



ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE

FAKULTA STROJNÍ

ÚSTAV STROJÍRENSKÉ TECHNOLOGIE

TECHNOLOGIE SMALTOVÁNÍ

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

AUTOR: Tomáš Chobotský

VEDOUCÍ PRÁCE: Ing. Jiří Kuchař, Ph.D., IWE

STUDIJNÍ PROGRAM: B 2343 Výroba a ekonomika ve strojírenství

STUDIJNÍ OBOR: 2303R014 Technologie, materiály a ekonomika strojírenství

Praha 6.8. 2021

I. OSOBNÍ A STUDIJNÍ ÚDAJE

Příjmení: **Chobotský** Jméno: **Tomáš** Osobní číslo: **484735**
Fakulta/ústav: **Fakulta strojní**
Zadávací katedra/ústav: **Ústav strojírenské technologie**
Studijní program: **Výroba a ekonomika ve strojírenství**
Studijní obor: **Technologie, materiály a ekonomika strojírenství**

II. ÚDAJE K BAKALÁŘSKÉ PRÁCI

Název bakalářské práce:

Technologie smaltování

Název bakalářské práce anglicky:

Enamelling technology

Pokyny pro vypracování:

- 1) Rozbor sledované problematiky smaltování (druhy, materiál, proces)
- 2) Zkoušky smaltovaných povrchů
- 3) Návrh pracoviště pro technologii smaltování
- 4) Zhotovení a vyhodnocení vzorků

Seznam doporučené literatury:

1. KREIBICH, V., Teorie a technologie povrchových úprav, Praha, ČVUT, Praha, 1999.
2. Metallic and ceramic coatings: Production, high temperature properties and applications. Von M. G. Hocking, V. Vasantasree, P. S. Sidky. Longman Scientific & Technical Ltd. Harlow, Essex/GB 1989. ISBN 0-582-03305-5
3. Steel for enamelling and enamelled steel: User manual. Arcelor Mittal. Luxembourg: ArcelorMittal Europe – Flat Products, 2015. Dostupné z:
https://constructalia.arcelormittal.com/files/A103_Steelforenemelling_usermanual_EN_pdf3--

Jméno a pracoviště vedoucí(ho) bakalářské práce:

Ing. Jiří Kuchař, Ph.D., ústav strojírenské technologie FS

Jméno a pracoviště druhé(ho) vedoucí(ho) nebo konzultanta(ky) bakalářské práce:

doc. Ing. Viktor Kreibich, CSc., ústav strojírenské technologie FS

Datum zadání bakalářské práce: **15.04.2021** Termín odevzdání bakalářské práce: **13.08.2021**

Platnost zadání bakalářské práce: **31.12.2021**

Ing. Jiří Kuchař, Ph.D.
podpis vedoucí(ho) práce

doc. Ing. Ladislav Kolařík, Ph.D.
podpis vedoucí(ho) ústavu/katedry

prof. Ing. Michael Valášek, DrSc.
podpis děkana(ky)

III. PŘEVZETÍ ZADÁNÍ

Student bere na vědomí, že je povinen vypracovat bakalářskou práci samostatně, bez cizí pomoci, s výjimkou poskytnutých konzultací. Seznam použité literatury, jiných pramenů a jmen konzultantů je třeba uvést v bakalářské práci.

Datum převzetí zadání

Podpis studenta

Prohlášení

Tímto prohlašuji, že jsem svou bakalářskou práci vypracoval samostatně pod vedením Ing. Jiřího Kuchaře Ph.D., IWE, a to pouze pomocí podkladů uvedených v seznamu použité literatury v souladu s Metodickým pokynem o dodržování etických principů při přípravě vysokoškolských závěrečných prací, vydaným ČVUT v Praze 1. 7. 2009.

Nemám závažný důvod proti užití tohoto školního díla ve smyslu § 60 Zákona č.121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon).

V Praze dne:

.....

Podpis autora

PODĚKOVÁNÍ

Tímto bych chtěl moc poděkovat vedoucímu mé práce, panu Ing. Jiřímu Kuchaři, Ph.D., IWE za veškerý čas, který mi věnoval a za profesionální a odborné vedení mé práce.

Stejně tak bych chtěl poděkovat panu doc. Ing. Viktorovi Kreibichovi CSc. za vyjasnění mnohých problematik a informace, ke kterým bych se nikdy nedostal. Další poděkování patří panu Ing. Tomaszi Podgrabinskému, Ph.D. za exkurzi ve Vítkovické smaltovně a všechny podklady, které na mou práci poskytl.

A největší poděkování věnuji mé rodině, která mě po celou dobu studia podporovala a dala mi potřebné zázemí, bez kterého bych studium ani závěrečnou práci nezvládl.

Anotace

Název diplomové práce:	TECHNOLOGIE SMALTOVÁNÍ
Autor práce:	Tomáš Chobotský
Vedoucí práce:	Ing. Jiří Kuchař Ph.D., IWE
Konzultant:	doc. Ing. Viktor Kreibich, CSc.
Akademický rok:	2020-2021
Vysoká škola:	ČVUT v Praze, Fakulta strojní
Ústav:	12133 – Ústav strojírenské technologie
Vedoucí ústavu:	doc. Ing. Ladislav Kolařík, Ph.D., IWE
Rozsah práce:	56 stránek, 6 tabulek, 31 obrázků
Klíčová slova:	Smalt, Frita, Koroze, Korozní odolnost

Annotation

Title of the final thesis:	Enamelling technology
Author:	Tomáš Chobotský
Supervisor:	Ing. Jiří Kuchař, Ph.D., IWE
Consultant:	doc. Ing. Viktor Kreibich, CSc.
Academic year:	2020-2021
University:	CTU in Prague, Faculty of Mechanical Engineering
Department:	12133 – Department of Manufacturing Technology
Head of department:	doc. Ing. Ladislav Kolařík, Ph.D., IWE
Extent:	56 pages, 6 tables, 31 pictures
Keyword:	Enamel, Frit, Corrosion, Corrosion resistance

Seznam použitých zkratek a symbol

Cu	Měd
Cr	Chrom
Ni	Nikl
O	Kyslík
Fe	Železo
Mn	Mangan
Ti	Titan
Al	Hliník
Mg	Hořčík
C	Uhlík
Si	Křemík
ULC	Ultra nízkouhlíkaté oceli
°C	Stupeň Celsia
MPa	Megapascal
g	gram
μm	mikrometr, mikron
l	litr
TFS	Čas do vytvoření první rybí šupiny
TH	Hodnota propustnosti
d	délka
cm	centimetr
m	metr
W	Watt
K	Kelvin
V	Volt
m	hmotnost
S	plocha

Obsah

Seznam použitých zkratek a symbol	7
1 Úvod	10
2 Teoretická část	11
2.1 Historie smaltu	11
2.2 Druhy smaltů	11
2.2.1 Smalty základní	12
2.2.2 Smalty krycí	12
2.2.3 Smalty přímé	13
2.3 Podkladový materiál pro smaltování	13
2.3.1 Nízkouhlíkové oceli	14
2.3.2 Ultra low carbon oceli (ULC)	14
2.3.3 Vysokopevnostní nízkolegované oceli (HSLA)	14
2.3.4 Oceli běžných jakosti s nižším obsahem uhlíku	14
2.3.5 Vlivy prvků v oceli na smaltování	15
2.4 Smaltéřská fritra	15
2.4.1 Oxid křemičitý	16
2.4.2 Oxid boritý	16
2.4.3 Oxid hlinitý	16
2.4.4 Oxid kobaltnatý	17
2.4.5 Oxid zirkoničitý	17
2.4.6 Oxid titaničitý	17
2.5 Proces smaltování	17
2.5.1 Předúprava povrchu	17
2.5.2 Způsoby nanášení	19
2.5.3 Sušení	21
2.5.4 Vypalování	21
2.6 Struktura smaltovaných povrchů	22
2.7 Mechanické vlastnosti smaltovaných povrchů	23
2.7.1 Pružnost a tvrdost	23
2.7.2 Pevnost	24
2.7.3 Hustota	24
2.7.4 Teplotní odolnost a vodivost	24

2.8 Vady smaltovaných povrchů.....	25
2.8.1 Vady typu rybí šupiny	25
2.8.2 Bubliny	27
2.8.3 Póry.....	28
2.8.4 Měděné hlavičky	29
2.8.5 Důlky	30
2.9 Korozní odolnost smaltovaných povrchů.....	30
2.10 Zkoušky smaltovaných povrchů	31
2.10.1 Zkouška nastřelováním.....	33
2.10.2 Zkoušky chemické odolnosti	34
2.10.3 Zkouška vysokým napětím.....	34
2.10.4 Odolnost proti vlhkosti	35
3 Praktická část.....	36
3.1 Cíle praktické části.....	36
3.2 Specifikace zkušebních vzorků	36
3.3 Návrh pracoviště smaltovny.....	37
3.4 Hodnocení tloušťky smaltovaného povlaku.....	40
3.4.1 Postup měření	40
3.4.2 Vyhodnocení naměřených hodnot.....	42
3.5 Stanovení odolnosti proti chemické korozi.....	44
3.5.1 Postup zkoušky	44
3.5.2 Výsledek zkoušky odolnosti proti chemické korozi.....	45
3.6 Stanovení odolnosti proti vlhkosti	47
3.6.1 Postup zkoušky	47
3.6.2 Výsledek zkoušky odolnosti proti vlhkosti	48
4 Závěr.....	52
5 Citovaná literatura	53
Seznam Tabulek.....	55
Seznam obrázků	56

1 ÚVOD

Smalt je jedna z nejstarších povrchových úprav, které lidstvo zná od pradávna. V dnešních dobách se může smalt zdát jako zastaralá technologie, kvůli velmi rychlému vývoji moderních povrchových úprav a neustále se zdokonalujícím materiálům. Pravdou, ale zůstává, že smaltované povrchy vynikají svými vlastnostmi ve vztahu k ceně. Kvůli vlastnostem jako je například dlouhodobá chemická stálost v agresivních prostředích o různých hodnotách pH, nebo stálost barvy a lesku, je smalt jednoznačným favoritem mezi všemi ostatními povlaky. Těchto vlastností se dá velmi dobře využívat například v umění nebo architektuře, jak je možno vidět na nárožích ulic, kde jsou smaltované cedule s názvy, ale stejně tak i v užitém umění jako jsou různé nádoby nebo vany, které každý z nás používá denně. Ve strojírenství se mohou smalty uplatnit na výrobu velkoobjemových kádí nebo nádrží, kde zajišťují korozní ochranu podkladového plechu. Ač se tato technologie zdá téměř dokonalou, má jednu obrovskou nevýhodu – nízká odolnost proti rázovým poškozením. Každý, komu už spadl na zem smaltovaný hrníček, či jiný smaltovaný výrobek vytvořený touto technologií, ví, že se smalt uštípne a v podstatě neexistuje metoda, jak smaltovaný povrch jednoduše opravit.

Tato bakalářská práce se zabývá zejména technickým smaltováním a bude rozdělena do dvou částí. První část práce, která je teoretická, se bude zabývat obecným povědomím o smaltech, tedy definicí smaltu, historií a vývojem smaltu, druhy smaltu, ale také předúpravami povrchu pro smaltování. Zmíněny jsou také jednotlivé druhy aplikací. Následně bude popsán celý postup nanášení smaltů na podkladový kov. V závěru teoretické části jsou odstavce věnované vlastnostem, vadám a zkoušení odolnosti smaltovaných povlaků.

V druhé části práce je experimentální zkoušení smaltovaných povlaků. Cílem praktické části je zhodnocení korozní odolnosti smaltovaných povlaků v různých prostředích i teplotách. Jako první krok budou všechny vzorky proměřeny tloušťkoměrem, neboť tloušťka povlaku má obecně vliv na korozní odolnost. Zkoušky byly prováděny podle české státní normy, a to konkrétně zkouška odolnosti proti vlhkosti (ČSN EN ISO 6270-2), při které budou vzorky exponovány v kondenzační komoře při 100 % vlhkosti po dobu 1 000 hodin a zkouška stanovující odolnost vůči chemické korozi (ČSN EN ISO 28706-2), která byla provedena ve vroucí destilované vodě za následného zjišťování hmotnostního úbytku smaltu. V závěru celé práce budou jednotlivé vzorky porovnány a vyhodnocena jejich korozní odolnost vůči výše uvedeným vnějším vlivům.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Historie smaltu

Smaltování je známou technologií už 3 000 let a spoustu odkazů na ni lze nalézt v téměř každé antické kultuře i zemi. Smalty hojně využívaly například Řekové, Keltové, Indové i obyvatelé Byzantské říše. Největší průlom tato technologie zažívala mezi 6. a 12. stoletím zejména v Byzanci. Historicky se smalt používal hlavně kvůli své stálosti a velkému množství rozmanitých barev. Smalt byl díky tomu přítomen ve všech uměleckých slozích. Velkou renesancí zažil v období velmi ornamentální a zdobné secese, kde se ho nebáli používat jak designeři, tak i architekti. Smaltem se zdobily drobné šperkovničky, nejrůznější druhy šperků, ale i velké truhlice a uliční cedule.



Obrázek 1: Miska zdobená smaltem ze začátku 15. století [11]

Nejdříve se smalty aplikovaly především na dražší kovy typu mosazi nebo zlata, ale později se smalt začal nanášet i průmyslově na litinu a ocel. Tento typ se začal rozvíjet až začátkem 19. století a první komerční smaltované předměty byly kuchyňské nádoby v německy mluvících zemích. [7], [11]

2.2 Druhy smaltů

Smalt je nekovový anorganický povlak, který spojuje vlastnosti skla a keramiky. Spojení s kovem je možné díky adhezni mezivrstvě, která vzniká díky velkému množství

chemických reakcí během celého procesu mezi podkladovým kovem a smaltovanou vrstvou.

Smalty lze rozdělit hned podle několika hledisek. Jedním z hlavních kritérií dělení je podkladový kov. Smalty se liší jsou-li nanášeny na neželezné kovy, litiny nebo ocele. Dále se dělí dle technologie vícevrstvých povlaků na smalty základní, přímé nebo krycí. V následujících kapitolách budou jednotlivé druhy popsány podrobněji.

2.2.1 Smalty základní

Základní smalt má za úkol zejména připravit podkladový kov na nanášení dalších vrstev. Po nanesení tohoto typu smaltu by měla vzniknout vrstva s optimální soudržností na podkladu. Základní smalt nemá moc dobré vlastnosti. Je málo chemicky odolný a mnohdy není úplně homogenní a celistvý. Od krycích smaltů se liší chemickým složením, a to konkrétně vyšším obsahem niklu a kobaltu, což jsou látky, které vytváří přídržné oxidy samotného smaltu. Nově se výrobci snaží o neustálé snižování niklu ve smaltu, protože bylo zjištěno, že je karcinogenní. Jedním z alternativních způsobů je nahrazování drahého kobaltu oxidem hlinitým Al_2O_3 , který by měl zajistit přídržnost, chemickou stálost a odolnost. Povrchy, které jsou opatřeny základním smaltem jsou připraveny k nanášení jedné nebo více vrstev krycího smaltu. [1], [2]



Obrázek 2: Koroze základního smaltu na rubu desky [foto autora]

2.2.2 Smalty krycí

Krycí smalty jsou nanášeny na smalt základní. Tento smalt dodává celému vícevrstvému povlaku jeho chemické vlastnosti jako je např. mechanická i chemická odolnost, tvrdost nebo tepelná vodivost. Tyto smalty se mohou dále dělit podle optických a chemických

vlastností, využití nebo složení. Opticky lze krycí smalty rozdělit dále na transparentní, barevné nebo polotransparentní. Specifičtější je složení krycího smaltu při využití na zajímavých žáruvzdorných aplikacích nebo elektrotechnických aplikacích. Vypalovací teploty krycích smaltů jsou zpravidla nižší než teploty u základních smaltů. [1], [5]

2.2.3 Smalty přímé

Smalty přímé mísí vlastnosti krycích a základních smaltů. Hlavní funkční důvod využití těchto smaltů je snížení počtu jednotlivých výpalů. Tyto smalty musí být jak přídržné, tak i vyhovující podle typu aplikace. Kobaltový smalt je jedním z hlavních příkladů přímého smaltu. [1], [2]

2.3 Podkladový materiál pro smaltování

Podkladový materiál je důležitá část výsledného smaltovaného produktu. V dokonalé symbióze si výrobek z podkladového materiálu vezme mechanické vlastnosti a smalt se stará o korozní odolnost, chemickou stálost a další funkční vlastnosti. Nejvíce se jako podklad pro smaltování používají nízkouhlíkové oceli, litiny nebo hliníkové slitiny. Smalt lze nanést i na různé titanové nebo niklové slitiny. Ty se ale používají podstatně méně. Pokud má být výsledný produkt po smaltování dokonalý, musí tomu odpovídat i složení a čistota podkladu. Na plechy určené ke smaltování jsou kladeny vysoké nároky.

První velmi důležitou vlastností podkladového materiálu je takzvaná smaltovatelnost, což je pojem zahrnující více aspektů. Pod tímto pojmem je především myšlena schopnost kovu vytvořit adhezní přídržný povlak mezi podkladem a smaltem, nebo odolnost proti vzniku vodíkových vad, které jsou absolutně nežádoucí. Další důležitou vlastností je deformační stálost za změn teplot při procesu vypalování, aby smalt ve finální fázi procesu nepopraskal, nebo se jinak nezneškodil. Dále musí být desky dobře čistitelné, tvařitelné a bez defektu. Této problematice se bude tato práce více věnovat v kapitole předúprav. [6], [8]

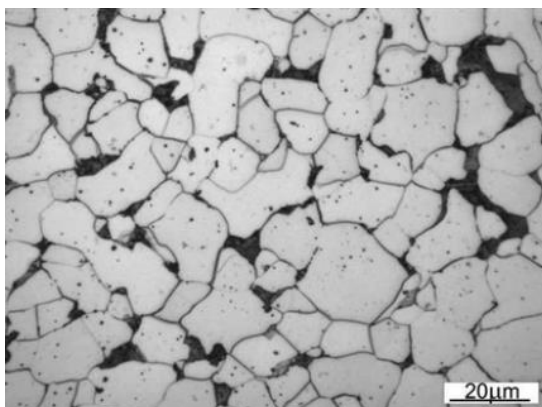
Oceli určené ke smaltování se dělí podle způsobu zpracování, obsahu uhlíku nebo legujících prvků. Níže jsou jednotlivé typy ocelí podrobněji popsány.

2.3.1 Nízkouhlíkové oceli

Obsah uhlíku je u těchto ocelí mezi 0,02-0,04 %. Takto nízký obsah uhlíku zajišťuje, že se ve smaltu nevytvoří vodíkové vady, ale má nižší pevnostní vlastnosti. Tento typ ocelí je ideální na oboustranné dvouvýpalové smaltování. V této oceli se objevuje mangan do obsahu 0,35 % a stopové množství bóru a křemíku v řádech tisícín procenta. [8]

2.3.2 Ultra low carbon oceli (ULC)

Takto jsou označovány speciální verze nízkouhlíkových ocelí s obsahem uhlíku do 0,01 %, což je téměř čisté železo. Výhodou je nižší teplotní deformace při vypalování smaltu. Tyto oceli jsou vhodnější pro jednovrstvé smaltování a mají také horší pevnostní vlastnosti.[6], [7]



Obrázek 3: Mikrostruktura běžné konstrukční oceli S235[23]



Obrázek 4: Mikrostruktura ULC oceli [24]

2.3.3 Vysokopevnostní nízkolegované oceli (HSLA)

Jedná se o zvláštní typ ocelí, které mají velmi nízké obsahy uhlíku (do 0,1 %), ale obsahují jiné legující prvky např. niob nebo titan, které zajišťují pevnosti i přes 500 MPa, díky zjemnění zrn při vytvrzování. [6]

2.3.4 Oceli běžných jakosti s nižším obsahem uhlíku

Jako podkladový kov pro smaltování se nepoužívají pouze speciální oceli, jaké jsou popsány výše, ale i běžné za tepla nebo za studena válcované oceli. Je tedy možné použít i dostupnější nelegované oceli s obsahem uhlíku do 0,1 %. [6], [7], [13]

2.3.5 Vlivy prvků v oceli na smaltování

Každý legující prvek má na daný typ oceli nějaký dopad. Některé legury jsou žádoucí, jiné nikoliv. V tabulce jsou popsány vlivy základních legujících prvků, které jsou často obsaženy v ocelích určených ke smaltování.[2], [3]

Tabulka 1: Vlivy legujících prvků na smalty [tabulka autora]

Uhlík (C)	Z obsahu uhlíku vychází nejdůležitější diagram pro oceli Fe-Fe ₃ C, avšak pro smaltování je důležitý jen fakt, že volný nebo <u>cementitický uhlík</u> reaguje s kyslíkem, vodní párou při vypalování. Takto vzniká oxid uhličitý, oxid uhelnatý nebo různé uhlovodíky. Následně tyto nežádoucí plyny difundují do smaltovaného povrchu a vytvářejí plynové bubliny, které jsou okem viditelné. Jde o jeden z faktorů, který snižuje celistvost a odolnost smaltovaného povrchu. I tento fakt je důvodem, proč se používají spíše nízkouhlíkové oceli.
Mangan (Mn)	Mangan není žádoucí <u>legurou</u> pro smaltování. Pokud je v oceli obsah manganu nad 0,2 %, tak mírně zhoršuje <u>mořitelnost</u> .
Hliník (Al)	Přítomnost hliníku zlepšuje tvárnost a tažnost oceli. Dále zjemňuje zrna. Obsah hliníku v ocelích pro smaltování je v řádech setin procent, okolo 0,05 %.
Síra (S)	Dalším nežádoucím prvkem je síra, proto se její obsah snižuje. Síra zvyšuje pravděpodobnost vzniku vodíkových vad. Dále pak způsobuje křehkost oceli samotné.
Titan (Ti)	Titan se v ocelích nevyskytuje samostatně, ale pouze jako součást karbidů nebo nitridů. Tyto precipitáty jsou žádoucí, protože zabraňují vzniku vodíkových vad a zároveň zlepšují mechanické vlastnosti.

2.4 Smaltéřská frita

Takzvaná smaltéřská frita je nejdůležitější surovinou pro výrobu smaltů, protože má největší vliv na funkční, chemické i technologické vlastnosti výsledného produktu. Výrobní proces této směsi se zdánlivě podobá procesu tavení skla. Smaltéřské frity jsou vyráběny z oxidu kovu jako je oxid hlinitý nebo kobaltnatý, ale i oxidu polokovů a nekovů jako jsou křemičité oxidy nebo oxid manganičitý a zirkoničitý.

Výrobní proces samotné smaltéřské frity není nijak složitý. Jedná se v podstatě jen o navázení správných surovin ve správném poměru, které se po jejich homogenizaci zahřejí v peci na teploty kolem 1100 až 1400°C. V peci se suroviny roztaví a následně se



Obrázek 6: Smaltěřská fritra s oxidem kobaltnatým



Obrázek 5: Tmavá smaltěřská fritra

rychle ochlazují mezi dvěma válci (suché fritování) nebo přímo ve vodní lázni (mokré fritování). Pokud se fritra chladí pomocí vodní lázně, musí následovat proces sušení. Po celém cyklu vznikne smaltěřská fritra, která je ve formě drobných šupinek nebo tzv. granálií. [1], [3], [9]

2.4.1 Oxid křemičitý

Nejběžnější a základní surovina při tvorbě smaltu je oxid křemičitý SiO_2 . Ten je ve smaltu zastoupen v obsahu až 70 %. Jeho zásluhou je smalt chemicky odolný a má skleněný vzhled.[2], [3]

2.4.2 Oxid boritý

Ve smaltu se objevuje v obsahu od 5 do 15 %. Stejně jako oxid křemičitý je to sklotvorná surovina, která zlepšuje rozpustnost oxidu železa a snižuje viskozitu taveného smaltu. Připravuje se žiháním kyseliny borité. [3]

2.4.3 Oxid hlinitý

Je to bílá krystalická látka, která vzniká dehydratací hydroxidu hlinitého. Má velmi vysokou teplotu tání a v roztaveném smaltu zvyšuje viskozitu a chemickou odolnost. [3]

2.4.4 Oxid kobaltnatý

Tento oxid má velký vliv na přídržnost smaltu na podkladovém materiálu. Má sytě modrou barvu a ve smaltu vytváří malé bublinky. [3], [13]

2.4.5 Oxid zirkoničitý

Oxid zirkoničitý ZrO_2 navyšuje odolnost smaltu proti teplotním šokům. Výsledný smalt má lepší vlastnosti i v kyselých a alkalických prostředích.[3], [10]

2.4.6 Oxid titaničitý

Jedna z hlavních přísad bílých smaltů, protože zlepšuje lesk a bělost. [10], [13]

2.5 Proces smaltování

2.5.1 Předúprava povrchu

Protože je smaltování chemický proces, kdy se smalt musí dokonale spojit s podkladovým materiálem, je velmi důležitá a nezbytná předúprava povrchu. Tato část procesu má vliv na následné vlastnosti smaltu jako je korozní odolnost, přídržnost nebo vzhled.

První skupina znečišťujících látek na povrchu kovu jsou látky přilnuté fyzickými silami. Do této skupiny spadají různé leštící pasty, obráběcí emulze, zbytky prachu po broušení, nebo konzervační maziva a jiné přípravky, které se na povrch dostaly z předešlých operací.

Do druhé skupiny se řadí látky, které na povrchu vznikají důsledkem chemických reakcí. Nejběžnější produkt chemických reakcí na kovech je rez vzniklá atmosférickou korozí.

Podle toho, jakou předúpravu podkladový materiál potřebuje, se dělí tyto procesy na mechanické a chemické předúpravy. Samozřejmě je možné obě možnosti kombinovat (což je i nejčastější způsob předúpravy) podle intenzity znečištění nebo rozměrů a rozmístění. [1], [2], [13]

2.5.1.1 Mechanické předúpravy

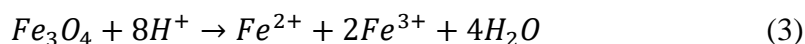
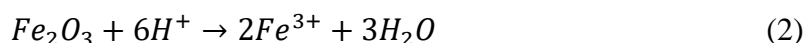
Mezi nejčastější způsoby mechanické předúpravy podkladových kovů pro smaltování patří tryskání. Princip tryskání spočívá v metání abrazivních částic s vysokou energií na povrch kovu, čímž se odstraňují nečistoty. Mimo čištění zaručuje otryskávání

i zdrsňení povrchu, což má důležitou úlohu v nanášení povrchových úprav. Na otryskávání povrchu pro smaltování se používají abraziva jako syntetický korund nebo sekaný ocelový drát. [2], [13]

2.5.1.2 Chemické předúpravy

Nejběžnější způsoby chemické předúpravy je moření a odmašťování. Odmašťování povrchu kovu je proces, který odstraňuje zejména mastnoty a zbylé tuhé částice např. po broušení nebo tryskání. Odmašťování probíhá v odmašťovacích lázních, které se obvykle skládají z hydroxidů, uhličitánů, fosforečnanů a křemičitanů alkalických kovů. Z povrchu kovů jsou mastnoty dostávány složitými fyzikálně-chemickými procesy, kde se navazují na látky obsažené v lázni, nebo se v roztoku rozptylují. Odmašťování lze provádět nástřikem, nebo ponorem. Nástřik se provádí v sériové výrobě u dílu s jednodušším tvarem zvýšeným tlakem, aby měl větší intenzitu a účinnost.

Jako moření se označuje proces, kdy se odstraňují produkty vzniklé při atmosférické korozi na povrchu kovu. Odstranění těchto nežádoucích částic se provádí v roztocích anorganických kyselin např. kyseliny sírové nebo v roztocích kyseliny chlorovodíkové. Oxidické vrstvy na povrchu oceli vznikají z oxidů železnatých (FeO), železitých (Fe₂O₃) nebo železato-železitých (Fe₃O₄). Některé rovnice procesu moření jsou uvedeny níže. [2], [13]



Z rovnic je zřejmý velký výskyt vodíku při rozpouštění oxidů železa na povrchu. Problémem je, že tento vodík snadno difunduje do povrchu kovu a je pro proces smaltování nežádoucí, protože může tvořit vodíkové vady na výsledném smaltovaném povrchu. Difundování vodíku jde mírně snížit přidáním inhibitorů moření. Inhibitory jsou organické látky, které zamezují rozpouštění základního materiálu, a tím zpomalují difuzi nežádoucích iontů vodíku. Následně se kov neutralizuje v alkalickém roztoku a oplachuje vodou.

Před samotným procesem nanášení smaltů se provádí poslední konečná předúprava, která spočívá v nanesení niklu (NiO) v různých modifikacích na povrch podkladového kovu.

Tento proces zajistí, aby byl smalt méně náchylný k tvoření vodíkových vad a zvyšuje přilnavost smaltu na podkladu. [2]

2.5.2 Způsoby nanášení

Smaltování povrchu podkladového kovu se provádí dvěma základními aplikacemi. Mokrý smaltování je první způsob, kterým se dá smalt nanést. Rozdílem je, že při mokřém smaltování se používá tzv. smaltéřská suspenze neboli břечka. Pro suché smaltování se používá smaltéřský prášek. Pokud se nanáší smalt ve více vrstvách, není výjimkou použití obou variant.

Smaltéřská břечka se připravuje mletím smaltéřských přísad v různých poměrech, podle typu a využití, ve velkých bubnových mlýnech. Mletí je ukončeno po namletí suspenze na stanovenou jemnost. Právě výše zmíněná smaltéřská fritta je základní materiál smaltéřské břечky. K smaltéřské fritě se dále přidávají i ostatní přísady, které ovlivňují vypalovací teplotu, konečné mechanické vlastnosti, vzhled nebo pórovitost. Jednou z přidávaných přísad jsou i pigmenty. Tyto látky mají, společně s typem základní frity, vliv na výslednou barevnost nebo transparentnost smaltu. Maximální obsah pigmentu by neměl přesáhnout 4 %. [1], [3], [13]

2.5.2.1 Mokrý způsoby

Mokrý způsoby aplikace se dělí na další tři způsoby podle tvaru, počtu kusů nebo požadovaných vlastností na:

- Máčení a polévání
- Stříkání
- Vakuové nanášení

Máčení je nejstarší známou formou nanášení smaltu, které se používá zejména pro menší díly. Jak z názvu vyplývá, smalt se nanáší ponořením dílu do vany se suspenzí.

Metoda stříkání je naopak vhodná pro nanášení na velkoobjemové díly nebo díly se složitou geometrií, kde je riziko nezatečení smaltéřské břечky.



Obrázek 7: Stříkání smaltéřské břečky ve smaltovně Vítkovice [foto autora]

Vakuové nanášení je využíváno při smaltování vnitřních ploch dutých výrobků. Díky podtlaku v komoře se smalt nanese optimálně a rovnoměrně po celé ploše. [2], [3], [7]

2.5.2.2 Suché způsoby

Vzhledem k tomu, že suchý způsob nanášení používá místo smaltéřské suspenze obyčejný smaltéřský prášek, liší se i způsoby nanášení. Rozdělují se na:

- Elektrostatické stříkání
- Pudrování

Stříkání v elektrostatickém poli je způsob nanášení smaltéřského prášku, který se stává záporně nabitým a proudem vzduchu je aplikován na podklad, který je nabitý kladně. Důsledkem elektrostatické přídržné síly prášek ulpí na povrchu a následně je součástí transportována do pece na vypálení.

Metoda pudrování spočívá v nanášení prášku na již nahřátý povrch podkladového kovu, na kterém se prášek okamžitě taví a tvoří povlak smaltu. Tento proces se opakuje, dokud se nedosáhne požadované tloušťky výsledného smaltu. [2], [3], [5]

2.5.3 Sušení

Pokud se používá nějaký z mokrých způsobu nanášení, musí se smaltářská břecha vysušit od přebytečné vody. Na povrchu podkladu poté vzniká křehká vrstva, která se nazývá bisquit. Běžným způsobem je sušení v sušárně, která se ohřívá odpadním teplem z vypalovací pece. Sušení na vzduchu není doporučeno, kvůli velmi dlouhé době sušícího procesu a velkému riziku koroze podkladového materiálu. Stejně tak není vhodné sušit ve vypalovací peci, protože zde vlhkost zůstane a může negativně ovlivnit proces vypalování smaltu. [5]

2.5.4 Vypalování

Je to proces, při kterém se z vysušené suspenze, nebo smaltářského prášku, stává homogenní smaltovaný povrch. V průběhu vypalování dochází k velkému množství různých chemicko-fyzikálních reakcí, některé z nich budou dále podrobněji rozebrány.

První fáze vypalování probíhá v rozsahu teplot 250 až 550 °C. V této fázi se dostane vzdušný kyslík k povrchu podkladového kovu a dojde k vytvoření mírné oxidické vrstvičky z Fe_3O_4 a Fe_2O_3 .

Ve druhé fázi (550-870 °C) se z jílových minerálů uvolňují zbytky vody a rozkládají se okamžitě na vodík a kyslík. Vodík difunduje do povrchu podkladového kovu, což může být příčinou vodíkových vad. Se zvyšující se teplotou smalt měkne a snižuje se jeho viskozita a rychlost oxidace. V této fázi si smalt začíná vytvářet přídržnou vrstvu k základnímu materiálu. Přídržnost smaltu silně závisí na vytvoření oxidické vrstvy z první fáze a také jiných oxidů kovů, jako je oxid kobaltnatý nebo oxid nikelnatý. Přídržnost vzniká různými chemickými reakcemi, kde se tyto oxidy redukují, nebo naopak oxidují, s dalšími látkami obsaženými ve smaltu. Výsledkem je rozpad oxidů železa v tavicím se smaltu a redukce přechodných kovů. K dalším z dějů, které probíhají ve druhé fázi, patří rozklad oxidu nikelnatého s uhlíkem a karbidem železa. Tímto procesem vzniká samotný nikl, železo a oxid uhelnatý, což má také velký vliv na strukturu a kvalitu výsledného povrchu, protože oxid uhelnatý dále reaguje se samotným vodíkem, který je ve struktuře nežádoucí podle níže uvedené rovnice.



Třetí fází tohoto procesu je konečné chladnutí. V průběhu poslední fáze dochází k fázovým změnám jak v železe, tak i ve smaltované vrstvě, a tím dochází k objemovým

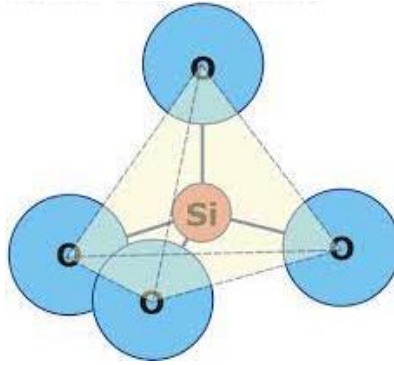
změnám. Smalt postupně tvrdne a póry plynů, které vznikaly v předchozích fázích jsou uvězněny ve smaltu. [5], [13]



Obrázek 8: Smaltovaný plech po výjezdu z vypalovací pece [foto autora]

2.6 Struktura smaltovaných povrchů

Jak je již v úvodu zmíněno, smalt v sobě snoubí prvky skla a keramiky a nejinak je to i s jeho strukturou. Vzhledem k tomu, že se na smalt může aplikovat teorie struktury skel, tak je jasné, že je smalt tvořen nepravidelnou mřížkou, kterou tvoří takzvané tetraedry SiO_4 . Ve výsledku to vypadá tak, že každá molekula křemíku má kolem sebe čtyři atomy kyslíku, který sdílí s dalším atomem křemíku. Tomuto uspořádání se říká můstek Si-O-Si.



Obrázek 9: Tetraedr SiO_4 [12]

Vazba Si-O-Si je vazba vysoké pevnosti, protože má iontově kovalentní charakter, čemuž napomáhá krátká vzdálenost a sofistikované uspořádání jaké je například u krystalu. Jedním z nejdůležitějších aspektů zaručující stabilitu a kvalitu smaltu je právě pevnost vazby křemíku s kyslíkem a dalších sklotvorných prvků obsažených ve smaltěřské fritě. Smalt je tedy tvořen směsí zejména silikátu, ale také alumosilikáty nebo borosilikáty. Důležité jsou i ostatní prvky, mimo silikáty, které ovlivňují třeba přídržnost, teplotní stálost nebo barvu smaltu. [8], [12]

2.7 Mechanické vlastnosti smaltovaných povrchů

2.7.1 Pružnost a tvrdost

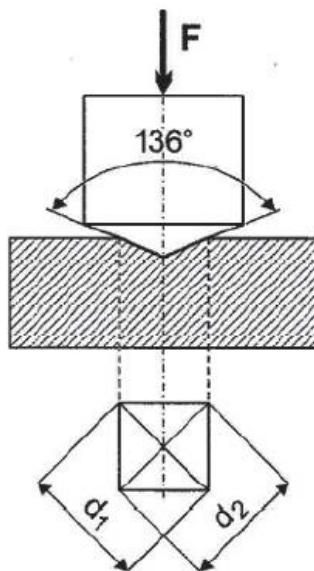
Vzhledem k tomu, že je smalt tvořen křemičitými oxidy a má podobnou strukturu jako sklo a porcelán, má tedy velmi nízkou hodnotu Youngova modulu. Konkrétně má smalt až třikrát nižší modul než podkladový materiál z oceli, což může působit značné problémy. Smalt musí být vždy nanesen na již předem ohnuté ocelové plechy, které musí být skruženy ve velkých přesnostech, protože není možné plechy více přihnout při montáži, jinak by mohlo dojít k odprýsknutí smaltu právě z důvodu malé pružnosti.

Hodnota tvrdosti smaltu se pohybuje mezi pátým a sedmým stupněm Moshovy stupnice. Pokud jsou smaltované tloušťky malé (do 500 mikronů), což se týká i vzorku v této práci, hodnotí se tvrdost metodou dle Vickerse.

Vickersova zkouška spočívá ve vlačování pravidelného čtyřbokého jehlanu do smaltovaného povrchu zkušební silou F . Následně se měří délky úhlopříček vtačeného jehlanu d_1 a d_2 a zprůměrují na hodnotu d . Doba, po kterou se smalt zatěžuje

zkušební silou je od 10 do 15 sekund. Tvrdost se následně vypočítá z naměřených parametru podle vzorce: [6]

$$HV = 0,1891 \frac{F}{d^2}$$



Obrázek 10: Zkouška tvrdosti dle Vickerse [7]

2.7.2 Pevnost

Pevnost v tahu smaltů dosahuje hodnot mezi 70-95 MPa, což je velmi nízká hodnota oproti oceli, proto se smalty na tah zpravidla nezatažují. Tato hodnota je ovlivněna převládající kovalentní nebo iontovou vazbou, která je charakterizována vysokým napětím a malou pohyblivostí dislokací. Důležitější hodnotou je pevnost v tlaku, kde je smalt schopen vydržet až kolem hodnot 1 300 MPa. [2]

2.7.3 Hustota

Hustota smaltu nabývá hodnot 2,3-2,8 g.cm⁻³, což je hodnota velmi podobná hustotě skla. Hustoty se mohou lišit hlavně díky rozdílným složením smaltěřské frity. Dále na přidaných prvcích, které smalt obarvují nebo množství vody a jílu obsažené ve smaltěřské suspenzi. [2]

2.7.4 Teplotní odolnost a vodivost

Velkou výhodou smaltu je široký rozsah teplot, kterým může být vystavován. Konkrétně se jedná o rozsah od -50 po 500 °C. Odolnost smaltu vůči vysokým teplotám jde speciálními metodami zvýšit až na 1000 °C, pokud se tento žáruvzdorný smalt nanese na

podkladový plech z austenitické oceli. Teplotní odolnost úzce souvisí s obsahem křemičitých oxidu a dalších žáruvzdorných oxidů jako jsou oxid hlinitý nebo oxid chromitý.

Teplotní vodivost smaltu je naopak velmi malá, okolo $1 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Navíc je vrstva smaltu na podkladu tenká a nemá na prostup tepla téměř žádný vliv. [1], [5]

2.8 Vady smaltovaných povrchů

2.8.1 Vady typu rybí šupiny

Nejběžnější vadou vyskytující se ve smaltovaných površích jsou vodíkové vady, které se nazývají rybí šupinky nebo šupiny. Jde o vadu, která vypadá jako kousek odraženého smaltu, který vypadá právě jako šupinka. Tyto vady mohou být povrchové, ale klidně se může stát, že je smalt odražený až na rozhraní povrchové úpravy s kovem.



Obrázek 11: Rybí šupiny na smaltovaném plechu [20]

Nejčastěji bývá zdrojem této chyby volný atom vodíku, který je ve smaltu při fázi vypalování. Vodík se může do struktury dostat z jílových struktur, které jsou obsaženy ve smaltéřské břecce nebo jen z vlhkosti pecní atmosféry. Následně tato vlhkost reaguje s volnými radikály železa nebo uhlíku za vzniku oxidů a volných atomů vodíku.



Z metalurgického a chemického hlediska, tak zjistit, že se smalt vypaluje při teplotách okolo 800 °C, což je teplota, při které se část feritické struktury přeměňuje na austenit, což zvyšuje rozpustnost intersticiálních prvků, jako je již zmíněný vodík. Jelikož má atomární vodík velký difuzní koeficient, snadno proniká pod povlak smaltu, mnohdy až na hranici smaltu a kovu. Při následném procesu ochlazování se atomární vodík H dostává do fáze molekulárního vodíku H₂, který má větší objem a ve smaltu tak vzniká obrovské vnitřní pnutí. Následuje tak odražení vrstvy smaltu na místě tohoto napětí, které se může projevit až po několika dnech nebo týdnech.

Tento problém nesouvisí pouze s vlhkostí uvnitř pece nebo s množstvím jílu ve smaltéřské břečce, ale z velké části také s kvalitou podkladového kovu, jeho technologií výroby a chemickým složením. Vznik vodíkových vad je jedním z důvodů, proč se používají právě nízkouhlíkové oceli. Přesto se mezi smaltéry říká, že výběr plechu je vždy velká alchymie. I když se používá plech z nízkouhlíkové oceli, který byl válcován za tepla, je velké riziko vzniku vodíkových vad, protože válcování za tepla není vhodná technologie pro přípravu plechů pro smaltování.

Jak vyplývá z minulých odstavců, na vznik vodíkových vad má vliv podkladový kov i jeho struktura a složení, složení smaltéřské břečky, ale i kvalita použitých surovin, předúprava povrchu, technologie, kterou smalt nanášíme a vypalujeme, nebo i podmínky ve smaltovně, jako je teplota a vlhkost. Tedy dosáhnout smaltovaného povrchu bez vodíkových vad může být mnohdy dost náročné, i přestože není dodržena třeba jen jedna z předpokladů.

Někteří výrobci podkladových materiálů pro smaltování se snaží vyvíjet složení plechu s takzvanou vyšší absorpční kapacitou pro vodík, což znamená, že se snaží do struktury kovu přidávat aditiva, která zachycují atomární vodík, který by mohl dále reagovat a podporovat vznik rybích šupin.

Vzhledem k tomu, že se nedá moc předvídat, zda se rybí šupiny vytvoří, existují zkoušky a měření, které pomáhají určit náchylnost plechu ke vzniku těchto vad. [1], [2]

2.8.1.1 Detekční smalt

Nejjednodušší zkouškou podkladového kovu na vznik rybích šupin je zkouška detekčním smaltem. Detekční smalt je druh smaltu, který je vysoce náchylný na vznik vodíkových vad. Po nanesení a vypálení se smalt nechá vychladnout a následně se kontroluje, zda se nějaké vady vytvořily. Výsledek zkoušky je pouze informativní, ale je pravděpodobné,

že pokud se šupinky nevytvořily v detekčním smaltu, tak se nevytvoří ani v jiném smaltu, který se bude používat na daný podkladový materiál v budoucnu. [1], [13]

2.8.1.2 Metoda měření času do vzniku první rybí šupiny

Další běžnou technikou je měření času do vzniku první rybí šupinky. Tato zkouška spočívá v prodifundování vodíku skrz zkušební vzorek, který je jednostranně smaltován. Měří se čas, za který se vytvoří první vodíková vada ve smaltu na druhé straně vzorku. Následně se výsledek dopočítá podle vzorce:

$$TFS = \frac{15t}{d^2} \text{ [min.mm}^{-2}\text{]} \quad (7)$$

kde t je doba do vzniku první rybí šupiny [min] a d je tloušťka plechu [mm]. [1], [13]

2.8.1.3 Strohlerův test

Tato zkouška je částečně podobná předchozí zkoušce. Ocelový vzorek podkladového materiálu bez smaltu se nechává propouštět atomárním vodíkem a měří se čas, za který se vodík dostane skrz plechový vzorek. Čím delší doba průniku vodíku, tím menší náchylnost ke vzniku vodíkových vad ve smaltu.

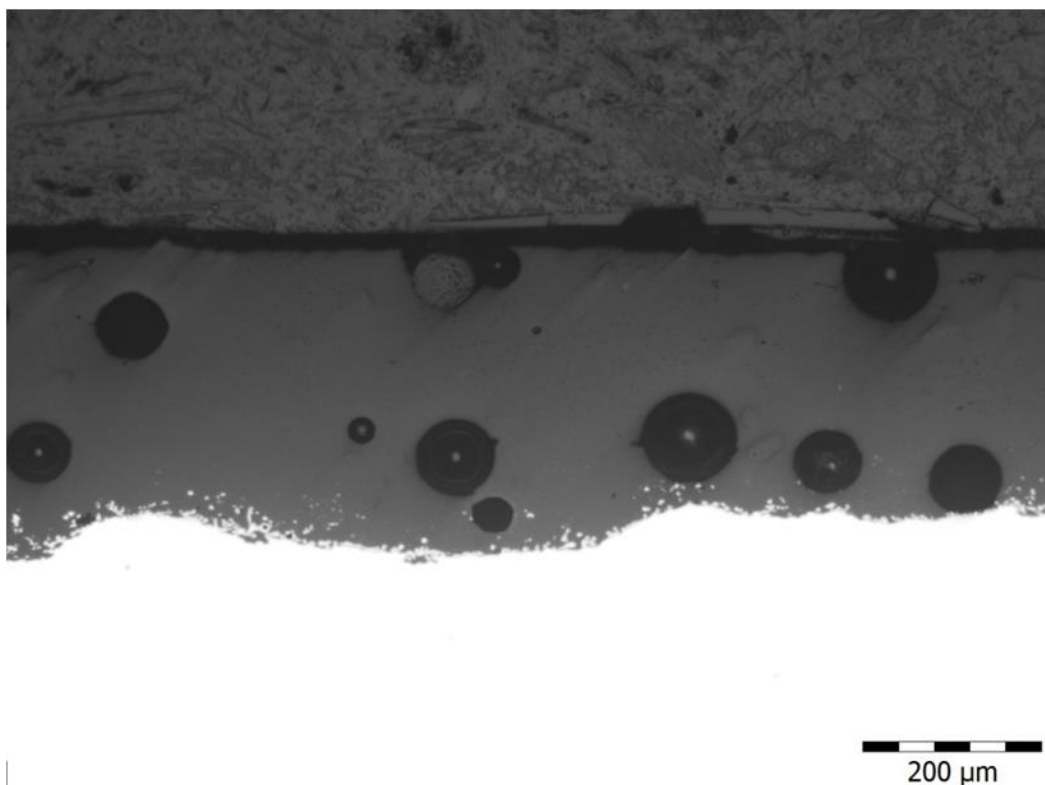
$$TH = \frac{15t_0}{d^2} \text{ [min.mm}^{-2}\text{]} \quad (8)$$

Hodnota propustnosti TH se následně dopočítává z výše uvedeného vzorce, kde t_0 je čas průniku vodíku [min] a d je tloušťka plechu [mm]. Jestliže je hodnota TH menší než 100 min.mm⁻² je plech vhodný pro oboustranné smaltování. [5], [13]

2.8.2 Bubliny

Dalším obvyklým jevem, který lze ve smaltu pozorovat, jsou bubliny unikajících plynů. Tento jev je řazen mezi vady, ale mnohdy na kvalitě smaltu nic nemění, někdy naopak smaltu napomáhá příznivě. Při procesu vypalování smaltu se vždy uvolňují plyny, které následně zůstávají ve struktuře smaltu, avšak je velmi důležité, aby bubliny byly co nejmenší a rovnoměrně uspořádané. Pokud je ve smaltu velké množství větších bublin, které jsou nerovnoměrně uspořádané, nebo jsou na povrchu smaltu, snižují celistvost smaltu stejně jako jeho mechanické, chemické a tribologické vlastnosti.

Bubliny jsou zpravidla tvořeny molekulami plynu odcházejících ze smaltéřské břechky, které mohou reagovat i s podkladovým materiálem, tedy CO₂, H₂O, CO, N₂, CH₄ nebo již zmíněným vodíkem H₂. Z toho důvodu je důležitá předúprava povrchu, struktura podkladového materiálu a zejména kvalita smaltéřských surovin. [1], [9], [13]



Obrázek 12: Bublínky ve struktuře smaltu [20]

Jak již bylo řečeno, bublinky mohou mít i pozitivní vliv na vlastnosti smaltu, pokud jsou malé a rovnoměrně rozmístěné. Tohle tvrzení zní sice velmi odvážně, ale podle některých zkoušek se dá říct, že bublinky mají pozitivní vliv na pružnost smaltu, ale hlavně jsou to póry, ve kterých se může uložit vodík, který by jinak mohl způsobit vadu typu rybích šupin.

Podle některých zahraničních experimentů má příznivý vliv na rovnoměrný vznik malých bublinek aplikace vrstvy oxidu nikelnatého NiO, protože oduhličuje podkladový materiál a pomáhá železu difundovat do smaltu. Oduhličování povrchové vrstvy podkladového kovu napomáhá tvorbě feritu, čímž snižuje rozpustnost vodíku za vyšších teplot při vypalování. [10]

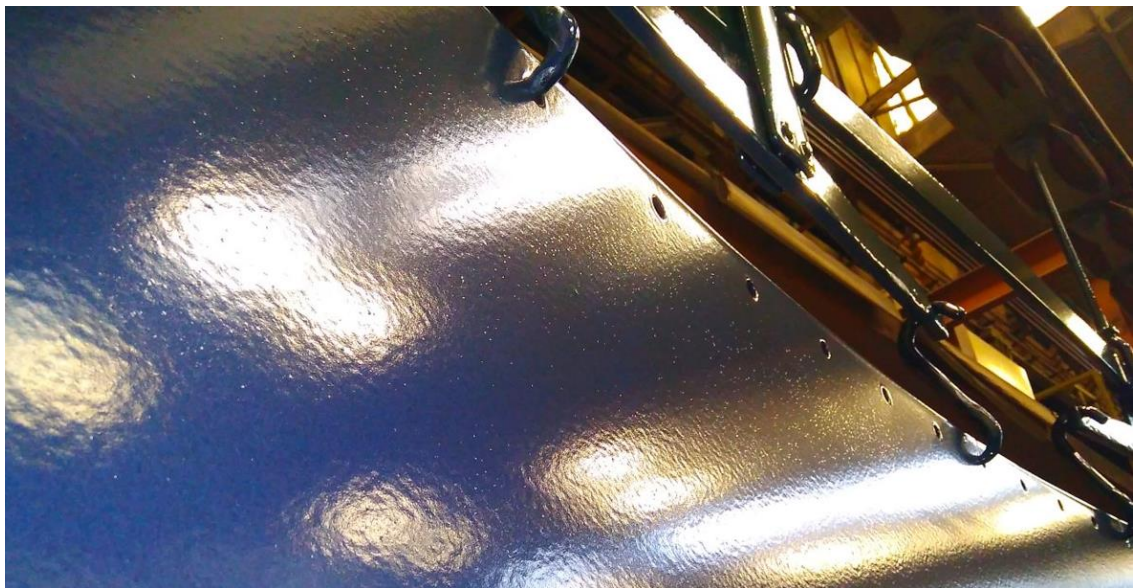
2.8.3 Póry

Póry, objevující se na povrchu smaltu, zpravidla zasahují až na základní materiál, což je nepříznivé pro korozní odolnost a životnost smaltovaného kovu. Příčin vzniku těchto vad může být mnoho, ale nejpravděpodobněji chyba vzniká při nedokonalé předúpravě povrchu nebo když je na povrchu podkladového materiálu nějaký defekt. Jak bylo již několikrát zmíněno, předúprava povrchu je velmi důležitá součást celého procesu. Jestliže se povrch nedokonale otryská, nebo špatně odmastí, zůstanou na povrchu podkladového

kovu nežádoucí zbytky nečistot, které při nanášení a vypalování smaltu způsobí póry, se kterými je smalt nepoužitelný.

Další možnou příčinou vzniku póru může být vyšší obsah uhlíku v podkladovém plechu z oceli, stejně tak jako podporuje vznik rybích šupin a bublinek.

Na výsledný povrch bez bublinek a póru má mít vliv i kvalita a stáří smaltéřské suspenze, která se přímo nanáší na kov. Jestliže je suspenze tvořena nekvalitní fritou, jílem nebo je znečištěná organickými látkami má pak velký vliv na vznik póru ve smaltované vrstvě. [1], [13]



Obrázek 13: Množství póru na povrchu vrstvy [20]

2.8.4 Měděné hlavičky

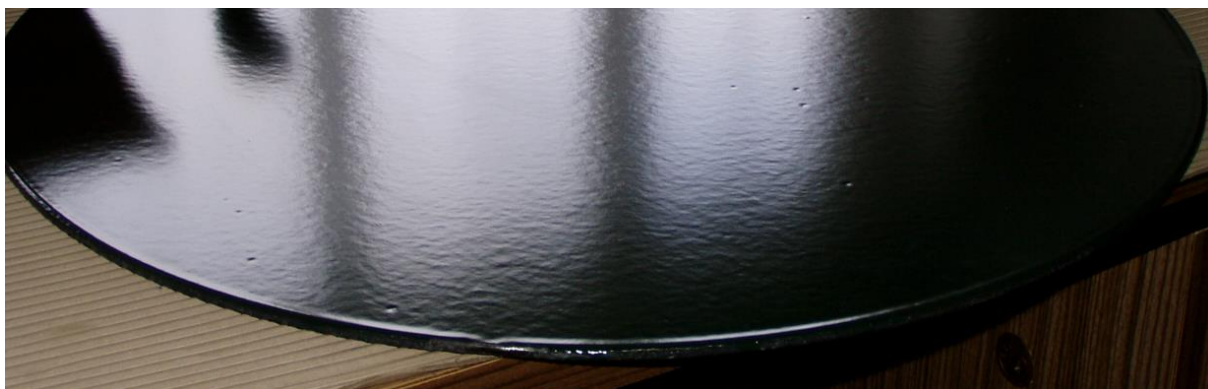
Vady typu měděných hlaviček vznikají zejména na základních smaltech. Jsou to železité oxidy, které se na povrchu jeví jako červené až hnědé oblasti. Přestože je tento jev nazván měděné hlavičky, s mědí nemá vůbec nic společného. Toto pojmenování je spíše historické a ve smaltéřské terminologii zavedené. Tyto vady mohou vznikat několika různými způsoby:

- Zpomalené vysušování nebo vypalování dílu
- Vyšší obsah železa v mořicích lázních při předúpravě povrchu
- Znečištění smaltéřské suspenze sírany a chloridy
- Špatná příprava smaltéřské suspenze (jemnost mletí, větší obsah vody, špatný poměr)

- Tenká vrstva nanesené smaltéřské suspenze
- Znečištění pecní atmosféry (zejména chloridy)

2.8.5 Důlky

Méně častou vadou povrchu jsou drobné prohlubně do průměru 2 mm, které se nazývají důlky. Tyto vady vznikají nedůsledným očištěním okují z podkladového plechu nebo díky vyvřelé mastnotě na povrchu. Stejně jako všechny ostatní vady i tento typ důlků snižuje životnost smaltovaného povrchu o desítky let. [5], [9]



Obrázek 14: Důlková vada na zkušebním vzorku [20]

2.9 Korozní odolnost smaltovaných povrchů

Nejdůležitější a největší výhodou smaltů je jejich dlouhodobá ochrana podkladového kovu proti působení koroze. Díky svému charakteru nekovového anorganického povlaku smalt chrání tzv. bariérovým účinkem. Pokud je smalt kvalitně zhotoven, je schopen vydržet desítky let i za působení nejrůznějších kyselin nebo silně alkalických látek, a to i za zvýšených teplot.

Smalt je jako jedna z mála povrchových úprav odolný jak na působení kyselých prostředí, jako například kyseliny fluorovodíkové, fosforečné, nebo sírové, tak i na působení alkalických prostředí. Samozřejmě je možné smalt vystavit i neutrálním vodným prostředím, ve kterých vydrží ještě mnohem déle, kvůli pasivačnímu účinku H^+ , který se vytvoří na povrchu smaltu.

Smalty lze dělit z hlediska chemické odolnosti na tři typy:

- Smalty s vysokou chemickou odolností
- Smalty se střední chemickou odolností

- Smalty bez zvýšené chemické odolnosti

Smalty s vysokou chemickou odolností se, od smaltu se střední odolností, liší v obsahu oxidu křemičitého, který svou vysokou koncentrací zabraňuje prostupu částic na podkladový materiál. Tedy smalty s vysokou odolností mají koncentraci oxidu křemičitého nad 50 % a velmi nízký obsah ostatních oxidů alkalických kovů. Také se tyto smalty vyznačují svou opravdu velkou tloušťkou dosahující až 2 000 μm , což může být oproti běžně smaltovaným povrchu až 10x větší tloušťka povlaku. Celistvost těchto povlaků se kontroluje zkouškou vysokým napětím okolo 20 000 V.

Smalty se střední chemickou odolností mají tloušťku vrstvy maximálně do 500 μm a nanáší se ve dvou nebo třech vrstvách. Takto se připravují například oboustranně smaltované plechy na stavbu bioplynových stanic nebo nádrží na skladování méně agresivních chemických látek. [1]

Praktická část bakalářské práce se bude zabývat smaltovanými vzorky ze skupiny smaltu bez zvýšené chemické odolnosti pro běžné spotřební zboží. Jsou to výrobky se smaltovanou vrstvou do 200 μm obvykle nanášenou jako první vrstva základního a druhá vrstva krycího smaltu. Tyto smalty jsou zpravidla vystavovány jen atmosférické korozi a vodě v malém rozsahu teplot, které mají spíše dekorativní účel. Nejčastější využití tohoto typu smaltu je v domácnosti jako nejrůznější kuchyňské nádobí, vany, umyvadla, krycí desky na sporácích nebo pračkách.

2.10 Zkoušky smaltovaných povrchů

Jako každá povrchová úprava i smalt má svoje zkoušky povrchů, které mají za úkol podrobit smalt podmínkám, ve kterých mohou být aplikovány a provozovány. Tyto zkoušky jsou děleny do následujících skupin podle charakteru zkoušky označené normou. Níže pod tímto rozdělením je několik vybraných zkoušek popsáno podrobněji.

- Odolnost smaltu proti mechanickému nárazu – schopnost smaltu odolávat mechanickým nárazům natolik, že nenastane porušení soudržnosti vrstvy smaltu
 - ČSN ISO 4532 - Smalty. Stanovení odolnosti smaltovaných výrobků proti nárazu. Zkouška nastřelováním

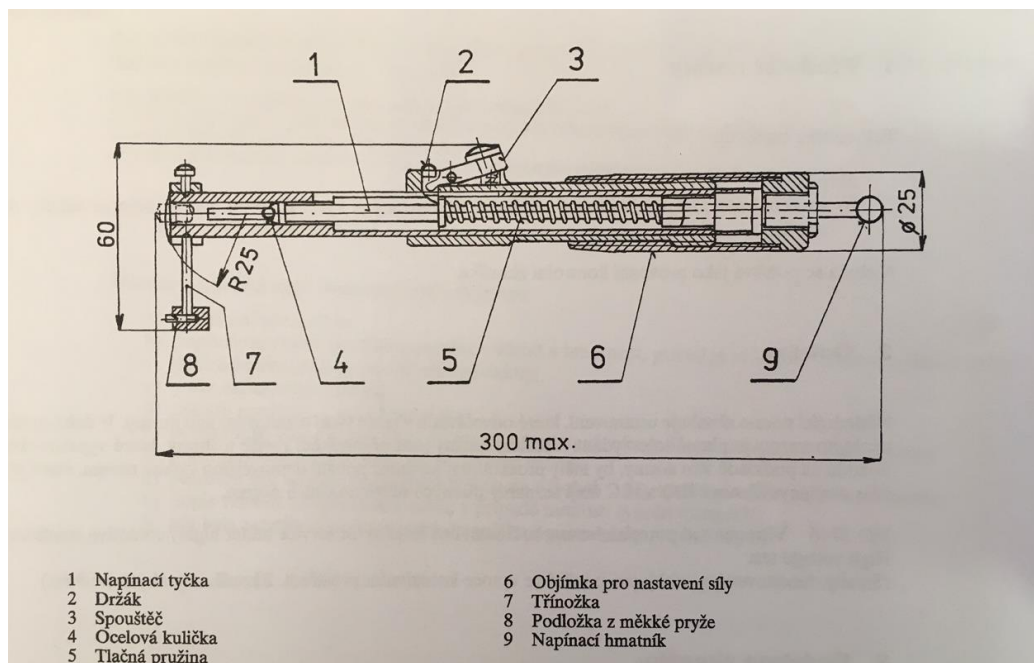
- Odolnost smaltu proti otěru - schopnost smaltu odolávat působení abrazivních materiálů
 - ČSN ISO 6370-1 - Smalty. Stanovení odolnosti proti oděru. Část 1: Přístroj pro zkoušky oděrem
 - ČSN ISO 6370 - Smalty. Stanovení odolnosti proti odběru. Část 2: Úbytek hmotnosti způsobený hloubkovým oděrem
- Odolnost smaltu proti kyselinám - schopnost smaltu odolávat účinkům kyselin
 - ČSN ISO 8290 - Smalty. Stanovení odolnosti proti kyselině sírové při pokojové teplotě
 - ČSN ISO 2733 - Smalty. Přístroj pro zkoušky v kyselých a neutrálních kapalinách a jejich parách
 - ČSN ISO 2743 - Smalty. Stanovení odolnosti proti kondenzujícím parám kyseliny chlorovodíkové
 - ČSN EN ISO 28706-2 - Smalty – Stanovení odolnosti vůči chemické korozi – Část 2: Stanovení odolnosti vůči chemické korozi vroucími kyselinami, vroucími neutrálními kapalinami a/nebo jejich parami
- Odolnost smaltu proti alkáliím - schopnost smaltu odolávat účinkům alkálií
 - ČSN ISO 4533 - Smalty. Stanovení odolnosti proti horkým roztokům detergentů používaným při praní prádla
 - ČSN ISO 2745 - Smalty - Stanovení odolnosti proti horkému hydroxidu sodnému
 - ČSN EN ISO 28706-3 - Smalty - Stanovení odolnosti vůči chemické korozi - Část 3: Stanovení odolnosti vůči chemické korozi alkalickými kapalinami v hexagonální nádobě nebo ve čtverhranné skleněné láhvi
 - ČSN EN ISO 28706-4 - Smalty - Stanovení odolnosti vůči chemické korozi - Část 4: Stanovení odolnosti vůči chemické korozi alkalickými kapalinami ve válcové nádobě
- Zdravotní nezávadnost - odolnost smaltu proti vyluhování toxických prvků
 - ČSN EN 15282 - Smalty - Navrhování spojených ocelových nádrží ke skladování nebo k nakládání s vodou nebo s komunálními nebo průmyslovými odpadními vodami a kaly

- ČSN EN 15282 (945071) - Smalty - Navrhování spojených ocelových nádrží ke skladování nebo k nakládání s vodou nebo s komunálními nebo průmyslovými odpadními vodami a kaly
- Odolnost smaltu proti náhlým změnám teploty - schopnost smaltu zachovávat přídržnost ke kovu a neporušenost povrchu při tepelném namáhání a teplotních změnách
 - ČSN ISO 2747 - Smalty - Smaltované varné nádoby - Stanovení odolnosti proti tepelnému rázu [21], [22]

2.10.1 Zkouška nastřelováním

Vzhledem k faktu, že jsou smaltované vrstvy velmi křehké s velkým vnitřním pnutím, je výsledek zkoušky nastřelováním velmi důležitým předpokladem pro jejich následné využití a uplatnění mezi spotřebitele. Zkouška nastřelováním smaltovaných povrchů podle normy ČSN ISO 4532, neboli stanovení odolnosti smaltovaných výrobků vůči nárazům, prokáže, jak velká je rezistence smaltované vrstvy vůči rázovým poškozením.

Podstatou zkoušky je nastřelení ocelové kuličky pomocí pružiny. Nastřelování probíhá vícekrát se stupňující se silou až do meze, kdy je smalt viditelně poškozen. Výsledkem zkoušky je maximální síla, která poškodí smalt. [18]



Obrázek 15: Přístroj na nastřelování [18]

2.10.2 Zkoušky chemické odolnosti

Smalty, jako všechny ostatní povrchové úpravy, musí čelit různým druhům roztoků a jiným chemickým látkám. ČSN EN ISO 28706 je norma, podle které se smalty a jiné povrchové úpravy zkouší na působení vroucí kyseliny citronové, destilované vody a roztoku hydroxidu sodného. Zkouška spočívá v ponoření smaltovaných vzorků do vroucích roztoků, kde jsou exponovány v přesně daný čas a následně jsou sledovány a dopočítávány hmotnostní úbytky povlaku. Tato zkouška bude i prakticky provedena a vyhodnocena v dalších části této práce. V následující tabulce je uveden maximální hmotnostní úbytek pro každý typ zkoušky podle normy. [16]

Tabulka 2: Maximální hmotnostní úbytky pro různé typy chemické odolnosti

Druh zkoušky	Maximální hmotnostní úbytek
Roztok kyseliny citronové 6,4%, var 150 min	3,0 g.m ⁻²
Destilovaná voda, var 48 hodin	5,0 g.m ⁻²
Roztok hydroxidu sodného, 0,1 mol.l ⁻¹ , var 24 hodin	7,0 g.m ⁻²

2.10.3 Zkouška vysokým napětím

V každém smaltovaném povrchu se nachází velké množství uvězněných bublinek plynů, které unikají při vypalovacím procesu. Nejběžnějším způsobem, jak zjistit celistvost struktury, je zkouška vysokým napětím podle ČSN EN 14430. Tato zkouška je nedestruktivní, ani při ní nedochází k žádným nežádoucím vlivům a zpravidla se využívá na vzorcích, které jsou následně zkoušeny ve vroucích roztocích, jak je popsáno výše. Výsledkem zkoušky je zjištění nejnižšího průrazného napětí, které vyvolá elektrické spojení mezi elektrodou na povrchu smaltu a podkladovým kovem. [19]



Obrázek 16: Vysokonapěťový porozimetr Elcometer 266 [19]

2.10.4 Odolnost proti vlhkosti

Zkouška odolnosti proti vlhkosti se používá na všechny druhy nátěrových hmot a jiných povrchových úprav. V podstatě se jedná o zkoušku, při které se vzorky nechají v kondenzační komoře, kde jsou v dlouhodobém horizontu vystavovány působení vyšší teploty kolem 40 °C a 100 % vlhkosti. Závěr zkoušky se vyhodnocuje vizuálně. Zejména jestli se na povrchu objevily puchýřky nebo jiné defekty povlaku. [17]

3 PRAKTICKÁ ČÁST

3.1 Cíle praktické části

Druhá část této práce je zaměřena na návrh pracoviště menší smaltovny a provedení vybraných zkoušek smaltovaných povrchů na vzorcích sloužících ke krytí domácích spotřebičů, tedy smaltů bez zvýšené chemické odolnosti s tloušťkou smaltované vrstvy mezi 100 a 300 μm .

V teoretické části byly popsány principy a schopnosti, díky kterým je smalt chemicky stálý, a tudíž tvoří skvělou protikorozní ochranu. Protože smalt chrání podklad bariérovým principem je důležité, aby smaltovaná vrstva neumožnila propuštění žádné složky korozního prostředí pod ochranou vrstvou podkladového kovu, který tvoří pevnost celého výrobku. Ochrana tedy úzce souvisí s počtem plynových bublinek, hustotě smaltu, počtu a rozsahu dalších přítomných vad, ale zejména na tloušťce celého povlaku.

Praktická část je věnována posouzení vlivu tloušťky vrstvy na korozních napadení podkladového kovu v rámci některých normalizovaných zkoušek, které se běžně provádí na smaltovaných površích.

3.2 Specifikace zkušebních vzorků

Vzorky, které jsou použity pro tuto práci, byly zhotoveny ze smaltu, který je využíván na sporáky. Tento smalt se vypaluje v průběžné tunelové peci při teplotách kolem 830 $^{\circ}\text{C}$ po dobu 5 minut. Vzorky byly upraveny na potřebné rozměry.

Na lící straně je krycí smalt celistvý bez viditelných vad. Z druhé strany je na vzorku 1 vidět pouze smalt základní. Smalt byl nanášen nástřikem, tedy mokrou metodou.

Na vzorcích 2, 3 a 4 je na rubové straně vidět smalt základní a oblasti s krycím smaltem. Vzorky byly zhotoveny suchou elektrostatickou metodou. [14], [15]



Obrázek 17: Oblasti krycího smaltu na rubu vzorků [foto autora]

Byla provedena spektrální analýza na ručním analyzátoru Delta Professional. Kdy přístroj naměří chemické složení základního materiálu a sám přiřadí základní materiál z katalogu uloženém v paměti přístroje. Podle obsahu jednotlivých prvků bylo zjištěno, že se jedná o ocel S235, tedy ocel 11 373. Tloušťka ocelového plechu je 2 mm.

3.3 Návrh pracoviště smaltovny

Jedním z cílů této práce je i návrh pracoviště pro výrobu smaltu, kdy byla zvolena série menšího počtu do 200 kusů za den. Veškerý popsany postup a charakterizace jednotlivých pracovních oblastí a konkrétních strojů je k vidění na schématu níže.

Prvním místem, kde se všechny elementy potřebné ke smaltování objeví, je vstupní sklad, který je obsluhovaný dvěma pracovníky s vysokozdvižným vozíkem a paletovým vozíkem. Přímo ve skladu bude probíhat i prvotní vstupní kontrola, která probíhá pouze vizuálně. Kontrola zahrnuje spočítání importovaného materiálu, zjištění mechanického poškození a stav koroze podkladových plechů.

Následně jsou plechy navěšeny na podvěsný dopravník, který je přepraví k druhému pracovišti, kde se nastříhají a ohnou na požadované rozměry a tvar. Tvárené plechy jsou dále přepraveny k mechanické předúpravě. Zbylé odštířky končí v kontejneru s odpadním materiálem.

Předúprava povrchu pro smaltované plechy začíná tryskáním. Tato forma mechanické předúpravy je nutná nejen pro odstranění okují a korozních zbytků z minulosti, ale hlavně pro zdrsnění povrchu a vytvoření lepších adhezních podmínek pro budoucí nanesení smaltovaných povlaků. Jako abrazivo pro otryskávání podkladových plechů z oceli se zpravidla používá syntetický korund nebo sekaný ocelový drát.

Poté, co se plechy upraví mechanicky, přichází fáze předúpravy chemické, a to konkrétně technologií odmašťování a moření. Odmaštění má za úkol odstranit z povrchu všechny nečistoty a mastnoty, které na plechu zůstaly. Celý proces bude proveden ponorem jednotlivých dílů na podvěsném dopravníku do kádí s odmašťovací lázní. V závěru této fáze proběhne oplach vodou, který bude realizován v průjezdovém boxu.

Druhá část chemické předúpravy povrchu spočívá v technologii moření plechů. Moření má za cíl odstranit z povrchu všechny korozní produkty vzniklé při předchozím uskladňování. Tato část se bude provádět nástřikem ve speciálních boxech. Stříkaná suspenze se skládá z roztoků anorganických kyselin např. kyseliny sírové nebo v roztocích kyseliny chlorovodíkové. Stejně jako po odmaštění proběhne i zde fáze oplachu plechu v průjezdním boxu.

Posledním krokem předúpravy před samotným nanesením smaltéřské břechky je stanoviště nanášení oxidu nikelnatého na povrchu podkladového kovu. Děje se tak kvůli zajištění menší náchylnosti k tvoření vodíkových vad na výsledném smaltovaném povrchu a zvýšení přilnavosti vytvořeného smaltovaného povlaku.

Mezitím paralelně probíhá příprava smaltéřské suspenze v prostorách s mlýnem a v laboratoři. Ze vstupního skladu se musí surová smaltéřská frit, jí, pigmenty a další složky výsledné suspenze dostat do prostoru laboratoře. V laboratoři probíhá navážení v přesně daných poměrech. Poté, co jsou přísady naváženy, putují do velkých bubnových mlýnů, kde jsou mlety na požadované jemnosti. Zde je přidávána voda, která ze suché složky vytvoří smaltéřskou břechku, která je následně stříkána.

Po dokončení předúpravy povrchu plechy putují k dalšímu kroku, a tím je nanášení smaltéřské břechky. Jako způsob nanášení byl zvolen nástřik břechky ze smaltovací pistole pomocí robotického ramene, čímž je zaručena rovnoměrná tloušťka povlaku po povrchu celého výrobku. Tento způsob je dobrý kombinovat právě s podvěsnými dopravníky. Přebytková smaltéřská břechka odkapává do vany pod dopravníkem a je následně recyklována.

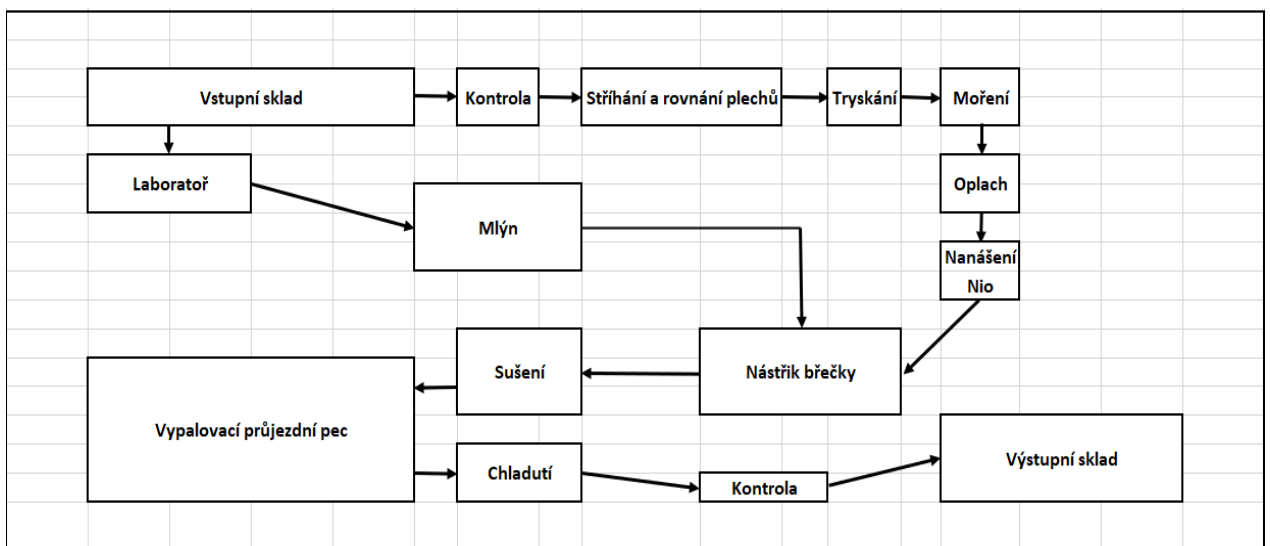
Před vypálením smaltu musí smaltéřská břechka oschnout. Fáze sušení se provádí v peci, která je hned před vypalovací pecí a využívá její odpadní teplo. Po vysušení přebytečné vody následuje nejsložitější fáze vypalování smaltu.

Vypalování smaltu probíhá v dlouhé peci, kde vzorky konstantní rychlostí projíždí skrze různé sektory s rozdílnými teplotami. Nastavení těchto teplot je velmi složité a s novou pecí může trvat i velmi dlouho její správné naladění. Stejně tak musí být pec nastavena jinak na různé druhy smaltu. Na druhé straně pece vyjíždí již hotové, vypálené plechy, které pokračují na další fázi.

Bezprostředně po vypálení smaltu probíhají poslední fázové změny a tvrdnutí smaltu při finálním chladnutí. Proces chladnutí bude probíhat na vzduchu během doby, kdy je pásový dopravník přesouvá do sekce kontroly

Po úplném dochlazení plechů se plechy sundají z podvěsných dopravníků na palety pomocí hydraulických ramen, nebo ručně a následuje vizuální kontrola každého smaltovaného plechu. Na první pohled viditelné vady jsou bubliny, póry, důlky, různá uštipnutí při manipulaci nebo vady typu rybích šupin. Dále se z celé série plechu namátkově vybere každý stý kus a je podroben zkoušce vysokým napětím podle ČSN EN ISO 2746, která odhalí necelistvost smaltované vrstvy a množství bublin pod povrchem.

Po výstupní kontrole se výrobky skládají na palety a jsou transportovány pomocí vysokozdvizných vozíků, nebo paletových vozíků do skladu, odkud jsou následně exportovány ke koncovým zákazníkům nebo na montážní místa. Do tohoto skladu míří i odpad vzniklý v průběhu celého procesu na výrobním pracovišti, který je následně odvážen a recyklován.



Obrázek 18: Schéma pracoviště

3.4 Hodnocení tloušťky smaltovaného povlaku

Jako první krok k hodnocení smaltovaného povlaku bylo využito zjištění tloušťky smaltu. Jak bylo již výše zmíněno, tloušťka smaltované vrstvy je jedním z hlavních aspektů určující životnost smaltovaného produktu.

Na vzorku číslo 1 byl smalt měřen v pěti různých oblastech a následně hodnocena distribuce smaltu po celém povrchu ocelového dílu. Vzorky 2-4 byly proměřeny oboustranně každý zvlášť. Na žádném ze vzorku nejsou okem viditelné žádné vady typu rybích šupin, důlků nebo pórovitost.



Obrázek 19: Tloušťkoměr Elcometr 456[foto autora]

3.4.1 Postup měření

Vzorek číslo 1 byl měřen z obou stran v pěti oblastech podle dělení výrobku. (viz. obrázek 20) Na spodní straně vzorku je pouze základní smalt černé barvy, který tvoří první soudržnou vrstvu mezi podkladovým kovem a smaltem. Tento povlak není nikterak více korozně odolný, proto lze předpokládat, že při zkouškách bude korodovat zejména tato rubová strana vzorku.



Obrázek 20: Základní smalt na vzorku č.1 [foto autora]

Na vrchní straně a bocích je smalt základní a na něm smalt krycí. Krycí smalt má bílou barvu a tvoří bariérovou ochranu podkladového kovu. Celé měření prvního vzorku bylo provedeno pomocí digitálního tloušťkoměru Elcometr 456.



Obrázek 21: Vzorek č.1 se smaltovanou vrstvou [foto autora]

Na vzorcích 2 až 4 byla provedena měření pomocí jiného přístroje než na prvním vzorku, a to konkrétně tloušťkoměrem Elcometer 224. Na spodní rubové straně je, stejně jako u prvního vzorku, nanesen smalt základní, ovšem pouze v různých částech. Na lící straně vzorku je smalt základní i se smaltem krycím nanesen rovnoměrně bez viditelných vad.



Obrázek 22: Lící strany vzorku 2 a 4, rub vzorku 3 [foto autora]

3.4.2 Vyhodnocení naměřených hodnot

Na prvním vzorku bylo v každé oblasti naměřeno 20 hodnot na spodní a horní straně. Celkem tedy 100 hodnot tloušťky základního smaltu a 100 hodnot celkové tloušťky povlaku. Tloušťka krycího smaltu se dopočítávala jako rozdíl celkového povlaku a povlaku základního. Následně se naměřené hodnoty zprůměrovaly a vyhodnocovaly se i se směrodatnou odchylkou, která dosahovala hodnot do 37 μm .

Tabulka 3: Tloušťky vrstev na vzorku č.1

Základní smalt [μm]	1	2	3	4	5	Krycí smalt [μm]	1	2	3	4	5
1	56,2	16,2	47,3	48,0	39,1	1	230	276	155	185	200
2	36,2	45,4	60,3	81,2	33,1	2	197	255	151	145	239
3	38,2	25,0	42,6	82,8	36,8	3	267	278	165	150	238
4	36,3	26,8	43,3	92,4	41,0	4	244	279	190	160	262
5	62,5	26,0	26,5	89,1	39,3	5	224	282	200	171	217
6	22,7	42,8	20,1	74,4	36,4	6	239	207	185	192	270
7	19,6	24,5	36,9	44,1	76,3	7	266	259	225	203	184
8	33,6	34,9	40,0	80,3	53,2	8	247	246	175	192	219
9	25,2	21,6	43,3	98,0	61,8	9	280	244	175	117	191
10	16,1	27,5	50,3	39,3	70,3	10	285	201	163	171	196
11	20,3	19,6	61,1	25,6	41,0	11	313	211	206	236	233
12	20,8	19,1	22,3	28,6	41,9	12	239	247	249	244	230
13	53,1	43,3	28,6	27,1	36,1	13	175	207	224	229	217
14	50,1	40,0	38,6	21,9	19,3	14	203	263	170	214	232
15	27,3	27,3	32,3	33,3	36,6	15	263	281	184	198	251
16	21,6	14,2	31,9	23,5	32,2	16	233	222	180	230	212
17	22,3	33,8	19,9	25,5	27,1	17	209	184	196	236	220
18	27,8	32,1	40,2	68,3	39,9	18	190	221	187	176	192
19	41,3	44,5	37,4	45,1	50,2	19	189	224	197	210	187
20	33,1	22,4	34,2	36,7	45,2	20	188	264	222	228	220
Průměr	33,2	29,4	37,9	53,3	42,8	Průměr	234,0	242,5	189,8	194,2	220,4
Směrodat. odch.	13,2	9,5	11,3	26,1	13,4	Směrodat. odch.	36,7	30,0	25,0	34,2	23,9

Vzorky 2, 3 a 4 byly měřeny rovněž dvacetkrát na obou stranách všech tří vzorků. Celkem 60 hodnot pro smalt základní a celkovou tloušťku smaltu. V tomto měření byla průměrná

tloušťka vrstvy základního smaltu kolem 53 μm a celková tloušťka kolem 160 μm .
Směrodatná odchylka nabývala hodnot do 16 μm .

Tabulka 4: Naměřené hodnoty na vzorcích č. 2-4

Základní smalt [μm]	2	3	4	Krycí smalt [μm]	2	3	4	Celková vrstva [μm]	2	3	4
1	60,0	40,0	62,0	1	80	104	94	1	140	144	156
2	52,0	42,0	64,0	2	92	106	104	2	144	148	168
3	60,0	44,0	61,0	3	88	100	119	3	148	144	180
4	52,0	56,0	60,0	4	92	106	102	4	144	162	162
5	44,0	42,0	58,0	5	104	130	122	5	148	172	180
6	52,0	56,0	44,0	6	94	132	130	6	146	188	174
7	60,0	62,0	46,0	7	96	98	102	7	156	160	148
8	60,0	76,0	56,0	8	116	72	96	8	176	148	152
9	44,0	58,0	58,0	9	128	96	106	9	172	154	164
10	52,0	60,0	40,0	10	110	144	110	10	162	204	150
11	54,0	52,0	44,0	11	110	108	116	11	164	160	160
12	50,0	50,0	46,0	12	104	112	136	12	154	162	182
13	52,0	54,0	42,0	13	104	106	110	13	156	160	152
14	56,0	52,0	50,0	14	106	96	102	14	162	148	152
15	42,0	56,0	56,0	15	128	88	98	15	170	144	154
16	64,0	54,0	54,0	16	108	88	98	16	172	142	152
17	44,0	44,0	48,0	17	100	106	114	17	144	150	162
18	54,0	46,0	52,0	18	86	104	116	18	140	150	168
19	56,0	46,0	42,0	19	108	112	100	19	164	158	142
20	54,0	48,0	60,0	20	116	112	106	20	170	160	166
Průměr	53,1	51,9	52,2	Průměr	103,5	106,0	109,1	Průměr	156,6	157,9	161,2
Směrodat. odch.	6,0	8,4	7,5	Směrodat. odch.	12,6	15,7	11,1	Směrodat. odch.	11,6	15,1	11,2

Výsledkem měření je, že tloušťka základního povlaku na vzorku 1 se pohybuje v rozmezí 29 až 53 mikronů, tloušťka vrstvy povlaku krycího smaltu mezi 190 a 243 mikrony a celková tloušťka povlaku je mezi 228 a 272 μm .

U vzorku 2, 3 a 4 bylo měření značně přesnější. Základní smalt na těchto třech vzorcích dosahoval hodnot 52 a 53 μm , tloušťka vrstvy krycího smaltu se pohybovala v rozmezí mezi 104 a 109 μm a celková tloušťka smaltu vyšla v rozmezí 157 až 161 μm . Všechny hodnoty jsou přehledně uvedeny v tabulce 5.

Tabulka 5: Shrnutí naměřených tlouštěk

Vzorek	Oblast	Základní smalt [μm]	Krycí smalt [μm]	Celková vrstva [μm]
1	1	33	234	267
	2	29	243	272
	3	38	190	228
	4	53	194	247
	5	43	220	263
2	/	53	104	157
3	/	52	106	158
4	/	52	109	161

3.5 Stanovení odolnosti proti chemické korozi

Podle normy ČSN EN ISO 28706-2 byla provedena zkouška stanovující odolnost vůči chemické korozi vroucími neutrálními kapalinami na smaltovaném povrchu. Tento experiment byl proveden na menších vzorcích 2, 3 a 4, které byly předem nařezány, tudíž neměly smalt na hranách, což by mohlo výrazně podpořit korozi ze stran vzorku. Vzorky proto byly oblepeny izolační páskou na řezných hranách.

Maximální úbytek pro tento typ smaltu, podle normy EN ISO 28765, je stanoven na $5,0 \text{ g.m}^{-2}$.

3.5.1 Postup zkoušky

Všechny tři vzorky byly vystaveny působení vroucí destilované vody po dobu 48 hodin.

Postup celé zkoušky probíhal následovně:

1. Naměření plochy vzorků
2. Odmaštění vzorku izopropylalkoholem
3. Sušení vzorku na vzduchu po dobu 5 minut
4. Vážení hmotnosti m_1 vzorku před zkouškou
5. Lepení hran izolační páskou
6. Vložení vzorku do vroucí destilované vody
7. Výdrž po dobu 48 hodin ve zkušební teplotě
8. Vyjmutí vzorku, chlazení a sušení
9. Odstranění izolační pásky
10. Vážení vzorku po zkoušce. Zaznamenání hodnoty m_2
11. Vyhodnocení hmotnostního úbytku vzorku

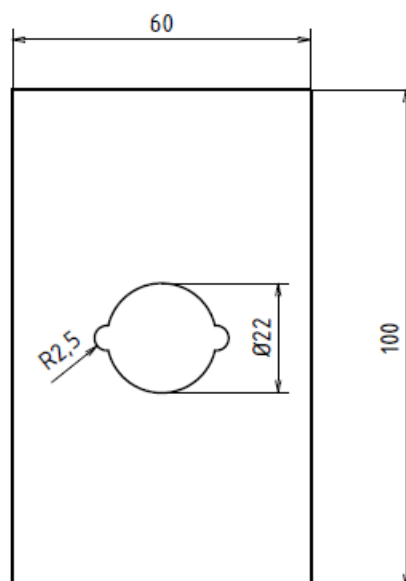


Obrázek 23: Průběh zkoušky ve vroucí destilované vodě [foto autora]

3.5.2 Výsledek zkoušky odolnosti proti chemické korozi

První hodnotu, která je pro výpočet potřeba, je plocha zkušebního vzorku. Všechny rozměry byly naměřeny pomocí posuvného měřítka a následně vypočtena hodnota plochy vzorku pomocí následujícího vzorce:

$$S = (60 \times 100) - (\pi \times 11^2) - (\pi \times 2,5^2) = 5600 \text{ mm}^2 = 0,0056 \text{ m}^2 \quad (9)$$



Obrázek 24: Plocha zkušebního vzorku

Po expozici vzorku ve vroucí destilované vodě po stanovený čas nebyla na vzorku viditelná žádná povrchová koroze. Podle normy byl vzorek opět zvážen a vypočten hmotnostní úbytek smaltu, který je uveden v tabulce. Pro výpočet byl použit vzorec z normy:

$$\rho_{vz} = \frac{m_1 - m_2}{S}$$



Obrázek 25: Vážení vzorku na váze Kern

Po převážení všech tří vzorků a následném výpočtu je zřejmé, že zde proběhl hmotnostní úbytek, který ale nepřekročil $5,0 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$, tudíž lze zkoušený smaltovaný povlak považovat za vyhovující, neboť podle normy ČSN EN ISO 28706-2 vyhověl.

Tabulka 6: Naměřené hodnoty na vzorcích 2-4

Stanovení chemické odolnosti proti vroucí neutralní kapalině			
Vzorek	2	3	4
m1 [g]	36,82	36,69	39,13
m2 [g]	36,81	36,67	39,11
m1-m2 [g]	0,01	0,02	0,02
Hmotnostní úbytek	1,79	3,57	3,57

3.6 Stanovení odolnosti proti vlhkosti

V běžné praxi musí smaltované povrchy odolávat i vlivům počasí a zvýšené vlhkosti, proto byla provedena zkouška Stanovení odolnosti proti vlhkosti. Konkrétně byla zvolena druhá část normy ČSN EN ISO 6270, při které exponujeme vzorek v prostředí kondenzace vody, tedy norma ČSN EN ISO 6270-2. Tato zkouška by měla ukázat, jak rychle a jak intenzivně vzorek koroduje v tomto prostředí po uplynutí doby expozice, zvolená doba byla 1 000 hodin. Hodnocení vzorku probíhá pouze vizuálně. Hodnotí se množství a hloubka koroze, viditelné vady povrchu jako jsou puchýřky nebo odloupení povlaku.



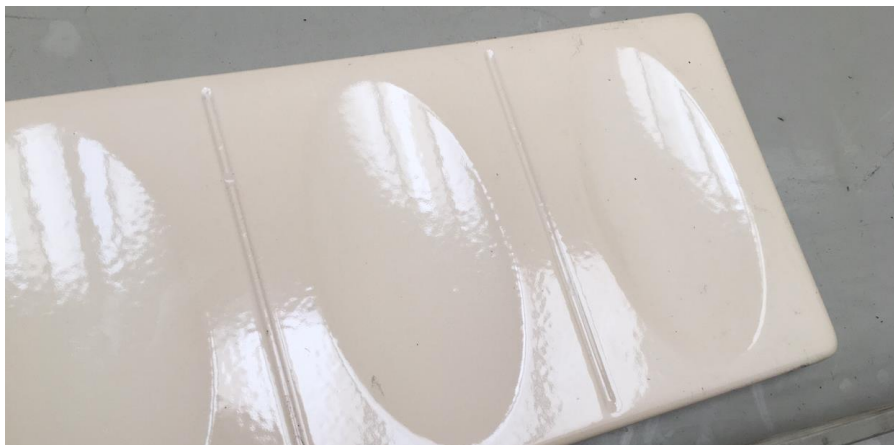
Obrázek 26: Umístění vzorku v kondenzační komoře

3.6.1 Postup zkoušky

Zkouška spočívá v expozici vzorku v tzv. kondenzační komoře po dobu 1 000 hodin. Vzorek je pravidelně vyjímán a kontrolován po 240, 480, 720 a 1 000 hodinách. Se vzorkem bylo v rámci této zkoušky nakládáno podle následujícího postupu:

1. Odmaštění vzorku izopropylalkoholem
2. Sušení vzorku na vzduchu po dobu 5 minut
3. Kontrola kvality a množství vody v komoře
4. Vložení vzorku do kondenzační komory pod úhlem 60°
5. Kontrola vzorku po 240 a 480 hodinách
6. Kontrola množství vody v komoře

7. Kontrola vzorku po 720 hodinách
8. Vyjmutí a kontrola vzorku po 1 000 hodinách
9. Sušení vzorku
10. Vyhodnocení všech čtyř vizuálních kontrol



Obrázek 27: Lící strana vzorku po 720 hodinách

3.6.2 Výsledek zkoušky odolnosti proti vlhkosti

Vyhodnocování zkoušky odolnosti proti vlhkosti podle ČSN EN ISO 6270-2 probíhalo celkem čtyřikrát, a to konkrétně po 240, 480, 720 a 1 000 hodinách expozice. Vizuální kontrola byla provedena jak na lící straně, kde je nanесena vrstva základního i krycího smaltu, tak i na straně rubové, kde je pouze tmavý základní smalt.

První kontrola po 240 hodinách neprokázala vůbec žádné viditelné korozní napadení ani na jedné ze stran.

Po druhé kontrole byl již výsledek nevýrazně zajímavější. Bylo zjištěno, že lící strana je opět absolutně nedotčena jakýmkoliv korozním produktem. Nýbrž rub vzorku, který mohl být mechanicky poškozen a smalt se tak odloupnul, a kde je nanесen pouze základní smalt, už viditelně koroduje, avšak pouze povrchově.



Obrázek 28: Základní smalt s mírnou povrchovou korozi po 480 hodinách

Třetí kontrola proběhla po 720 hodinách s obdobným výsledkem jako kontrola po 480 hodinách. Na lící straně, kde se nachází dvě vrstvy smaltu, není vidět vůbec žádná koroze. Základní smalt na druhé straně vzorku je viditelně napaden korozi. Oproti druhé kontrole je koroze v prokazatelně větší míře a začíná korodovat ve více oblastech.



Obrázek 29: Koroze základního smaltu po 720 hodinách

Poslední kontrola smaltovaných vzorků v kondenzační komoře proběhla po 1 000 hodinách. Ani po 1 000 hodinách není na vrchní straně vzorku vidět jediná vada, ani náznak koroze. Smalt je celistvý a bez jediného odloupenutí nebo puchýřku, který by na běžných povrchových úpravách už dávno vznikl.

Na spodní straně je ovšem vzorek již značně zkorodovaný, a to zejména na horní hraně, kde voda neustále kondenzovala. Koroze na základním smaltu je povrchová a zatím nijak významněji neovlivňuje vlastnosti podkladového materiálu.



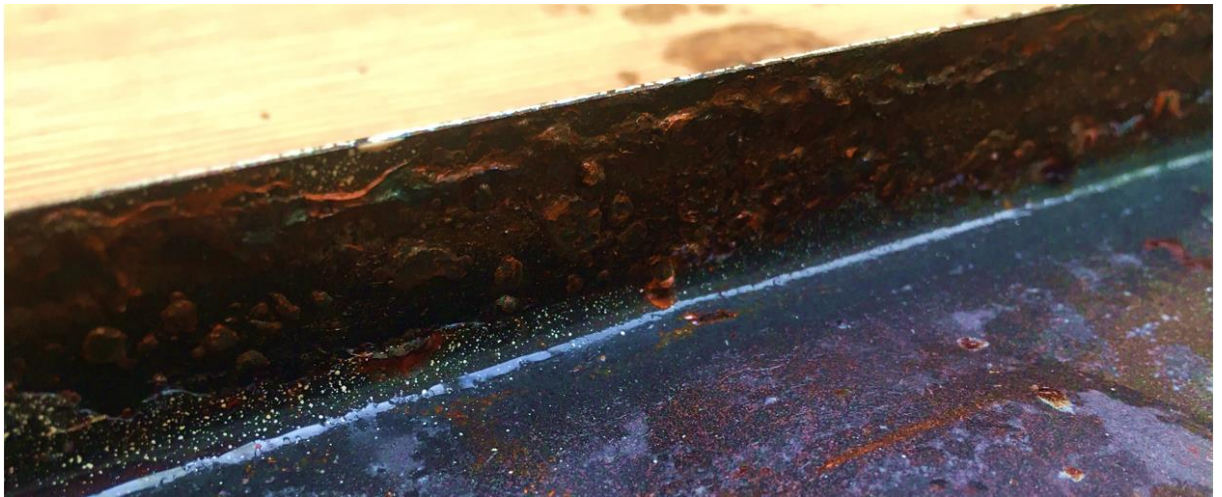
Obrázek 30: Krycí smalt po 1 000 hodinách v kondenzační komoře

Výsledkem zkoušky odolnosti proti vlhkosti je zjištění, že smaltovaná vrstva složená ze základního smaltu tloušťky 30 až 50 mikronů a krycího smaltu tloušťky 190 až 235 mikronů je schopná odolávat 100 % vlhkosti za zvýšených teplot po dobu 1 000 hodin.

Smaltovaná vrstva pouze základního smaltu, která se nachází na rubové straně vzorku, odolávala bez známek koroze pouze do první kontroly po 240 hodinách. Po druhé kontrole, po 480 hodinách, už byla koroze viditelná a postupně se rozšiřovala až do stavu na konci zkoušky (viz. obrázek 32)



Obrázek 31: Základní smalt po 1 000 hodinách v kondenzační komoře



Obrázek 32: Detail koroze na horní hraně základního smaltu po 1 000 hodinách

4 ZÁVĚR

V teoretické části byla podrobně popsána technologie nanášení smaltů v průmyslových smaltovnách, následně byly popsány i fyzikální jevy a na ně navazující vady, které se na smaltovaných površích mohou objevit. V celé práci byl velký důraz kladen zejména na korozní odolnost smaltů a jejich dlouhou životnost v nepříznivých podmínkách.

V praktické části bylo nejprve navrženo funkční pracoviště na nanášení přímých smaltovaných povrchů pro menší série. Následně byla zkoumána celistvost a tloušťky jednotlivých vrstev povlaků nanesených na podkladový kov z konstrukční oceli S235. Byly provedeny vybrané zkoušky, které měly potvrdit velkou výhodu této technologie, kterou smalty vytváří a dlouhodobou chemickou stálost smaltovaných povrchů i při působení vody při vyšších teplotách. Nejprve byla na vzorcích provedena zkouška odolnosti proti chemické korozi, kde bylo v první řadě jako médium zvolena vroucí destilovaná voda a následně byl další vzorek exponován v kondenzační komoře v rámci zkoušky odolnosti proti vlhkosti.

Výsledkem zkoušky odolnosti proti chemické korozi je fakt, že se na smaltovaných destičkách ze smaltu bez zvýšené chemické odolnosti (vrstva do 300 mikronů), neprojeví žádný korozní produkt ani po 48 hodinách ve vroucí destilované vodě. Po následném zvážení bylo zjištěno, že se hmotnostní úbytek pohybuje od 1,8 do 3,6 g.m⁻², což je podle normy dovolený úbytek, a tudíž je vzorek vyhovující.

V dlouhodobém experimentu, kdy byl vzorek č.1 vložen do kondenzační komory po dobu 1 000 hodin, byla opět potvrzena extrémní korozní odolnost smaltované vrstvy. I přesto, že byl smalt v teplotě 40 °C a při 100 % vlhkosti, tak ani po 1 000 hodinách expozice nebyl na lící straně vzorku vizuálně patrný žádný puchýřek ani jiná vada povlaku. Na rubové straně, kde byl nanesen pouze smalt základní, byla po 480 hodinách viditelná koroze, která se až do poslední kontroly rozšiřovala, ale zůstala pouze na povrchu vzorku, a to v malých oblastech do 30 mm.

5 CITOVANÁ LITERATURA

Kniha

- [1] BOUŠE, Václav, Antonín KRAJINA a Alfonz MORAVČÍK. *Smalty a jejich použití v protikorozní ochraně*. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1986. Knižnice technických aktualit.
- [2] KREIBICH, Viktor a Karel HOCH. *Koroze a technologie povrchových úprav: Návodů na cvičení*. Praha: ČVUT, 1992. Skriptum
- [3] HÁJEK, Ludvík. *Smaltérství: učební text pro školení učňů a dělníků ve smaltérství a informace pro ostatní technická pracoviště*. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1963. Kurs technických znalostí.
- [4] KRAUS, Václav. *Povrchy a jejich úpravy*. Plzeň: Západočeská univerzita, 2000. ISBN 80-7082-668-1.
- [5] PODJUKLOVÁ, Jitka. *Nové obzory v poznání vlastností sklokeramických smaltovaných povlaků*. Ostrava: VŠB - Technická univerzita Ostrava, 2010. ISBN 978-80-248-2339-3.
- [6] ČIŽMÁROVÁ, Elena a Jana SOBOTOVÁ. *Nauka o materiálu I. a II.: cvičení*. V Praze: České vysoké učení technické, 2014. ISBN 978-80-01-05550-2.
- [7] URBANOVÁ, Magdalena. *Smalt ve výtvarné tvorbě: historické a současné techniky*. Praha: Grada, 2013. ISBN 978-80-247-4876-4.
- [8] JANOTA, Vladimír a Jiří KRÁL. *Tepelné zpracování kovů*. Plzeň: Státní vědecká knihovna, 1965. Na pomoc čtenářům a knihovníkům (Státní vědecká knihovna v Plzni).

Článek

- [9] *Povrcháři: Vliv předúpravy povrchů na efektivitu dočasné protikorozní ochrany* [online]. KREIBICH, Viktor a Jan KUDLÁČEK. THE MET. 05/2019 [cit. 2021-6-19]. Dostupné z: http://www.povrchari.cz/kestazeni/201903_povrchari.pdf

Internet

- [10] *Porcelain Enamel Frit: AO Smith - Protective Coatings* [online]. [cit. 2021-6-26]. Dostupné z: <https://www.aospcd.com/#products>
- [11] *Foliated dish* [online]. THE MET. New York [cit. 2021-6-26]. Dostupné z: <https://www.metmuseum.org/art/collection/search/40766>
- [12] *Mineraologie* [online]. Ostrava [cit. 2021-7-27]. Dostupné z: http://geologie.vsb.cz/praktikageologie/KAPITOLY/2_MINERALOGIE/2_BACK_JPG/BACK_2_8_1_TETRAEDR.jpg

- [13] DUCHAMPS, V. a K. LIPS. Enamel Coated Steel Tanks [online]. [cit. 2021-7-27]. Dostupné z: https://ieiworlddotorg.wordpress.com/downloads/congress_pdf/V_Duchamp-K_Lips.pdf
- [14] *Kaldewei - Enamelling* [online]. [cit. 2021-8-2]. Dostupné z: <https://www.kaldewei.com/philosophy/material/>
- [15] *Historie firmy Mora* [online]. [cit. 2021-8-2]. Dostupné z: <https://adoc.pub/historie-firmy-the-history-of-company-od-historie-po-souasno.html>

Normy

- [16] ČSN EN ISO 28706-2. *Smalty - Stanovení odolnosti vůči chemické korozi - Část 2: Stanovení odolnosti vůči chemické korozi vroucími kyselinami, vroucími neutrálními kapalinami a/nebo jejich parami*. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2011
- [17] ČSN EN ISO 6270-2. *Nátěrové hmoty - Stanovení odolnosti proti vlhkosti - Část 2: Postup pro expozici zkušebních vzorků v prostředí kondenzace vody*. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2006
- [18] ČSN EN ISO 4532 *Smalty - Stanovení odolnosti smaltovaných výrobků proti nárazu. Zkouška nastřelováním*. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 1992
- [19] ČSN EN 14430 *Smalty – Zkouška vysokým napětím*. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2005
- [20] Archiv smaltovny firmy *Witkowitz*, poskytnuto prostřednictvím Ing. Tomasze Podgrabinského Ph.D.
- [21] *Normy ČSN* [online]. [cit. 2021-8-13]. Dostupné z: <https://www.normy.biz/>
- [22] *Technické normy pro smalty* [online]. [cit. 2021-8-13]. Dostupné z: [http://www.technicke-normy-csn.cz/technicke-normy/vystrojne-zbozi-94/zkouseni-ochrannych-vrstev-9450/?do\[\]=setOffset&offset=80](http://www.technicke-normy-csn.cz/technicke-normy/vystrojne-zbozi-94/zkouseni-ochrannych-vrstev-9450/?do[]=setOffset&offset=80)
- [23] *Mikrostruktura oceli S235* [online]. [cit. 2021-8-13]. Dostupné z: <https://www.mmspektrum.com/clanek/vliv-technologie-zaroveho-zinkovani-2>
- [24] *Mikrostruktura oceli ULC* [online]. [cit. 2021-8-13]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/figure/Microstructures-and-grain-sizes-of-the-ULC-steel-specimens-after-the-annealing-cycle-of_fig2_286969008

Seznam Tabulek

Tabulka 1: Vlivy legujících prvků na smalty.....	15
Tabulka 2: Maximální hmotnostní úbytky pro různé typy chemické odolnosti	34
Tabulka 3: Tloušťky vrstev na vzorku č.1	42
Tabulka 4: Naměřené hodnoty na vzorcích č. 2-4	43
Tabulka 5: Shrnutí naměřených tloušťek	43
Tabulka 6: Naměřené hodnoty na vzorcích 2-4.....	46

Seznam obrázků

Obrázek 1: Miska zdobená smaltem ze začátku 15. století [11].....	11
Obrázek 2: Koroze základního smaltu na rubu desky	12
Obrázek 3: Mikrostruktura běžné konstrukční oceli S235	14
Obrázek 4: Mikrostruktura ULC oceli	14
Obrázek 6: Tmavá smaltéřská fritá	16
Obrázek 5: Smaltéřská fritá s oxidem kobaltnatým	16
Obrázek 7: Stříkání smaltéřské břechky ve smaltovně Witkowitz	20
Obrázek 8: Smaltovaný plech po výjezdu z vypalovací pece	22
Obrázek 9: Tetraedr SiO_4 [12]	23
Obrázek 10: Zkouška tvrdosti dle Vickerse [6] Chyba! Záložka není definována.	24
Obrázek 11: Rybí šupiny na smaltovaném plechu [20]	25
Obrázek 12: Bublinky ve struktuře smaltu [20]	28
Obrázek 13: Množství póru na povrchu vrstvy [20]	29
Obrázek 14: Důlková vada na zkušebním vzorku [20]	30
Obrázek 15: Přístroj na nastřelování [18]	33
Obrázek 16: Vysokonapěťový porozimetr Elcometer 266 [19]	34
Obrázek 17: Oblasti krycího smaltu na rubu vzorků	37
Obrázek 18: Tloušťkoměr Elcometr 456	40
Obrázek 19: Základní smalt na vzorku č.1	41
Obrázek 20: Vzorek č.1 se smaltovanou vrstvou	41
Obrázek 21: Lící strany vzorku 2 a 4, rub vzorku 3	42
Obrázek 22: Průběh zkoušky ve vroucí destilované vodě	45
Obrázek 23: Plocha zkušebního vzorku	45
Obrázek 24: Vážení vzorku na váze Kern	46
Obrázek 25: Umístění vzorku v kondenzační komoře	47
Obrázek 26: Lící strana vzorku po 720 hodinách	48
Obrázek 27: Základní smalt s mírnou povrchovou korozi po 480 hodinách	49
Obrázek 28: Koroze základního smaltu po 720 hodinách	49
Obrázek 29: Krycí smalt po 1000 hodinách v kondenzační komoře	50
Obrázek 30: Základní smalt po 1000 hodinách v kondenzační komoře	50
Obrázek 31: Detail koroze na horní hraně základního smaltu po 1000 hodinách	51