 Tloušťka a charakter oxidické vrstvy v závislosti na hodnotě Pilling-Berdwordova čísla r_{PB} [30, 31]

$r_{PB} \geq 1$ vrstva má ochranný charakter

$r_{PB} < 1$ vrstva nemá ochranný charakter

$r_{PB} >> 1$ vrstva je nestabilní, velká tloušťka vede k vnitřnímu pnutí a odlupování vrstvy

Tab. 10 Hodnoty Pilling-Bedwordova čísla u různých kovů a jejich oxidů [32]

Kov	K	Al	Pb	Zn	Cu	Ni	Fe		Cr
Oxid	K_2O	Al_2O_3	PbO	ZnO	CuO_2	NiO	FeO	Fe_2O_3	Cr_2O_3
r_{PB}	0,45	1,28	1,31	1,55	1,64	1,65	1,8	2,14	2,07

b) elektrochemická

Základem je oxidační (anodická) a redukční (katodická) elektrodová reakce ve vodivém prostředí a tím pádem dochází ke vzniku galvanických článků. Při anodické reakci dochází ke korozi kovů. „ *Při katodické reakci jsou v roztoku redukovány některé složky korozního prostředí spotřebováním elektronů (vybíjením iontů vodíku nebo redukcí kyslíku rozpuštěného v elektrolytu). Obě reakce probíhají současně a jsou na sebe vázány (elektrony uvolněné při anodické reakci jsou spotřebovány redukční reakcí),,.* [31, str. 21] Současně probíhá i chemická koroze. Vytvořené zplodiny zůstávají i mimo místa napadení. Platí elektrochemické zákony. Na rozhraní kov – elektrolyt vzniká potenciální rozdíl, který nedokážeme stanovit, a proto se stanovuje k vodíkové elektrodě. [31, 32, 33]

4.1.2 Koroze podle druhu korozního prostředí

a) atmosférická koroze

Je nejrozšířenější, bylo zjištěno, že až 60% všech korozních ztrát je právě způsobeno atmosférickou korozí. Vlhkost je u této koroze rozhodujícím faktorem ovlivňující rychlost tohoto děje. Dále je rychlost atmosférické koroze závislá na agresivních plynných a tuhých nečistot v okolní atmosféře. Nejagresivnějším produktem, který vznikne spalováním paliv s obsahem síry je SO_2. Další agresivní produkty vzniklé průmyslovými exhalacemi jsou například NaCl, H_2S, Cl_2, HCl a v poslední řadě vedlejší produkty vzniklé průmyslovou výrobou NO_2, NH_3, CO_2 .

b) koroze v kapalinách

Nejčastějším případem je koroze ve vodách. Intenzita koroze je ovlivňována různými chemickými látkami kyselého i zásaditého charakteru, které jsou ve vodě rozpuštěny. Dále je intenzita koroze dána druhem vody (pitná, průmyslová a odpadní), ve kterém jsou obsaženy i různé plyny (O_2 a CO_2) či látky pevného charakteru jako mechanické nečistoty, kaly a různé soli (Ca, Mg) a jiné látky. Jelikož u oceli na rychlost koroze má největší vliv kyslík ve vodě, tak je snaha u uzavřených vodních systému volit takové konstrukční řešení, které obsah kyslíku eliminuje, například zamezení přístupu kyslíku čí odplyňování. U některých kovů, například hliník či měď má kyslík pozitivní vliv, protože vytvoří ochrannou pasivní vrstvu. [29]

c) koroze v plynech

Projevuje se přímým působením atomů a molekul plynu na kovový materiál. Během tohoto procesu vznikají chemické sloučeniny. Největším faktorem určující korozní rychlost je kyslík a pracovní podmínky, pří kterých působí. Do těchto provozních podmínek se řadí především teplota a parciální tlak okysličujícího plynu. [29]

d) půdní koroze

Tato koroze je velice zvláštní druhem, protože půda je tvořena jak fází tuhou, tak i plynnou a kapalnou. Největší význam z korozního hlediska má fáze kapalná, ta tvoří vodné roztoky elektrolytů, ve kterých jsou obsaženy různé plyny. V plynné fázi je obsažen kyslík, dusík a oxid uhličitý. Jelikož je v dnešní době spousta zařízení uložena v půdě, tak je třeba se této problematice věnovat a brát jí v potaz. [29]

4.1.3 Koroze podle druhu korozního napadení

a) rovnoměrná

Jelikož tato koroze je rovnoměrně rozprostřená po celé ploše, tak je nejpříznivější, než druhy korozí zmíněných níže. Rychlost úbytku materiálu díky této korozi lze také experimentálně zjišťovat. Poté se zjištěné výsledky udávají v [$g \cdot m^{-2} \cdot den$] nebo v [$g \cdot m^{-2} \cdot rok$]. Bylo zjištěno, že se tato rychlost mění s časem. Na začátku je tato korozní rychlost větší a s přibývajícím časem klesá, proto se ve výsledku udává její časový průměr. Na druhou stranu u některých kovů může tato koroze působit i příznivě, například oxidická vrstva u mědí, tzv. „měděnka„ či oxidická vrstva u hliníku, která dále chrání materiál před vlivem atmosféry.[29]

b) nerovnoměrná

Tato koroze nepůsobí po celé ploše, ale napadá materiál jen v určitých místech. Zjištění této koroze je těžší, jak u koroze rovnoměrné a je proto více nebezpečná. Koroze vzniká v těch místech, kde se mění lokální složení materiálu, například vměstky a také v místech, kde se mění korozní prostředí. Do nerovnoměrné koroze jsou zařazeny:

- **koroze bodová a důlková**

  Bylo zjištěno, že tato koroze se hodně vyskytuje u pasivovaných materiálů. Princip je ten, že porušením ochranné pasivní vrstvy se vytvoří aktivní korozní centra. Rozdíl mezi bodovou a důlkovou korozí je v porovnání rozměru důlku a jeho hloubky. Důlková má průměr důlku větší, než je jeho hloubka a bodová naopak.

- **koroze mezikrystalická**

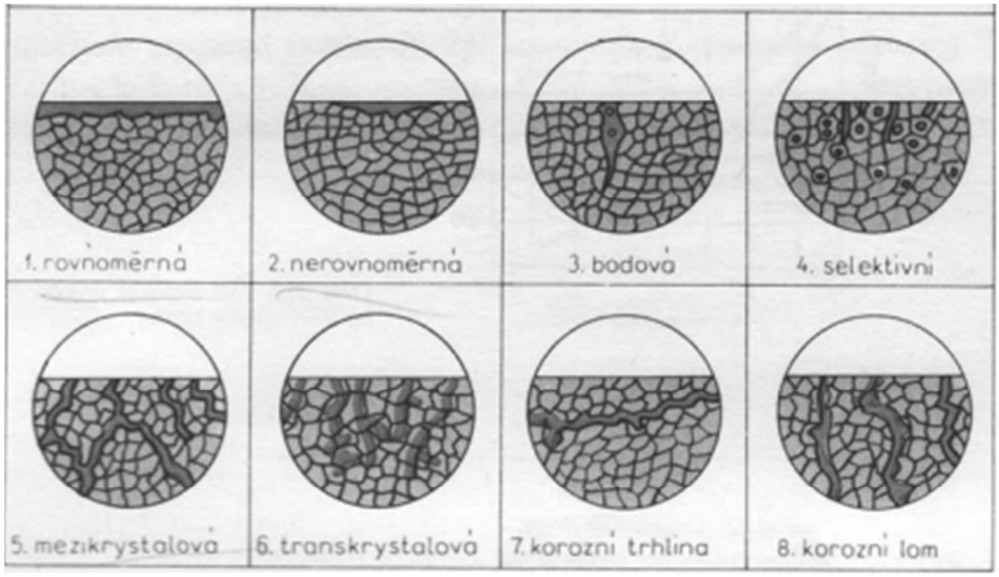
  Protože je rychlost koroze po hranicích zrn rychlejší, než kdyby měla koroze napadnout samotné zrno, tak postupuje právě po těchto hranicích zrn.

- **koroze transkrystalilcká**

  Je opakem mezikrystalové koroze, šíří se přes zrna. Tato koroze je velmi nebezpečná, jelikož působí pod povrchem součásti, a tím pádem jí nelze běžně vizuálně spatřit.

- **koroze selektivní**

  Vzniká u vícefázových materiálů. Princip je tem, že napadá pouze jednu fázi daného materiálu. [24, 29, 32, 34]



Obr. 10 koroze rovnoměrná a nerovnoměrná [32]

5. ELEKTROLYTY V GALVANICKÉM ZINKOVÁNÍ

Stejně jako tomu je u jiných typů elektrolytických pokovení, např. niklování, mědění apod., tak i složení zinkovacích elektrolytů je velice rozmanité. Lze vylučovat jak matné, tak i dokonale lesklé povrchy. Obecně však platí, že elektrolyt musí zaručovat neměnný potenciál vylučování zinku a dokonalou rozpustnost anod. Dále musí být zachována čistota elektrolytu, čili nesmí se měnit jeho chemické složení, aby pokovování probíhalo bez problémů a jak má a aby výsledná vyloučená vrstva měla požadované vlastnosti. Jedním z hlavních faktorů je ukazatel pH elektrolytu, který se podle potřeb upravuje přidáním kyselin nebo zásad. Bylo zjištěno, že kvůli nízké polarizaci katod je u elektrolytů z jednoduchých solí struktura povlaku hrubozrnná. Na druhou stranu, vysoká polarizace katod u elektrolytů z komplexních aniontů má vyloučená vrstva jemnozrnnou strukturu.

V technické praxi se v současné době využívá 5 základních typů zinkovacích lázní:

- alkalické kyanidové lázně
- alkalické nekyanidové lázně
- slabě kyselé lázně
- kyselé lázně
- slitinové lázně zinek – železo, zinek – nikl [3, 13, 35]

5.1 ALKALICKÉ KYANIDOVÉ LÁZNĚ

Jsou nejstarším typem lázní. Nositelem zinku je kyanid zinečnatý. Další organické přísady jsou volný kyanid, alkalický hydroxid a uhličitan. Do lázně lze přidat i sirník sodný, díky kterému je jemnější zrno vyloučeného povlaku a výsledný povlak je lesklejší. Lesklého povrchu lze také docílit přidáním přísad, které jsou na bázi makromolekulárních povrchově aktivních látek, například želatiny. Tento typ lázně má velmi dobrou hloubkovou účinnost a povlaky jsou velmi dobře přilnavé. Další výhoda je ta, že není třeba dokonalá předúprava povrchu a má vysokou vylučovací rychlost (až 1,3 $\mu m \cdot min^{-1}$). Mezi nevýhody patří hlavně použití silně jedovatých kyanidů a s tím spojená jejich hospodářství, skladování a nákladná ekologická likvidace, dále má tato lázeň malý proudový účinek. Jako další nevýhoda je navodíkování ocelového povrchu součásti a špatné pokovení litin. V dnešní době jsou používány v nízkokoncentrační formě a to pouze tehdy, když nelze použít jiný zinkovací elektrolyt. [10, 29, 35]

Tab. 11 Příklad typického složení a parametrů alkalických kyanidových elektrolytů [36]

Zinek [$g \cdot l^{-1}$]	10-50
Hydoxid sodný [$g \cdot l^{-1}$]	75-150
Kanid sodný [$g \cdot l^{-1}$]	10-100
Teplota [°C]	20-30
Proudová hustota na katodě [$A \cdot dm^{-2}$]	0,1-5

5.2 ALKALICKÉ NEKYNIDOVÉ LÁZNĚ

Nositelem zinku je zinečnatový komplex $[Zn(OH)_4]^{2-}$. Zvýšení vodivosti lázně a zajištění její stability zaručuje alkalický hydroxid. Dalšími komplexotvornými látkami jsou různé organické přísady. Výsledný povrch je matný, ale pomocí přísad lze dosáhnout i velice lesklého povrchu. Hlavní výhoda je ta, že lázeň neobsahuje žádné jedovaté látky a tím pádem je i levnější likvidace lázně. Stejně jako u kyanidových lázní, tak ani zde díky vysoké alkalitě lázně nejsou kladeny velké nároky na předúpravu povrchu součásti. Mezi nevýhody patří hlavně malá vylučovací rychlost (max. 0,7 $\mu m \cdot min^{-1}$), horší mechanické vlastnosti povrchu (menší tažnost a větší tvrdost) a hloubková účinnost, než u kyanidových lázní. Díky změnám tlakového vnitřního pnutí, které se ustálí v řádech dnů až týdnů, se může výsledná vrstva začít odlupovat. Vyšší proudové hustoty vedou k riziku navodíkování základního ocelového materiálu a vrstva se opět může začít odlupovat.
[10, 13, 29, 35]

Tab. 12 Příklad typického složení a parametrů alkalických bezkyanidových elektrolytů [36]

Zinek [$g \cdot l^{-1}$]	6-16
Hydoxid sodný [$g \cdot l^{-1}$]	75-150
Teplota [°C]	18-30
Proudová hustota na katodě [$A \cdot dm^{-2}$]	0,1-5

5.3 SLABĚ KYSELÉ LÁZNĚ

V Dnešní době jsou v technické praxi nejrozšířenější. Jsou dvojího druhu:

1) s amonnými ionty, zde jsou nositelem zinku amokomplexy zinku a chlorizinečnaté komplexní anionty. Vodící solí je chlorid amonný.

2) bez amonných iontů, kde jsou nositelem zinku pouze chlorozinečnaté anionty. Vodící solí je zde chlorid sodný nebo chlorid draselný.

Mezi výhody patří, že při použití leskutvorných přísad má výsledná vrstva velice jemné krystaly lze dosáhnout téměř zrcadlového lesku pokovené součásti a má i dekorativní využití. Další výhodou je vysoká vylučovací rychlost, má dobrou krycí schopnost a katodový proudový výtěžek je mezi 92 – 98 %. Jelikož v těchto lázních téměř nevzniká žádný vodík, tak je zamezeno vodíkové křehkosti a je možno pokovit i velmi pevných ocelí včetně šedé i temperované litiny. Mezi hlavní nevýhody patří vysoký požadavek na předúpravu povrchu a velké nároky na čistotu lázně. Také součásti s kapilárními štěrbinami působí negativně, protože ve štěrbinách mohou zůstat zbytky neopláchnuté lázně, která je k oceli agresivní a povrch se špatně pokoví, to má za následek korozi železa. Lázně jsou vhodné pro závěsové i hromadné pokovení. [10, 13, 29, 4035]

Tab. 13 Příklad typického složení a parametrů slabě kyselých elektrolytů [36]

Zinek [$g \cdot l^{-1}$]	25-45
Chlorid draselný [$g \cdot l^{-1}$]	170-180
Kyselina boritá [$g \cdot l^{-1}$]	20-35
pH	4,8-5,5
Teplota [°C]	20-50
Proudová hustota na katodě [$A \cdot dm^{-2}$]	0,1-8

5.4 KYSELÉ LÁZNĚ

Díky vysokým proudovým hustotám, jsou vhodné pro zinkovací linky pro pokovování drátů a pásů za vysokých rychlostech posuvu. Nevýhodou je velmi malá hloubková účinnost, proto se nedá kromě výše zmíněných pokovovaných součástí (dráty a pásy) v praxi použít. Vyloučená vrstva má velmi hrubou strukturu. Povrch je matný až houbovitý. Tomu lze předejít přidáním leskutvorných přísad. [29]

5.5 SLITINOVÉ LÁZNĚ ZINEK – ŽELEZO, ZINEK - NIKL

Tyto slitinové lázně Zn-Fe, Zn-Ni patří k nejmodernějším elektrolytům. Hlavní výhoda je mnohem vyšší korozní odolnost, než má čistý povlak zinku. Nikl mění potenciál základní vrstvy, vrstva zůstává vůči železu a oceli stále záporná, ale je ušlechtilejší než čistý zinek a koroduje tak pomaleji. U Zn – Fe elektrolytu výsledný povlak obsahuje kromě zinku 0,4 až 0,8 % železa elektrolyt Zn – Ni kromě zinku obsahuje 12 až 15 %

niklu. Jelikož má elektrolyticky vyloučená vrstva v elektrolytu Zn – Ni minimálně 3 x vyšší korozní odolnost než zinková vrstva a odolává cyklickým změnám, tak se používá na ochranu součástí převážně v automobilovém průmyslu. [13, 35, 37]

Mezi další přednosti patří:

- **Tepelně stabilní ochrana proti korozi**
  Zinek má teplotu tání 419°C, ale slitina ZnNi (12-15% Ni) má teplotu tání 700°C. To vede k použití v motorovém prostoru automobilu, či na jiných místech se zvýšenou teplotou.

- **Dobrá otěruvzdornost**
  Galvanicky vyloučené povlaky z čistého zinku mají tvrdost 40 – 150 HV, kdežto povlaky ZnNi mají tvrdost v rozmezí 410 – 450 HV.

- **Dobrá přilnavost následných organických povlaků**
  V praxi převážně kataforéza či práškové lakování.

- **Žádná tvorba whiskerů**
  Povlaky z alkalických zinkovacích povlaků jsou náchylné ke tvorbě whiskerů. Bylo zjištěno, že se vytváří v období několika dnů až týdnů po pokovení. Výsledek je ten, že prorůstáním whiskerů přes vyloučený povlak se začne porušovat struktura povlaku. To vede ke zvýšení drsnosti a hlavně narušení ochranného protikorozního povlaku. U ZnNi se whiskery netvoří.

Existují dva typy lázně ZnNi. Alkalické (obsah zinku 6 až 10 $g \cdot l^{-1}$, obsah niklu 0,6 až 1,5 $g \cdot l^{-1}$) a kyselé (obsah zinku i niklu je 28 až 35 $g \cdot l^{-1}$). Alkalické mají tu výhodu, že oproti kyselým mají lepší rozložení tlouštěk vyloučeného povlaku a pracují s nižší proudovou hustotou. Výhody a nevýhody alkalické a kyselé lázně udává Tab. 14. [37]

Tab. 14 Porovnání výhod a nevýhod alkalických a kyselých ZnNi lázní a jejich vhodnost užití [38, str. 3]

lázeň	alkalická	kyselá
díly	vhodné pro komplexní, velké a jednoduché dílce	vhodné pro malé díly, spojovací materiál, vhodné pro litinu, brzdové dílce
pokovení litiny	+	+++
lesk povlaku	++	+++
proudová účinnost	++	+++
distribuce tloušťky povlaku	+++	+
homogenita a distribuce Ni	+++	++
korozní odolnost	+++	++
likvidace odpadních vod	+	++
náklady na pokovení	+	++

Tab. 15 Příklad typického složení a parametrů alkalického ZnNi elektrolytu [Příloha č. 4]

Zinek [$g \cdot l^{-1}$]	10,43
Nikl [$g \cdot l^{-1}$]	0,97
Hydroxid sodný [$g \cdot l^{-1}$]	134,3
Teplota [°C]	21-27
Proudová hustota na katodě [$A \cdot dm^{-2}$]	3,3 - 6,6

Tab. 16 Příklad typického složení a parametrů kyselého ZnNi elektrolytu [Příloha č. 3]

$Zinek^{2+}$ [$g \cdot l^{-1}$]	9
$Nikl^{2+}$ [$g \cdot l^{-1}$]	18
Chloridy [$g \cdot l^{-1}$]	139
Kyselina boritá [$g \cdot l^{-1}$]	20
Teplota [°C]	24
Proudová hustota na katodě [$A \cdot dm^{-2}$]	1,1 - 4,3

6. TECHNOLOGICKÝ POSTUP GALVANICKÉHO ZINKOVÁNÍ

6.1 PŘÍPRAVNÉ OPERACE

V praxi je nemožné, aby součásti, které chceme pokovit, byly dokonale čisté. Vždy na sobě mají nějaké nečistoty, ať už větší či menší. Těmito nečistotami mohou být různé

oleje, tuky, korozní zplodiny, zbytky předešlých povrchových úprav či nečistoty spojené s předešlou výrobou (zbytky forem po odlévání, okuje apod.). Před elektrolytickým pokovováním musí být tyto nečistoty odstraněny. Pokud budou na pokovovaných součástech nečistoty, tak to bude mít za následek to, že výsledná vyloučená vrstva špatně přilne a v horším případě nepřilne vůbec a tím pádem bude snížena korozní odolnost pokovované součásti. Další negativní následek nečistot je ten, že výsledná vrstva bude mít nestejnosměrný vzhled.

Podle typu úprav se používají dvě skupiny odstranění nečistot, a to mechanické úpravy povrchu a chemické úpravy povrchu.

6.1.1 Mechanické úpravy povrchu

Je třeba zmínit, že mechanickými úpravami neměníme daný rozměr součásti, ale zaručujeme požadovanou jakost či drsnost povrchu součásti.

Hlavním úkolem je:

- očistit povrch od větších nečistot typu rez, okuje, písek, grafit apod.
- zajistit vhodné podmínky pro dobrou přilnavost následných vrstev
- zajistit vhodné podmínky pro zvýšení odolnosti proti korozi
- vytvořit povrch odpovídající vzhledovým požadavků
- zlepšení mechanických vlastností povrchu součásti.

Mezi běžné mechanické úpravy lze zařadit broušení, kartáčování, leštění, tryskání, omílání. Do speciálních mechanických úprav lze zařadit například oklepávání, opalování plamenem či čištění kapalinou o vysokém tlaku. [3, 10, 13]

6.1.2 Chemické úpravy povrchu

Do chemických neboli jinak řečeno elektrochemických úprav kovů, které slouží k odstraňování nečistot z povrchu kovů, se řadí technologie odmašťování, moření, odrezování a leštění.

Nečistoty, které jsou přítomné na povrchu pokovované součásti, se dají rozdělit podle několika hledisek.

- Podle chemického složení – oxidy, tuky, mastné látky apod.
- Podle původu – konzervační látky, korozní zplodiny, kondenzovaná vlhkost
- Podle sil, které působí na vazbu povrchu – například magnetické síly

Další možné dělení je podle toho, jak jsou vázány nečistoty na povrch pokovované součásti. V dnešní době rozlišujeme dva druhy vázanosti nečistot.

- Pomocí adhezních sil či fyzikální absorbce

  Má menší energii vazby nečistot ke kovovému povrchu, než vazba chemická. Řadí se sem tuky, mastné látky, prach, kovové třísky apod.

- Pomocí chemických vazeb

  Mnohem větší energie vazby nečistot ke kovovému povrchu, než pomocí adhezních sil či fyzikální absorbcí. Lze sem zařadit korozní produkty, oxidy, okuje apod. [3, 10, 13]

Podle druhu probíhajícího pochodu lze odmašťování rozdělit na tyto tři základní typy:

1. Odmašťování v organických rozpouštědlech
2. Odmašťování ve vodných alkalických roztocích
3. Odmašťování emulzní

Odmašťování v organických rozpouštědlech

K rozpouštění mastnot využívá molekulární pochody. Mezi výhody patří hlavně jeho jednoduchost procesu a vysoká čistící účinnost. Mezi nevýhody lze zařadit to, že nelze použít na vlhké povrchy, nelze odstraňovat heteropolární nečistoty (otisky prstů, pot apod.), nutná regenerace pomocí destilace a v poslední řadě nutno dbát na přísné bezpečnostní předpisy. Hlavní požadavek na ideální rozpouštědla je krom toho, že musí umět dobře rozpouštět všechny mastné nečisty je ten, že má být nehořlavé a netoxické. V praxi ovšem žádné takové organické rozpouštědlo neexistuje, tak je nutné vybrat takové rozpouštědlo, které se daným požadavkům alespoň trochu přibližuje.

Odmašťování vodnými alkalickými roztoky

Toto odmašťování je založeno na principu emulgace a dispergaci nečistot. Princip je takový, že jako první se potrhá mastný film, poté dojde k jeho vytěsnění pomocí tenzidů, které snižují jak povrchové napětí roztoku, tak i napětí mezi nečistotou a povrchem pokovované součásti a tvoří tzv. micely (molekulární či iontové shluky – obalují částečky nečistot a brání tak jejich zpětnému shlukování). Nakonec dojde k emulgaci či dispergaci. O emulgaci mluvíme tehdy, když uvolněné nečistoty jsou emulgovány v celém objemu lázně. Dispergace znamená to, že neemulgovatelé roztoky jsou vytěsňovány a vyplavou na hladinu, odkud se dají mechanicky odstraňovat. Odmašťovací roztok je složen z organických tenzidů, alkalických solí, nejčastěji NaOH, Na_2CO_3, dále z fosforečnanů a křemičitanů. V praxi jde většinou o kombinace výše zmíněných složek podle druhu

odmašťovaného kovu. Výhoda tohoto typu odmašťování je ekonomická a technologická možnost spojení s dalšími operacemi předúpravy povrchu (moření, elektrolytické odmašťování, odmašťování pomocí ultrazvuku apod., viz text níže). Mezi další výhody lze zařadit bezpečnost práce, vysoká výrobní kapacita a možnost automatizace. [10]

Emulsní odmašťování

Princip je ten, že se součásti ponoří do organického rozpouštědla. Požadavek na rozpouštědlo je ten, že musí obsahovat určité množství organického emulgátoru. Výsledkem je to, že rozpouštědlo rozpustí mastnoty a sníží jejich viskozitu, přičemž průchod rozpouštědla do vrstvy nečistot podporuje právě přítomný emulgátor. Nakonec se po určité době součásti z rozpouštědla vytáhnou a opláchnou ve vodě. Výhoda je vysoká účinnost i u velkých množství mastných nečistot i samotný proces. Nevýhodou je vznik stabilních emulzí, které jsou špatně ekologicky odstranitelné.

Moření

Moření slouží k odstraňování produktů vzniklých při tepelném zpracování kovů (tepelné a chemicko tepelné zpracování, válcování, svařování apod.), konkrétně korozních zplodin a okují. Dále také odstraňuje produkty atmosférické koroze vzniklé na povrchu pokovované součásti. Vše probíhá ponořením do kyselin, které dané produkty rozpouští. Nejčastěji se používá kyselina chlorovodíková, solná, sírová a někdy i kyselina dusičná, fluorovodíková, popřípadě jejich kombinace.

Elektrolytické odmašťování

Elektrolytickým odmašťováním se dosáhne potřebné čistoty povrchu potřebné ke galvanickému pokovování. Je to nedílná operace předúprav a je vždy poslední operací odmašťování. Z toho plyne, že do této operace musí přijít pokovované díly už zbavené korozních zplodin a okují, čili když je to třeba, tak jí předchází moření.

Během pracovního cyklu je do pracovní lázně, která má obdobné složení jako tomu je u odmašťování vodnými alkalickými roztoky, zaveden stejnosměrný proud. Podle toho, jakou zvolíme polaritu pokovovaného dílce, tak je možné odmašťovat jak anodicky, tak i katodicky.

Když je pokovovaná součást zapojena jako katoda, tak mluvíme o katodickém odmašťování. U toho zapojení se na katodě vytváří vodík. Jeho molekuly mechanicky odtrhávají z povrchu součásti částečky nečistot a zvyšují tak odmašťovací účinek. Je zde však nebezpečí navodíkování součásti. Naopak u anodického odmašťování, kde

je pokovovaná součást zapojena jako anoda se na ní vytváří kyslík, který stejným mechanickým principem, jako tomu bylo u katodického odmašťování, odtrhává částečky nečistot. Není zde riziko navodíkování součásti. V praxi se většinou používá tzv. reverzní odmašťování, což je kombinace katodického i anodického odmašťování nejčastěji v časovém poměru 1:3 (katodicky: anodicky). Cyklus by vždy měl končit anodickým odmašťováním. [25]

Odmašťování pomocí ultrazvuku

Má využití u čištění drobných součástí se špatně dostupnými místy či otvory, kde je ponorové či postřikové odmašťování neúčinné. V praxi se nejvíce odstraňují zbytky brousících prostředků, kovového prachu, grafitu atd. Princip je ten, že se do lázně, která má složení podobné jako je lázeň u chemického odmašťování (alkalické vodné roztoky apod.) zavádí ultrazvukové vlnění. Šířením tohoto vlnění se prostředí lázně zahušťuje a zřeďuje s velikými rozdíly tlaku. To má za následek, že pomocí vakua a tlaku vzniká kavitace, která se projevuje intensivními údery mikroskopických částic na nečistoty ulpělé na součásti. Nejčastěji se k šíření ultrazvuku používá magnetostrikční budiče pracující na frekvenci 20 – 40 kHz a intensitou 2 – 5 $W \cdot cm^{-2}$.

Dekapování

Provádí se za účelem odstranění tenkého oxidového povlaku, popřípadě vrstvy sulfidů či silikátů (zůstává na povrchu součásti po anodickém odmašťování) a aktivací povrchu pokovované součásti ponořením na krátkou dobu (5 až 30 s) do kyseliny chlorovodíkové o obsahu 8-10%. V praxi je tato operace téměř vždy zahrnuta před dalším galvanickým procesem, v našem případě elektrolytickém zinkováním. [3, 10, 13]

6.2 DOKONČOVACÍ OPERACE

Po dokončení elektrolytického zinkování bez použití leskutvorných přísad v pracovní lázni je součást pokryta vrstvou tzv. surového zinku. Ten má šedou a matnou barvu. Na této vrstvě vzniká velmi rychle atmosférická koroze. Produktem této koroze jsou korozní produkt, tzv. bílá koroze. Aby se zabránilo tomuto negativnímu jevu, tak se povrch pozinkované součásti dále upraví dalšími technologickými procesy, které jsou popsány níže (pasivace a vyjasnění).

6.2.1 Pasivace a vyjasnění

Vyjasnění, které předchází pasivaci, spočívá v tom, že se pokovená součást ponoří na krátkou dobu velice zředěné kyseliny dusičné, která má koncentraci okolo 1%. Tímto se docílí toho, že se povrch vyloučené vrstvy naleptá a vznikne tak lesklý stříbrný povrch.

Po vyjasnění následuje technologický proces pasivace, který byl dříve označován jako chromátování. V minulosti byl k chromátování používán šestimocný chrom Cr VI. Ten je ovšem velice zdraví škodlivý, konkrétně hlavně karcinogenní. Časem se proto vyvinuly modernější a hlavně zdraví méně škodlivé pasivační roztoky na bázi chromu trojmocného (Cr III). Odtud plyne nově používaný pojem pasivace.

Bylo zjištěno, že při pasivaci vrstvy dochází k vyloučení hydrosysloučenin trojmocného chromu a zinku. Ten pak zvyšuje korozní a tepelnou odolnost (> 200 °C) výsledného povlaku. [3, 39, 40]

Děje probíhající na povrchu lze zjednodušeně zapsat rovnicemi 9 až 11:

$$Zn + 2H^{+} => Zn^{2+} + H_2 \qquad (10)$$

$$Cr^{3+} + 30H^{-} => Cr(0H)_3 \qquad (11)$$

$$Zn^{2+} + 20H^{-} => Zn(0H)_2 \qquad (12)\ [7]$$

V praxi díky pasivaci můžeme krom zvýšení korozní a tepelné odolnosti vyloučené vrstvy navíc také ovlivňovat její výslednou barvu. Podle použitých parametrů můžeme docílit žluté, černé, olivové či modré barvy povlaku. [41, 42]

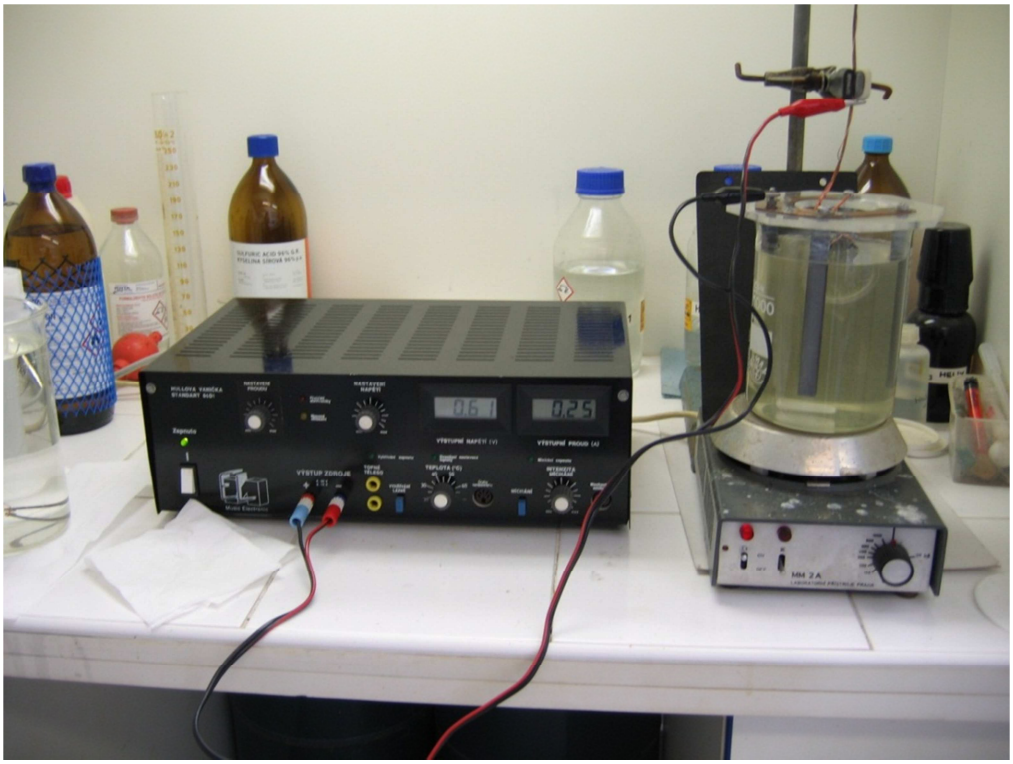
Obr. 11 Příklad barevných odstínů po pasivaci [42]

6.2.2 Lakování

Je používáno za účelem zabránit pronikání korozního prostředí k povrchu povlaku, čili se jedná o utěsnění zinkového povlaku s pasivací. Další úkol lakování je vytvořit tzv. hydrofobní vrstvu na povlaku (zabránění smáčení vodou). V praxi se běžně používají vodou ředitelné organické laky, které se po nanesení vrstvy laku už pouze suší. [3, 7, 40]

II. PRAKTICKÁ ČÁST

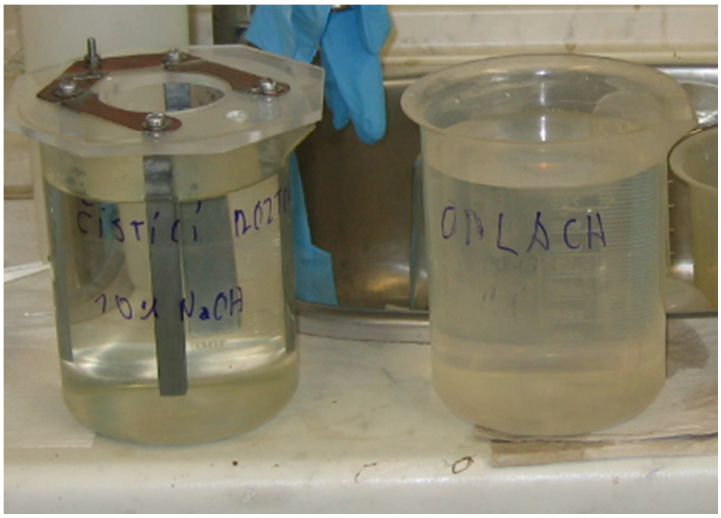
7. PŘÍPRAVA ZAŘÍZENÍ PRO VYLUČOVÁNÍ GALVANICKÝCH POVLAKŮ



Obr. 12 Schéma elektrolyzéru

Příprava anod:

Před prvotním ponořením anod do lázně se anody nejprve chemicky očistily ponořením do roztoku: 10% NaOH o teplotě 25°C po dobu 5 minut (anody ze zinku) a 5ml H_2SO_4 + 70ml H_2O_2/ 1 l o teplotě 25°C po dobu 5 minut (anody z kadmia). Poté následoval oplach v destilované vodě.



Obr. 13 Čištění zinkových anod v 10% NaOH

Použitelnost lázně:

Podle požadavků dodavatele lázně: společnost Boening lze opakovat pokovování v jednom roztoku pouze 6 krát, čili je možno v našem experimentu pokovit pouze 7 vzorků (vždy se pokovuje pouze 1 kus), poté je třeba lázeň vyměnit.

8. MĚŘENÍ POKOVENÝCH VZORKŮ NA ZAŘÍZENÍ PRO HODNOCENÍ NAVODÍKOVÁNÍ - PCN

Postup měření:

1) Příprava vzorku
2) Vyloučení galvanické vrstvy
3) Oplach
4) Vysušení
5) Měření na pulsátoru

Obr. 14 Vzorek

Příprava vzorků:

1) Frézování spodní strany vzorku, aby se docílilo stejného průřezu vzorku během zatěžování a aby se vzorky porušovaly na stejném místě (Obr. 14).
2) Omílání vzorků pro zmenšení a otupení otřepů po výrobě. Použité zařízení Rösler C 125 er, doba omílání 7 hodin.
3) Navázání vzorků na měděný háček.
4) Odmaštění:

   Vzorek byl odmaštěn nejprve ponořením do chemické odmašťovací vany do vodného roztoku PRAGOLOD 59 na 15 minut, dále následoval oplach

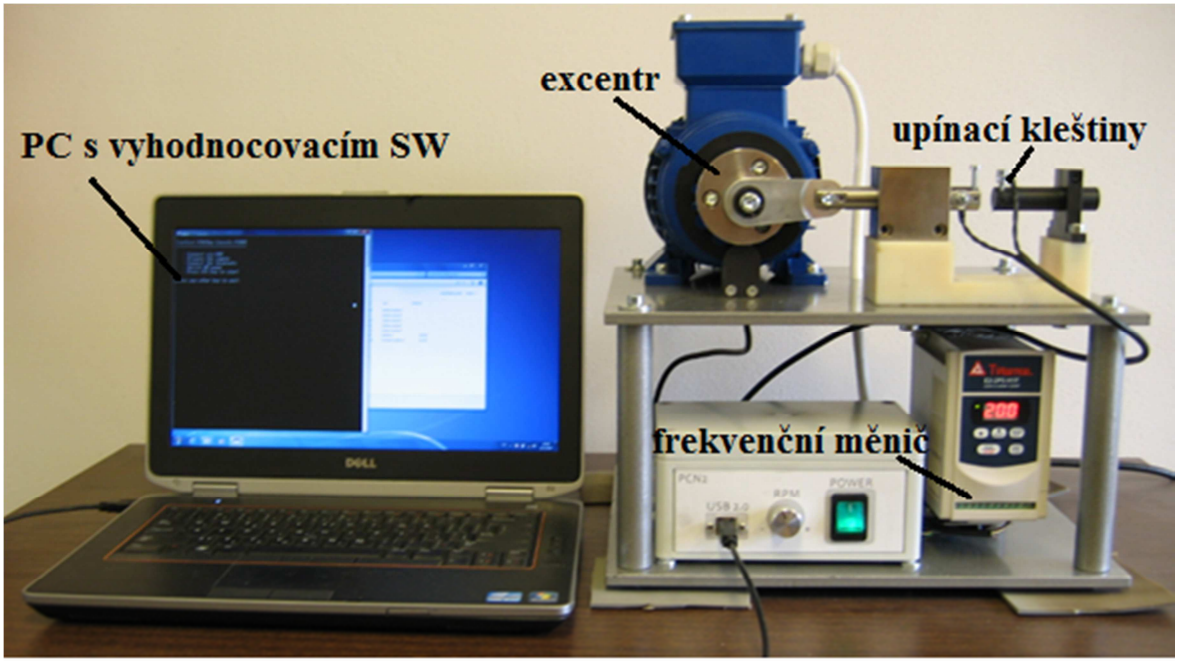
v destilované vodě o teplotě 25°C a poté následovalo elektrochemické odmaštění v roztoku NPREM^{TM} 114 o teplotě 38,5°C na 5 minut.

5) Oplach:

Po odmaštění následuje oplach k odstranění zbytku odmašťovacích prostředků v destilované vodě o teplotě 25°C.

a) *b)* *c)* *d)* *e)*

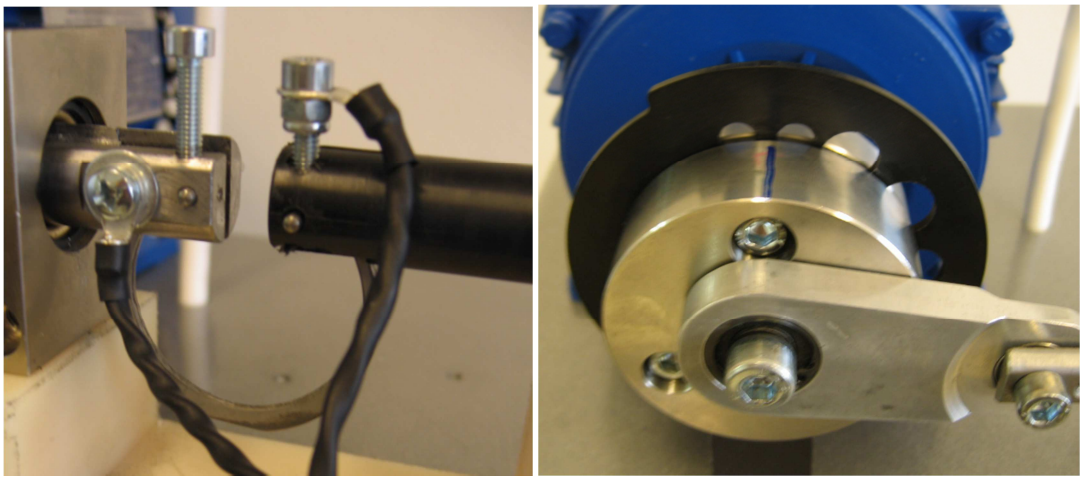
Obr. 15 Technologický postup přípravy vzorků (a- navázání na háček, b- chemické odmaštění, c- oplach, d- elektrochemické odmaštění, e- oplach)



Obr. 16 Popis PCN - zařízení pro hodnocení navodíkování

Upnutí vzorku a počáteční nastavení PCN:

Pokovený vzorek se upne do kleštin pomocí dvou kolíků a dotáhnou se oba šrouby. Toto upnutí brání uvolnění a vypadnutí kolíků v axiálním směru. Šroub vpravo (Obr. 17) slouží jako přívod elektrického proudu. Před spuštěním programu muselo být excentrické kolo nastaveno v „nulové„ pozici, tu značí čára na Obr. 17.



Obr. 17 Upnutí vzorku a nastavení PCN

8.2 POKOVENÍ A MĚŘENÍ NA PCN

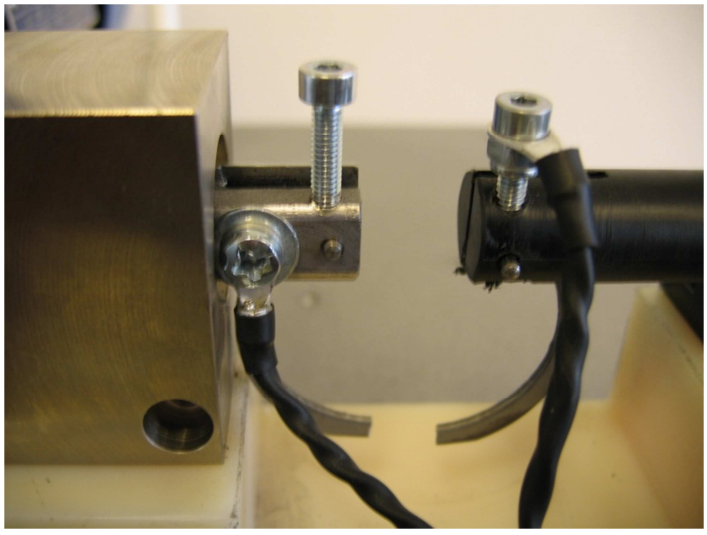
Parametry pokovení byly zadány Ing. Petrem Szelagem, vedoucím výzkumu a vývoje v Pragochema, spol. s.r.o., parametry u všech lázní odpovídají vrstvě vyloučeného kovu o tloušťce cca. 10 μm. Plocha vzorku zjištěná pomocí SW Autodesk Inventor 2015 je 0,121669 dm^2. Přepočet proudové hustoty na proud udává Tab. 17.

Odvodíkování probíhalo v peci po dobu 24 hodin při teplotě 200 °C [Příloha č. 2].

Konec měření nastává ve chvíli, kdy se vzorek praskne (Obr. 18).

Tab. 17 Přepočet proudové hustoty na proud

Jk [A·dm^{-2}]	I [A]
2	0,24334
3	0,36501
4	0,48668
6	0,73001

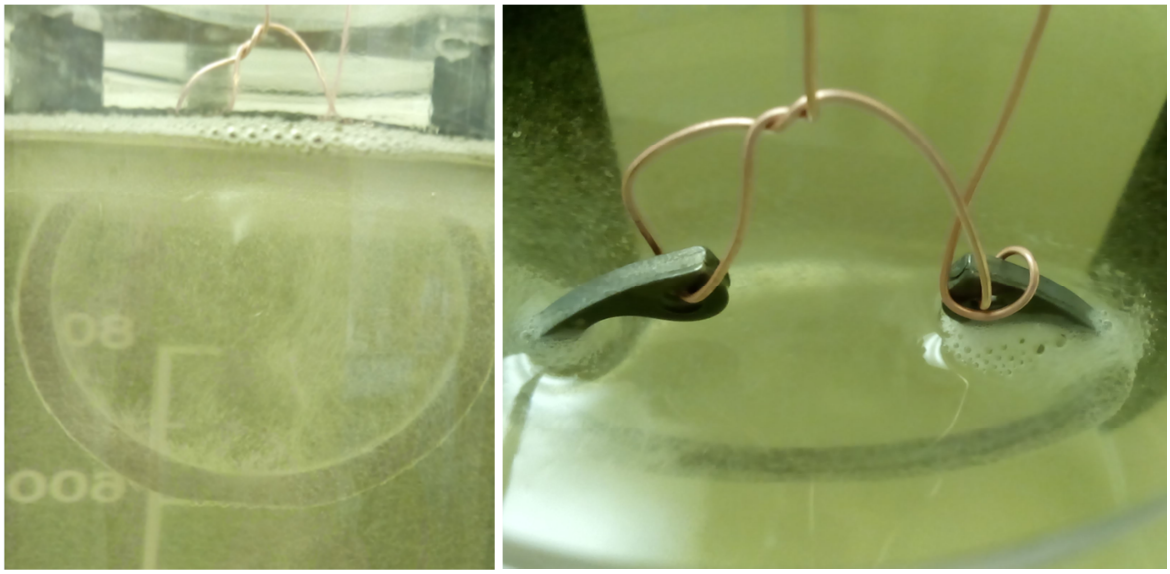


Obr. 18 Prasklý vzorek

8.2.1 Kyanidová zinkovací lázeň Pragogal Zn 310

Tab. 18 Složení lázně Pragogal Zn 310

Přípravek	Nasazení [kg·1000 l^{-1}]
Pragogal Zn 310	240,0
Pragogal Zn 304	2,0



Obr. 19 Tvorba vodíku v lázni Zn310

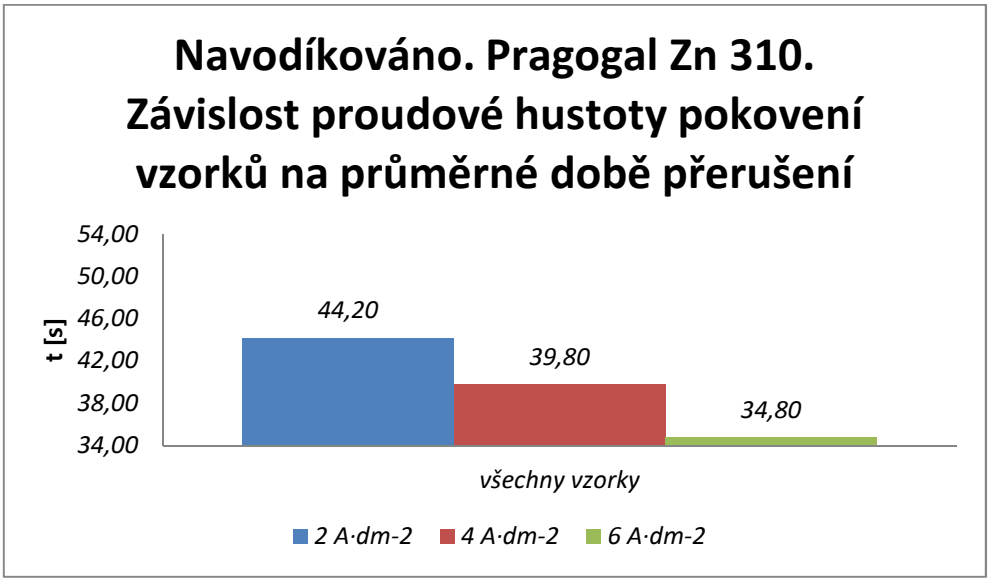
a) *b)* *c)*

Obr. 20 Výsledný vzhled pokovených a prasklých vzorků (a- Jk = 2A·dm^{-2}; b- Jk = 4A·dm^{-2}; c- Jk = 6A·dm^{-2})

Tato lázeň prokázala největší navodíkování ze všech lázní, které jsou v této práci použity. Na Obr. 19 je velice dobře vidět tvorba vodíkových bublin. Veškeré naměřené hodnoty jsou v Tab. 19 a Tab. 20. Proud byl konstantní. Pokovené vzorky mají při proudové hustotě Jk=2A·dm^{-2} šedou matnou barvu. Se zvyšující se proudovou hustotou je výsledný odstín tmavší.

Tab. 19 Hodnoty navodíkovaných vzorků

Jk [A·dm^{-2}]	doba pokovení [min]	vzorek č.	doba do přerušení [s]	průměrná doba do přerušení [s]	počet kmitů [-]	průměrný počet kmitů [-]
2	21	1	45	44,20	985	961,20
		2	43		941	
		3	44		963	
		4	44		963	
		5	45		954	
4	12	1	40	39,80	875	870,40
		2	39		853	
		3	41		897	
		4	41		897	
		5	38		830	
6	8	1	35	34,80	766	761,40
		2	34		744	
		3	34		744	
		4	35		766	
		5	36		787	

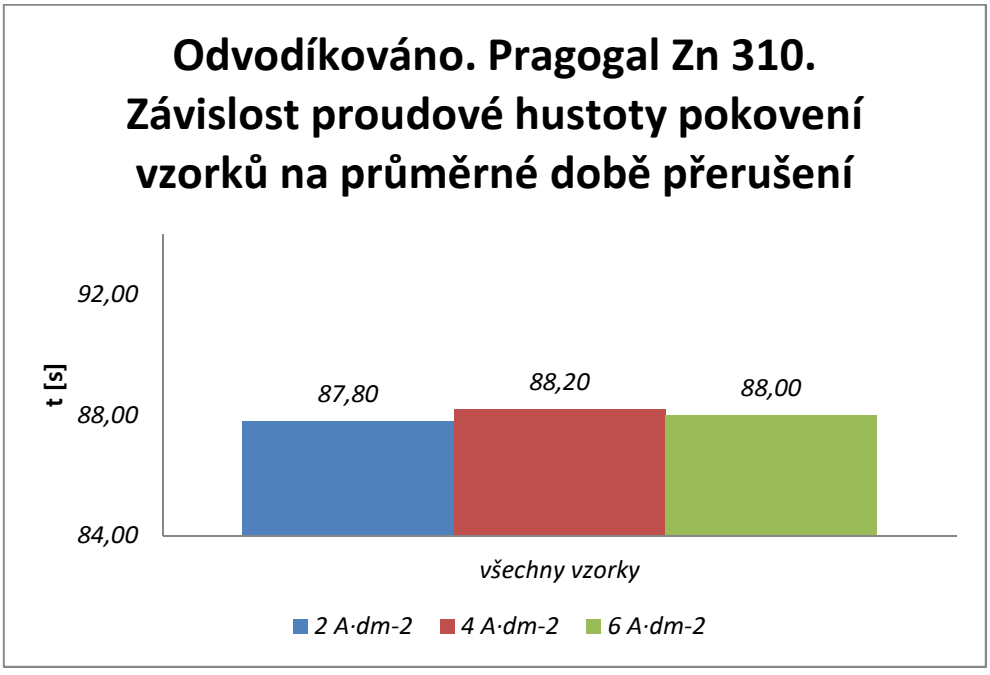


Obr. 21 Navodíkováno. Pragogal Zn 310. Závislost proudové hustoty pokovení vzorků na průměrné době přerušení

Z Obr. 21 lze vyčíst, že se zvyšující se proudovou hustotou je součást více náchylnější k navodíkování a vzorek se poruší dříve i za předpokladu, že při větších proudových hustotách je součást v lázni menší dobu. To je dáno tím, že při vyšší proudové hustotě se zvýší intenzita tvorby vodíku. Tato lázeň má za proudové hustoty Jk = 6 A·dm^{-2} nejnižší průměrný čas přetržení vzorku t = 34,8 s, čili zde bylo největší navodíkování.

Tab. 20 Hodnoty odvodíkovaných vzorků

Jk [A·dm^{-2}]	doba pokovení [min]	vzorek č.	doba do přerušení [s]	průměrná doba do přerušení [s]	počet kmitů [-]	průměrný počet kmitů [-]
2	21	1	87	87,80	1902	1920,89
		2	89		1947	
		3	87		1904	
		4	88		1926	
		5	88		1925	
4	12	1	89	88,20	1948	1929,74
		2	88		1924	
		3	88		1925	
		4	87		1903	
		5	89		1948	
6	8	1	87	88,00	1903	1925,19
		2	88		1924	
		3	89		1948	
		4	87		1903	
		5	89		1947	



Obr. 22 Odvodíkováno. Pragogal Zn 310. Závislost proudové hustoty pokovení vzorků na průměrné době přerušení

Obr. 22 nám ukazuje, že po odvodíkování v peci je závislost proudové hustoty na průměrné době pokovení téměř lineární. Nejlepší výsledek byl zaznamenán u proudové hustoty Jk = 4A·dm^{-2}, kde byl průměrný čas přerušení 88,2 s.

8.2.2 Alkalická zinkovací lázeň Pragogal Zn 3400

Tab. 21 Složení lázně Pragogal Zn 3400

Přípravek	Nasazení [kg·1000 l^{-1}]
hydroxid sodný	130,0
oxid zinečnatý	12,5
Pragogal Zn 3401	6,0
Pragogal Zn 3402	4,0
Pragogal Zn 3403	10,0

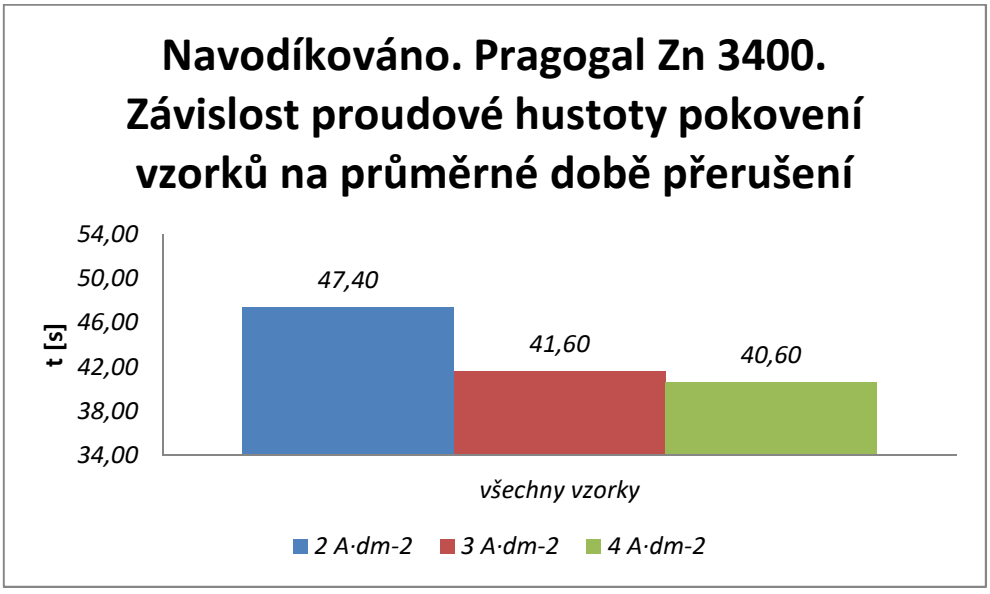
a) *b)* *c)*

Obr. 23 Výsledný vzhled pokovených a prasklých vzorků (a- Jk = 2A·dm^{-2}; b- Jk = 3A·dm^{-2}; c- Jk = 4A·dm^{-2})

Tato lázeň jako jediná měla při měření jiné hodnoty proudových hustot, a to Jk = 2A·dm^{-2}; Jk = 3A·dm^{-2}; Jk = 4A·dm^{-2} . U této lázně mírně kolísal proud. Pokovené vzorky mají při proudové hustotě Jk=2A·dm^{-2} lesklou šedou barvu. Se zvyšující se proudovou hustotou postupně přechází lesklá šedá barva do tmavšího matného vzhledu.

Tab. 22 Hodnoty navodíkovaných vzorků

Jk [A·dm^{-2}]	doba pokovení [min]	vzorek č.	doba do přerušení [s]	průměrná doba do přerušení [s]	počet kmitů [-]	průměrný počet kmitů [-]
2	25	1	49	47,40	1072	1037,21
		2	48		1050	
		3	47		1028	
		4	46		1007	
		5	47		1029	
3	20	1	43	41,60	941	910,40
		2	41		897	
		3	40		875	
		4	42		919	
		5	42		920	
4	15	1	42	40,60	918	888,20
		2	41		897	
		3	40		875	
		4	39		854	
		5	41		897	

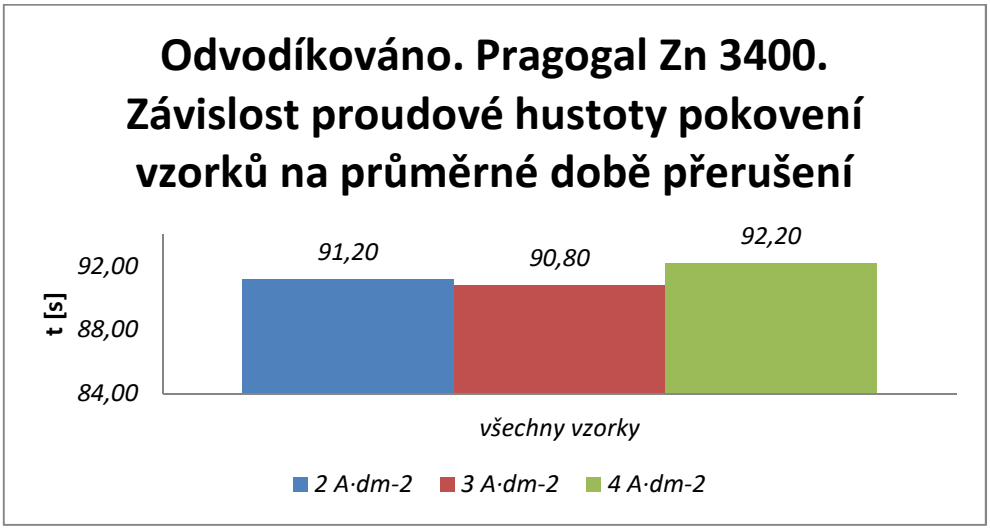


Obr. 24 Navodíkováno. Pragogal Zn 3400. Závislost proudové hustoty pokovení vzorků na průměrné době přerušení

Z Obr. 24 lze vyčíst, že opět se zvyšující se proudovou hustotou je součást více náchylnější k navodíkování a vzorek se poruší dříve. Při proudové hustotě Jk = 2 A·dm^{-2} je průměrná doba přerušení vzorků oproti dalším proudovým hustotám, které byly u této lázně použity celkem výrazná. Další proudové hustoty Jk = 3 A·dm^{-2} a Jk = 4 A·dm^{-2} mají velmi podobné výsledky.

Tab. 23 Hodnoty odvodíkovaných vzorků

Jk [A·dm^{-2}]	doba pokovení [min]	vzorek č.	doba do přerušení [s]	průměrná doba do přerušení [s]	počet kmitů [-]	průměrný počet kmitů [-]
2	25	1	91	91,20	1991	1995,72
		2	93		2035	
		3	90		1969	
		4	90		1970	
		5	92		2014	
3	20	1	90	90,80	1969	1986,81
		2	91		1992	
		3	90		1968	
		4	93		2036	
		5	90		1969	
4	15	1	93	92,20	2035	2017,73
		2	92		2014	
		3	93		2034	
		4	91		1992	
		5	92		2014	



Obr. 25 Odvodíkováno. Pragogal Zn 3400. Závislost proudové hustoty pokovení vzorků na průměrné době přerušení

Z grafu je vidět, že po odvodíkování tato lázeň vykazuje z lázní v této práci největší rozdíly průměrných dob přerušení jednotlivých proudových hustot, to je patrné na Obr. 38 v kapitole 8.3.2. Tato lázeň má s lázní ZnNi nejlepší výsledek, konkrétně u této lázně vykázaly nejlepší výsledky vzorky pokovené za proudové hustoty Jk = 4 A·dm^{-2}, a to průměrná doba přerušení t = 92,2 s. Tato lázeň vykázala lepší výsledky, než lázeň předchozí (Zn310).

8.2.3 Slabě kyselá zinkovací lázeň Pragogal Zn 3700

Tab. 24 Složení lázně Pragogal Zn 3700

Přípravek	Nasazení [kg·1000 l^{-1}]
chlorid zinečnatý	70,0
chlorid draselný	180,0
kyselina boritá	30,0
Pragogal Zn 3701	40,0
Pragogal Zn 3702	3,0

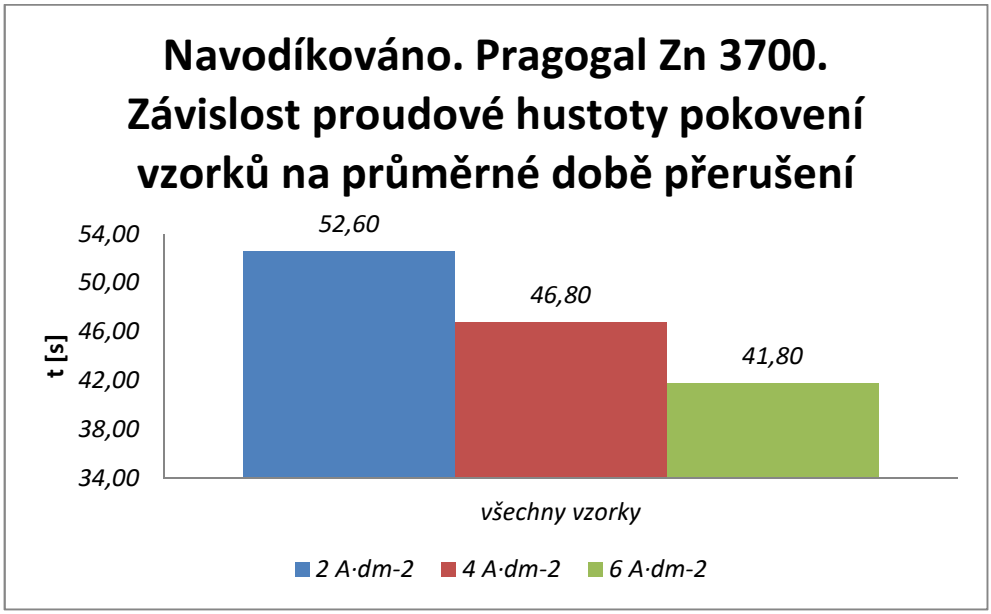
a) *b)* *c)*

Obr. 26 Výsledný vzhled pokovených a prasklých vzorků (a- Jk = 2A·dm^{-2}; b- Jk = 4A·dm^{-2}; c- Jk = 6A·dm^{-2})

Tato lázeň vykázala nejlepší výsledky navodíkovaných vzorků . U této lázně mírně kolísal proud. Pokovené vzorky jsou při proudové hustotě Jk=2A·dm^{-2} velice lesklé. Při proudové hustotě Jk = 4 A·dm^{-2} začal lesklý odstín přecházet do matného a při proudové hustotě Jk = 6 A·dm^{-2} byl už odstím matný a povrchová vrstva byla nevzhledná. To bylo způsobeno vysokou proudovou hustotou, jelikož výrobce této lázně udává optimální hodnotu proudové husty pro závěsové pokovování Jk = 3 A·dm^{-2}. [43]

Tab. 25 Hodnoty navodíkovaných vzorků

Jk [A·dm^{-2}]	doba pokovení [min]	vzorek č.	doba do přerušení [s]	průměrná doba do přerušení [s]	počet kmitů [-]	průměrný počet kmitů [-]
2	18	1	54	52,60	1182	1151,00
		2	54		1181	
		3	52		1138	
		4	51		1116	
		5	52		1138	
4	10	1	45	46,80	985	1024,01
		2	48		1050	
		3	46		1006	
		4	46		1007	
		5	49		1072	
6	6	1	41	41,80	897	914,80
		2	44		963	
		3	42		919	
		4	41		897	
		5	41		898	

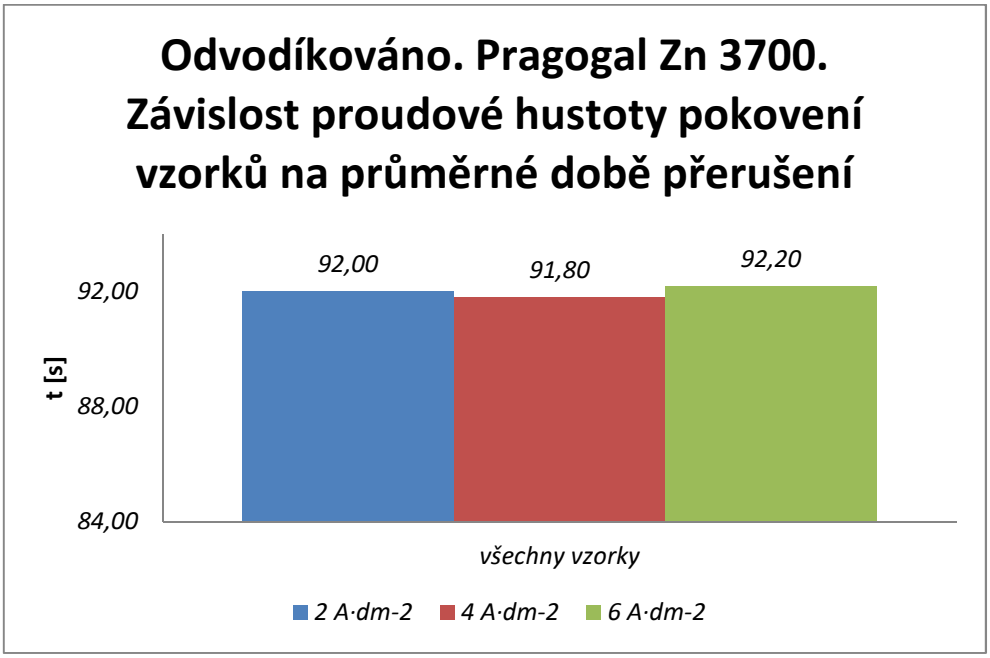


Obr. 27 Navodíkováno. Pragogal Zn 3700. Závislost proudové hustoty pokovení vzorků na průměrné době přerušení

Z Obr. 27 lze opět vyčíst, že se zvyšující se proudovou hustotou navodíkování roste. Jak už bylo zmíněno, tak tato lázeň vykázala nejlepší výsledky, a to průměrnou dobu přerušení vzorků t = 52,6 s při proudové hustotě Jk = 2 A·dm^{-2}. Závislost navodíkování je téměř lineární klesající.

Tab. 26 Hodnoty odvodíkovaných vzorků

Jk [A·dm^{-2}]	doba pokovení [min]	vzorek č.	doba do přerušení [s]	průměrná doba do přerušení [s]	počet kmitů [-]	průměrný počet kmitů [-]
2	18	1	92	92,00	2013	2012,90
		2	92		2014	
		3	93		2034	
		4	91		1991	
		5	92		2013	
4	10	1	92	91,80	2013	2008,50
		2	91		1992	
		3	91		1991	
		4	93		2034	
		5	92		2013	
6	6	1	93	92,20	2035	2017,63
		2	91		1992	
		3	92		2014	
		4	92		2013	
		5	93		2035	



Obr. 28 Odvodíkováno. Pragogal Zn 3700. Závislost proudové hustoty pokovení vzorků na průměrné době přerušení

Z Obr. 28 je opět vidět, že po odvodíkování v peci je závislost proudové hustoty na průměrné době přerušení vzorků téměř lineární. Nejlepší výsledek vykázaly vzorky pokovené za proudové hustoty Jk = 6 A·dm^{-2}.

8.2.4 Kyanidová kadmiovací lázeň

Tab. 27 Složení kadmiovací lázně

Přípravek	Nasazení [kg·1000 l^{-1}]
Kadmium	53,0
hydroxid sodný	32,0
uhličitan sodný	4,3
kyanid sodný celk.	180,0

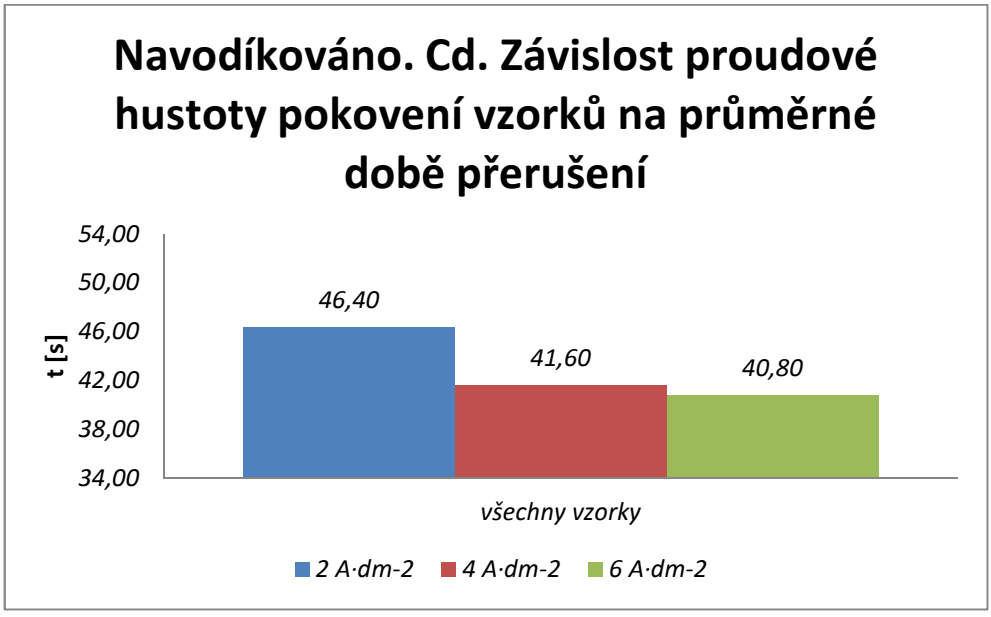
a) *b)* *c)*

Obr. 29 Výsledný vzhled pokovených a prasklých vzorků (a- Jk = 2A·dm^{-2}; b- Jk = 4A·dm^{-2}; c- Jk = 6A·dm^{-2})

U této lázně byl zpočátku nutný proudový náraz a proud kolísal pouze na začátku a poté se ustálil na konstantní hodnotě. Pokovené vzorky mají při proudových hustotách Jk = 2A·dm^{-2} a Jk = 4A·dm^{-2} světlou šedou matnou barvu, která při proudové hustotě Jk = 6 A·dm^{-2} přešla do tmavé šedé matné barvy.

Tab. 28 Hodnoty navodíkovaných vzorků

Jk [A·dm^{-2}]	doba pokovení [min]	vzorek č.	doba do přerušení [s]	průměrná doba do přerušení [s]	počet kmitů [-]	průměrný počet kmitů [-]
2	14	1	45	46,40	984	1015,21
		2	46		1007	
		3	49		1072	
		4	45		985	
		5	47		1028	
4	7	1	40	41,60	876	910,20
		2	43		941	
		3	41		897	
		4	41		897	
		5	43		940	
6	5	1	40	40,80	876	893,00
		2	42		920	
		3	39		853	
		4	41		897	
		5	42		919	

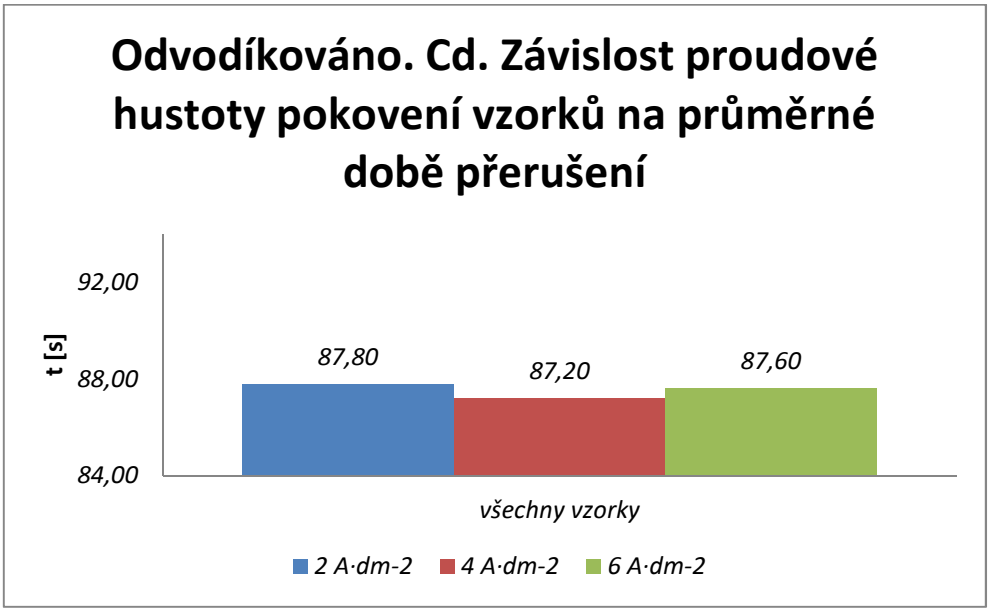


Obr. 30 Navodíkováno. Cd. Závislost proudové hustoty pokovení vzorků na průměrné době přerušení

Z Obr. 30 je opět patrné, že se zvyšující se proudovou hustotou je součást více náchylnější k navodíkování. Proudová hustota Jk = 2 A·dm^{-2} má oproti dalším proudovým hustotám, které byly u této lázně použity, výrazný extrém. Další proudové hustoty Jk = 4 A·dm^{-2} a Jk = 6 A·dm^{-2} si jsou svými výsledky celkem podobné.

Tab. 29 Hodnoty odvodíkovaných vzorků

Jk [A·dm^{-2}]	doba pokovení [min]	vzorek č.	doba do přerušení [s]	průměrná doba do přerušení [s]	počet kmitů [-]	průměrný počet kmitů [-]
2	14	1	88	87,80	1926	1920,94
		2	87		1904	
		3	88		1925	
		4	87		1903	
		5	89		1946	
4	7	1	87	87,20	1904	1908,19
		2	87		1903	
		3	89		1947	
		4	87		1903	
		5	86		1883	
6	5	1	87	87,60	1904	1916,94
		2	89		1947	
		3	86		1883	
		4	87		1903	
		5	89		1947	



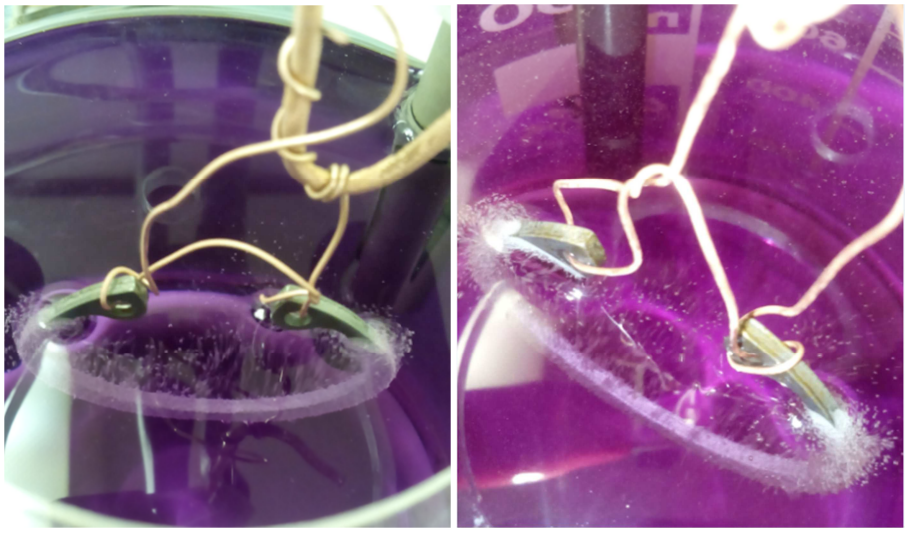
Obr. 31 Odvodíkováno. Cd. Závislost proudové hustoty pokovení vzorků na průměrné době přerušení

Po odvodíkování v peci je závislost proudové hustoty na průměrné době přerušení vzorků opět téměř lineární. Tato lázeň má nejlepší výsledky týkající se rozdílů průměrných časů přerušení jednotlivých proudových hustot. Největší rozdíl je mezi Jk = 2 A·dm^{-2} a Jk = 4 A·dm^{-2}, a to 0,6 s.

8.2.5 Alkalická slitinová lázeň ZnNi – Reflectalloy ZNA

Tab. 30 Složení slitinové lázně ZnNi – Reflectalloy ZNA

Přípravek	Nasazení [kg·1000 l^{-1}]
Zinek	10,43
Nikl	0,97
hydroxid sodný	134,3



Obr. 32 Tvorba vodíku v lázni ZnNi

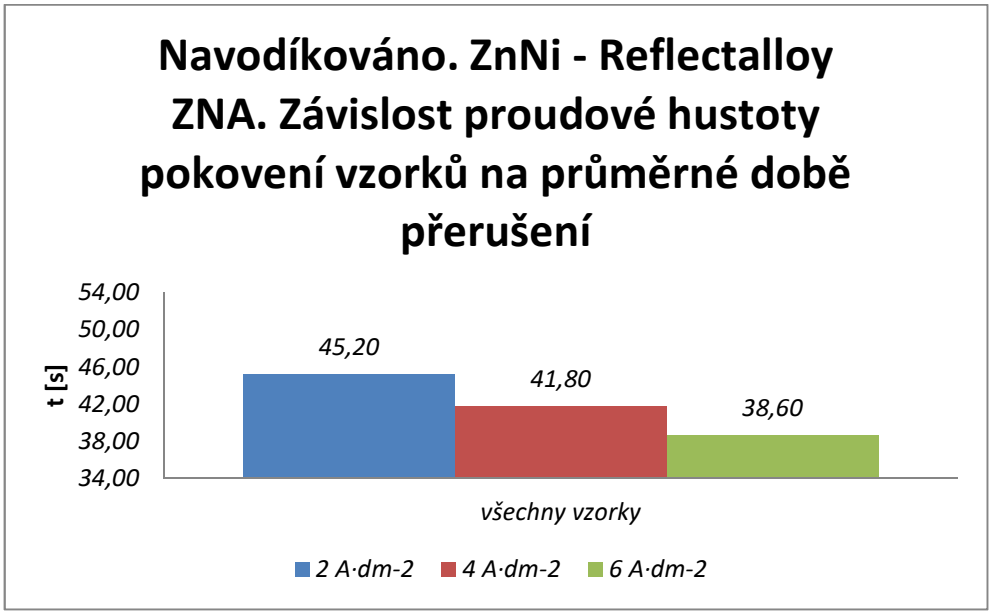
a) *b)* *c)*

Obr. 33 Výsledný vzhled pokovených a prasklých vzorků (a- Jk = 2A·dm^{-2}; b- Jk = 4A·dm^{-2}; c- Jk = 6A·dm^{-2})

Pokovování v této lázni trvalo nejdéle. Výrobcem je dán proudový náraz v rozmezí 6,5 až 9,7 A·dm^{-2} po dobu 60s [Příloha č. 1]. Dobře držel proud na konstantní hodnotě. Vzhled byl u všech proudových hustot stejný, a to matná šedá barva.

Tab. 31 Hodnoty navodíkovaných vzorků

Jk [A·dm^{-2}]	doba pokovení [min]	vzorek č.	doba do přerušení [s]	průměrná doba do přerušení [s]	počet kmitů [-]	průměrný počet kmitů [-]
2	38	1	46	45,20	1007	989,20
		2	43		941	
		3	45		984	
		4	47		1029	
		5	45		985	
4	19	1	41	41,80	899	915,80
		2	43		942	
		3	41		898	
		4	42		920	
		5	42		920	
6	13	1	38	38,60	831	844,40
		2	38		832	
		3	40		875	
		4	39		853	
		5	38		831	

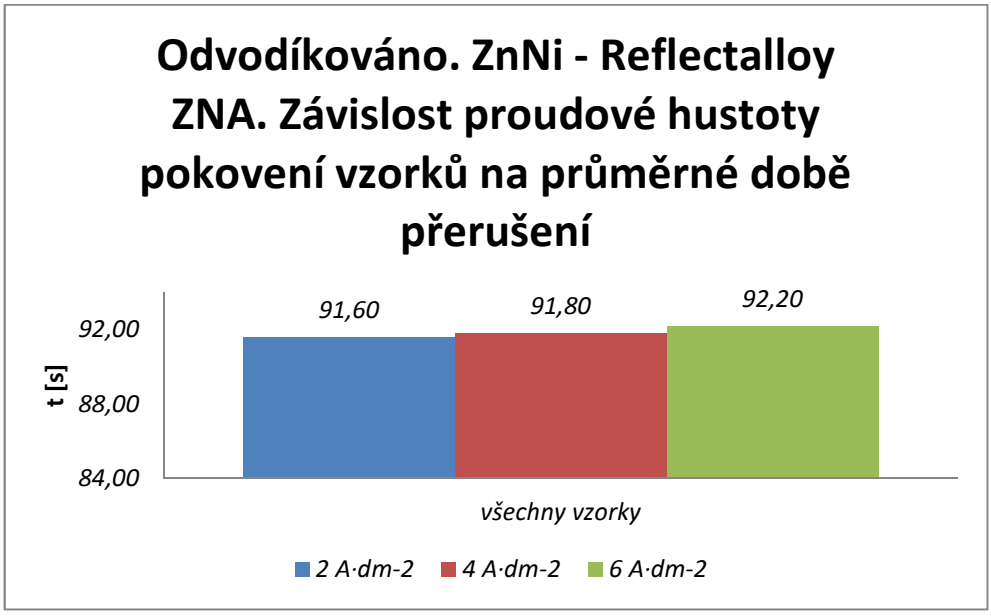


Obr. 34 Navodíkováno. ZnNi - Reflectalloy ZNA. Závislost proudové hustoty pokovení vzorků na průměrné době přerušení

Z Obr. 34 je opět patrné, že se zvyšující se proudovou hustotou je součást více náchylnější k navodíkování. Závislost je téměř lineární klesající.

Tab. 32 Hodnoty odvodíkovaných vzorků

Jk [A·dm^{-2}]	doba pokovení [min]	vzorek č.	doba do přerušení [s]	průměrná doba do přerušení [s]	počet kmitů [-]	průměrný počet kmitů [-]
2	38	1	91	91,60	1992	2004,26
		2	91		1991	
		3	92		2013	
		4	91		1991	
		5	93		2035	
4	19	1	91	91,80	1992	2009,20
		2	93		2036	
		3	90		1970	
		4	93		2036	
		5	92		2012	
6	13	1	92	92,20	2013	2017,72
		2	93		2035	
		3	92		2014	
		4	92		2013	
		5	92		2014	



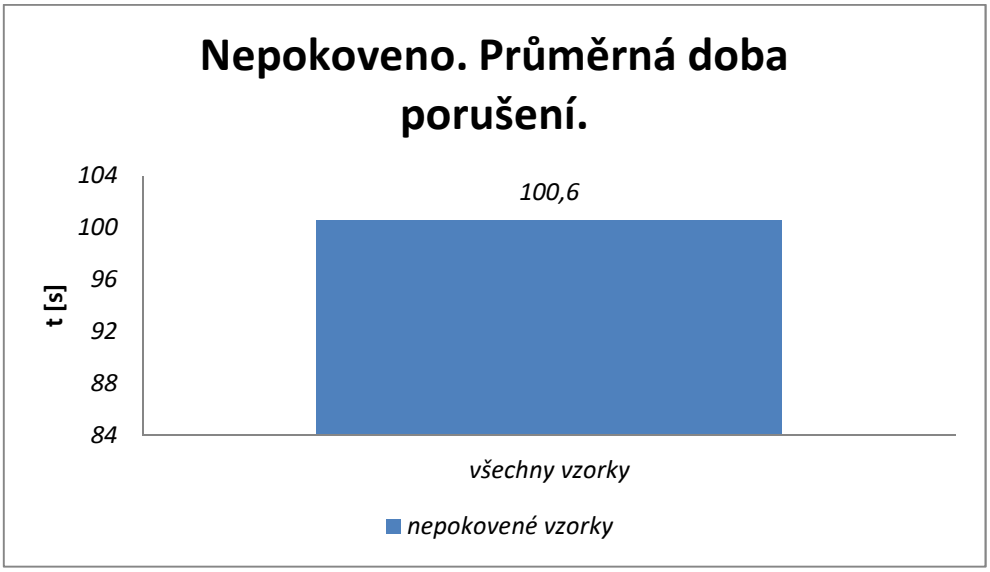
Obr. 35 Odvodíkováno. ZnNi - Reflectalloy ZNA. Závislost proudové hustoty pokovení vzorků na průměrné době přerušení

Po odvodíkování v peci závislost proudové hustoty na průměrné době přerušení mírně roste a je lineární. Tato lázeň vykázala spolu s lázní Zn3400 (Jk = 4 A·dm^{-2}) nejlepší čas přerušení, a to 92,2 s při proudové hustotě Jk = 6 A·dm^{-2}.

8.2.6 Nepokovené vzorky

Tab. 33 Hodnoty nepokovených vzorků

vzorek č.	doba do přerušení [s]	průměrná doba do přerušení [s]	počet kmitů [-]	průměrný počet kmitů [-]
1	102	100,60	2232	2201,4
2	98		2144	
3	98		2145	
4	103		2254	
5	102		2232	

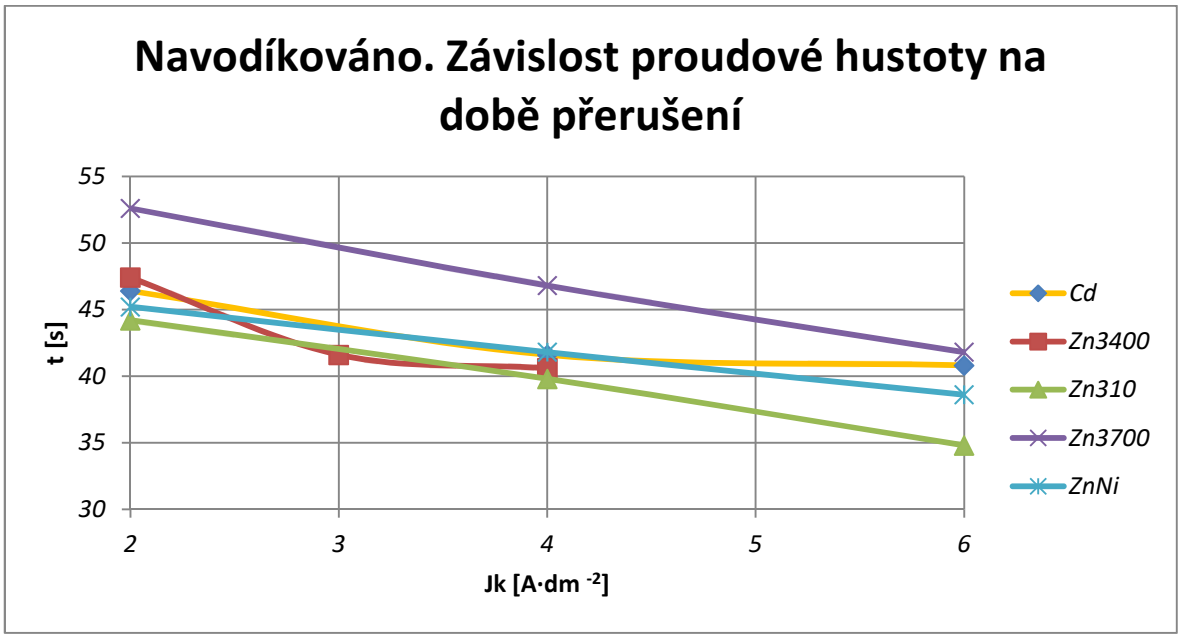


Obr. 36 Nepokovené vzorky. Průměrná doba porušení

Nepokovené vzorky vykázaly z celkového měření nejlepší výsledky. Průměrná doba k přerušení vzorků t = 100,6 s.

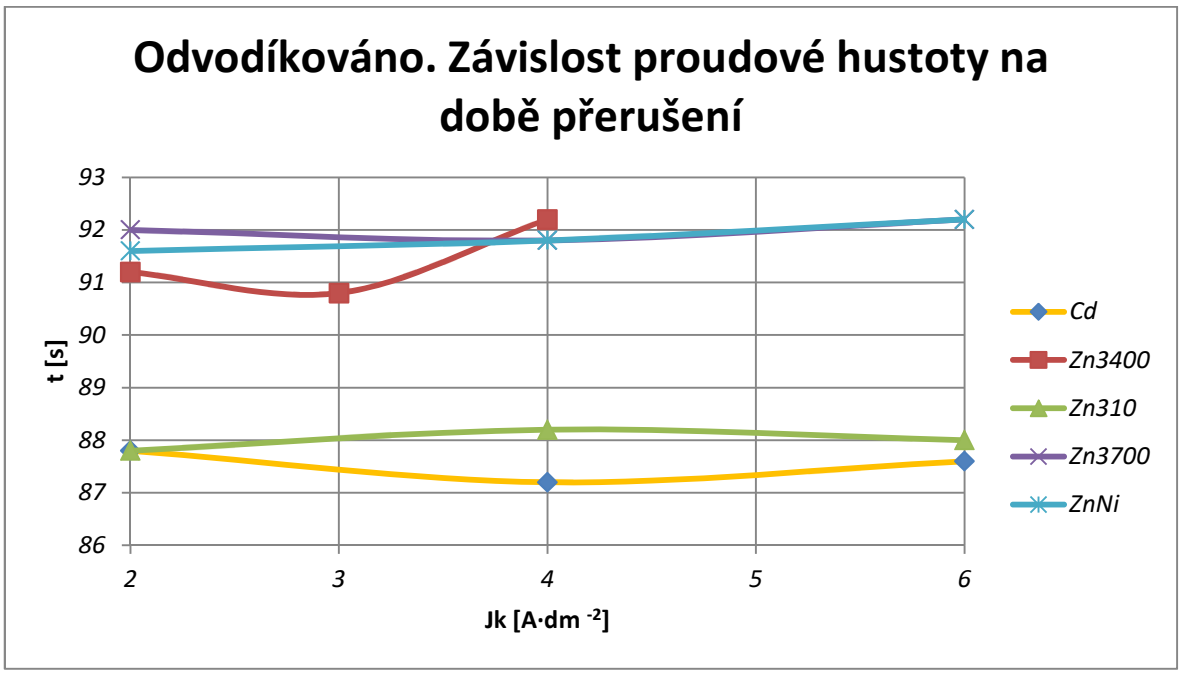
8.3 POROVNÁNÍ JEDNOTLIVÝCH LÁZNÍ

8.3.1 Navodíkováno



Obr. 37 Navodíkováno. Závislost proudové hustoty na době přerušení

8.3.2 Odvodíkováno



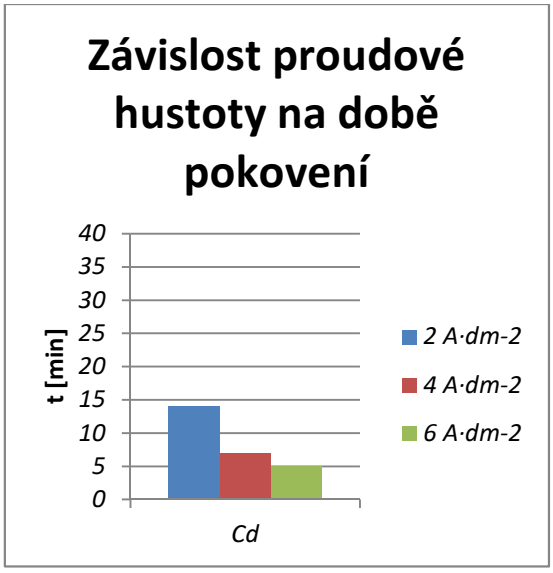
Obr. 38 Odvodíkováno. Závislost proudové hustoty na době přerušení

9. TECHNICKO EKONOMICKÉ ZHODNOCENÍ

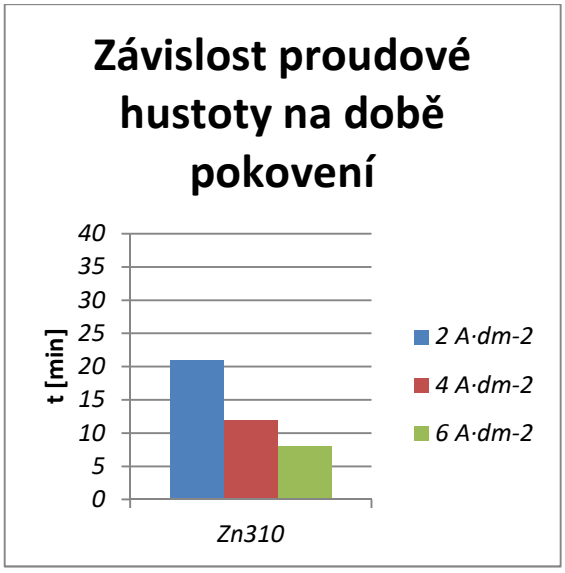
Tab. 34 Ceny jednotlivých typů lázní, lázně jsou řazeny od nejlevnějších k nejdražším

pořadí	lázeň	Cena [Kč]
1.	alkalická Zn 3400	5 522
2.	slabě kyselá Zn 3700	11 470
3.	alkalická nekyanidová ZnNi	27 260
4.	kyanidová Zn 310	30 820
5.	kyanidová Cd	77 604

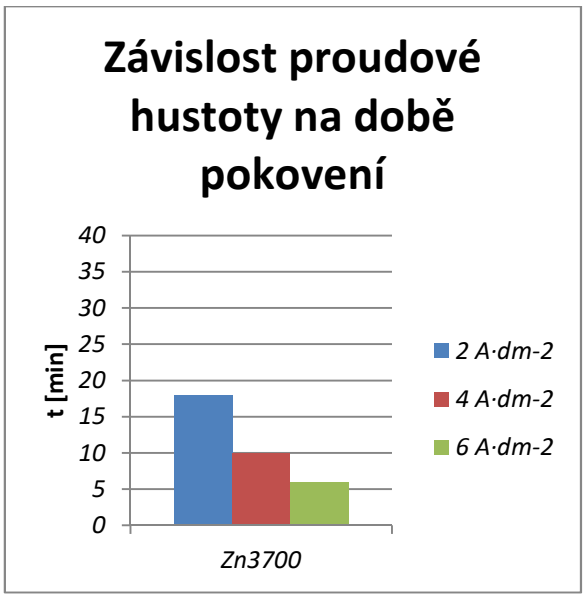
POZN.: Veškeré ceny jsou bez DPH a jsou počítány na 1000 litrů. Zinkovací lázně a jejich ceny jsou od dodavatele Pragochem, spol. s.r.o.; kadmiovací lázeň je od Czech Airline Technics a alkalická nekyanidová ZnNi je od Atotech CZ, a.s.



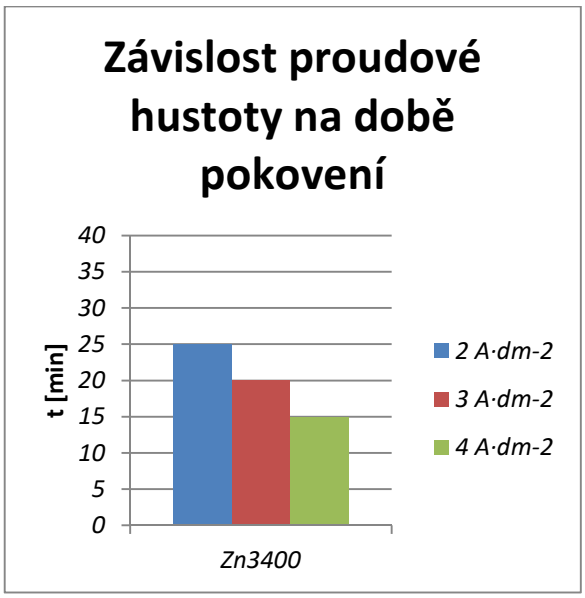
a)



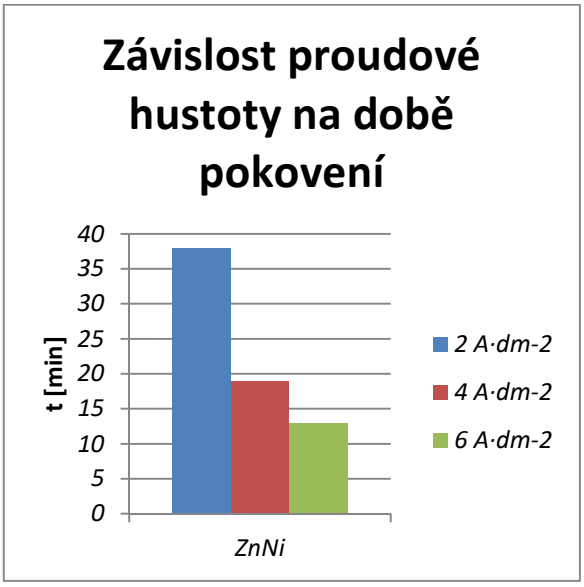
b)



c)



d)



e)

Obr. 39 Závislost proudové hustoty na době pokovení (a – kadmium, b – Zn 310, c – Zn 3700, d – Zn 3400, e – ZnNi)

Tab. 35 Vzestupné srovnání lázní podle průměrné doby pokovení

pořadí	lázeň
1.	kyanidová Cd
2.	slabě kyselá Zn3700
3.	kyanidová Zn 310
4.	alkalická Zn 3400
5.	alkalická nekyanidová ZnNi

Tab. 36 Vzestupné srovnání jednotlivých lázní podle ceny

pořadí	lázeň	body
1.	alkalická Zn 3400	5
2.	slabě kyselá Zn3700	4
3.	alkalická nekyanidová ZnNi	3
4.	kyanidová Zn 310	2
5.	kyanidová Cd	1

Tab. 37 Vzestupné srovnání jednotlivých lázní podle míry navodíkování

pořadí	lázeň	body
1.	slabě kyselá Zn 3700	5
2.	kyanidová Cd	4
3.	alkalická nekyanidová ZnNi	3
4.	alkalická Zn 3400	2
5.	kyanidová Zn 310	1

Tab. 38 Vzestupné srovnání jednotlivých lázní podle průměrného času pokovení

pořadí	lázeň	body
1.	kyanidová Cd	5
2.	slabě kyselá Zn 3700	4
3.	kyanidová Zn 310	3
4.	alkalická Zn 3400	2
5.	alkalická nekyanidová ZnNi	1

Tab. 39 Technicko ekonomické vyhodnocení jednotlivých lázní

pořadí	lázeň	bodů celkem
1.	slabě kyselá Zn 3700	13
2.	kyanidová Cd	10
3.	alkalická Zn 3400	9
4.	alkalická nekyanidová ZnNi	7
5.	kyanidová Zn 310	6

Technicko ekonomické vyhodnocení jednotlivých lázní bylo posuzováno ze tří pohledů, a to podle ceny, podle míry navodíkování a podle průměrného času pokovení. Všechna tato hlediska jsou zapsány v Tab. 36 až Tab. 38. Lázně jsou řazeny sestupně podle jednotlivých hledisek, čili první pořadí udává vždy nejlepší výsledky (u Tab. 37 první

pořadí odpovídá nejméně navodíkovávací lázni). Poté byly k jednotlivým pořadím přiděleny body. Nejvíce bodů vždy odpovídá nejlepším výsledkům. Po sečtení bodů jednotlivých lázní se sestavila Tab. 39, která udává technicko ekonomické vyhodnocení jednotlivých lázní. Je vidět, že nejlepší výsledky vykázala kyselá lázeň Zn3700 a naopak nejhorší výsledky má kyanidová kadmiovací lázeň. Je ovšem nutné zmínit, že toto technicko ekonomické zhodnocení nebralo v potaz pořadí korozní odolnosti, kde by nejlepších výsledků vykazovala alkalická nekynidová lázeň ZnNi a dále další případné technické operace jako například pasivaci.

10. ZÁVĚR

V teoretické části byla popsána problematika galvanického zinkování. Dále byla popsána problematika týkající se vlivu vodíku během galvanického zinkování

Praktická část se týkala zjišťování navodíkování pěti různých lázní. Konkrétně zinkovacích lázní: slabě kyselá Pragogal Zn 3700, alkalická Pragogal Zn 3400 a kyanidová Pragogal Zn310. Jelikož se v současné době používá ke zvýšení korozní odolnosti i jiných lázní a vylučovaných kovů, než jen pouze zinku, tak byla použita i kyanidová kadmiovací lázeň a slitinová alkalická lázeň ZnNi – Reflectalloy ZNA. Měření probíhalo tak, že se vzorky pokovily dle parametrů, které byly zadány a poté se pokovené vzorky měřily na zařízení pro hodnocení navodíkování. Tento postup byl stejný u navodíkovaných i odvodíkovaných vzorků s tím rozdílem, že navodíkované vzorky se ihned po pokovení změřily na pulsátoru a odvodíkované vzorky se daly odvodíkovat do pece o teplotě 200°C po dobu 24 hodin.

Z hodnot získaných z měření se udělaly grafy (Obr. 37 a Obr. 38). Z těch byla poté vytvořena následující tabulka, která udává jednotlivé lázně, které nejvíce navodíkovávají. Lázně jsou řazeny sestupně, čili první lázeň udává největší navodíkování.

Tab. 40 Pořadí navodíkování jednotlivých lázní

pořadí	lázeň
1.	kyanidová Zn310
2.	alkalická Zn3400
3.	alkalická nekyanidová ZnNi
4.	kyanidová Cd
5.	slabě kyselá Zn3700

Měřením byla potvrzena teorie, že největší navodíkování vzniká u kyanidových lázní, konkrétně v této diplomové práci se jedná o lázeň Pragogal Zn 310 a že nejlepších

výsledků vykazuje slabě kyselá lázeň Pragogal Zn 3700. Odvodíkované vzorky jednotlivých lázní mají převážně lineární a konstantní průměrnou dobu přerušení. Nejlepších hodnot (cca. 92 s) pro všechny proudové hustoty po odvodíkování vykázala lázeň Pragogal Zn 3700. Podobné výsledky vykázala i lázeň ZnNi – Reflectalloy ZNA. Dále se k těmto hodnotám blíží i lázeň Pragogal Zn 3400, ale jen při proudové hustotě Jk = 4 $A \cdot dm^{-2}$. Naopak nejhorší výsledky (cca. 88 s) po odvodíkování vykázala kyanidová kadmiovací lázeň a kyanidová zinkovací lázeň Pragogal Zn 310. Nejhezčí jednotný vzhled měla alkalická lázeň ZnNi – Reflectalloy ZNA.

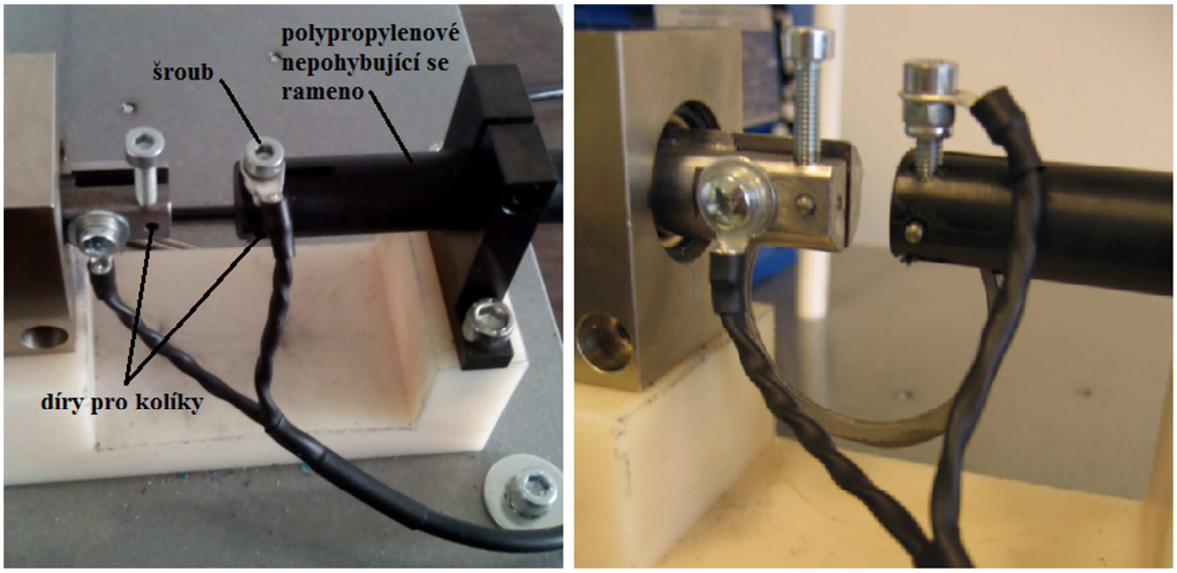
V technicko ekonomickém zhodnocení se posuzovaly ceny jednotlivých lázní, intenzita navodíkování jednotlivých lázní a průměrná doba pokovení v jednotlivých lázních. Technicko ekonomické zhodnocení je zaměřeno pouze na technologický postup měření zmíněný v praktické části této práce a nebere v potaz další možné technologické operace, jako například pasivaci apod. Zjištěné výsledky udává Tab. 41. První pořadí odpovídá lázni s nejlepšími výsledky, čili nejlepší výsledky vykázala slabě kyselá lázeň Pragogal Zn 3700 a naopak nejhorší kyanidová lázeň Pragogal Zn 310. Do technicko ekonomického zhodnocení nebylo zahrnuto hledisko korozní odolnosti galvanicky vyloučených povlaků z jednotlivých lázní, k tomu by bylo za potřebí dalšího měření.

Tab. 41 Technicko ekonomické vyhodnocení jednotlivých lázní

pořadí	lázeň
1.	slabě kyselá Zn 3700
2.	kyanidová Cd
3.	alkalická Zn 3400
4.	alkalická nekyanidová ZnNi
5.	kyanidová Zn 310

Jako poslední bod lze zmínit vylepšení upínacího systému u zařízení pro hodnocení navodíkování. Postup u starého principu byl ten, že se vzorek musel zajistit čepy v pohybujícím se ramenu a v ramenu, které se nepohybuje. Vzorek musel být nastaven tak, aby jeho díry (sloužící k upnutí) byly přesně souosé s dírami v obou ramenech. Toto nastavování bylo velice zdlouhavé. Další negativní věc byla ta, že se díky utahování šroubu, který zajišťuje přívod elektrického proudu do vzorku a brání vypadnutí zajišťovacího kolíku v nepohyblivém ramenu vyrobeném z polypropylenu (kvůli elektrickému odizolování celé soustavy) brzy poničil závit. Nový systém zaručuje rychlejší a snadnější výměnu vzorku. Také celý podstavec, na kterém jsou přišroubovány obě ramena, je vyroben z polypropylenu, to elektricky odizolovalo celou soustavu a dovolilo

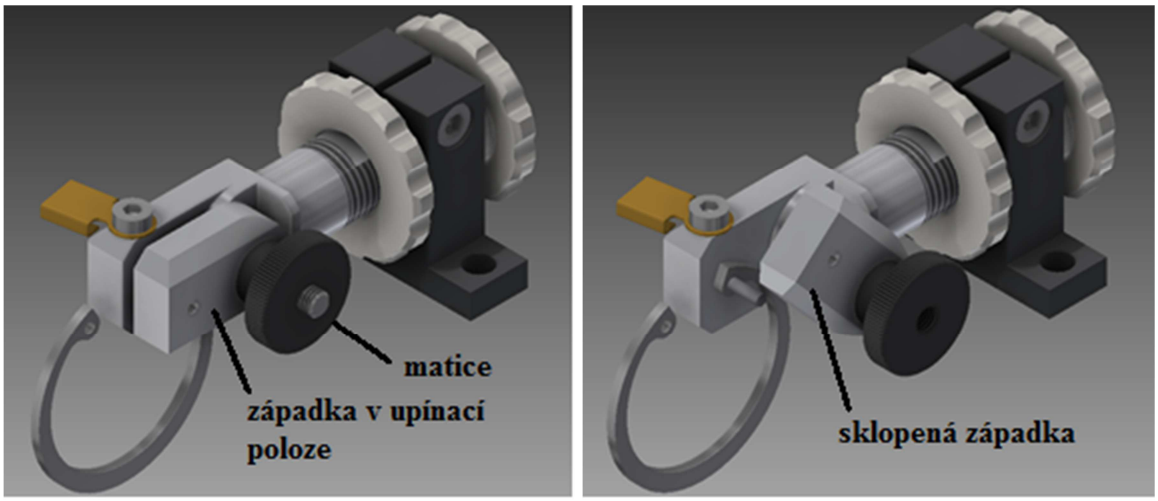
navrhnout celé nepohybující se rameno z vodivého materiálu, konkrétně z oceli. Jelikož je závit vyroben do části z ocele, tak je zde eliminováno poškození závitu za předpokladu jemné manipulace během utahování.



a) *b)*

Obr. 40 Starý systém uchycení vzorku (a- bez upnutého vzorku, b- s upnutým vzorkem)

Nový systém upínání je takový, že bylo navrhnuto nové celé nepohybující se rameno. Upínání je na principu rychloupináku, který je zajištěn maticí. Po uvolnění matice se sklopí západka, která dovolí nasunutí vzorku na čep. Následuje nastavení západky zpět do upínací polohy a zajištění maticí.



a) *b)*

Obr. 41 Nový systém uchycení vzorku (a- západka v upínací poloze, b- sklopená západka)

11. SEZNAM PŘÍLOH

Všechny 4 přílohy jsou výňatkem z technického listu lázně ZnNi – BAC5637 společnosti Boening, konkrétně stránky: 20, 21, 27, 29. Celý technický list je na přiloženém CD.

Příloha č. 1: Předpis proudového nárazu.

Příloha č. 2: Předpis parametrů odvodíkování.

Příloha č. 3: Složení kyselé lázně.

Příloha č. 4: Složení alkalické lázně.

Příloha č. 1

BOEING PROPRIETARY
Boeing Proprietary
Basic Control

******* PSDS GENERATED *******

EXPORT CONTROLLED -
See Cover Page

8.6.1 ACID ZINC-NICKEL PLATING (Continued)

e. Cold water rinse for 10 to 15 minutes. Double stage, counter current flow rinsing is preferred. For Type II or Type III parts where neither hydrogen embrittlement relief bake nor magnetic particle inspection are required, proceed to Section 8.9 without allowing the parts to dry.

f. Dry within 5 minutes. If a hot water rinse (130 to 160F) is used to facilitate drying, the maximum immersion time is one minute.

g. Remove maskant. If necessary, cold water rinse to remove entrapped solution.

h. Apply brush cadmium or zinc-nickel plating in accordance with BAC5849 or stylus zinc-nickel alloy plating in accordance with BAC5664 to rack marks, contact areas, or surfaces which cannot be plated to the requirements of Section 11.3 by racking, reracking, and/or anode design.

OPTION: This step may be performed after the hydrogen embrittlement relief bake. However, a more uniform plate appearance is generally achieved if the brush or stylus plating is performed prior to baking.

NOTE: The BAC5664 process is limited to low alloy steels only.

8.6.2 ALKALINE ZINC-NICKEL PLATING

a. Immerse in the alkaline zinc-nickel plating solution (Section 9.1.2). Strike the parts at a current density of 60 to 90 ASF (6.5 to 9.7 A/dm^2) for up to 60 seconds before regular plating.

b. Reduce the current density to a range of 30 to 60 ASF (3.3 to 6.5 A/dm^2) and plate to the required thickness (Section 11.3). The time to apply 0.0005 inch (13 µm) is estimated to be 30 minutes at a current density of 30 ASF (3.3 A/dm^2).

c. If required, plating may be interrupted to obtain 100 percent coverage or to perform thickness measurements.

NOTE: At the discretion of the operator, the interruption may occur at any time prior to the time estimated to accomplish the required plating thickness.

(1) Transfer the parts to the post-plate rinse tank, i.e., the rinse tank used for rinsing parts after the zinc-nickel plating process.

(2) Rerack the parts such that new contact points are established. Keep the parts wet during the reracking process.

NOTE: Parts may also be repositioned on the rack to accomplish more uniform plating thickness.

(3) If parts have dried, reactivate by cold water rinsing in the post-plate rinse tank for 3 to 5 minutes.

(4) Return the parts to the plating tank and continue plating at the same current density used prior to the interruption.

Příloha č. 2

BOEING PROPRIETARY
Boeing Proprietary
Basic Control

******* PSDS GENERATED *******

EXPORT CONTROLLED -
See Cover Page

8.6.2 ALKALINE ZINC-NICKEL PLATING (Continued)

NOTE: For complex parts it may be necessary to restrike the parts at a current density of 60 to 90 ASF (6.5 to 9.7 A/dm^2) for a maximum of 60 seconds. The remaining plating time may also be adjusted based on any intermediate thickness measurements performed.

d. When the required plating thickness has been reached, turn off the rectifier and remove the parts form the plating solution as soon as practical.

e. Cold water rinse for 10 to 15 minutes. Double stage, counter current flow is preferred. For Type II or Type III parts where neither a hydrogen embrittlement relief bake nor magnetic particle inspection are required, proceed to Section 8.9 without allowing the parts to dry.

f. Dry within 5 minutes. If a hot water rinse (130 to 160F) is used to facilitate drying, the maximum immersion time is one minute.

g. Remove maskant. If necessary, cold water rinse to remove entrapped solution.

h. Apply brush cadmium or zinc-nickel plating in accordance with BAC5849 or stylus zinc-nickel alloy plating in accordance with BAC5664 to rack marks, contact areas, or surfaces which cannot be plated to the requirements of Section 11.3 by racking and re-racking and/or anode design.

OPTION: This step may be performed after the hydrogen embrittlement relief bake. However, a more uniform plate appearance is generally achieved if the brush or stylus plating is performed prior to baking.

NOTE: The BAC5664 process is limited to low alloy steels only.

8.7 HYDROGEN EMBRITTLEMENT RELIEF BAKE

a. Unless otherwise specified, bake ferrous parts within 8 hours of plating according to the following schedule:

OPTION: If Trivalent Chromate (Table VI) is used, HE Relief Bake can be performed either before or after chromate step (Supplemental Treat).

(1) Carburized parts and 440 series CRES: 5 to 8 hours at 275±25F (135±14C).

(2) Externally threaded parts heat treated from 160 to 220 ksi (1100 to 1500 MPa), all coil springs regardless of heat treat and all other parts heat treated from 180 to 220 ksi (1200 to 1500 MPa): 12 hours minimum at 375±25F (191±14C).

(3) PH steels not specified in Section 8.7.c. shall be baked for 12 hours minimum at 375±25F (191±14C).

ORIGINAL ISSUE 21-AUG-1992 REVISED (E) 08-MAY-2014

Příloha č. 3

BOEING PROPRIETARY
Boeing Proprietary
Basic Control

******* PSDS GENERATED *******

EXPORT CONTROLLED -
See Cover Page

9.1.1 ACID ZINC-NICKEL PLATING SOLUTION (Continued)

TABLE I - ACID ZINC-NICKEL PLATING SOLUTION CONTROL PARAMETERS

MATERIAL/CONDITION	CONTROL	OPTIMUM
Zn^{+2}	0.7 to 2.0 oz/gal (5.2 to 15 g/L) FL 1	1.2 oz/gal (9.0 g/L)
Ni^{+2}	1.4 to 4.0 oz/gal (10.5 to 30 g/L) FL 1	2.4 oz/gal (18.0 g/L)
Total metal content (Zn + Ni ions)	2.1 to 6.0 oz/gal (15.7 to 45 g/L)	3.6 oz/gal (27 g/L)
Nickel/Zinc Ratio (no unit)	1.0 to 3.5	2.0
Chloride	16 to 20 oz/gal (120 to 150 g/L)	18.5 oz/gal (139 g/L)
Boric Acid	1.6 to 3.7 oz/gal (12 to 28 g/L)	2.7 oz/gal (20 g/L)
BOE-NIZ Additive LHE	1.9 to 20 fl oz/gal (14.8 to 156 ml/L) FL 2	3.8 fl oz/gal (29.7 ml/L)
pH - Lower pH with hydrochloric acid (Section 5.1e.) - Raise pH with ammonium hydroxide (Section 5.1b.)	5.9 to 6.5	6.3
Temperature	70 to 95F (21 to 35C)	75F (24C)
Anodes	1) Main (primary): Nickel slab (Section 5.3d.(1) or Section 5.3d.(2)) and zinc slab or rod (Section 5.3d.(5)) with titanium or Monel anode hooks (Section 5.3c.) 2) Auxiliary (secondary): Zinc slab or rod (Section 5.3d.(5)) or zinc-nickel plated CRES (Section 5.3d.(6)) FL 3	- - -
Zinc to Nickel Anode Area Ratio	0:1 to 3:1 FL 1 FL 4	3:1
Anode to Cathode Area Ratio	Minimum 2:1 FL 5	Maximize
Agitation/Filtration	1) Mechanical (1 to 2 volume turnovers per hour) FL 6 2) 50 micron filter or finer (Section 5.3e.) 3) Always ON	- - -
Cathode Current Density	10 to 40 ASF (1.1 to 4.3 A/dm^2)	20 to 30 ASF (2.2 to 3.2 A/dm^2)

FL 1 Zinc and nickel anodes may be removed or added as required to achieve the optimum levels of the zinc and nickel metal concentrations or Ni/Zn ratio.

FL 2 BOE-NIZ Additive LHE may be maintained by additions of BOE-NIZ Additive B (Section 5.2a.(1)) at a frequency of 1.5 ml/gal/1000 amp-hrs.

FL 3 Sufficient zinc-nickel alloy plating (in accordance with BAC5637, Type I or AMS 2417, Type I) shall be applied to the CRES so that none of the CRES substrate becomes exposed during the plating process.

FL 4 The use of anode bags (Section 5.3b.) is optional. However, if during the plating process particulates from the anodes are being deposited on the parts, then anode bags should be used. Leach new or contaminated bags in accordance with Section 6.2.1.h.

FL 5 Does not apply to auxiliary anodes.

ORIGINAL ISSUE 21-AUG-1992 REVISED (E) 08-MAY-2014

Příloha č. 4

BOEING PROPRIETARY
Boeing Proprietary
Basic Control
******* PSDS GENERATED *******
EXPORT CONTROLLED -
See Cover Page

9.1.2 ALKALINE ZINC-NICKEL PLATING SOLUTION (Continued)

TABLE III - ALKALINE BOEING LHE ZINC-NICKEL PLATING SOLUTION CONTROL PARAMETERS

MATERIAL/ CONDITION	CONTROL	OPTIMUM
Zinc Metal Content	1.20 to 1.45 oz/gal (8.7 to 10.8 g/L) FL 1	1.4 oz/gal (10.44 g/L)
Nickel Metal Content	0.120 to 0.145 oz/gal (0.9 to 1.12 g/L) FL 2	0.13 oz/gal (0.97 g/L)
Zinc to Nickel Weight Ratio (No Unit)	10:1 to 11:1	- - -
Sodium Hydroxide	17.4 to 21.2 oz/gal (129.8 to 158.2 g/L) FL 1	18 oz/gal (134.3 g/L)
Reflectalloy ZNA-C9400 Carrier	FL 3	- - -
Sodium Carbonate	8 oz/gal maximum FL 4	- - -
Temperature	70 to 80F (21 to 27C)	75F (24C)
Anodes	1) Main (primary): Nickel slab (Section 5.3d.(1) or Section 5.3d.(2)) or nickel plated anodes (Section 5.3d.(3)) with titanium, Monel, or nickel plated anode hooks (Section 5.3c.) FL 5 2) Auxiliary (secondary): Nickel slab (Section 5.3d.(1) or Section 5.3d(2)), nickel plated anodes (Section 5.3d.(3)), or platinum or platinized titanium (Section 5.3d.(4))	- - -
Anode to Cathode Area Ratio	Minimum 2:1 (This ratio is not applicable to auxiliary anodes)	Maximize
Agitation/Filtration	1) Mechanical (1 to 2 volume turnovers per hour) FL 6 2) 50 micron filter or finer (Section 5.3e.) 3) Always ON while processing	- - -
Cathode Current Density	30 to 60 ASF (3.3 to 6.6 A/dm^2)	36 to 45 ASF (4.0 to 5.0 A/dm^2)

FL 1 Control using either Reflectalloy ZNA ZS or Atotech Ecolozinc Zinc Sol 2272 (Section 5.2b.(1)).

FL 2 Control using Reflectalloy ZNA-92 Ni-C. When adding Reflectalloy ZNA-92 Ni-C, add Reflectalloy ZNA-C9300 Carrier as follows:
Volume of Reflectalloy ZNA-C9300 Carrier = Volume of Reflectalloy ZNA-92 Ni-C/1.8

FL 3 Reflectalloy ZNA-C9400 Carrier is maintained by additions based on Hull cell testing. Refer to the Reflectalloy ZNA Technical Data Sheet for Hull cell testing procedures and interpretation of the Hull cell panels.

FL 4 Remove excess sodium carbonate when required using a solution freeze-out technique. Automated methods may be used provided the solution flow rate does not treat more than 10% of total volume between analytic checks of the plating solution chemistry. A semi-batch process may be used as follows:

1. Suspend production and transfer up to thirty percent (30%) of the solution to the freeze out tank.

12. SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

[1] JELINEK, T. Seminár pre technológov povrchových úprav XXI. Elektrolytické zinkovanie. Bratislava: Dom techniky, 1958.

[2] Massag. Galvanické zinkování. [online]. 2009. [cit. 2015-03-26]. Dostupné z: <http://www.massag.com/cz/produkty/povrchove-upravy/galvanicke-zinkovani/>.

[3] HAMAL, J. Galvanické zinkování. Brno, 2014. 38 s. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně. Dostupné z: <https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=87110>.

[4] Elektrochemická koroze kovů. [online]. 2012. [cit. 2015-03-16]. Dostupné z: <http://www.vscht.cz/met/stranky/vyuka/labcv/korozni_inzenyrstvi_se/koroze/t_elchem.htm#obr5>.

[5] Příručka žárového zinkování [online]. 2011. [cit. 2015-03-25]. Dostupné z: <http://zarova-zinkovna.mea.cz/upload/ck/files/prirucka-zaroveho-zinkovani.pdf>.

[6] Ostroj. Galvanické zinkování [online]. 2012. [cit. 2015-03-26]. Dostupné z: <http://www.ostroj.cz/galvanicke-zinkovani>.

[7] Lakum group. Galvanické zinkování. [online]. 2008. [cit. 2015-03-16]. Dostupné z: <http://www.lakum.cz/cz/sluzby/frydlant-nad-ostravici/galvanicke-zinkovani>.

[8] SVOBODA, M. kontinuální měření vnitřního napětí v galvanoplastice. Praha, 2013. 72 s. Bakalářská práce. ČVUT v Praze.

[9] Periodická tabulka. Zinek. [online]. 2009. [cit. 2015-03-29]. Dostupné z: <http://www.ostroj.cz/galvanicke-zinkovani>.

[10] KREIBICH, V.; HOCH, K. Koroze technologie povrchových úprav. Návody ke cvičení. Praha: ČVUT Fakulta strojní, 1992. ISBN 80-01-00750-2.

[11] HORÁK, K. Tepelná a mechanická odolnost zinkového povlaku. Brno, 2009. 72 s. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně. Dostupné z: <http://dl.uk.fme.vutbr.cz/zobraz_soubor.php?id=893>.

[12] JANDA, K. Analýza zařízení pro galvanizovny. Brno, 2009. 40 s. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně. Dostupné z: <https://dspace.vutbr.cz/xmlui/bitstream/handle/11012/8799/2009_BP_Janda_Tom%C3%A1%C5%A1_101050.pdf?sequence=1&isAllowed=y>.

[13] Středoškolská odborná činnost. Obor: 03 – Chemie. Korozní ochrana dílů pro automobilový průmysl bez Cr^{6+}. [online]. 2006. [cit. 2015-03-22]. Dostupné z: <http://soc.nidv.cz/data/2006/03-3.pdf>.

[14] RUML, V.; SOUKUP, M. Galvanické pokovování. Praha: SNTL, 1981.319 s

[15] KUDLÁČEK, J.; ŽÁK, V.; PAKOSTA, M. Výroba Ni forem elektroformováním [on-line]. 2009, vol. 1 no. 3, March, [cit. 2015-03-01]. Dostupné z: <http://povrchari.cz/kestazeni/200903_povrchari.pdf>. ISSN 1802-9833

[16] FRIDRICH, R. Vodíková koroze a křehkost kovů. Praha: SNTL, 1963. 79 s

[17] CHEMIE. Vodík. [online]. 1999. [cit. 2015-04-21]. Dostupné z: <http://ucebnicechemie.wz.cz/index.php?prvek=vodik>.

[18] Vodík. [online]. 2015. [cit. 2015-04-21]. Dostupné z: <http://www.tabulka.cz/prvky/ukaz.asp?id=1>.

[19] PAKOSTA, M. Vnitřní pnutí při galvanickém pokovení. Praha, 2010, [cit. 2015-03-23]. 8 s. Sborník. ČVUT v Praze.

[20] ANOCHROME GROUP. Vodíková křehkost. [online]. 2015. [cit. 2015-03-21]. Dostupné z: <https://www.anochrome.com/cs/technical/hydrogen-embrittlement/>.

[21] STOKLÁSEK, J. přednáška na UTB ve Zlíně

[22] PCN – Pulsátor cyklického namáhaní na zkoušení materiálu po technologickém zpracování. [online]. 2012. [cit. 2015-04-21]. Dostupné z: <http://u12133.fs.cvut.cz/ustav/vysledky_vav/01.pdf>.

[23] PRŮSEK, J., et al. Hodnocení jakostí a účinnosti protikorozních ochran strojírenských výrobků. Praha: SNTL, 1985.288 s.

[24] Investice do rozvoje vzdělání. Koroze [online]. 2010. [cit. 2015-03-26]. Dostupné z: <http://sps-projekt.hostuju.cz/soubory/ZAV1-Povrchove_upravy.pdf>.

[25] HOLEČEK, P. Vodíková křehkost při vytváření povrchové vrstvy. [on-line]. 2008, vol.1, January, [cit. 2015-04-11]. Dostupné z: <http://www.povrchari.cz/kestazeni/200801_povrchari.pdf>. ISSN 1802-9833

[26] SurTec, technická informace. Vodíkové křehnutí. [online]. 2002. [cit. 2015-04-21]. Dostupné z: <http://www.surtec.cz/Publikace/Ti08.pdf>.

[27] HOLEČEK, P. Snížení vodíkové křehkosti následným tepelným zpracováním při zinkování, kadmiování nebo chromování vysokopevnostních namáhaných dílů. [on-line]. 2008, no. 2, February, [cit. 2015-04-18]. Dostupné z: <http://www.povrchari.cz/kestazeni/200802_povrchari.pdf>. ISSN 1802-9833

[28] KREIBICH, V. KUDLÁČEK, J. Negativní vlivy povrchových úprav na konstrukční materiály [on-line]. 2006. [cit. 2015-03-01]. Dostupné z: <http://www.povrchovauprava.cz/uploads/assets/casopisy/pu-2006-04.pdf>. ISSN 1801-707X.

[29] KREIBICH, V. Teorie a technologie povrchových úprav. Praha: ČVUT Fakulta strojní, 1999. ISBN 80-01-01472-X.

[30] BARÁNEK, T. Žárové zinkování vysokopevnostních ocelí. Brno, 2013. 74 s. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně. Dostupné z: <https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=64654>.

[31] KRAUS, V. Povrch a jejich úpravy. [online]. 2006. [cit. 2015-03-30]. 174 s. Dostupné z: <http://tzs.kmm.zcu.cz/POUcelk.pdf>.

[32] Koroze kovů. [online]. 2011. [cit. 2015-03-30]. Dostupné z: <http://martin.feld.cvut.cz/~kudlacek/EKP/09_koroze.pdf>.

[33] VIII. Koroze. Ústav procesní a zpracovatelské techniky FS ČVUT v Praze.[online]. 2009. [cit. 2015-03-30]. Dostupné z: <http://www1.fs.cvut.cz/cz/U218/pedagog/predmety/1rocnik/chemie1r/prednes/Ch_predn13-Ko.pdf>.

[34] Koroze a ochrana před korozí. [online]. 2009. [cit. 2015-04-01]. Dostupné z: <http://jhamernik.sweb.cz/Koroze.htm>.

[35] Galvanické zinkování. [online]. 2009. [cit. 2015-04-06]. Dostupné z: <http://www.festa.cz/admin/upload/file/3_%20Galvanick%C3%A9%20zinkov%C3%A1n%C3%AD.pdf>.

[36] OKURKA, D. Vliv povrchových úprav na kvalitu tvářeného dílce. Brno, 2011. 56 s. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně. Dostupné z: <https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=40276>.

[37] Goliáš, P. Tribotechnika. Slitinový povlak ZINEK NIKL. [on-line]. 2014. [cit. 2015-04-01]. Dostupné z: <http://www.tribotechnika.sk/tribotechnika-32014/slitinovy-povlak-zinek-nikl-1-cast.html>.

[38] ŽABKA, V. MÁCKA,P. Technologická řešení Atotech pro pokov slitin Zn-Ni. [on-line]. 2011. [cit. 2015-05-01]. Dostupné z: < http://www.atotech.com/data/cz/technologie_znni.pdf>.

[39] DVOŘÁK, B.; KITLAR, T. Zlepšená ochrana proti korozi. [online]. 2011. [cit. 2015-04-10]. Dostupné z: <http://www.galvanika-brezova.sk/7.pdf>.

[40] GALČEK. Galvanické zinkování a chromátování. [online]. 1999. [cit. 2015-04-10]. Dostupné z: <http://www.galcek.cz/galvanovna.html>.

[41] ARNOLD. Povrchové úpravy bez šestimocného Cr. [online]. 1999. [cit. 2015-04-11]. Dostupné z: <http://www.arnold-cz.com/produkte/produkte-of.php>.

[42] GALVANIKA FIALA. Zinkování a chromátování. [online]. 2015. [cit. 2015-04-11]. Dostupné z: <http://www.galvanika.cz/>.

[43] PRAGOCHEMA. Galvanické pokovování. Pragogal Zn 3700. [on-line]. 2008.

[cit. 2015-05-02]. Dostupné z:
<http://www.pragochema.cz/?start=2&lan=cz&vyr=Galvanicke-pokovovani/Zinkovani>.