

# Antikorozní ochrana kovů a povrchové úpravy kovových výlisků

Petra Křenková



17-KUE-2006 12:33 ROSTRA s.r.o. Uizovice CZ +420 57 7452566 P.01/01

Rozsah práce:  
Rozsah příloh:  
Forma zpracování bakalářské práce: **tiskárenská/elektronická**  
Seznam odborné literatury:  
**dle doporučení vedoucího bakalářské práce**

Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Michal Kovář**  
Ústav potravinářského inženýrství a chemie  
Datum zadání bakalářské práce: **15. prosince 2005**  
Termín odevzdání bakalářské práce: **26. května 2006**

Ve Zlíně dne 7. února 2006

  
prof. Ing. Josef Šimoník, CSc.  
děkan



  
prof. Ing. Josef Šimoník, CSc.  
ředitel ústavu

17-KUE-2006 12:33

ROSTRA s.r.o. Uizovice CZ

CELK. STR. 01

+420 57 7452566

P.01/01

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická  
Ústav inženýrství polymerů  
akademický rok: 2005/2006

## ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Petra KŘENKOVÁ**  
Studijní program: **B 2808 Chemie a technologie materiálů**  
Studijní obor: **Chemie a technologie materiálů**  
Téma práce: **Antikorozní ochrana kovů a povrchové úpravy kovových vylisků**

Zásady pro vypracování:

1. Charakterizujte koroze kovů
2. Popište způsoby antikorozní ochrany kovových pásů využívaných v automobilovém průmyslu pro výrobu vylisků ve firmě Rostra s.r.o.
3. Popište způsob výroby kovových vylisků
4. Specifikujte povrchové úpravy kovových vylisků
5. Vysvětlete proces galvanického pokovování
6. Popište jaké povrchové úpravy jsou používány ve firmě Magneton a.s.

CELK. STR. 01

## ABSTRAKT

Abstrakt česky

Cílem této bakalářské práce je analyzovat způsoby antikorozi ochrany kovů a popsat způsoby povrchových úprav kovových výlisků, které nacházejí uplatnění převážně v automobilovém průmyslu. Popsány jsou způsoby antikorozi ochrany kovů a přípravky, které lze pro antikorozi ochranu použít a dále jsou specifikovány způsoby povrchových úprav kovových výlisků s důrazem na konkrétní formy povrchových úprav využívaných firmou Rostra s.r.o. ve firmě Magneton a.s.

Klíčová slova: kovy, koroze, antikorozi ochrana, povrchová úprava, lisování, výlisek

## ABSTRACT

Abstrakt ve světovém jazyce

The purpose of graduation thesis is to analyze the ways of anticorrosive protection of steel and describe the ways surface treatment of steel presswork, which are used mainly in automotive industry. There is a description of matters using for anticorrosive protection and the ways of treatment steel presswork including the specific ways of surface treatment used by Rostra Ltd. Company in Magneton Company.

Keywords: metals, corrosion, anticorrosive protection, surface treatment, pressing, presswork

## Poděkování

Děkuji vedoucímu bakalářské práce Ing. Michalu Kovářovi za odborné vedení a připomínky, které mi v průběhu práce poskytoval. Rovněž děkuji vedoucímu úseku kvality ve firmě Rostra s.r.o. Ing. Alanu Vítкови a ostatním pracovníkům firmy Rostra s.r.o. za spolupráci, poskytnutí údajů a projevenou důvěru a dále Ing. Dulavové z firmy Magneton a.s. Kroměříž za poskytnuté informace a možnost exkurze v tomto závodě.

## Prohlášení

Prohlašuji, že jsem na celé bakalářské práci na téma „Antikorozní ochrana kovů a povrchové úpravy kovových výlisků“ pracovala samostatně. Použitou literaturu a podkladové materiály, které jsem k práci použila a citovala, uvádím v příloženém seznamu literatury.

Ve Zlíně dne 18. května 2006

.....

podpis

<b>ÚVOD</b> .....	<b>7</b>
<b>1 ANTIKOROZNÍ OCHRANA KOVŮ</b> .....	<b>9</b>
1.1 KOROZE.....	9
1.1.1 Podstata a druhy koroze .....	11
1.1.2 Chemická koroze.....	14
1.1.3 Elektrochemická koroze.....	16
1.1.4 Korozní zkoušky .....	20
1.2 OCHRANA PROTI KOROZI .....	21
1.2.1 Volba materiálu a jeho zpracování.....	21
1.2.2 Konstrukční úprava .....	22
1.2.3 Úprava korozního prostředí.....	23
1.2.4 Ochrana elektrochemická.....	23
1.2.5 Ochrana povlaky.....	24
1.2.6 Ochrana proti korozi v tropech.....	25
1.2.7 Dočasná ochrana proti korozi.....	25
1.2.8 Antikorozní ochrana kovů v praxi (ve firmě Rostra s.r.o.) .....	26
<b>2 POVRCHOVÉ ÚPRAVY KOVOVÝCH VÝLISKŮ</b> .....	<b>32</b>
2.1 KOVOVÉ VÝLISKY .....	32
2.2 PŘÍPRAVA POVRCHU PŘED NANÁŠENÍM POVLAKŮ.....	36
2.2.1 Mechanické úpravy povrchu .....	37
2.2.2 Odmašťování .....	38
2.2.3 Moření kovů .....	38
2.2.4 Elektrolytické leštění kovů.....	39
2.3 SPECIFIKACE POVRCHOVÝCH ÚPRAV .....	39
2.4 KOVOVÉ OCHRANNÉ POVLAKY .....	40
2.4.1 Plátování.....	41
2.4.2 Pokovování ponorem do taveniny.....	41
2.4.3 Žárové stříkání kovů.....	43
2.4.4 Další způsoby pokovování .....	43
2.5 GALVANICKÉ (ELEKTROCHEMICKÉ) POKOVOVÁNÍ.....	44
2.5.1 Hloubková účinnost a struktura vyloučeného kovu .....	48
2.5.2 Pokovovací lázeň (elektrolyt).....	48
2.5.3 Galvanické povlaky .....	49
2.5.4 Zařízení na galvanické pokovování.....	52
2.5.5 Bezpečnost a ochrana zdraví při galvanickém pokovování .....	52
2.5.6 Závady vyskytující se při galvanickém pokovování .....	53
2.6 NEKOVOVÉ OCHRANNÉ POVLAKY A VRSTVY .....	54
2.6.1 Povlaky a vrstvy z anorganických látek .....	54
2.6.2 Povlaky z organických látek.....	56
2.7 POVRCHOVÉ ÚPRAVY VE FIRMĚ MAGNETON A.S.....	59
<b>ZÁVĚR</b> .....	<b>67</b>
<b>SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY</b> .....	<b>68</b>
<b>SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK</b> .....	<b>70</b>

---

SEZNAM OBRÁZKŮ .....	71
SEZNAM TABULEK.....	72
SEZNAM PŘÍLOH.....	73

## ÚVOD

Neexistuje průmyslové odvětví, ve kterém by koroze nepůsobila a kde by nebylo třeba omezovat její rozsah. Přes neustálý rozvoj protikorozních ochranných opatření koroze stále zůstává, neboť nové nároky techniky vytvářejí nové možnosti pro její působení. Aby její následky byly co nejmenší, je nutno dokonale využít všech poznatků z teorie i techniky protikorozní ochrany.

Korozní odolnost materiálu, jehož vlastnosti vyhovují z konstrukčního hlediska, nebývá vždy dostatečná. Korozní napadení lze omezit úpravou povrchu, který se s korozním prostředím stýká a na jehož vlastnostech závisí rychlost korozního procesu. Kovové povlaky jsou velmi rozšířeným prostředkem úpravy povrchu. Jejich funkce může být různá.

Ochranných vrstev a povlaků je účelné používat v těch případech, kdy jsou kladeny zvýšené nároky a požadavky na vlastnosti funkčního povrchu součástí. Podle požadavků kladených na funkční plochy se volí typy ochrany, se kterými bezprostředně souvisí i technologie jejich vytváření. Lze hovořit o povrchovém inženýrství. Chemicky lze vytvářet na čistém kovovém povrchu celou řadu vrstev povlaků a to kovových i nekovových. Nekovové vrstvy vznikají poměrně složitými reakcemi chemickými nebo elektrochemickými.

Kovové povlaky vylučované chemicky nebo v mnohem větším měřítku elektrochemicky tvoří značnou část kovových povlaků vůbec. V poslední době se v oboru galvanotechniky zavádějí zcela nové typy strojního zařízení, které umožňuje stále širší mechanizaci a automatizaci galvanických technologických postupů. Používají se také komplexní přípravky pro přípravu lázní a elektrolytů. V galvanovnách se galvanicky nanášejí různé kovy a slitiny, jejichž fyzikální, mechanické i chemické vlastnosti se od sebe značně liší. Jsou mezi nimi zastoupeny kovy měkké, jako je olovo a cín, kovy tvrdé, jako je nikl a chrom. Také barva nanášení kovů je různá. Od bílého zinku, kadmia a stříbra přes žlutou mosaz, zelené a červené slitiny zlata až po černou platinu a černý nikl. Značný význam mají elektrické a magnetické vlastnosti nanášených povlaků. Úpravou podmínek při pokovování mohou být významně ovlivněny i charakteristické chemické a fyzikální vlastnosti povlaků. Například rozmezí tvrdosti povlaku niklu a chromu může být velmi široké.

Současným nanášením dvou nebo více kovů tak, aby vznikly slitiny, nebo postupným nanášením vrstev různých kovů, z nichž se mohou, ale nemusí pozdějším tepelným zpracováním vytvářet slitiny, lze získávat povlaky různých speciálních vlastností. Například povlak ze slitiny nikl-zinek má elektrochemické vlastnosti, které odpovídají vlastnostem obou použitých kovů. Naproti tomu galvanicky nanesený povlak slitiny cín-nikl se vyznačuje vlastnostmi zcela odlišnými od vlastností původních komponent. Antikorozi ochrana poskytovaná povlaky je různá a závisí nejen na vlastnostech naneseného kovu nebo slitiny, na který se povlak nanáší, ale také na tloušťce povlaku a na podmínkách, kterým je povlak vystaven.

Všechny poznatky získané v průběhu studia jsem se snažila v práci zúročit. Definovala jsem, co je to koroze a její způsoby. Dále jsem popsala způsoby antikorozi ochrany kovů a možnosti povrchových úprav kovových výlisků se zaměřením na automobilový průmysl.



# 1 ANTIKOROZNÍ OCHRANA KOVŮ

## 1.1 KOROZE

Kovové materiály jsou stále nejpoužívanějšími konstrukčními materiály. Kovová vazba atomů v těchto materiálech je příčinou jejich velké elektrické i tepelné vodivosti, pevnosti, pružnosti, nepropustnosti, malé teplotní roztažnosti. Tímto souborem vlastností se ostatní materiály nemohou vykázat, i když některé z nich se kovům v určitém směru vyrovnají nebo je i v některých vlastnostech předčí. Zvládnutí materiálové problematiky v chemické technice vyžaduje rozsáhlé znalosti o vlastnostech materiálů, o vlivu jejich zpracování na chemický výrobní proces a o působení provozních podmínek. V chemii působí na materiál jako reakční složka provozní prostředí a okolní vlivy (atmosféra apod.). Jeho chemické a fyzikální změny jsou nežádoucí a označují se jako znehodnocení materiálu. Zvládnutí problematiky znehodnocování materiálů je obtížné, protože jednotlivé příčiny se překrývají anebo různě navzájem ovlivňují. Z různých vlivů se nejčastěji uplatňuje koroze a opotřebení, které způsobují v celosvětovém měřítku značné ztráty.

Koroze je samovolně probíhající proces znehodnocování materiálů působením okolního prostředí. Reakce nebo děje, které jsou příčinou korozního poškození materiálů, jsou fyzikálně chemické povahy. Jsou to především elektrochemické reakce, které bývají nejčastější příčinou koroze kovů, a chemické reakce, např. u anorganických nekovových materiálů, popř. fotooxidace vzdušným kyslíkem, která je jednou z příčin stárnutí plastů, pryží a nátěrů. Koroze postupuje od povrchu dovnitř látky. Nejvšednějším příkladem koroze je rezavění železa. [1]

Samovolný průběh korozního procesu je způsobován tím, že korozní soustava (materiál a prostředí) směřují do pravděpodobnějšího neuspořádanějšího stavu s menší volnou entalpií. Znehodnocení materiálů, resp. zhoršení jejich vlastností v důsledku těchto samovolných reakcí je znakem, který odlišuje korozi od jiných, třeba podobných, ale žádoucích reakcí, kterým jsou materiály podrobovány s určitým záměrem (např. leptání nebo rozpouštění kovů při přípravě solí, elektrochemické reakce kovů použitelných jako anody v galvanických člancích aj.). Se znehodnocením výrobku je spojena i ztráta

společenské práce, která byla vynaložena na jeho výrobu, na získání materiálu, z nichž je zhotoven, a na nevyužití koroze znehodnoceného prostředí. [1]

Samovolnost korozních reakcí může vést k názoru, že jde o nezvládnutelný přírodní jev. Korozní věda a technika však musí hledat opatření, která by průběh koroze co nejvíce zpomalila. Poznávání zákonitostí, jimiž se proces koroze řídí, je úkolem teorie koroze. Praktická aplikace získaných poznatků je pak hlavní náplní korozního inženýrství.

Téměř všechny technicky užívané kovové materiály jsou slitinami, v nichž je obsah slitinových prvků volen tak, aby slitina dosáhla určitých fyzikálních a mechanických vlastností a v mnoha případech i korozní odolnosti. Vliv určitého slitinového prvku na mechanické vlastnosti materiálu může být zcela odlišný od jeho vlivu na korozní odolnost. Nezřídka se stává, že legující přísada nebo tepelné zpracování zlepšující mechanické vlastnosti, zhoršuje korozní odolnost slitiny. Korozní i ostatní vlastnosti kovových materiálů jsou tedy výslednicí vlivu jednotlivých složek slitiny a předchozího tepelného a mechanického zpracování. Kovové materiály lze při jejich správném výběru s úspěchem použít pro korozní prostředí bez jakékoliv ochrany. Protože jednotlivé kovové materiály mají velmi rozdílné korozní vlastnosti, lze prakticky vždy najít takový materiál, který bude v určitém prostředí odolný. Žádný z nich však neodolává za všech podmínek. [2]

*Tab. 1. Přehled některých významně korozně odolných kovových materiálů*

<b>Typ, složení</b>	<b>Označení podle ČSN</b>	<b>Zahraniční název</b>
Litina FeSi 15	42 2463	Duriron
Ocel 1Cr13	17 021	Např. AISI Type 410
Slitina Cu70Ni30	42 3063	Cupronikl
Slitina Ni70Cu30	42 3431	Monel

ČSN- norma pro označení materiálů (česká norma), používají se i jiné normy, zejména norma *DIN* (německá norma).

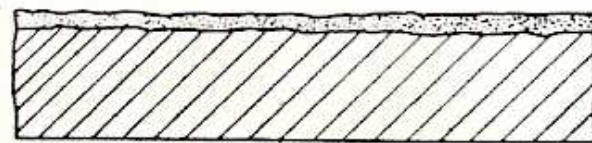
Korozi podléhají nejen kovové materiály, ale i materiály nekovové, jako polymery, silikátové stavební hmoty, sklo, textilie, přírodní materiály.[2] Nejčastějším korozním prostředím je atmosféra. Významná jsou i jiná prostředí jako půdy různé agresivity (koroze

dálkovodů, kabelů, základů budov), přírodní vody říční i mořské (koroze plavidel, přístavních objektů, přehrad). Ve výrobních závodech je to často prostředí s vysokou agresivitou (kyseliny, zásady, soli, plyny za vysokých teplot a tlaků, pára, roztavené kovy, soli apod.). [3]

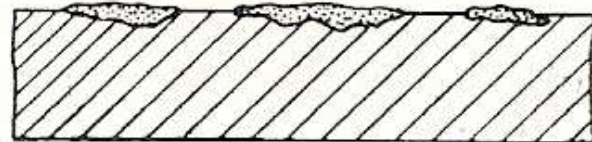
### 1.1.1 Podstata a druhy koroze

Některé kovy (zlato, platina, zčásti i stříbro) se nacházejí v přírodě v ryzím stavu. Tyto kovy mají výbornou odolnost proti korozi. Kovy vyrobené z rud hutnickými pochody (např. železo) mají snahu vrátit se zpět do stavu chemické sloučeniny. Koroze je samovolně probíhající pochod, kterým se tyto kovy mění ve sloučeninu. Odolnost proti korozi nezávisí pouze na kovu. [1] Stejně důležité je i korozní prostředí. Tak např. hliník odolává korozi atmosférické, ale je rozrušován v roztocích alkalických hydroxidů. Korozivzdorné chromové oceli odolávají mnoha zásadám, organickým kyselinám a  $\text{HNO}_3$ , ale korodují v  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Těmto roztokům lépe odolávají korozivzdorné oceli chromniklové. Důležitá je i koncentrace prostředí, jeho teplota i tlak. Studené vodě odolává dobře zinek. Když však je teplota vody vyšší než  $60^\circ\text{C}$ , koroduje zinek rychle, a proto se zinkové ochranné povlaky nehodí pro teplovodní systémy. [2] Koroze kovů má velmi rozmanité formy a rozřídí se podle různých hledisek. Rozeznáváme korozi :

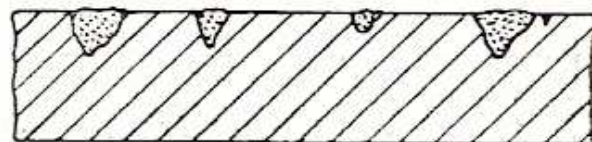
- podle vnitřního mechanismu : korozi chemickou a elektrochemickou
- podle vzhledu: korozi rovnoměrnou (celkovou) a nerovnoměrnou (místní)
- podle rozhodujícího korozního činitele: korozi za mechanického namáhání, bludnými proudy aj.
- podle korozního prostředí: korozi atmosférickou, v tekutinách, v plynech, různými chemickými látkami, půdní aj.



a)



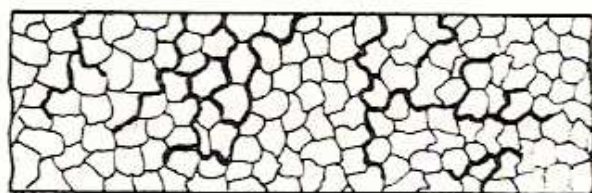
b)



c)



d)



e)

*a* - koroze celková (rovnoměrná),  
*b* - koroze skvrnitá, *c* - koroze důl-  
ková, *d* - koroze bodová, *e* - koroze  
mezikrystalová

Obr. 1. Různé druhy koroze (dle  
vzhledu a rovnoměrnosti)

Koroze chemická probíhá v korozním prostředí elektricky nevodivém. Příkladem je oxysličování oceli vzdušným kyslíkem při vyšších teplotách. Tím vznikají oxidy, nazýváme je okuje. Koroze elektrochemická probíhá v prostředí elektricky vodivém, tj. v elektrolytu. Příkladem je rezavění oceli. Koroze rovnoměrná napadá každé místo povrchu kovu přibližně stejně intenzívně. Tloušťka materiálu se postupně zmenšuje, čímž klesá i pevnost konstrukční součásti. Probíhá-li koroze plošně rovnoměrně, lze k jejímu popisu použít korozní veličiny. [2]

Tab. 2. Korozní veličiny

	Pojem	Jednotka
Měřená veličina	korodovaný povrch	cm <sup>2</sup>
	úbytek hmotnosti	g
	hustota	g cm <sup>-3</sup>
	doba koroze	den, rok
	úbytek tloušťky	mm, μm
Míra koroze	úbytek plošné hmotnosti způsobený korozí	g m <sup>-2</sup>
	úbytek způsobený rovnoměrnou korozí	mm, μm
	odolnost proti korozi	mm <sup>-1</sup> , μm <sup>-1</sup>
	rychlost koroze	g m <sup>-2</sup> , d <sup>-1</sup>
	úbytek tloušťky způsobený rovnoměrnou korozí	mm rok <sup>-1</sup>
	korozní odolnost (životnost)	rok mm <sup>-1</sup>

Je třeba upozornit na to, že pro různé selektivní formy koroze nejsou korozní veličiny normalizovány (index bodové koroze, plošná četnost korozních bodů- pittingů, rychlost šíření trhliny) a nelze je popsat uvedenými číselnými údaji.

- Míra koroze- je to úbytek materiálu způsobený rovnoměrnou korozí, vyjádřený buď v jednotkách rozměrových (mm, μm) nebo váhových, vztažených na plochu (g/m<sup>2</sup>, mg/dm<sup>2</sup>).
- Rychlost koroze- je to úbytek materiálu za časovou jednotku, tedy zlomek: míra koroze/čas. Jednotkou rychlosti koroze je např. μm/rok.

Známe- li rychlost rovnoměrné koroze, snadno odhadneme životnost daného předmětu nebo potřebnou tloušťku materiálu. Rovnoměrnou korozi můžeme dobře sledovat, takže

není nebezpečí nepředvídaného poškození. Koroze nerovnoměrná neboli místní napadá materiál jen v určitých ploškách povrchu do různé šířky a hloubky, a je proto nebezpečnější než koroze celková. Rozlišujeme korozi skvrnitou, důlkovou, bodovou (*Obr.1.*). Koroze bodová tvoří hluboké důlky malého průměru, menší než 1mm. Tenké plechy se tímto druhem koroze rychle proděravějí.

Koroze strukturní napadá jen určité části struktury slitiny. Je to především koroze mezikrystalová, při níž se rozrušuje jen rozhraní krystalů (zrn), takže slitina se rozpadá. Koroze selektivní vyluhovací napadá jen některou fázi heterogenní slitiny, čímž se stává materiál pórovitým. Mechanické napětí (hlavně tah) působící v kovu obecně snižuje korozní odolnost, soustřeďuje korozi na menší část povrchu, ale zato do větší hloubky. [1]

### 1.1.2 Chemická koroze

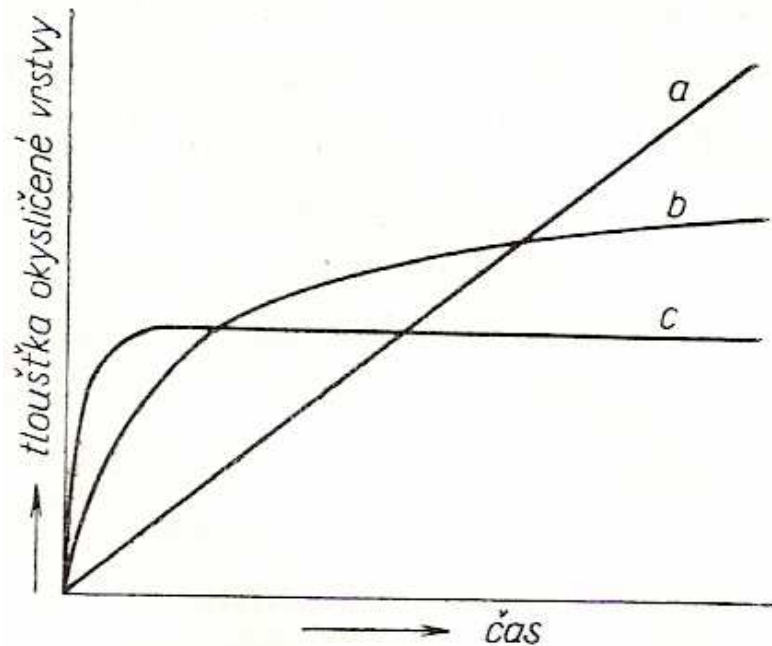
K chemické korozi patří koroze v plynech a neelektrolytech. Chemická koroze nastává především v plynném prostředí za vyšších teplot, např. účinkem vzdušného kyslíku, oxidu siřičitého, vodíku a jiných plynů. Příkladem je vznik oxidové vrstvy na mědi podle rovnice:



Protože měď koroduje, nelze ji použít na tavné drátky pojistek. Tyto drátky se dělají ze stříbra, které je na vzduchu stálé i za vysokých teplot a kromě toho má i velkou elektrickou vodivost. Proto se stříbro hodí i na elektrické kontakty, na něž působí silný proud ve stykačích apod. [2].

Značně agresivními plyny jsou  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , plyny obsahující síru, které porušují měď, nikl a jeho slitiny, stříbro i jiné kovy. Již velmi malý obsah síry v ovzduší může značně zkrátit životnost topných spirál (např. v elektrických odporových pecích). Sirným plynům lépe odolávají topné slitiny bez niklu a obsahující kromě železa hliník nebo křemík. Příčinou známého černání stříbrných předmětů, tvorba  $\text{Ag}_2\text{S}$ , je nepatrný obsah plyných sloučenin sulfanu ve vzduchu. Proto stříbro nevyhovuje jako materiál na nejjemnější kontakty

ve sdělovací a měřicí technice. Pro tyto účely se používá hlavně kontaktů ze zlata, platiny a různých slitin těchto drahých kovů, jež jsou zcela stálé.



Obr. 2. Časové průběhy chemické koroze

U některých kovů pokračuje chemická koroze stále stejnou rychlostí, až do zničení celé hmoty kovu. Je tomu tak tehdy, když produkty koroze mají menší objem než měl kov, ze kterého vznikly. Vrstva korozních produktů je pak pórovitá a nepřekáží pronikání plynu z okolního prostředí k povrchu kovu. Proto se podmínky koroze s časem nemění, rychlost koroze zůstává stálou a tloušťka vrstvy kovu zničeného korozí roste s časem lineárně (Obr 2.a). Tak je tomu např. u hořčíku, je-li vystaven normálnímu ovzduší. [3]

Lépe se chovají na vzduchu kovy jako železo, nikl nebo měď, na nichž korozní produkty vytvářejí vrstvu schopnou korozi zpomalovat. Čím tlustší je vrstva oxidu, tím pomaleji se její tloušťka zvětšuje, což vyjadřuje parabola (Obr. 2.b). Na průběh koroze mají vliv i jiné okolnosti. Rozdílnost teplotní roztažnosti kovu a oxidové vrstvy vede při změnách teploty ke vzniku trhlin v oxidové vrstvě, která se začne odlupovat. Koroze pak začíná probíhat pokaždé znovu velkou a postupně klesající rychlostí. Tímto procesem např. při zbytečně častém vypínání a zapínání zkracuje životnost topných spirál elektrických pecí. [4]

Na hliníku a také na chromu vznikne oxidová vrstva sice velice rychle, ale pevně lepe ke kovovému podkladu a je skoro nepropustná. Proto účinně brání dalšímu průběhu oxidování kovu (Obr. 2.c). Tyto kovy jsou velmi odolné proti chemické korozi vzduchem. Tuto vlastnost má zvláště chrom, který ji může udělovat i oceli. Chrom je proto

základní přísadou vysokolegovaných ocelí žáruvzdorných a slitin na topné odpory. Hliník i křemík tyto příznivé účinky chromu podporují. Zvláště odolné proti chemické korozi jsou stálé kovy, platina a zlato. Platině však škodí styk s prostředím nauhličujícím za vysokých teplot, a proto se musí dobře chránit. [4].

### 1.1.3 Elektrochemická koroze

Elektrochemická koroze je děj, kdy se kov stýká s elektrolytem (tj. roztoky kyselin, zásad a solí) a vysílá do něho své ionty. Každý vystupující ion zanechává v kovu nejméně jeden elektron. Ionty kovů jsou tedy kladné, takže elektrolyt se stává kladnějším a zároveň kov (nazývaný zde elektrodou) se stává méně kladným čili zápornějším. Mezi elektrodou a elektrolytem tak vzniká napětí, nazýváme ho elektrodový potenciál. [1]

Hodnota elektrodového potenciálu závisí především na kovu elektrody. Záleží však také na elektrolytu. Čím větší je množství kovových iontů již přítomných v elektrolytu, tím obtížněji vysílá kov do elektrolytu další své ionty. S rostoucí koncentrací kovových iontů záporný elektrodový potenciál klesá a s klesající koncentrací záporný potenciál vzrůstá. Hodnoty elektrodového potenciálu určuje Nernstova rovnice:

$$\pi = \pi_0 + \frac{0,058}{n} \log c \quad (2)$$

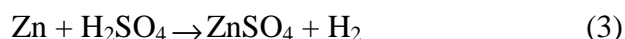
$\pi$  je elektrodový potenciál ve voltech,  $\pi_0$  je standardní potenciál ve voltech,  $n$  je mocenství (valence) iontů kovu,  $c$  je koncentrace iontů kovu, přítomných v elektrolytu v mol/l. Rovnice platí při 20°C. Při  $c=1$  (jednotková koncentrace iontů kovu) je druhý člen pravé strany rovnice roven nule a příslušný elektronový potenciál se nazývá standardní potenciál. Tato veličina je velice důležitá, protože charakterizuje jednotlivé kovové prvky. Pokud kovy seřadíme podle jejich standardního potenciálu, dostaneme elektrolytickou řadu napětí. Podle umístění určitého kovu v této řadě lze zhruba usoudit, jakou má náchylnost ke korozi. Kovy s větším záporným standardním potenciálem, např. železo nebo zinek, korodují poměrně snadno, a proto se někdy označují jako neušlechtilé. Opačně je to u kovů s kladným standardním potenciálem. Tyto kovy, např. zlato, nekorodují a nazývají se ušlechtilé. Kovy, jejichž standardní potenciál je blízký nule, korodují pomalu (např. cín, olovo).



Tab. 3. Standardní elektrodové  
potenciály některých kovů

Reakce	Potenciál (V)
$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Mg}$	-2,37
$\text{Al}^{3+} + 3\text{e} \rightarrow \text{Al}$	-1,66
$\text{Ti}^{3+} + 3\text{e} \rightarrow \text{Ti}$	-1,21
$\text{Cr}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Cr}$	-0,913
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Zn}$	-0,762
$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e} \rightarrow \text{Cr}$	-0,74
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Fe}$	-0,44
$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Cd}$	-0,402
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Pb}$	-0,126
$\text{Sn}^{4+} + 4\text{e} \rightarrow \text{Sn}$	+0,007
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Cu}$	+0,337
$\text{Ag}^{+} + \text{e} \rightarrow \text{Ag}$	+0,799
$\text{Pt}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Pt}$	+1, 19
$\text{Au}^{+} + \text{e} \rightarrow \text{Au}$	+1,68

Přímé měření elektrodového potenciálu běžnými způsoby (voltmetrem) není možné, protože bychom museli uvést do styku s elektrolytem ještě jednu elektrodu. [5] Změřit můžeme jen napětí mezi dvěma elektrodami. Podle mezinárodních pravidel se k měření elektrodových potenciálů bere jako druhá (srovnávací) elektroda tzv. vodíková elektroda. Tato elektroda je vždy stejná a její potenciál se podle dohody klade rovným nule. Aby přechod iontů z kovu do elektrolytu mohl trvale pokračovat, musí být z kovu trvale odstraňovány elektrony a přecházet do elektrolytu. Ta místa povrchu kovu, kde do elektrolytu přecházejí ionty, se nazývají anody. Ta místa povrchu, kde z kovu do elektrolytu přecházejí elektrony, se nazývají katody. Jako příklad uvažujme korozi zinku ve zředěné  $\text{H}_2\text{SO}_4$  podle rovnice:



Zde se kovový zinek (elektricky neutrální) na anodických místech svého povrchu mění na formu iontovou, jde tedy o reakci oxidační. Současně se vodík, přítomný v roztoku kyseliny ve formě iontů, na katodických místech povrchu zinku mění na plynný vodík (elektricky neutrální). Druhý děj, tj. přeměna iontů na prvek elektricky neutrální, je reakce

redukční. Korozní pochody si lze představit na galvanickém článku. Galvanicky korozní článek je kombinace nestejných kovů, které jsou elektricky vodivě spojeny a společně vystaveny koroznímu prostředí. Spojením dvou kovů s různým elektrodočným potenciálem v korozním prostředí může vzniknout korozní makročlánek. Přitom se anodová reakce soustřeďuje především na elektrochemický méně ušlechtilý kov, i když nelze vyloučit její průběh i na druhém kovu. Příkladem je např. spojení železa a mědi. Železo koroduje a je anodou. Elektrony přecházejí ze železa do mědi a teprve z povrchu vstupují do elektrolytu. Měď je tedy katodou a na jejím povrchu se vyvíjejí bublinky vodíku. [2]

Měď se těmito produkty nijak nemění. Celá tato soustava je galvanický článek spojený nakrátko. V elektrickém obvodu tohoto článku procházejí kovem elektrony (železem a mědí) a elektrolytem se totéž množství elektrického náboje vrací. Průchod nábojů elektrolytem obstarávají ionty. Příčinou tohoto korozního proudu je, že oba kovy mají nestejný elektrodočný potenciál. Proto vzniká rozdíl těchto potenciálů. Nejvíce intenzivní je koroze železa v bezprostřední blízkosti styku obou kovů, protože tam má proud nejkratší cestu korozním prostředím. [5]

Jiným příkladem makroskopického korozního článku je ocelový plech pozinkovaný nebo pocínovaný. Ochranný povlak zinkový nebo cínový mívá v praxi vady. V nechráněném místě je železo přímo ve styku s prostředím. Zinek, kov méně ušlechtilý, je anodou a koroduje. Železo je katodou a proto nekoroduje. Zinkový povlak tedy chrání železo i v místě, kde je vadný.

U ocelových plechů pocínovaných je tomu jinak. Cín je ušlechtilejší kov než železo. Cín je katodou a železo v obnaženém místě koroduje. Cínový povlak chrání železo jenom pokud je zcela bez vady. Pokud je však porušen, koroduje železo intenzivněji než kdyby bylo bez cínového povlaku. Pocínované plechy jsou však někdy nezbytné, zejména pro konzervované krabice na potraviny. Zinek by zde neodolával účinkům slabých organických kyselin a jeho korozní zplodiny by byly zdravotně závadné. [5] Podobné nehomogenity se mohou vyskytnout i ve struktuře kovových materiálů, které obsahují dvě nebo více fází. Pak mluvíme o mikročlánku. O průběhu a charakteru korozního napadení rozhoduje velikost, rozložení a elektrochemický charakter jednotlivých fází. [2]

Mikroskopické korozní články (mikročlánky) vznikají v kovu i tvářením za studena (ohýbání, rovnání). Tímto zpracováním se obecně kov stává méně ušlechtilým, je více náchylný na korozi. Tento nedostatek lze odstranit vyžháním. Hodnoty elektrodových potenciálů různých kovů platí pouze pro začátek koroze, kdy povrch kovů je čistý. Za krátkou dobu se však koroze zpomaluje pochody, které nazýváme polarizací. Polarizace se projevuje tím, že počáteční rozdíl potenciálů mezi katodou a anodou se zmenšuje. Potenciály anody a katody se sblíží. [5]

Příčinou polarizace jsou chemické změny, které v průběhu koroze nastávají jak na povrchu kovu, tak i v korozním prostředí v blízkosti povrchu kovu. Polarizaci katody mohou vyvolávat zejména vodíkové ionty. Polarizaci anody způsobují zejména nerozpustné korozní produkty, které se na ní usazují. Polarizaci anody i katody se zmenšuje rozdíl potenciálů. Tím se zmenšuje korozní proud a rychlost koroze. Opačně působící děje se nazývají depolarizace. Ona ruší polarizaci. Depolarizaci způsobují např. pohyb elektrolytu, oxidace vodíku na katodě kyslíkem. Depolarizací se tedy koroze opět urychluje. Depolarizace je jevem velmi důležitým, umožňuje trvalý průběh koroze. V některých případech vedou korozní reakce ke vzniku tuhých korozních zplodin, které jsou nerozpustné, tvoří souvislou povrchovou vrstvu a často rozhodují o korozním chování daného materiálu. Takovou tuhou fází je např. rez na oceli. Vzniká-li při korozním ději na povrchu kovu ochranná vrstva, mluvíme o pasivitě. Pasivita představuje stav, kdy neušlechtilý kov má velkou odolnost proti korozi v určitém prostředí. Kov v tomto stavu nekoroduje, jeho elektrodový potenciál je posunut výrazně na kladnou stranu od stacionárního potenciálu. Děj, který vede ke vzniku pasivity se nazývá pasivace. Příkladem je hliník. Je to kov velmi neušlechtilý, ale přesto normální atmosféře značně odolává. Je to tím, že se na něm vytváří vrstva oxidu hlinitého, která ho chrání. Kdybychom oxidovou vrstvu trvale rozrušovali, projevil by se skutečný, neušlechtilý charakter hliníku. Roztoky alkálií rozpouští oxid hlinitý a nechráněný hliník pak rychle koroduje. K pasivaci jsou náchylné zejména železo, chrom, nikl, titan, hliník, některé další kovy. Pasivita má neobyčejný význam, neboť může snížit nebo zcela omezit korozní poškození kovů. Číselné údaje o korozní odolnosti různých kovů za různých podmínek se získávají praxí i zkouškami. Mnoho těchto údajů je uveřejněno v normách a zejména v korozních sbornících.

#### 1.1.4 Korozní zkoušky

Důsledky koroze se projevují jak na materiálu, tak vznikem nových sloučenin. Reakční zplodiny koroze, vrstvy a usazeniny lze charakterizovat různým způsobem: podle složení, podle morfologie, podle jiných vlastností (skupenství, barva, hmotnost). Důsledkem koroze jsou nevratné změny a definují se stavem materiálu v místě poškození. Vizuálně vyhodnotitelný je rovnoměrný úbytek, místní mělká koroze, proděravění stěn, nárůst objemu, tvorba žlábků, trhliny, nožové napadení, lomy, vznik vrstev.

Mezi mikroskopická poškození (zjistitelná jen optickým anebo elektronovým mikroskopem) patří zvýraznění hranic zrn, uvolnění struktury, korozní zplodiny na hranicích zrn, mezikrystalové nebo transkrystalové trhliny, mikrovruby s trhlinou nebo bez ní, díry, přednostní napadení určitých strukturních složek. Pro posouzení vlivu koroze na materiál je významný i stav materiálu v okamžiku poškození. Jeho charakteristiky jsou složení, struktura, tepelné zpracování, odolnost proti tváření a schopnost tváření, vnitřní pnutí a u povlaků je to tloušťka. [1]

Při určování druhu koroze a podrobném rozboru poškození je třeba vyhodnotit jeho vliv na materiál a na prostředí chemickými a fyzikálními metodami a výsledky správně interpretovat. Sledované jevy můžeme přisoudit různým možným druhům koroze. K potvrzení správnosti hypotéz jsou nutné korozní zkoušky. [4], [6]

Korozní zkoušky mohou probíhat za přirozených podmínek a to přímo v uvažovaném korozním prostředí. Bývají to zkoušky dlouhodobé, které trvají až 15 let. Korozním prostředím je atmosféra v určitém místě, půda nebo přírodní voda (např. moře) nebo průmyslové prostředí (uvnitř provozní aparatury). Vzorok se v pravidelných obdobích sledují vážením, barevnou fotografií apod. Důležité jsou i zkoušky laboratorní, kdy se vytvoří podmínky přibližně stejné jako jsou ty, při nichž probíhá přirozený korozní děj. Laboratorní zkoušky mohou být urychlené, při nichž se sledují uměle vytvořené korozní činitele za podmínek umožňujících zvýšení korozní rychlosti. Účelem je získat žádané výsledky dříve (za hodiny, dny až týdny místo měsíců až roků). Pro korozní zkoušky platí norma *ČSN 03 8101 z roku 1961: Základní požadavky pro zkoušení koroze* [2] Dále jsou to odkazy normy, které jsou uvedeny v normě např. pro určitý druh povlaku materiálu. [6]

## 1.2 OCHRANA PROTI KOROZI

Základní poznatky o mechanismu a kinetice korozních dějů dovolují zabránit korozi nebo ji alespoň značně zpomalit. Vzhledem k různým podmínkám, kterým jsou konstrukční materiály vystaveny, nelze použít jednotného, univerzálního systému ochrany a je nutno volit případ od případu podle charakteru kovu a podmínek jeho korozního namáhání nejúčelnější způsob ochrany. Ochrana proti korozi je trvalá nebo dočasná. Trvalá ochrana působí po dobu životnosti výrobku, tzn. v době kdy se výrobek používá. Dočasná ochrana působí jen v určité době před použitím výrobku. [1] Opatření k ochraně proti korozi lze rozdělit do skupin:

- volba materiálu a jeho zpracování
- konstrukční úprava
- úprava korozního prostředí
- ochrana elektrochemická
- ochrana povlaky
- ochrana proti korozi v tropech
- dočasná ochrana proti korozi

### 1.2.1 Volba materiálu a jeho zpracování

Obecně platí, že kov odolává korozi tím lépe, čím méně je znečištěn, čím je homogennější, čím dokonaleji je zbaven vnitřního pnutí (např. vhodným žíháním) a čím má hladší povrch. Čisté kovy však mají menší pevnost. Proto se v praxi daleko více používá slitin než čistých kovů. Slitiny, jejichž struktura je tvořena jedinou fází, jsou obvykle z hlediska odolnosti proti korozi výhodnější než slitiny obsahující více fází, protože různé fáze s navzájem odlišným elektrolytickým potenciálem, tvoří korozní články. Výjimkou z tohoto pravidla je např. silum (slitina hliník-křemík). Velký praktický význam má pasivita. Zásadně se vyhýbáme kombinaci kovů se značně odlišným elektrolytickým potenciálem. Je-li tato kombinace nezbytná, pak pamatujeme na nebezpečí vzniku makroskopického korozního článku. [3] Při volbě kovu jako konstrukčního materiálu a při

volbě jeho povrchové ochrany pro různé agresivní atmosféry, si konstruktér musí předem ujasnit, kterou z následujících situací musí řešit.

- Součásti musí z důvodů funkčních nebo vzhledových zachovávat trvale kovový stav povrchu po požadovanou dobu životnosti. Nesmějí tedy vznikat viditelné tuhé korozní splodiny. [4]
- Součásti musí trvale zachovávat své základní konstrukční vlastnosti (např. pevnost), při čemž vznik tuhých korozních zplodin není na závadu funkci ani vzhledu. Pak rozhoduje rychlost koroze kovu a součásti musí mít takovou ochranu, která zajišťuje zachování žádaných konstrukčních vlastností po požadovanou dobu životnosti.(např.stožár antény)

Na drobné součásti, jako jsou jemné pružiny, svorky, šroubky apod. bude často výhodnější zvolit dražší a korozně odolný materiál (mosaz, bronz fosforový nebo beryliový, antikorozní ocel), jež nevyžaduje povrchovou úpravu. Povrchová úprava by zde nebyla snadná a mohla by zhoršit důležité vlastnosti materiálu. [7]

### 1.2.2 Konstrukční úprava

U konstrukcí vystavených atmosférickým vlivům se má dát přednost jednoduchým a hladkým plochám bez koutů a ostrých přechodů. Plochy mají být všude snadno přístupné pro povrchovou úpravu. Ostré hrany je třeba zaoblit, aby ochranný povlak byl všude stejně tlustý a účinný. Nikde nesmějí být místa, kde by se mohla shromažďovat dešťová voda nebo by zkondenzovaná voda nemohla odtéci. Také nejsou žádoucí spoje, v nichž mezi dvěma plechy vzniká spára, do které voda snadno zateče a kde se dlouho zdržuje, např. spoje nýtované, koutové.[4]

### 1.2.3 Úprava korozního prostředí

Tato ochrana spočívá v tom, že změníme korozní prostředí tak, aby se jeho agresivita změnila. A to tak, aby se zmenšila. Toto lze uskutečnit různě. Např. odstraněním určité složky prostředí (stimulátoru koroze) nebo přidáním inhibitoru koroze. K prvnímu způsobu patří úprava napájecí vody pro parní kotle, tj. odstranění rozpuštěného kyslíku, který je stimulatorem koroze železa. Atmosférická koroze se pronikavě zmenší snížením relativní vlhkosti vzduchu na hodnotu nižší než je kritická relativní vlhkost. Na tom je založena celá řada způsobů ochran. Při jednom z nich se v uzavřeném prostoru (např. v dopravním obalu nebo ve skříni přístroje) vzduch zbaví vlhkosti a tento stav se udržuje po potřebnou dobu (např. během dopravy). [2], [4]

Vysušuje se vysoušedlem, které se vkládá dovnitř prostoru a váže na sebe vodu. Nejvhodnějším vysoušedlem je silikagel. Je to koloidní  $\text{SiO}_2$ . Vodu na sebe váže fyzikálně, tj. povrchovými kapilárními silami mezi molekulami, tedy adsorpcí. Upotřebený silikagel lze zbavit pohlcené vody ohřátím na  $150^\circ\text{C}$  až  $180^\circ\text{C}$  a pak ho použít znovu, to lze opakovat mnohokrát. [2]

### 1.2.4 Ochrana elektrochemická

Při tomto způsobu ochrany se proudové poměry korozního článku změní tak, aby ty povrchy, které byly anodami a korodovaly, se staly katodami a přestaly korodovat. Tato ochrana se proto také nazývá katodická ochrana. Jsou dvě možnosti této ochrany:

- použití ochranné anody z kovu, jenž má značně negativní standardní potenciál a malý sklon k pasivitě, takže trvale koroduje (hořčík, zinek, hliník, jejich slitiny pro tento účel zhotovené). My tuto ochrannou anodu-protektor spojíme elektricky vodivě s chráněným předmětem.
- konstrukce trvale uložené v půdě nebo ponořené do vody se chrání proudem ze zvláštního elektrického zdroje, obvykle z usměrňovače, napájeného ze sítě. Tato ochrana vytvořená přiváděním stejnosměrným proudem se také nazývá ochrana aktivní.

Při této ochraně se do půdy vloží pomocná elektroda, ke které se připojí druhý pól zdroje proudu. Pomocná elektroda (např. železná) dostane kladný potenciál, přejímá tedy funkci

anody a rychle koroduje. V prostředí s příliš malou elektrickou vodivostí jako je suchá půda, sladké říční vody, je tato ochrana málo účinná, neboť okruh působení jednotlivých ochranných anod do dálky se zmenšuje a bylo by pak zapotřebí mnoha anod. [7]

### 1.2.5 Ochrana povlaky

O ochranném účinku povlaku rozhodují vlastnosti základního, tj. chráněného materiálu, vlastnosti ochranného povlaku a vlastnosti korozního prostředí. Ochranný účinek povlaků může být založen na různých principech:

- Povlak úplně izoluje základní materiál od korozního prostředí. Takový povlak musí být zcela souvislý a bez pórů, jinak dobře nechrání. Dobře chrání např. povlaky z keramických smaltů a chromové povlaky na oceli.
- Povlak nemusí kovový podklad zcela oddělovat od korozního prostředí a chrání podklad i tím, že je méně ušlechtilý. Malé póry v povlaku nemají pak příliš nepříznivý vliv. Příkladem je zinkový povlak na oceli.
- Povlak není zcela nepropustný (nátěry), ale má schopnost zadržovat ty složky korozního prostředí, které urychlují korozi.

Podle charakteru povlaku rozeznáváme ochranné povlaky anorganické a organické. Anorganické povlaky jsou kovové a nekovové. Organické povlaky jsou především nátěry a dále vrstvy z plastických hmot a jiných látek. [7] Kovové ochranné povlaky je možné získat plátováním, ponořením do roztaveného kovu, postřikováním čili metalizací, elektrolytickým čili galvanickým pokovováním, chemickým pokovováním, vakuovým pokovováním nebo difúzí. Ochranné povlaky (vrstvy) anorganické nekovové se vytvářejí působením určitých chemických činidel (fosfátování, chromátování, oxidování) nebo jinými způsoby (keramické smalty). Je rovněž několik způsobů získání organických povlaků (natírání, ponořování aj.). Při volbě kovového povlaku, jenž má chránit proti atmosférické korozi, rozhodují podobná hlediska jako při volbě kovu nechráněného. Buď se požaduje, aby kovový povlak zachovával trvale kovový stav povrchu, aby nevznikly viditelné tuhé korozní zplodiny, nebo je vznik tuhých korozních zplodin přípustný. Většina kovových předmětů je chráněna povlaky nekovovými, zejména organickými (nátěry). [8]



### 1.2.6 Ochrana proti korozi v tropech

Korozní činitelé tropického podnebí je nutno především znát, a podle nich pak volit vhodné kovové materiály a povrchovou úpravu. Účinky korozních činitelů (vlhkost, teplota, přítomnost určitých nečistot v atmosféře aj.) jsou stejné v tropech i u nás. Povrchové úpravy, které se osvědčují pro zdejší vlhké podmínky, jsou vhodné i pro stejné podmínky v tropech. Například pro ocel je v tropech velmi vhodné galvanické niklování, použije-li se tlustších vrstev (např. 30 nebo 45 $\mu$ m podle agresivnosti atmosféry), obzvláště následuje-li chromování. Povlaky zinkové ani kadmínové na oceli se v tropech neosvědčily.

Ochranné nátěry v tropických oblastech však mohou být znehodnocovány i jinými vlivy než atmosférickými. Je to napadení plísněmi (mikroorganismy) ve vlhkém horkém podnebí, hlavně v temných a nevětraných prostorách. Také světelné záření a vysoké teploty (až 140°C) v suchém a horkém tropickém podnebí (pouště) mohou podstatně zkrátit životnost nátěrů. Nátěry musí těmto vlivům přiměřeně odolávat. Pro nátěry do tropů se proto osvědčují nátěrové hmoty syntetické (hlavně na bázi pryskyřic alkydových). [4]

### 1.2.7 Dočasná ochrana proti korozi

Dočasná ochrana proti korozi je souhrnem opatření, jež působí během výroby, při uskladnění a při dopravě výrobků. Dočasná ochrana proti korozi směřuje především k tomu, aby se výrobky dostaly do rukou spotřebitele ve stavu dokonalém a měly vzhled novosti. Zahrnuje tyto úkony: očištění povrchu, pasivaci, konzervaci a balení výrobku. Mezioperační ochrana je dočasná ochrana při výrobě v době mezi jednotlivými výrobními úkony v dílnách, při uložení v meziskladech, při montáži, kontrole apod. Nechráněné čerstvě obrobené a otryskané povrchy oceli a litiny mohou začít v normálním ovzduší korodovat již za 2 nebo 3 hodiny. Při vnitrozávodní dopravě nevytápěnými prostorami v chladnějším období, kdy na nechráněném povrchu vlivem náhlých změn teploty kondenzuje vodní pára, začíná koroze skoro okamžitě. Pro mezioperační ochranu se používá např. konzervace, pasivace nebo uložení do skříní s parami vypařovacího inhibitoru. [1]

Konzervace je ochrana očištěného předmětu vrstvou konzervačního prostředku, který lze na povrch kovu snadno nanést a pak zase snadno z něho odstranit. Konzervačními prostředky bývají minerální oleje, vazelíny a vosky. Před nanesením konzervačního prostředku musí být povrch předmětu očištěn podobně jako pro trvalou ochranu proti korozi. Konzervační prostředky se nanášejí ponorem předmětů do lázně studené nebo ohřáté, stříkáním pistolí nebo natíráním štětcem. Zvláštním druhem konzervace je vytvoření snímatelných filmů ze syntetického plastického materiálu, které se nanášejí ponorem do roztavené látky. [4]

Dekonzervace je odstraňování konzervačních povlaků zpravidla těsně před dalším zpracováním nebo před použitím předmětu. Tenké a měkké povlaky (např. olejové) lze smýt alkalickým roztokem nebo organickým rozpouštědlem jako při odmašťování. Snímatelný povlak se nejprve nařízne a pak odloupne.

Ochrana proti korozi během dopravy je důležitá. Nebezpečí koroze je zvláště velké při námořní dopravě. Při tom se zpravidla musí počítat s překládáním a skladováním v přístavech. Mechanickou ochranu poskytuje výrobku přepravní obal, kterým je většinou pevná dřevěná bedna. Její vnitřek se vykládá bitumenovou (asfaltovou) lepenkou, aby se zdrželo vniknutí vody při náhlém zaplavení. Pro skladování pod širým nebem se dává tato lepenka i na vnější stranu bedny.[4] Hřebíky po zatlučení chráníme a utěšňujeme zalakováním hlaviček. Bedna musí být ze suchého dřeva, jinak v obalu vytváří vlhko a na výrobku se při změnách teploty sráží voda. Uvnitř bedny je nutno výrobek pevně fixovat v určité poloze.

### **1.2.8 Antikorozní ochrana kovů v praxi (ve firmě Rostra s.r.o.)**

V praxi se používají jako antikorozní ochrana nejrůznější dostupné přípravky, kterými je trh přesycen. Důležité je, aby v každém podniku, kde se řeší problém ochrany kovů proti korozi, existovalo oddělení jakosti, které bude kompetentní a bude moci posoudit vhodnost nakupovaných výrobků, které mají chránit proti korozi. Podniky, které musí řešit problémy spojené s korozí materiálu, mají svá nařízení a normy, kterými se řídí. Ráda bych tento problém aplikovala na firmu Rostra s.r.o.

- Představení společnosti Rostra s.r.o.

Firma Rostra s.r.o. vznikla v roce 2000. Dříve byla detašovaným pracovištěm Montážního podniku spojů Praha. Po odprodání tohoto odštěpeného závodu ve Vizovicích v roce 2000 tedy vznikla firma Rostra s.r.o. Firma dokončila výrobu telekomunikačních konektorů, které se zde dříve vyráběly a začala rozvíjet nástrojařskou výrobu. Získala si zákazníky z oblasti automobilového průmyslu, dále průmyslu plastikářského, elektrotechnického. Firma získala certifikaci systému řízení jakosti dle *ISO 9001: 1994* v roce 2000. V roce 2001 certifikace systému řízení jakosti dle *ISO 9001: 2000*. V roce 2002 firma vybudovala linku pro hromadnou výrobu soustružených díků pro automobilový průmysl. Dále udělení certifikace *ISO/TS 16949: 1999* a také certifikace systému řízení jakosti dle *ISO/TS 16949:2002*. [14]

Firma Rostra s.r.o. sídlí ve Vizovicích, přibližně má 120 zaměstnanců. Firma se zabývá strojírenskou výrobou převážně pro automobilový průmysl a to :

- výrobou nástrojů : postupové, střižné, ohýbací, hlubokotažné, transferové
- výrobou forem na vstřikování plastů
- hromadnou výrobou soustružených dílů pro automobilový průmysl
- lisuje díly z kovových pásů a tabulí (výlisky)

35 % produkce zaujímá výroba nástrojů, 15 % lisování kovů. Toto je pro mě dále důležitým údajem. Konečnými zákazníky jsou převážně firmy z automobilového průmyslu jako např. *BMW, OPEL, VW, JAGUAR*. Konečné zákazníky zdůrazňuji především proto, že kladou veliký důraz na kvalitu, protože to jsou známé automobilové koncerny. Konečné výlisky musí být vyrobeny přesně podle norem. Často se stává, že zákazník nejprve přijede výrobní prostory zkontrolovat a provede ve firmě svůj audit. Podle výsledků auditu se rozhodne, zda bude jeho zájem o firmu pokračovat. Zákazník si určuje, dle jakých norem bude výroba probíhat, dle jakých norem bude probíhat skladování vyrobených dílů, dle jakých norem bude probíhat transport. Vše je velmi přesně kontrolováno. Ve firmě Rostra s.r.o. existuje oddělení kontroly kvality. Vedoucím je Ing. Alan Vítek. Firma má svá pravidla a normy, podle kterých se veškerá činnost řídí. Zvláštní pozornost je věnována samozřejmě výrobním procesům a také způsobu uskladňování materiálu, který je určen pro výrobu. Zmiňuji se o tom, že firma lisuje výlisky z kovových

pásů a tabulí. Pásky jsou dodávány v různých šířkách. Tyto pásky jsou uskladněny ve skladu. Před samotným použitím materiálu je materiál zhruba 4 dny před lisováním umístěn do výrobního prostoru (lisovny), aby získal požadovanou teplotu pro lisování. Dodavatel kovových materiálů se zavazuje, že materiál má určitou životnost a odolnost proti korozi. Doba ochrany proti korozi je převážně půl roku. Potom již není odolnost garantována. Dále si musí firma poradit sama, proto se používají různé prostředky, které zvýší a prodlouží odolnost materiálu vůči korozi. Jako antikorozi ochrana se používají nejrůznější spreje.



*Obr.3. Sprej NICRO 135*

Výrobce spreje Nicro 135 uvádí, že sprej slouží jako dlouhodobá antikorozi ochrana ve velmi agresivním prostředí. Jeho záruční doba je 2 roky. Odolává působení vody, slané vody, zásadám a parám kyselin. Je mimořádně odolný již proti vzdušné vlhkosti. Chemicky je velmi stálý. Má dobré penetrační vlastnosti, rychle pronikne do prasklin a trhlinek, tím zabraňuje vniknutím vody a trhlinek. Má výborné mazací vlastnosti, tím zpomaluje opotřebení kluzných částí. Aplikuje se namáčením, stříkáním nebo natíráním. Používá se při zakonzervování strojních dílů, kovových konstrukcí, hutních polotovárů. Aplikuje se na předměty, které jsou skladovány pod holým nebem, doba ochrany je minimálně 6 měsíců. Po půl roce je potřeba provést kontrolu a případně nanést novou ochrannou vrstvu.

Dále se uvádí fyzikálně-chemické vlastnosti výrobku: skupenství – (při 20 °C)-kapalné, barva- hnědá ,bod vzplanutí (°C) : > 21, hustota (při 20 °C): 0,88 g/ml,

rozpustnost (při 20°C): ve vodě nerozpustný, ochranný účinek proti korozi. Ochranný účinek proti korozi je:

- 7 dní v aerosolové komoře při 25 až 450°C- střídavě vodní mlha-ohřev- žádné stopy koroze, místo vodní mlhy byla použita mlha z 1% roztoku NaCl, žádné stopy koroze

K dispozici je celá škála dalších produktů. Například sprej Weicon - chromový, hliníkový, měděný, mosazný, zinkový. Tyto spreje nabízí firma *NICRO*. Další způsob ochrany proti korozi poskytuje firma *RHINO*. [16] Společnost zaujímá přední místo na trhu v oblasti ochranných polyuretanových systémů. Metoda nástřiku 1 až 25 mm vrstvy polyuretanu poskytuje maximální ochranu pro stovky aplikací v dopravě, stavebnictví, průmyslu. Další firmou, která nabízí výrobky pro antikorozi ochranu je firma *HORTEX*. Jsou to technické spreje, které slouží jako prostředky pro dočasnou ochranu kovů proti korozi pro vnitřní prostředí. Po odpaření nosné kapaliny se vytvoří tenký, tuhý ochranný film s vynikajícími antikorozi vlastnostmi. Speciální ventil umožňuje práci v libovolné poloze. Ochranný film lze snadno odstranit pomocí čistících sprejů. Oblast použití: ochrana materiálů skladovaných ve vnitřním prostředí. Jsou to spreje: Corro- ochrana, Bio- fluid sprej. Jako antikorozi ochrana mohou sloužit i antikorozi folie. Slouží výhradně k dočasné antikorozi ochraně kovů. Dalším způsobem ochrany proti korozi jsou dále zmiňované ochranné povlaky, které mohou být organické a anorganické a existuje jich celá řada. [16]



*Obr. 4. Uskladnění kovových pásů ve firmě Rostra*



Obr. 5. Uskladnění soustružených dílů

*ve firmě ROSTRA s.r.o*

Ve firmě Rostra se kovové pásy materiálu skladují buď v lisovně nebo ve skladu materiálu, kde se skladuje i další materiál pro výrobu. Je to materiál pro výrobu nástrojů, což je nejčastěji materiál 19 573 pro výrobu matric a dále 19 312 pro výrobu desek. Teplota ve skladu materiálu je kolem 20°C. Problémem zůstává odolnost materiálu vůči korozi, který je určen pro lisování. Jedná se o kovové pásy materiálu, které nejsou opatřeny žádným povlakem. Ostatní materiál pro výrobu nástrojů, soustružených dílů a přesných strojních dílů, bývá nakupován pro konkrétní zakázku, proto se spotřebuje přibližně do 3 měsíců. Soustružené díly se při výrobním procesu (jako předposlední operace výroby) chrání proti korozi olejem.

Dodavatel kovových pásů garantuje ochranu materiálu proti korozi 6 měsíců a dále si musí poradit firma sama. Pásy se tedy dodávají do firmy naimpregnované přípravkem proti korozi. Problémem je specifikace tohoto přípravku. Dodavatel by měl spolu s materiálem dodat také předávací list, kde je přesně definován impregnační přípravek, jeho složení. Mělo by to být proto, aby po uplynutí doby 6 měsíců, mohla firma Rostra s.r.o. tyto pásy, pokud je nespotebuje, opět naimpregnovat. Když ale nevíme složení impregnující složky, tak to nelze. Dále je to vhodné i z důvodu případné reklamace materiálu. Řešením je přísnější výběrové řízení pro dodavatele, také pravomoci pro oddělení nákupu, aby mohlo nekompletně dodaný materiál vrátit. Dalším možným východiskem by bylo použít jiný již povrchově upravený materiál. Toto ale v převážné většině případů nelze použít, protože pro automobilový průmysl je materiál přesně specifikován podle účelu daného výlisku. Pásy materiálu jsou vystaveny atmosférické

korozi. Protože jsou naimpregnovány přípravkem proti korozi, není potřeba se atmosférické koroze obávat. Výlisky se chrání proti korozi následovně. Již přímo při lisování, se v lisu stříká plech pro lisování olejem, který zabraňuje trhání plechu. Tento olej má také antikorozi účinky, a proto výlisky vylisované z tohoto plechu, není potřeba dále impregnovat spreji proti korozi. Ve firmě Rostra se používá olej Condak (CEV 1417), dodavatelem je firma REXIM. Výlisky zůstávají naimpregnovány ochranou vrstvou i během přepravy k zákazníkovi. Zákazník si sám před montáží výlisku ochrannou vrstvu odmašťovacím procesem odstraní. Pokud se výlisky musí dále povrchově upravovat, probíhá odstranění olejové vrstvy již jako součást pokovovacího procesu .

Řešením je i stále více využívaný materiál : nerezová ocel. U tohoto materiálu je problémem jeho velká tvrdost, což znesnadňuje jeho opracování, také lisování z nerez ocelí klade velký důraz na přesnost práce. Pro výrobu nástrojů (lisovadel) se musí použít materiál, který je schopen tento materiál opracovat a při prvním lisování se lisovadlo nepoškodí. Odpadají však náklady na antikorozi ochranu výlisku, nevyužívá se možnost tvorby povrchových úprav. [7]

Musíme vždy uvažovat o prostředí, kde se materiál uskládá a dbát na stupeň korozní agresivity atmosféry. Toto je důležitým faktorem. Existuje určité smluvené označení pro znečištění atmosféry a také pro stupeň korozní agresivity atmosféry. Smluvené označení pro znečištění je P1 až P4. P1 je pro atmosféru relativně čistou, P2 – městská, P3- průmyslová, P4- průmyslová silně znečištěná. Označení pro stupeň agresivity atmosféry je 1 až 5. 1 označuje velmi slabě agresivní atmosféru, 2 – slabě agresivní atmosféru, 3 – středně agresivní atmosféru, 4- silně agresivní atmosféru a 5- velmi silně agresivní atmosféru. Vše je podle normy *ČSN 03 8203 Korozní agresivita atmosféry*. [6]

Ochranná schopnost povlaků je určena druhem povlaku a skladbou a tloušťkou povlakového systému. U konkrétního systému kov- ochranný povlak, se musí hodnotit vliv všech faktorů, které mohou působit na jeho odolnost. Požadavek dočasné ochrany, který se ve firmě Rostra s.r.o. musí řešit, může vyplynout z potřeby chránit předmět během přepravy nebo zabránit korozi výlisku mezi jednotlivými výrobními operacemi. Vhodnost kombinace konzervačních olejů a vazelin, konzervačních vosků a obalových materiálů s inhibitory se posuzuje podle stupně agresivity atmosféry, doby a způsobu uskladnění a přepravy, povahy a velikosti předmětu a kombinace materiálů a ochrany v něm použitých. [7]

## 2 POVRCHOVÉ ÚPRAVY KOVOVÝCH VÝLISKŮ

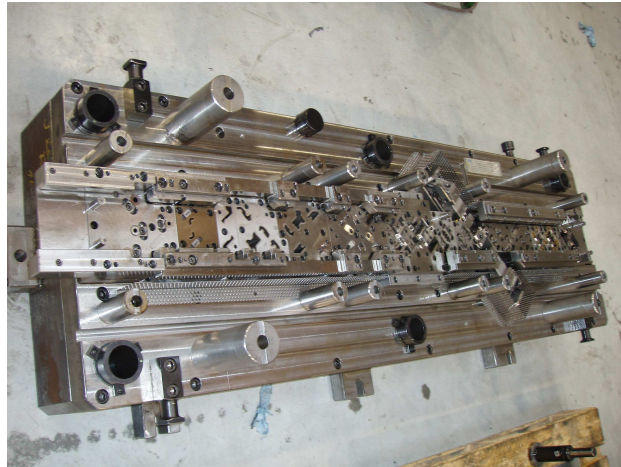
### 2.1 KOVOVÉ VÝLISKY

Abych mohla popsat způsob povrchových úprav a jejich aplikaci na kovové výlisky, ráda bych vysvětlila, co to vlastně kovové výlisky jsou. Povrchovými úpravami můžeme zlepšit vlastnosti kovů i jiných materiálů. V současné době je technický vývoj opravdu neuvěřitelný. V průmyslu, zejména automobilovém, je trendem a velkou snahou nahradit materiály kovové materiály plastovými. Je to pochopitelné, protože plasty svými vlastnostmi kovy mnohdy předčí. Jsou lehčí, odpadají zde náklady na korozi. Je však pravdou, že mnohdy materiály plastové kovy prozatím nahradit nemohou. Proto se budu dále věnovat kovům.

V automobilovém průmyslu mají kovy široké využití. Kovové výlisky, které já zmiňuji, se zde uplatňují zejména v automobilovém průmyslu jako součásti do motorů, do sedáků, součásti do volantů, součásti geometrie řízení. Používají se i jako součásti do hydraulických zvedáků, elektrických pump. Pod pojmem lisování (tváření lisováním) se rozumí proces, jímž se dosahuje trvalé změny tvaru materiálu působením mechanické síly bez odběru třísek při nepodstatné změně průřezu materiálu. [9] Toto tváření zahrnuje stříhání, ohýbání, tažení, tlačení a tváření nekonvenčními způsoby. K tomuto využíváme různá lisovadla. [10]

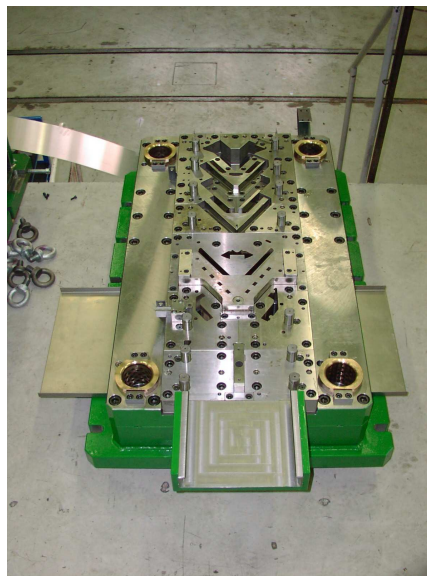
Abych získala výlisek o určitých rozměrech a vzhledu, potřebuji nejprve vyrobit toto lisovadlo. Lisovadlem může být nástroj postupový, ohybový, transferový, tandemový a ohybový. Lisovadla jsou vyrobena z kovů. Nejčastěji se pro výrobu lisovadel používají materiály 11 523, 14 220, 19 573, 19 312- označení dle ČSN. [9]





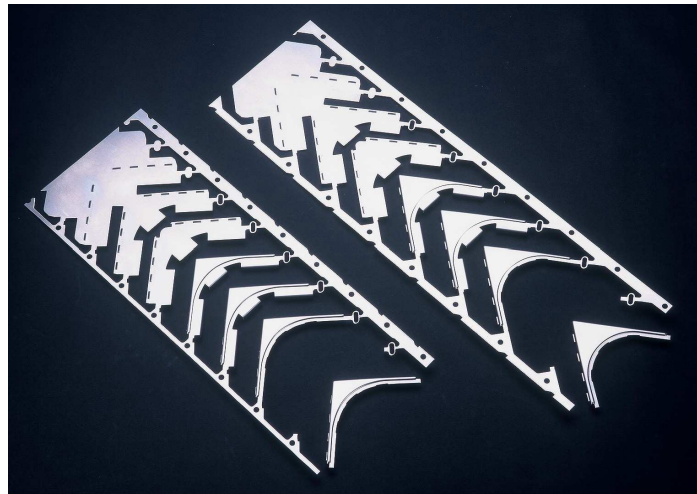
*Obr. 6. Postupový nástroj*

Na tomto obrázku vidíme lisovadlo (postupový nástroj) jehož váha je 2200 kg, počet kroků je 20, jeho rozměry: 800 x 600 x 2100 mm (š x v x d- šířka, výška, délka). Počet kroků znamená, kolik operací musí proběhnout, aby z nástroje vypadl požadovaný výlisek. Prvním krokem může být děrování, druhým první stříh, dále obstříh, ohyb, tažení, protlačení, klínový stříh, závitování. Počet kroků stanovuje konstruktér daného nástroje. Počet kroků nástroje je důležitým údajem i pro zpracování cenové nabídky.



*Obr. 7. Postupový nástroj*

Na tomto obrázku vidíme nástroj o deseti krocích, váha nástroje je 2500 kg. Rozměr nástroje : 880 x 1300 x 600 mm (š x v x d).



Obr. 8. Kovový výlisek

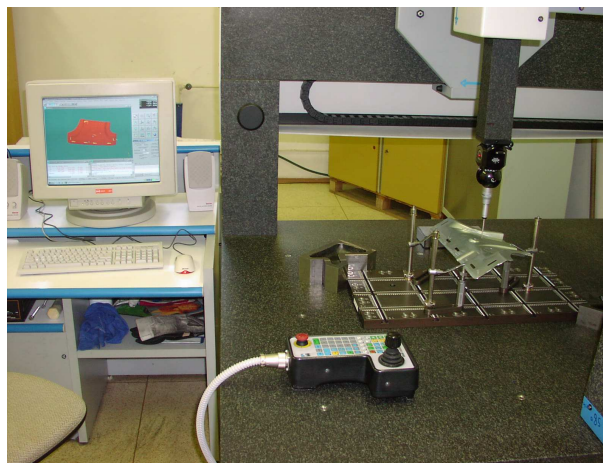
Takto vypadá konkrétní kovový výlisek. Výlisek je vyroben z materiálu AlMg3W19, což je ocel pro lisování, jejíž složení je : hliník, hořčík, wolfram. Konečným zákazníkem je firma JAGUAR. Znázorněn je celý kovový pás, takže můžeme zřetelně vidět, jak probíhají operace v lisovacím nástroji. Počet kroků je 10. V tomto případě byl použit postupový nástroj, který je znázorněn na (Obr. 7.)

Pokud lisujeme na lisovadle výlisky, musíme vědět dopředu kolik kusů výlisků za rok zákazník požaduje vyrobit. Může to být od několika tisíc ročně např. 5000 kusů až 300 000 kusů za rok i více, např. 1 000 000 kusů za rok. Z tohoto údaje navrhujeme požadovanou životnost nástroje např. 5 až 10 let. Dále musíme znát tip lisu, ve kterém bude lisování probíhat. Tyto všechny údaje vyčteme z technického výkresu ( Příloha P I) nebo jsou tyto údaje zaslány v zákaznickově poptávce.

Důležitým údajem na technickém výkresu je specifikace materiálu, ze kterého mají být výlisky lisovány. Nejvíce se používají : hlubokotažná ocel pro lisování- Al Mg3 W19, S420MC, DC 01. Dále se dozvíme rozměry výlisku a zda bude dále nutné výlisky povrchově upravit. Někdy je možné použít povrchově upravený materiál již pro lisování, takže po lisování se výlisky nemusí povrchově upravovat. Výlisky můžeme upravovat mechanicky (omílání) nebo je povlakovat (galvanické pokovování). Všechno samozřejmě podle požadavků na výkrese. Veškeré operace, které při výrobě probíhají, se dějí podle norem. Tyto normy jsou uvedeny na příslušných technických výkresech. Nejvíce užívaná je norma německá, norma DIN, dále norma ČSN- označení pro české normy.

Postup při výrobě výlisků je následující: zákazníkem bude v tomto případě firma, která požaduje vyhotovit výlisky. Vyhotovitelem bude firma Rostra s.r.o. Nejprve se musí vyrobit lisovadlo na základě technických výkresů-návrhů. Ve firmě Rostra s.r.o. konstruktéři navrhnu, jak by měl nástroj (lisovadlo) vypadat, kolik bude mít kroků. Vše samozřejmě na základě znalosti hotového výlisku (Příloha P II). Další verzí může být, že si navrhne zákazník lisovadlo sám a ve firmě Rostra s.r.o. se pouze vyrobí a vyhotoví výlisky podle dodané výkresové dokumentace od zákazníka. Pokud máme navržen nástroj, zákazník musí projekt schválit, domluví se podmínky výroby, vypracuje se časový plán pro výrobu nástroje. Zákazník dodá potřebné normy pro výrobu, dodá 3D model výlisku a výroba může začít.

Nástroj se vyrobí podle technických výkresů. Nástroj se smontuje, udělají se první zkušební laserové vzorky. Pokud jsou dobré, nástroj se vloží do zkušebního lisu a vylisují se první vzorky, které se musí neustále přeměřovat. Kontrola vzorků se provádí na 3D měřidle. Měření probíhá tak dlouho, dokud nejsou všechny hodnoty na předávacím protokole zelené-tzn. správné.



*Obr. 9. 3D měřidlo*

Pokud jsou údaje v pořádku, zasílají se první vzorky zákaznickovy, ten je musí schválit. Až má vyhovitel (Rostra s.r.o.) příznivou odpověď, může začít lisování. Lisování probíhá v lisovnách. Výlisky z lisovadla se musí ukládat do kovových beden nebo jiných uskladňovacích prostředků podle balících předpisů norem dodaných zákazníkem.



*Obr. 10. Kovové bedny určené pro skladování  
výlisků*

Výlisky se mohou dále povrchově upravovat. Mohou se lakovat, pokovovat atd. Záleží na účelu, pro který jsou určeny. Nejčastější povrchovou úpravou pro výlisky bývá galvanické pokovování. Konkrétně se jedná o povlaky cínu, zinku, chromu. Pokud se galvanicky pokovují výlisky cínem nebo chromem, pokovují se hromadně nebo závěsově v automatických linkách až po vylisování. Znamená to, že se pokovují jednotlivé vylisované díly. Pokud se jedná o pozinkování výlisků, často můžeme použít pro lisování ocel, která je už povrchově upravená- má na sobě vrstvu zinku. Hotové výlisky tedy není nutno dále zinkovat jednotlivě. Pouze se impregnují při lisování přípravkem proti korozi. Tato povrchová úprava je finančně nejméně nákladná. Pokud jsou výlisky určeny jako součást okruhu motoru (např. pro firmu *AUDI*), častým požadavkem bývá postříbření výlisků. Tato povrchová úprava je finančně velmi nákladná.

## **2.2 PŘÍPRAVA POVRCHU PŘED NANÁŠENÍM POVLAKŮ**

Před vlastní povrchovou úpravou, např. galvanickým pokovováním nebo natíráním, musíme povrch kovu připravit tak, aby se mohl budoucí povlak správně vytvořit a zakotvit a měl požadované vlastnosti i trvanlivost. Rozeznáváme v podstatě úpravy mechanické (otryskávání, broušení, leštění, omílání aj.) a úpravy chemické (odmašťování, moření).

Jsou také úpravy elektrochemické. [11] Úprava povrchu je obvykle dvoustupňová. Nejprve se z povrchu odstraňují organické látky (oleje, tuky) potom soli a korozní produkty a pak se povrch zdrsňuje podle požadavků další technologie. Způsob úpravy se volí podle požadavků další technologie. Kovové povlaky jsou velmi rozšířeným prostředkem úpravy povrchu. Jejich funkce může být ochranná nebo ozdobná a může dodávat povrchu i jiné požadované vlastnosti. Dále se používají organické povlaky a vrstvy. Organické materiály totiž poskytují řadu možností pro ochranu povrchu. Jejich vlastnosti dovolují získávat různým způsobem vrstvy různé tloušťky a různé ochranné účinnosti. [8]

### 2.2.1 Mechanické úpravy povrchu

Je to v podstatě obrábění, jímž dosahujeme určité jakosti povrchu. Požadavky na přesný geometrický tvar a rozměry předmětu se nekladou. Velmi používaný a produktivní způsob čištění povrchu je otryskávání. Otryskávání se používá poměrně často. Princip spočívá v tom, že na povrch předmětu je vrhán proud volných ocelových, litinových zrn nebo písku. Tím se vytváří kovově čistý, drsný povrch, který je výhodný pro některé povlaky, zejména pro metalizaci, nátěry, smalty. Podobným způsobem je omílání.. Takto můžeme upravovat kovové výlisky, aby se zbavily otřepů a zaoblily se hrany. Omílání je způsob jak upravujeme povrch i malých předmětů. Předměty se nasypou do velkého bubnu, který se uvede do pomalého otáčení kolem své vodorovné osy. S předměty se často dávají do bubnu i omílací tělesa z litiny, křemene a vápence. Tím, že přidáme i brusivo lze účinek omílání urychlit. Je výhodné ho použít před galvanickým pokovováním. Broušením se odstraňují hrubší nedostatky povrchu kovu (nerovnosti, póry, trhliny, okuje apod.) Brousí se také některé povlaky. Nástrojem pro broušení jsou pružné plstěné nebo tkaninové brusné kotouče, nebo brusné pásy z tkaniny nebo brusného papíru. Leštění je konečnou úpravou povrchu kovového podkladu nebo povlaku. Leštěný povrch má vysoký lesk. U galvanického pokovování se neleští základní materiál, ale některé vrstvy povlaku. Lešticí kotouče se zhotovují z různých druhů látek. [5] ,[7]

### 2.2.2 Odmašťování

Jsou to operace, kterými se z povrchu kovu odstraňují nejen různé mastnoty, ale i jiné ulpělé nečistoty, jako prach, drobné kovové třísky, částičky brusiva atd. Zvláště důležité je to při galvanickém pokovování, kde odmaštění musí být dokonalé. Používá se dvou skupin odmašťovacích prostředků. Organická rozpouštědla nebo vodné roztoky alkalických sloučenin. Při odmašťování organickými rozpouštědly se používají chlorové uhlovodíky (trichloretylen a tetrachloretylen). Ony jsou nehořlavé, ale škodí zdraví. Odmašťuje se proto jen v uzavřených zařízeních a to ponořováním předmětů nebo postřikováním. Rozpouštědlo se zahřeje, zvláště vhodné je odmašťování v parách chlorových uhlovodíků. Organickými rozpouštědly se neúčinněji odstraňují tuky a minerální oleje. Tento způsob se hodí pro všechny kovy, se kterými se v dílnách pracuje (kromě hliníku a jeho slitin a slitin hořčíku, které mohou reagovat s trichlorethylenem). [7]

Vodné alkalické roztoky obsahují 2 až 10% alkalicky reagujících látek, především NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> atd. v různých poměrech. Přidává se malé množství látek, které nazýváme smáčedla. Ony zmenšují povrchové napětí mezi vodným roztokem a mastnotou, tím tedy umožňují vznik emulze. Účinkem těchto roztoků se minerální oleje emulgují a oleje rostlinné nebo živočišné se zmýdelňují. Tím se tuková vrstva porušuje a odstraňuje. Po odmaštění musí následovat opláchnutí čistou vodou, aby se z povrchu předmětu odstranily zbytky lázně. Odmašťování elektrolytické je odmašťování v alkalickém roztoku, při němž se využívá účinku elektrolýzy. Předmět je zapojen jako katoda. Proudem se na jeho povrchu vylučuje kov (např. sodík), který reakcí s vodou vytváří koncentrovaný NaOH a vodík. Hydroxid odmašťuje svým chemickým účinkem. Elektrolytické odmašťování je jediný proces, kterým se získává povrch zcela čistý. Význam to má pro galvanické pokovování. [7]

### 2.2.3 Moření kovů

Moření je chemické čištění, kdy se povrch kovových předmětů zbavuje nečistot anorganické povahy, tj. hlavně oxidů, okují a rezu. Před mořením se musí povrch odmastit. Pro moření oceli se používá často 10% až 20% vodného roztoku H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Tento roztok ohříváme na 40 až 70°C. Nebo můžeme použít vodný roztok HCl při stejné koncentraci a

normální teplotě. Moření probíhá v mořících nádržích (vanách) z kyselinovzdorných cihel nebo oceli. Lázeň se ohřívá olověnými trubkami, do kterých se přivádí pára nebo jsou tam zabudována elektrická odporová tělesa. Je nutné se postarat o dobré odsávání zdraví škodlivých par z lázně. Po moření se musí předměty dobře opláchnout, aby zbytky z mořicí lázně nebyly příčinou koroze. Obvykle se oplachují ve studené a pak v teplé vodě, do níž se přidávají alkalické látky, aby zbytky kyseliny byly zneutralizovány. [7]

Elektrolytické moření probíhá mnohem rychleji, než chemické moření. Urychlení se dosahuje elektrolýzou, při níž mořený povrch tvoří elektrodu. Toho se využívá v hutní výrobě k průběžnému moření plechů a pásů před jejich elektrolytickým pokovováním. [3]

#### 2.2.4 Elektrolytické leštění kovů

Při tomto způsobu leštění se využívá chemických prostředků a elektrolýzy. Předmět je anoda a elektrolytem je značně koncentrovaná a obvykle ohřátá lázeň. Tato lázeň obsahuje kyseliny (např. 40 až 60%-ní  $H_2SO_4$  nebo  $H_3PO_4$ ). Katoda je nerozpustná a jen zavádí stejnosměrný proud do lázně. Rozpuštění anody probíhá rychleji na vyvýšených místech a pomaleji v prohlubních mikroskopických nerovnostech povrchu. Tím se povrch stává hladším. [5]

### 2.3 SPECIFIKACE POVRCHOVÝCH ÚPRAV

Povrchové úpravy měly v nejstarších dobách zaměření jak umělecko- výtvarné, tak i praktické. Bylo to nejprve nanášení povlaků z organických látek (laky připravené z přírodních pryskyřic a olejů), barvení kovů a keramické smaltování, zlacení v ohni a plátování, později, ve starém Římě, i cínování mědi v ohni. V Evropě bylo použití vysychavých olejů známo od 8. století. Od 18. a 19. století poskytovala rozvíjející se chemie povrchovým úpravám řadu nových umělých pigmentů. [5]

Počátky galvanického pokovování sahají do prvních let 19. století. Postupně bylo vynalézáno pokovování zlatem a stříbrem i některými slitinami. Asi od roku 1880 začal rychlý vývoj galvanotechniky niklováním ocelových předmětů. Od roku 1914 byly vypracovány průmyslové postupy galvanického vylučování řady dalších kovů a některých slitin, jako zinku, cínu, mosazi, bronzu aj. Dále byly zaváděny další metody zlepšené a nové, jako chromátování, elektrická oxidace hliníku. Vzniklo nové zařízení galvanizoven pro pokovování automatické a hromadné. [9]

V oboru nátěrů nastal rozhodující obrat od roku 1910 vynalezením fenolformaldehydových pryskyřic. Přírodní oleje a pryskyřice jsou stále více vytlačovány umělými hmotami. Vzestupný vývoj probíhá stále ve všech úsecích povrchových úprav a ochrany proti korozi kovů. Účelem povrchové úpravy je nejčastěji chránit výrobky a jejich součásti před korozi. Jsou však i povrchové úpravy, kterými dáváme výrobkům nové cenné vlastnosti, např. elektrickou vodivost, schopnost elektricky izolovat, schopnost lépe odrážet světelné paprsky, větší tvrdost a tím větší odolnost proti opotřebení nebo lepší vzhled. V současné době existuje řada technologií vytváření ochranných vrstev a povlaků. Nyní uvedu v praxi nejvíce využívané typy povrchových úprav. Nejčastější rozdělení povlaků je na kovové a nekovové ochranné vrstvy. [11]

## 2.4 KOVOVÉ OCHRANNÉ POVLAKY

Mezi kovové ochranné povlaky se řadí plátování, pokovování ponorem do taveniny, žárové stříkání kovů, galvanické pokovování a další způsoby pokovování jako jsou difúzní pokovování, bezproudové chemické pokování. Galvanické pokovování je nejvyužívanějším způsobem pokování, který se využívá pro povrchovou úpravu kovových výlisků. Z tohoto důvodu mu bude níže věnována samostatná kapitola. Základem kovových ochranných povlaků je, že se vytváří vrstva kovového povlaku na nějakém podkladovém materiálu, nejčastěji kovu, ale mohou to být i plasty. Protože se věnují povrchovým úpravám kovových výlisků, bude dále uvažovaným podkladovým materiálem kov. [7]



### 2.4.1 Plátování

Plátování je hutnický proces, kterým se levný a dostupnější kov, např. uhlíková ocel, opatří povlakem kovu ušlechtilejšího, např. korozivzdorné oceli. Povlaky, jejichž tloušťka bývá asi 10 až 20% celkové tloušťky plechu, se získávají litím, naválcováním nebo navařováním. [2]

### 2.4.2 Pokovování ponorem do taveniny

Pokovování ponorem do roztaveného kovu (máčení) je kromě plátování nejstarším známým způsobem ochrany kovů. Jím se získávají nejčastěji povlaky zinkové, cínové a olověné. Pokovuje se zpravidla v hutních závodech. Předměty určené k zinkování se připraví mořením v roztoku kyseliny sírové a opláchnutím. Vlastní proces zinkování je buď mokrá (starší) nebo suchá (novější). Dále je proces ruční nebo strojní.

Při ručním mokrém zinkování je roztavený hutní zinek v ocelové vaně, která je při hladině přepažena ocelovým plechem. Na pravé straně je kovová lázeň pokryta plovoucí vrstvou tavidla, které je směsí  $ZnCl_2$  a  $NH_4Cl$ . Jednotlivé předměty se do lázně ponořují mokré (neosušené) přes vrstvu tavidla. Účinkem tavidla se jejich povrch dokonale očistí. V lázni asi 450°C teplé, se předměty krátce ponechají, až se ohřejí tak, aby zinek smáčel jejich povrch. Vyjmou se pak na levé straně, kde tavidlo není, přebytečný kov se z nich odstraní a následuje ochlazení. Při smáčení atomy zinku difundují do mřížky železa podkladu. Oba kovy spolu chemicky reagují, tím vzniká vrstva slitiny železa a zinku. Prostřednictvím této difúzní slitinové vrstvy je zinkový povlak spojen kovově s ocelovým podkladem. Slitinová mezivrstva je proto nutná. Protože je velmi křehká, má být co nejtenčí. Doba ponoru tedy nemá být delší než je třeba. [7] Strojní mokré zinkování ocelových plechů se od ručního liší tím, že plechům uděluje pohyb po celé potřebné dráze (do lázně, z lázně atd.) vodící zařízení. Podstatou tohoto zařízení jsou dvojice motoricky poháněných vodících válců. Poslední (výstupní) válce nad výstupní hladinou zinku jsou k sobě přitlačovány nastavitelným tlakem, čímž se dosáhne žádané a stejnoměrné tloušťky

zinkové vrstvy. Nakonec se plechy ochlazují, rovnají, oplachují horkou vodou, osuší, třídí a balí. Křehkost slitinové mezivrstvy zaviňuje, že při ohýbání plechů zinkovaných mokrým procesem se zinková vrstva snadno odlupuje. Při mokřím zinkování reaguje zinek i se stěnami ocelové vany, čímž se znehodnocuje lázeň i vana. [12]

Tyto nevýhody jsou značně zmírněny při suchém zinkování, které je lepší a hospodárnější. Předměty se po moření a opláchnutí ponoří do horkého vodného roztoku tavidla, jímž je zde  $ZnCl_2$ . Po vyjmutí z roztoku se ihned osuší. Tím na nich zbude suchý povlak tavidla, který chrání povrch před oxidací a zabezpečuje smáčení povrchu zinkem. Předměty se do lázně ponořují suché. Zinková lázeň zde není pokryta vrstvou tavidla a má přísadu asi 0,2% hliníku. Hliník velmi zpomaluje difúzi atomů zinku do mřížky železa, takže křehká mezivrstva je mnohem tenčí a při ohýbání plechů se zinková vrstva neodlupuje. Tohoto způsobu zinkování plechů se používá nejvíce. Tloušťka povlaku je  $20\mu m$  (mikronů). [13]

Ponorem se zinkují plechy, dráty, trubky, odlitky, nádoby i celé ocelové konstrukce. Ve velkém množství se ocelové pásy zinkují v průběžných automatických zařízeních. Doba ochranného účinku zinkového povlaku je přibližně úměrná jeho tloušťce. Dobře provedené zinkové povlaky mohou ve venkovní atmosféře vydržet desítky let. Jejich životnost lze ještě prodloužit vhodným nátěrem. Osvědčují se zejména v neutrální atmosféře. Horké vodě však neodolávají. [5]

Cín jako povlakový kov na oceli má pro svoji nejedovatost rozsáhlé upotřebení, hlavně na bílé (pocínované) plechy na konzervy v potravinářském průmyslu. Vyrůstající nedostatek cínu na celém světě nutí zmenšovat tloušťku povlaku co nejvíce. Cínové povlaky získané ponorem jsou mnohem tenčí než povlaky zinkové, asi  $2\mu m$ . Aby mohl vzniknout tak tenký a přitom dokonalý povlak, musí být povrch plechu co nejhladší. Plechy jsou proto obvykle leštěné. Postup strojního cínování plechů se podobá strojnímu zinkování. [7]

Plech s olověným povlakem se používají hlavně v prostředí silně agresivním. Olovo a jeho sloučeniny jsou jedovaté. Pokovování oceli olovem je ztíženo tím, že oba kovy tvoří slitinu. Čisté olovo povrch oceli nesmáčí. Proto se do olova přidává 10 až 12% cínu, který se železem reaguje a tvoří slitiny. Jinak je technologický postup podobný jako u cínování. Poolověné ocelové pásy jsou vhodné k výrobě plášťových trubek pro domovní elektrické instalace. [13]

### 2.4.3 Žárové stříkání kovů

Tento proces se také nazývá metalizace nebo schoopování. Je známý od roku 1909, kdy ho vynalezl švýcarský inženýr U.M. Schoop. Kov se taví a pak proudem stlačeného vzduchu rozprašuje na jemné kapky, které jsou vrhány na připravený povrch předmětu. Tam vytvářejí povlak ze ztuhlých, na sebe navrstvených částic kovu. Používají se k tomu stříkací nebo metalizační pistole. Lze takto nanášet vrstvy z libovolného kovu nebo slitiny nejen na kov, ale na jakýkoli tuhý podklad třeba dřevo. Takto lze tedy na elektricky nevodivé látky nanášet vodivé vrstvy, což má význam v elektrotechnice.

Princip činnosti drátové pistole: kov je do ní plynule dodáván ve formě drátu průměru asi 2 mm. Hadicemi se přivádí kyslík, acetylén a vzduch. Kyslík a acetylén se smísí jako ve svařovacím hořáku a vytvoří plamen. V plameni se konec drátu taví. Stlačený vzduch proudí kolem plamene, tvoří kužel a vrhá kapičky kovu rychlostí asi 100 až 200 m/s v plynulém proudu. Posuv drátu do pistole obstarává podávací mechanismus, jehož elektromotorek nebo vzduchová turbínka je v pistoli. Kovy nebo slitiny, ze kterých nelze zhotovit drát, lze do pistole přivádět ve formě prášku. Proto se používají dále pistole práškové, také existují pistole plazmové. Touto pistolí nanášíme látky s nejvyšším bodem tání kolem 3000°C. Nástřikem zinku nebo hliníku se chrání proti korozi ocelové stožáry elektrického vedení, mosty, trupy lodí. Žárové stříkání je vhodné i k obnovování opotřebovaných strojních součástí- hřídelí, ložiskových pánví, čepů, pístů a dokonce i vadných odlitků. [11]

### 2.4.4 Další způsoby pokovování

Dalšími způsoby pokovování jsou bezproudové chemické pokovování, difúzní pokovování, pokovování ve vakuu.

- bezproudové chemické pokovování

Poměrně novějším procesem je bezproudové niklování v roztoku niklové soli, která se redukuje fosforanem sodným. Povlak se vylučuje jen na kovu, nikoliv na nekověch, můžeme takto dostat povlaky dostatečně tlusté. Povlak odolává mechanickému opotřebení oděrem [8]

- difúzní pokovování

Ochranné povlaky lze vytvářet difúzí některých kovů do kovu základního. Difúze probíhá ve znatelné míře teprve ve vyšších teplotách. Při difúzním pokovování nejdříve předměty zasypejeme práškem vhodného kovu (zinku, hliníku, chromu, křemíku), vše obklopíme ochrannou atmosférou a ohříváme. Místo ochranné atmosféry se hodí i vakuum. Vzniklé povlaky nebývají z čistého kovu, ale ze slitin (sloučenin) vytvářených práškovým kovem a kovem základním, někdy i ze sloučenin jiných. Nejznámější způsoby difúzního pokovování jsou šeredování, difúzní hliníkování a chromování. Šeredování dává povrch matný, světlešedý. Je to difúzní pozinkování. Povrch je velmi tvrdý, rozměry výrobku se tímto procesem nezvětší. Difúzním hliníkováním se vytváří na povrchu ocelových předmětů vrstva slitiny s hliníkem, která zvyšuje žáruvzdornost, je ale křehká. Difúzní chromování je pochod, kterým se na povrchu nízkouhlíkové oceli vytvoří vrstva bohatá chromem. Je odolná proti atmosférické korozi, proti vodě, páře a oxidaci při teplotách do 800°C. [5]

- pokovování ve vakuu

Základem pokovování ve vakuu je vypařování kovů ve vakuu. Proces probíhá v zařízení pro vakuové pokování- ve vzduchoprázdňné pracovní komoře. Pokovování ve vakuu umožňuje nanášet vrstvy většiny kovů i mnoha nekovových látek. Tloušťka získané vrstvy je v řádu  $10^{-3}$  až  $10^{-4}$  mm. Vakuové pokovování se používá k účelům dekoračním např. v elektrotechnice a optice. [7]

## 2.5 Galvanické (elektrochemické) pokovování

Galvanické pokovování je nejvíce využívaným způsobem pokovování. Nejdůležitějším faktorem rozhodujícím o výběru galvanického povlaku je účel úpravy povrchu a použití upraveného povrchu. Vedle toho se musí přihlížet k ceně povlaku i k postupu nanášení, předpokládané životnosti upravovaného povrchu a také k tomu, jakým vnějším vlivům bude povrch vystaven. Galvanické povlaky slouží k mnoha účelům. Prvním z nich je většinou ochrana základního kovu před korozi. Zhruba lze galvanické povlaky rozdělit podle použití do tří skupin. [5]

- Do první skupiny patří povlaky pouze pro ochranu proti korozi. Jejich typickým příkladem jsou tlusté povlaky zinkové na komunikačních linkách nebo niklové uvnitř ocelových potrubí a jiném strojním vybavení, používaném za druhé světové války a po ní k manipulaci s fluorovými sloučeninami uranu. Niklové povlaky se často používají pro zamezení koroze při manipulaci a skladování výrobků chemického a potravinářského průmyslu, a to i tehdy, jestliže prostředí není považováno za korozivní.
- Do druhé skupiny patří povlaky, které mají kromě antikorozní ochrany plnit ještě jinou funkci. Jako příklad lze uvést povlaky z chromu a niklu na telefonních relé, kde slouží jako ochrana proti korozi a navíc chrom na lícové straně pólu vytváří magnetickou spáru, která je důležitá pro kontrolu činnosti relé. Jiným příkladem je cínový povlak plechů určených k výrobě konzerv. Tento povlak nejen chrání, ale má zajistit lepší vzhled. Do této skupiny patří také většina dekorativních povlaků o složení měď- nikel- chrom a nikel- chrom. Tyto povlaky chrání povrch dlouhodobě proti korozi a zároveň mu dávají pěkný, dekorativní vzhled. Tato skupina povlaků tvoří největší část produkce galvanotechnického průmyslu. [6]
- Do třetí skupiny se zařazují povlaky, u kterých není rozhodující vzhled a ochranná funkce, ale speciální vlastnosti. Patří sem železné, niklové, chromové povlaky válců a ostatních vnitřních částí spalovacích motorů, zlepšující odolnost těchto částí proti opotřebení a usnadňují mazání. [5]

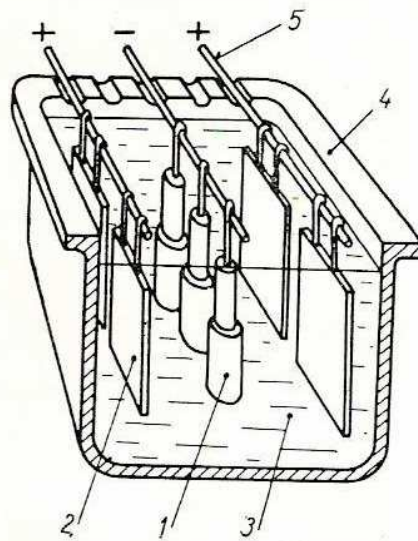
Ochranná hodnota galvanického povlaku spočívá ve schopnosti tohoto povlaku chránit základní kov před korozi. Mezi faktory, na nichž tato hodnota závisí, patří tloušťka a celistvost povlaku, korozní vlastnosti povlaku i základního kovu, elektrochemické vztahy mezi povlakem a základním kovem a okolní prostředí, kterému bude povlak vystaven. [3] Z hlediska antikorozních vlastností lze galvanické povlaky rozdělit do dvou skupin.

- povlaky, které jsou vzhledem k základnímu kovu elektronegativní (anodické)
- povlaky, které jsou vzhledem k základnímu kovu elektropozitivní (katodické)

Představitelem první skupiny jsou povlaky ze zinku a kadmia. Všechny ostatní běžně používané povlaky patří do druhé skupiny. Elektronegativní povlaky se vyznačují menší ušlechtilostí než základní kov (např. zinek na oceli). Lze je charakterizovat schopností chránit kov proti korozi za přítomnosti elektrolytu při jakékoliv pórovitosti povlaku. [5] Elektropozitivní povlaky, které jsou mnohem ušlechtilejší než základní kov, na nějž jsou nanášeny (např. měď na zinku), mají naopak sklon podporovat korozi základního kovu, jsou-li pórovité. Tak jako u anodických povlaků, je k této reakci zapotřebí elektrolytu. Ten poskytuje povlaku déšť a mlha, je-li povlak vystaven vnější atmosféře a je-li v uzavřeném prostoru, může se elektrolyt vytvářet kondenzací vzdušné vlhkosti. Nejčastějším typem koroze, která se vyskytuje u elektropozitivních povlaků, je důlková koroze, jejíž zákeřnost je všeobecně známá. Elektrochemické pokovování je založeno na elektrolýze. Pro galvanické pokovování platí Faradayovy elektrochemické zákony:

- 1) Množství látky vyloučené na elektrodě je přímo úměrné elektrickému náboji, který prošel elektrolytem.
- 2) Hmotnostní množství různých látek vyloučených na elektrodách průchodem stejného elektrického náboje jsou přímo úměrná jejich chemickým ekvivalentům.

Předměty 1, které mají být pokoveny (katody), zavěsíme do měděné, mosazné nebo hliníkové tyče nebo trubky 5 do galvanické lázně (elektrolytu) 3 ve vaně 4. Vedle nich zavěsíme do lázně kovovou desku (anody) 2 ( *Obr. 11.* )



1 - předměty (katoda), 2 - anodové desky, 3 - galvanická lázeň, 4 - vana, 5 - závěsná tyč

Obr.11. Uspořádání anod a katod  
v galvanické lázni.

Elektrolyt obsahuje ionty toho kovu, kterým chceme pokovovat. Obvykle je anoda ze stejného kovu, jaký má být nanesen na předmět. Zavedeme-li do elektrod stejnosměrný proud, prochází proud lázní, kov anody se rozpouští a na povrchu předmětu se vylučuje v souvislé vrstvě. Pokovovaný předmět musí být elektricky vodivý. Pokud není, musíme ho nejprve upravit, obvykle pokovením ve vakuu. [5]

Galvanicky lze vylučovat různé kovy, např. nikl, chrom, měď, kadmium, zinek, cín, olovo, stříbro, zlato, rhodium. Rovněž lze vylučovat některé slitiny kovů např. mosaz, slitiny stříbra a mědi. Hliník nelze vylučovat z vodných roztoků, protože má příliš velký záporný standardní potenciál. Někdy se používá dvou vrstev. Můžeme použít lesklé čili ozdobné chromování oceli, kde na ocelový podklad přijde nejprve vrstva niklu, kterou leštíme na vysoký lesk a dále na ni nanese velmi tenký povlak chromu. [7]

Kromě ozdobných povlaků chromu jsou ještě tvrdé chromové povlaky, kde se nanáší přímo na pokovovaný předmět tlustší vrstva (až několik desítek mm) mimořádně

tvrdého chromu. Tvrdé chromování prodlužuje životnost součástí, jejichž povrch trpí opotřebením. Aby se získaly jakostní povlaky, je třeba dodržovat přesně hustotu proudu na anodě, katodě, složení lázně, teplotu atd. Novými postupy lze získat přímo v lázni niklový nebo měděný povlak s vysokým leskem, takže drahé mechanické leštění lze omezit. Tyto lázně mohou pracovat s vysokou hustotou proudu, takže se povlak vyloučí rychleji. [6] Nyní se budu zabývat pojmy: hloubková účinnost a struktura vyloučeného kovu, pokovovací lázeň, galvanické povlaky, zařízení na galvanické pokovování, bezpečnost a ochrana zdraví při galvanickém pokovování, závady vyskytující se při galvanickém pokovování. [5]

### 2.5.1 Hloubková účinnost a struktura vyloučeného kovu

Zpravidla chceme získat po celém povrchu stejnou tloušťku vyloučeného povlaku. U předmětu nevýhodného tvaru (oblouk) je tento požadavek nesnadné splnit, protože na místech, která jsou bližší anodě nastane větší hustota proudu. Větší hustotou proudu se tedy vyloučí tlustší povlak. Toto zmírníme výraznou polarizací katody. Ona totiž potom zmenšuje hustotu proudu nejvíce tam, kde by byla proudová hustota největší. [12]

### 2.5.2 Pokovovací lázeň (elektrolyt)

Lázně obsahují látky, které lze rozdělit podle účelu do skupin:

- soli kovu, kterým se pokovuje (sůl jednoduchá nebo komplexní)
- látky, které zvyšují elektrickou vodivost roztoku, umožní zvýšení proudové hustoty
- látky, které udržují kyselost roztoku na žádané hodnotě
- látky, které zvyšují hladkost a lesk povlaku

Příkladem elektrolytu (lázně), který všechny tyto druhy látek obsahuje, je niklovací lázeň. Kovovou solí je  $\text{NiSO}_4$ , chloridy zvyšují vodivost lázně, regulátorem kyselosti je  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . Leskutvornou přísadou je formaldehyd. Pro každý druh kovu a každý druh lázně je předepsáno nejvhodnější napětí a hustota proudu na anodě i katodě, teplota, zda je nutná míchací lázeň, filtrování lázně atd. [5] Hospodárnější bývají lázně, které pracují s velkou hustotou proudu a velkým proudovým výtěžkem. [13]



### 2.5.3 Galvanické povlaky

Měděné povlaky se jako povlaky samotné moc nepoužívají. Ztrácejí lesk a objevují se na nich skvrny, jsou-li vystaveny vnějšímu prostředí. Ony totiž neposkytují účinnou ochranu před korozi. Hlavní uplatnění nacházejí jako podklad před niklováním a chromováním při ochranném a ozdobném pokovování. [5]

Niklové povlaky se dobře leští. Mají nejširší uplatnění, protože splňují požadavek antikorozi ochrany s požadavkem dekorativního vzhledu. Antikorozi ochrana niklu jako elektropozitivního povlaku je úměrná tloušťce povlaku. Nikl výborně odolává téměř ve všech typech prostředí. Pro dekorativní účely se však někdy pokrývá tenkou vrstvičkou chromu. Niklovými povlaky se často obnovuje povrch opotřebovaných a zkorodovaných součástí. Niklové povlaky se také používají na ochranu provozního vybavení dílen. Jsou zárukou toho, že se trvale neznečistí a nezabarví. Galvanicky nanesené niklové povlaky mají význam ve výrobě elektronik a dále při výrobě součástí v automobilovém průmyslu. [13]

Galvanické pozinkování se používá u elektroinstalačního materiálu, ocelových plechů, drátů. Galvanicky zinkové povlaky se používají především pro antikorozi ochranu železa a oceli. Dříve se na vzhled těchto povlaků nekladl velký důraz. Vývoj lesklých zinkovaných povlaků a jejich další úprava, zejména chromováním a lakováním, umožnily výrobu spotřebního zboží, u kterého je žádoucí i pěkný vnější vzhled. Bylo zjištěno, že koroze galvanických zinkových povlaků je v mnohých případech lineární funkcí času. To znamená, že ochranná hodnota povlaků je úměrná tloušťce jejich vrstvy. Zinkové povlaky podléhají poměrně korozi v uzavřeném a vlhkém prostředí, ve kterém dochází na povrchu zinku ke kondenzaci par. Vytvářejí se bílé objemné korozní zplodiny.

Galvanické cínování má vzrůstající význam pro výrobu konzervových plechů, protože lze dosáhnout vyhovujících, ale tenčích povlaků než při cínování máčením. Všeobecně můžeme říci, že galvanické cínové povlaky jsou jen zřídka používány samostatně jako ochrana proti korozi. Obvykle o volbě cínu rozhodne některá z jeho jiných vlastností a ochranná hodnota povlaku je druhořadá. Cínové povlaky se běžně nepoužívají na ochranu oceli proti korozi, neboť cín ve spojení s ocelí funguje jako katoda a mimo to má sklony tmavnout a vytvářejí se na něm skvrny, je-li vystaven venkovní atmosféře.

Galvanicky se pocínovávají hlavně plechy na výrobu konzerv, neboť cín je netoxický kov a přitom dobře chrání ocel v hermeticky uzavřených prostorách před účinky kyselin obsažených v potravinách. Protože cínové povlaky jsou velice tenké (0,35 až 1,5  $\mu\text{m}$ ), jsou obvykle doplňovány organickými povlaky, které poskytují potřebnou ochranu proti korozi. Cín a jeho slitiny se hodí zejména pro elektrotechnický průmysl. Příznačná jemnost, tažnost a kluznost cínových povlaků je využívána při speciálních aplikacích pro uložené součásti a písty. Cínové povlaky také zvyšují kluznost drátů při tažení. [13]



*Obr. 12. Pocínované výlisky*

Galvanické chromování je jedním z nejdůležitějších a nejrozšířenějších galvanických procesů. Chromové povlaky mají mimořádnou odolnost proti atmosférické korozi za normálních teplot, ale i za teplot zvýšených. Mají velkou tvrdost, velkou odrazivost světla a velkou odolnost proti mechanickému opotřebení. Chromový povlak o tloušťce 10  $\mu\text{m}$  odolává působení atmosféry v průmyslových oblastech po dobu delší než sedm let. Dekorativní chromové povlaky jsou téměř vždy nanášeny na niklu nebo slitině měď – nikel. Tento způsob poskytuje základnímu kovu požadovanou antikorozi ochranu. Chromové povlaky zde většinou slouží k udržení lesklého, čistého povrchu. Vysoká tvrdost a odolnost proti oděru předurčuje tyto povlaky pro řezné nástroje a jiné předměty namáhané otěrem. Velmi tenké ochranné povlaky o tloušťce menší než 0,5  $\mu\text{m}$  se v poslední době začínají používat k pokovování ocelových plechů na výrobu kontajnerů místo cínových povlaků. Tyto tenké povlaky se doplňují dalšími oxidačními povlaky, popř. se oba druhy povlaků nanášejí současně. [12]

Rozeznáváme chromování lesklé, tvrdé. Lesklé chromování je ozdoba a chrání před korozi. Chromování tvrdé zlepšuje odolnost proti mechanickému opotřebení strojních součástí konstrukčních (hřídelí, pístních kroužků, válce spojovacích motorů) i nástrojů (nástroje k lisování, měřidla).



*Obr. 13. Lesklé  
chromování oceli*

Olověné povlaky poskytují dobrou ochranu proti korozi v atmosféře průmyslového prostředí. Povlaky o tloušťce 5  $\mu\text{m}$  výborně chránily zkoušené ocelové panely po dobu delší než 3 roky. Olověné povlaky jsou obvykle mdlé barvy a po delší době tmavnou a tvoří se na nich skvrny. Proto se nehodí pro dekorativní účely.

Galvanicky nanesené zlato, stříbro a některé kovy ze skupiny platiny, jako je rhodium a palladium, se používají tam, kde se vyžaduje brilantní povrch. Vysoká cena těchto kovů obvykle omezuje jejich použití i tloušťku vrstvy. V praxi se obvykle nanášejí vrstvu niklu, mědi nebo stříbra. Vzrůst nároků elektronického průmyslu na přesnost způsobil rychlý rozvoj přesného galvanického nanášení. Elektronické nanášení vyžaduje spolehlivé elektronické kontakty. Proto se zde používá přesné galvanické pokovování zlatem a jeho slitinami. Platinové kovy, speciálně palladium a rhodium, se také uplatňují v elektrotechnice. Stříbrné povlaky se vzhledem k velké elektrické vodivosti stříbra a chemické stálosti používají elektrotechnice. [5]

Dekorativní povlaky nikl-chrom a měď-nikl-chrom: používání vícevrstevných niklových povlaků se stalo začátkem podstatných změn při aplikaci dekorativních povlaků pro ztížené atmosférické podmínky. V posledních letech se téměř všeobecně nanášejí na

dekorativní části automobilů, lodí a jiných zařízení vystavených těžším atmosférickým podmínkám duplexní povlaky niklu a dvojité povlaky chrom-nikl. [13] Duplexní systémy jsou účinné především v prostředí, kde se vyskytují silné elektrolyty, jako je NaCl, a které není příliš kyselé. Dobře se osvědčily tam, kde se používá sůl k odstraňování sněhu a námraz, a v přímořských oblastech, kde je hlavním korozním činitelem SiO<sub>2</sub>. [12]

#### 2.5.4 Zařízení na galvanické pokovování

Potřebná zařízení můžeme rozdělit do skupin:

- zdroje proudu s rozvodem a s přístroji regulačními a měřicími
- vany s pomocným zařízením
- mechanizační a automatizační prostředky k hromadné výrobě

Zdroje proudu jsou stejnosměrné generátory. Pokovovací vany jsou z materiálů, které odolávají účinkům příslušné lázně. Např. vany ocelové jsou vyloženy tvrdou gumou. Mechanizace a automatizace v galvanizovnách vyžaduje zvláštní zařízení- zvonový přístroj. Největší automatická pokovovací zařízení mají obvykle tolik van obdélníkového tvaru, kolik operací vyžaduje pokovení i se všemi úkony přípravnými, pomocnými a dokončovacími. [7]

#### 2.5.5 Bezpečnost a ochrana zdraví při galvanickém pokovování

Při zacházení s kyselinami, zásadami a jinými nebezpečnými látkami se používá ochranný oděv: gumové boty, zástěry, štíty na obličej. Zvýšenou péčí také vyžaduje ochrana očí. Pokovovací, odmašťovací a mořící lázně jsou jedovaté. V galvanizovnách platí přísný zákaz jídla, pití, kouření. Odpadní vody z provozoven povrchových úprav jsou jedovaté a nebezpečné. Není tedy dovoleno je vypouštět do řek. Nejprve je musíme chemicky upravit v čistící stanici. [13]

### 2.5.6 Závady vyskytující se při galvanickém pokovování

Závadou mohou být křehké odlupující se povlaky, zbarvení elektrolytu dožluta a zároveň odlupující se povlaky, dále na kovovém povrchu může vznikat při odmašťování bílý povlak, povlak může být po vybarvení skvrnitý, na oxidové vrstvě může být zelený povlak, povrch předmětu může být šedivý. Dále se mohou vyskytovat problémy s anodami a katodami- anoda se nerozpouští. Na anodách se vytváří bílý povlak a povlaky se odlupují. Povlaky mohou vznikat velmi tenké, popř. mají skvrny a pruhy. Existuje mnoho vad povlaků. Uvedu zde jeden konkrétní příklad a také způsob, jak se tato vada odstraňuje a co je její příčinou. Uvažujme zinkovací lázeň- alkalickou kyanidovou zinkovací lázeň. Vadou je odlupování povlaku po určité době pozinkování. [13] Příčinou závady může být :

- špatná předběžná úprava
- příliš dlouhá doba moření
- koroze v pórech povlaku
- nedokonalé odstranění vrstvy po moření

Způsoby odstranění:

- pečlivě provádět předběžnou úpravu povrchu
- zkrátit dobu moření
- vylučovat tlustší vrstvu zinkového povlaku
- dokonaleji provést mechanické odstranění povrchu po moření

Uvažujme niklovací lázeň. Vadou je odlupující se povlak. Příčinou závady může být :

- vadné odmaštění nebo přerušování proudu
- lázeň obsahuje kovové nečistoty, např. Pb, Fe, Cu, Zn, ionty  $\text{Cr}^{\text{VI}}$
- lázeň obsahuje organické nečistoty[5]

Způsoby odstranění:

- přezkoušet, popř. zkorigovat předběžnou úpravu zboží a přívody proudu
- s výjimkou iontů  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  lze odstranit všechny kovy selektivním čištěním, větší množství Fe se odstraní oxidací  $\text{H}_2\text{O}_2$ , při zvýšení pH nad 5 přidávkem  $\text{NiCO}_3$ , ionty  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  se odstraní přísadou  $\text{NaHSiO}_3$ , tím se zredukuje na ionty  $\text{Cr}^{\text{III}}$  a zvýšením pH se ionty  $\text{Cr}^{\text{III}}$  vysráží.
- zfiltrovat lázeň přes aktivní uhlí[5]

Toto je pouze malá ukázka. S těmito problémy se technologové setkávají v provozu každý den a musí je pomocí svých znalostí, praxe a daných pravidel řešit.

## 2.6 Nekovové ochranné povlaky a vrstvy

Zde patří povlaky a vrstvy z anorganických látek (fosfátování, chromátování, oxidování hliníku, keramické smaltování, jiné anorganické povlaky) a dále povlaky z organických látek (nátěrové hmoty).

### 2.6.1 Povlaky a vrstvy z anorganických látek

Mezi tyto úpravy povrchů se řadí fosfátování, chromátování, oxidování, keramické smaltování, další anorganické povlaky- brynýrování.

- fosfátování

Je to jednoduchá a levná chemická úprava kovů. Na povrchu výrobků se vytváří krystalická vrstva nerozpustných fosforečnanů, které pevně lpí na kovu. Tato vrstva vzniká chemickou reakcí fosfatizační lázně s kovem výrobku. Nejčastěji se fosfátuje ocel ponorem do lázně za teploty blízké bodu varu vody. Lázeň je vodný roztok primárního fosforečnanu, obvykle zinečnatého a  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . K urychlení chemických reakcí obsahuje lázeň urychlovače ( $\text{HNO}_3$ ). Při procesu se rozpustný kyselý fosforečnan (dihydrogen fosforečnan) mění na nerozpustný fosforečnan a to na  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ , který vytváří vrstvu. Ponoření trvá asi 5 až 10

minut. Toto se děje ve vanách. Fosfátovat lze i postříkem.[2] Barva fosfátové vrstvy je šedá, vrstva je pórovitá a sama nechrání proti korozi, proto se upravuje impregnací (olejem, parafínem). Póry se takto utěsní, korozní odolnost se zlepší, výrobek potom můžeme dlouho skladovat. Fosfátování je využívanou povrchovou úpravou pro přesné strojní díly. Můžeme se setkat s požadavkem, aby určité části strojních dílů zůstaly původní, tudíž aby neobsahovaly vrstvu fosfátu. V galvanovnách toto zařídit nemohou. Proto se tento problém řeší v praxi tak, že se fosfátem pokryje celý díl a vrstva fosfátu se například jemným brusným papírem odstraní. Přináší to s sebou určitá rizika, může dojít k poškození strojního dílu. [7]

- chromátování

Je to jednoduchá chemická úprava, kterou se povrch kovu pasivuje. Tím se zlepšuje odolnost proti korozi. Ocel se chromátuje ponořením asi na 1 minutu do zředěného vroucího roztoku oxidu chromového (2g  $\text{CrO}_3$  na 1 litr vody). Po vyjmutí z lázně se předměty neoplachují, ale nechají se volně oschnout. Chromátování je vhodnou úpravou pod nátěry. [7]

- oxidování hliníku

Odolnost hliníku a jeho slitin lze zlepšit zvětšením tloušťky povrchové vrstvy oxidu. Dosahujeme toho eloxováním- tj. chemická oxidace nebo anodická oxidace. Při eloxování se předmět zavěsí jako anoda do lázně. Elektrolytem je nejčastěji vodný roztok  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sírové (20 %) a působí se na předmět 10 minut. Větší předměty lze roztokem postříkat. Vrstva bývá 8 až 30  $\mu\text{m}$  tlustá. Vrstvy získané eloxováním jsou velmi odolné proti atmosférické korozi a proti mechanickému opotřebení. Lze je i barvit ponořováním do roztoku příslušné barvy. [11]

Při anodické oxidaci je úkolem nejen získání dekorativně ochranných vlastností, ale také zlepšení vlastností tribologických. Toho dosahujeme pomocí technologie tvrdé anodické oxidace. Tvrdým eloxováním získává hliníková slitina i značně lepší korozní odolnost oproti běžnému dekorativnímu eloxování. Literatura uvádí až sedm typů tvrdé anodické oxidace v závislosti na složení elektrolytů a odvíjejících se provozních podmínkách. Nejčastěji v průmyslu používaným technologickým postupem je metoda MHC (Martin

Hoard Coat), která využívá 15 až 20% vodného roztoku  $H_2SO_4$ . Dalšími typy elektrolytů jsou roztoky na bázi kyseliny šťavelové a sulfosalicylové. [12]

Ke studiu vlastností tvrdých vrstev vytvářených anodickou oxidací, bylo na Ústavu strojírenské technologie ČVUT v Praze vyvinuto poloprovozní zařízení, jehož dlouholetým posláním je mimo jiné i optimalizace pracovních podmínek procesu oxidace změnou teploty lázně, proudové hustoty, napětí a času. Pracoviště je určeno k vytváření vrstev v libovolném elektrolytu a umožňuje provádět všechny technologické operace nutné k dosažení kvalitních parametrů vrstev a zároveň dovoluje zkoumat nové technologické postupy. [12]

- keramické smaltování

Keramický smalt je anorganický sklovitý povlak ze snadno tavitelných boritých skel, natavený na kovový povrch. Nejvíce se keramický smalt využívá na ocelové a litinové předměty. Smaltové povlaky jsou souvislé, nepórovité, odolávají všem povětrnostním vlivům a mnoha chemickým činidlům. [7]

- jiné anorganické povlaky (vrstvy)

Barvením kovů rozumíme některé chemické povrchové úpravy, zaměřené více ke zlepšení vzhledu kovových výrobků než k ochraně proti korozi. Například brynýrování (oxidační černění oceli) je vytvoření černého ozdobného povlaku, jehož podstatou je oxid železatoželezitý. Předmět se na chvíli ponoří do horké lázně z NaOH, dusičnanu amonného a organické přísady. Difúzní sírování je obohacení povrchu oceli sírou, aby se zlepšila odolnost proti mechanickému opotřebení. [11]

## 2.6.2 Povlaky z organických látek

Úprava povrchu organickými povlaky je nejrozšířenější, nejsnadněji proveditelný a nejlevnější způsob povrchové úpravy a ochrany materiálu. Chrání se tak povrch kovových i dřevěných výrobků před přímým účinkem atmosféry. Organické povlaky se nazývají nátěry. Ochranný účinek nátěru je v tom, že mechanicky zabraňuje přímému styku



korozního prostředí s chráněným kovem. Nátěry nejsou naprosto nepropustné pro vodu, kyslík a jiná korozní činidla, ale mohou přesto velmi účinně chránit před korozí, zvláště když obsahují inhibitory koroze. Nátěr získáme nanášením tekuté až těstovité nátěrové hmoty v tenké vrstvě na řádně připravený povrch předmětu, a to zejména natíráním, stříkáním, ponorem. Proces, při kterém nanesená tenká vrstva nátěrové hmoty vytvoří zaschlý nátěr, se nazývá zasychání. [8]

Podle pořadí nanášení jsou nátěry základní, podkladové, vrchní. Základní nátěr je první nátěr nanesený na předmět. Může se nanášet v jedné nebo několika vrstvách. Následují další vrstvy nátěru, nazývané podkladový nátěr, protože tvoří podklad pro nátěr poslední (konečný), který určuje vzhled nátěru. Nátěrové hmoty se zhotovují z několika druhů látek. Základem jsou vždy látky filmotvorné, které jsou schopny vytvořit nátěrový film. Druhou složkou jsou rozpouštědla. To jsou těkavé organické kapaliny, ve kterých se látky filmotvorné rozpouštějí. Třetí složkou jsou pigmenty, to jsou nerozpustné barevné prášky, které dávají nátěru požadovaný barevný odstín. Pigmentem může být kovový prášek např. hliníkový, zinkový. Kromě pigmentů se používají také plniva. To jsou levné, jemně rozemleté minerální látky (křída), které vhodně upravují technologické vlastnosti nátěrové hmoty.

- skupiny nátěrových hmot

Olejové nátěrové hmoty: hlavní filmotvornou složkou je vysychavý rostlinný olej, nejčastěji lněný nebo dřevěný. Podstatou zasychání je polymerace. Používají se jako základní nátěr na ocel. Snadno se nanášejí a roztírají štětcem. Zasychají 1 až 3 dny.

Celulózové nátěrové hmoty- hlavní filmotvornou složkou je nitrocelulóza rozpuštěná ve vhodném rozpouštědle. Tyto hmoty zasychají jen fyzikálně, ale velmi rychle (30 až 60 min). Hodí se proto k nanášení stříkáním. Dokonale průhledných nitrocelulózových laků se používá pro ochranu vyleštěných kovů. Nejznámějším příkladem použití je karoserie aut.

Syntetické nátěrové hmoty- hlavní filmotvornou složkou jsou syntetické pryskyřice alkydové ( glyptalové). Nátěry z alkydových hmot jsou odolné proti povětrnostním vlivům, proti ohrožení plesnivěním. Nanášejí se většinou stříkáním, ponorem, ale ne štětcem. [7]

Asfaltové nátěrové hmoty: se připravují z asfaltu a prchavého rozpouštědla, obvykle s přísadou vysychavých olejů. Nanášejí se přímo na kovový povrch. Mají přírodní černou barvu a jsou levné. Další jsou například hmoty chlorkaučukovité, lihové. [11]

- nanášení nátěru

Známe různé způsoby nanášení. Nejstarší nanášecí technika je natírání štětcem. Nevýhodou je velká pracnost. Je to vhodné u předmětů, které mají složité tvary. Další způsob nanášení nátěru je stříkání. Toto nanášení je výkonnější než natírání. Stříkání se uskutečňuje pomocí stříkacích pistolí na nátěrové hmoty. Další způsob je elektrostatické nanášení nátěrových hmot. Dále je to odstředivé rozprašování, ponořování, polévání. Dnes velmi používané nanášení nátěru je to komaxit. Jedná se o práškové lakování. [8]

- sušení nátěrů

Nátěry se mohou sušit na vzduchu při normální teplotě v místnosti. Nevýhodou je dlouhá doba zasychání. K urychlení se používají sušárny- zejména v sériové výrobě. Existují sušárny konvekční, radiační. [11]

Organické povlaky dominují při povrchové úpravě ocelových strojírenských výrobků a při ochraně ocelových stožárových a mostních konstrukcí. Nejznámější ocelovou konstrukcí je beze sporu Eiffelova věž. Eiffelova věž má 12 000 kovových prvků, 250 000 nýtů a hmotnost 7 000 tun. A.G.Eiffel uváděl v návrhu projektu věže, že jedinou zárukou dlouhodobé životnosti konstrukce je spolehlivý nátěr. Věž se začala stavět v roce 1887 a stavba byla ukončena v březnu 1889. Příčiny, které napomáhají udržovat dobrý stav jsou:

- každý prvek věže je přístupný pro kontrolu případného korozního poškození
- Eiffelova věž je zhotovena ze svářkového železa, které obsahuje jen 0,02% hm.uhlíku a má poměrně vysoký obsah fosforu a křemíku.
- Nátěry jsou pravidelně kontrolovány a obnovovány v přibližně sedmiletých cyklech

Pro ochranu povrchu věže byl použit nátěrový systém: základní olejový nátěr a dva vrchní nátěry a dále byl opatřen emailem na bázi rostlinných olejů a pryskyřic. Zde vidíme příkladné užití nátěrových hmot v praxi. [11]

Vysoká kvalita povrchové úpravy kovových výrobků je v poslední době v popředí zájmu všech, nejen světových výrobců. Navíc kvalita musí jít ruku v ruce s šetrným přístupem k životnímu prostředí. Oba tyto základní požadavky je schopno vyřešit kataforézní nanášení nátěrových hmot. Kataforézu řadíme spolu s anafórou (starší

sestrou, poprvé byla použita v roce 1963 u firmy *FORD* v USA) do skupiny elektroforézních metod depozice laků. V obou případech se využívá vlastnosti speciálních epoxidových nebo akrylátových polymerů (pryskyřice) rozpustných ve vodě v iontové formě. U anafórézy má pryskyřice charakter anionu, u katafórézy formy anionu. Výrobek je ponořen do funkčního roztoku barvy. Po vložení stejnosměrného napětí mezi lakovaný výrobek (katoda) a pomocnou anodu dochází k migraci iontů k příslušným elektrodám. Kation pryskyřice se pohybuje k barvenému výrobku. Vzhledem k tomu, že depozice probíhá z vodného roztoku při napětí 250- 400 V, dochází na elektrodách k reakcím. Kation barvy je na povrchu výrobku neutralizován hydroxylovým anionem- produktem rozkladu vody na katodě. [12]

Tímto získává pryskyřice neutrální charakter, ztrácí rozpustnost ve vodě a poměrně pevně ulpívá na povrchu výrobku. Neulpělá barva se opláchne permeátem (ultrafiltrací) a vrací se zpět do funkční barvicí lázně. Dále je zabezpečena stabilita barvicí lázně. Vyloučený film barvy polymerizuje při 165-180°C po dobu cca 15 minut. Vlastní depozici nátěru předchází kvalitní předúprava povrchu: povrch je chemicky odmaštěn, zbaven koroze, okují a je opatřen homogenním jemnozrnným zinečnatým fosfátem. Pokud se zabezpečí všechny potřebné parametry, získaný antikorozní nátěr splňuje nejnáročnější požadavky výrobců a uživatelů. [12]

## 2.7 POVRCHOVÉ ÚPRAVY VE FIRMĚ MAGNETON a.s.

Firma Rostra s.r.o. vyrábí vylisky pro automobilový průmysl. Sama nemá provozovnu pro povrchové úpravy. Proto tuto část výroby kooperuje v jiných firmách- v galvanovnách. V současné době existuje mnoho firem, které poskytují služby v oblasti povrchových úprav. Mohou být schopny zajistit širokou škálu povrchových úprav. [14] Existují lakovny, závody povrchových úprav pro anorganické a organické povrchové úpravy. Své služby nabízí spousta velkých i malých galvanoven. [15]

Já jsem hodně spolupracovala s galvanovnou firmy Magneton a.s. v Kroměříži. Tato galvanovna je třetí největší galvanovnou v České republice. Celá produkce odpovídá kvalitativním standardům podle norem *ISO 9001* a *QS 9000*. Provoz závodu odpovídá i všem současným ekologickým předpisům a s rezervou splňuje všechny emisní limity. Jeho

technologie umožňují nabídnout zákazníkům služby i v oblasti likvidace emulzí, odpadních kyselin a alkálií a výroby demineralizované vody. Povrchové úpravy a tepelné zpracování tvoří 13 % z celkové produkce firmy. Magneton a.s. nabízí ve svém moderním závodě povrchových úprav a tepelného zpracování následující technologie pro úpravu zboží malých i velkých rozměrů.

- Mechanická úprava povrchu: komorové otryskávání, omílací stroje, odmašťování
- Lakování: stříkací kabiny s mokřým odlučováním, zařízení pro sušení a vytvrzování nátěru
- Chemické a elektrochemické úpravy povrchu: moření, čerění ocelových součástí, fosfátování, ocelových součástí před eloxováním hliníkových součástí
- Galvanické úpravy povrchu: zinkování, mědění, cínování, stříbření, niklování, tvrdochromování, dekorativní chromování
- Tepelné a chemicko-tepelné zpracování materiálu: cementování v plynu, kalení, žíhání v pecích, kalení a žíhání ve vakuové peci, kalení a popouštění na vysokofrekvenčním zařízení

Galvanické pokovování je nejvíce využívaným typem povrchových úprav kovových výlisků pro automobilový průmysl. Tento typ povrchové úpravy poskytuje firma Magneton a.s. i firmě Rostra s.r.o. [14]

Zařízení na galvanické úpravy povrchu jsou v Magnetonu a.s. následující:

- automatická linka pro hromadné alkalické zinkování ocelových součástí na závěsech bez chromátu nebo s modrým nebo žlutým chromátem případně pečetěním lakem
- automatická linka pro hromadné alkalické zinkování drobných ocelových součástí v bubnech bez chromátu nebo s modrým nebo žlutým chromátem
- zařízení pro hromadné alkalické zinkování menších dávek drobných součástí bez chromátu nebo s modrým nebo žlutým chromátem
- zařízení pro mědění, cínování a stříbření součástí na závěsech
- zařízení pro hromadné mědění, cínování a stříbření drobných součástí
- zařízení pro hromadné niklování drobných součástí
- linka na dekorativní chromování součástí na závěsech
- linka na tvrdé chromování součástí na závěsech

Postup při galvanickém pokovování je následující. Zákazník pošle do firmy Magneton a.s. poptávku, ve které je technický výkres součásti (výlisku), která má být povrchově upravena. Dále musí zaslat normy, dle kterých bude povrchová úprava probíhat. Často se stává, že zákazník provede ve firmě svůj audit a podle výsledku se rozhodne, zda bude s firmou spolupracovat, či ne. I během výroby jezdí zákazník kontrolovat výrobu. [15]

Firma Magneton a.s. má své oddělení kvality, svoji kontrolu měření, své technologické oddělení, svoji akreditovanou laboratoř. Veškerá výroba je řízena podle technologických postupů, které jsou dány Technologickými principy firmy. Toto jsou interní nařízení firmy, ke kterým nikdo nepovolaný nemá přístup. Tzn. ten, kdo nepracuje ve firmě Magneton, nemá k těmto postupům přístup.

Technolog kontroluje veškeré galvanizační postupy. Podle požadavků zákazníka určí způsob, kterým bude galvanizace probíhat. Musí navrhnout závěsné zařízení, které se použije pro automatickou linku pro danou součást. Kontroluje kvalitu lázně, ve které galvanizace probíhá. Technolog je zodpovědný za celý proces galvanizace. Před samotným zahájením výroby je potřeba vyzkoušet, zda bude povrchová úprava, pro požadované součásti, vyhovovat. Nejprve se udělají zkušební vzorky, zkoušky, vzorkování podle norem zákazníka. Vše záleží na tom, k čemu je součástka určena. Pokovovaná součást je vystavena testu v solné komoře, dělají se tak antikoroční zkoušky a další testy. Potom je provedena výstupní kontrola. Zde se kontroluje tloušťka povlaku.

Musíme upřesnit, že existují 3 typy kontroly dílů :

- díly pro automobilový průmysl
- díly pro strojaře
- účelové věci

Nejvíce přísné jsou normy pro výrobu dílů z automobilového průmyslu. Tloušťku povlaku lze kontrolovat měřidly. Ve firmě Magneton a.s. je to:

- ruční měřidlo (dodavatel je firma *PERMACSOPE*)
- přístroj CMI 700 (dodavatelem je firma *NATIS*)
- rentgen

Přístroj CMI 700 se používá pro měření všech povrchových úprav (kromě eloxu). Tloušťku měříme v mikronech. Kalibrace probíhá přímo pro daný díl (součást). Existují speciální normy, podle kterých se určuje kolikátá součást z celkového množství se musí kontrolovat. Nejvíce přísné jsou normy pro automobilový průmysl. Například na množství 2 až 8 měříme každý druhý díl. Měříme digitální sondou, kterou přiložíme k povlaku, tímto se nám objeví číslo, což je požadovaná tloušťka v mikronech. Nejčastější tloušťka povlaků v automobilovém průmyslu je 8 až 12 mikronů. [12], [13]

Rentgen je nejpřesnějším způsobem měření, může změřit tloušťku více vrstev. Například pokud je součást povrchově upravena vrstvami mědi- nikel- chrom, můžeme provést až poslední finální měření rentgenem a dozvíme se tloušťky jednotlivých vrstev. Může měřit i rozbor galvanické lázně. Dodavateli této měřicí techniky jsou firmy *ATOTECH, EKOCEM, ENTHONE*.

Pokud měření zkušebních vzorků je v pořádku (po solné komoře) zašlou se fotky dílů zákazníkovi, ten potom určí, kdy se zahájí výroba. Pokovování probíhá buď v automatických pokovovacích linkách nebo je pokovování hromadné- v bubnu. Speciální linka je určena pro fosfátování, eloxování. Tyto linky jsou mechanické. Linky automatické závěsové se skládají z několika van, záleží na počtu operací, které budou prováděny. Vany jsou přesně uspořádány. Rozbory lázní ve vanách jsou kontrolovány technologem, ale i v laboratoři se dělají chemické rozbory těchto lázní. Lázně se automaticky regenerují. Popíšu nyní konkrétní linku na alkalické zinkování. Na povlak zinku se vždy provede operace chromátování nebo silnovrstvé pasivace. Jedná se o chromátování modré nebo žluté. Je to z důvodů zlepšení vlastností součásti a také proto, aby byl povlak odolný proti korozi a otěru.

Ve vanách automatické linky pro alkalické zinkování probíhají následující operace:

- 1.a 2. vana- probíhá zde odmaštění
- opláchnutí
- další oplachovací operace v kaskádách ( 3 vany)
- moření v kyselině chlorovodíkové
- elektrolytické odmaštění (anodické a katodické)
- dekapování v kyselině chlorovodíkové

- oplach
- vana s NaOH
- zinkování (slitina Zn, Ni-zajišťuje perfektní korozní odolnost)- 4 vany
- zesvětlení – používá se slabá  $\text{HNO}_3$
- pasivace nebo chromátování
- oplach
- PREVOX- mastná konzervace
- dále se díly suší- sušení probíhá ve 4 cyklech po dvaceti minutách,
- potom se díly balí dle balících předpisů, prochází přes kusovou kontrolu,
- doprava k zákazníkovi

Pod pojmem chromátování si představme nanesení povlaku chrómu na danou součást. Povlak chrómu může být žlutý nebo modrý. V případě žlutého povlaku se použije pro nanášení šestimocný chrom, v případě modrého povlaku se použije chrom trojmocný. Žlutý povlak je více odolný proti korozi.

Od 1.7. 2007 se nebude moci používat podle vyhlášky ROHS šestimocný chrom pro pokovování součástí, které nacházejí uplatnění v automobilovém průmyslu. Proto se již nyní používá místo tohoto povlaku silnovrstvá pasivace. Ta způsobuje také dobrou odolnost součástí proti korozi. Samozřejmě se neustále vyvíjí nové postupy a šestimocný chrom se technologové pokouší nahradit. Dále se využívá ve firmě Magnetron a.s. linka pro povlaky měď- nikl- chrom. Tato povrchová úprava je velmi výhodná. Součásti s touto vrstvou mají výborné antikoroziční účinky a nikdy nezrezaví, protože nikl má samopasivační schopnosti. Takto se povlakuje i výlisky pro automobilový průmysl. Skladují se hromadně do kovových beden. Nemusí být naskládány samostatně a být samostatně zabaleny, protože tento povlak se nikdy neodře.

Další linkou je linka pro černění. Pro černění se používá lázeň, která obsahuje dusičnany a dusitany. Černění není úpravou, která by zajišťovala antikoroziční vlastnosti součástí. Jedná se spíše o vizuální úpravu. Součásti, které jsou černěné se musí před touto operací kalit. [15]

Může se stát, že vznikají v povlaku vady, které je nutno odstranit. Tyto vady mohou být způsobeny například tím, že lázeň nevyklučuje kovy stejně rovnoměrně a rychle. Dále špatně oplachuje, povlak se může špatně lesknout. Proto se neustále musí lázně ve vanách regenerovat a být podrobeny chemickým rozborům. Niklovací lázeň se regeneruje sama. Zinkovací lázně se musí filtrovat. Uhlčitany z těchto lázní se musí vymrazit. Proto se používá vymrazovací zařízení. U alkalické zinkovací lázně se přidávají určité leskutvorné přísady např. glancuzen a další organické látky, do niklovací lázně si přidává sacharin a formaldehyd. [6]

Programy automatických linek se nechají naprogramovat firmou ven ze závodu, závěsy pro automatické linky se vyrábí přímo dle rozměrů součástí ve firmě Magneton a.s. Některé lze použít univerzálně, to vše se odrazí na ceně povlaku součástí.

Galvanovna má svůj sklad na skladování chemikálií pro galvanické lázně. Vše je skladováno dle interních vyhlášek, které jsou uvedeny v Provozním řádu firmy. Dále se velice hlídají odpadní vody. Toto hlídá samo město Kroměříž. Magneton totiž používá vodu z řeky Moravy a má svoji stanici, kde vodu upravuje. Vodu potom vypouští zpět do kanalizace. Nejvíce je hlídán výskyt těžkých kovů (zinek, nikl, měď) v odpadních vodách. V letech 2005, 2006 neměla firma žádný problém s čistotou odpadních vod. [12]

Firma Rostra s.r.o. nechává ve Magnetonu povlakovat výlisky galvanickým cínováním a zinkováním. Nejprve musí Rostra s.r.o. poslat poptávku, kde upřesní jaké díly se budou povlakovat a pošle normu, podle které má být povrchová úprava provedena. Magneton a.s. zpracuje cenovou nabídku dle zasláných informací. Cena se počítá na  $\text{dm}^2$  nebo na kg. Záleží na tom, o jaký typ povrchové úpravy se jedná. Pokud je to povlakování závěsové, cena se uvádí na  $\text{dm}^2$ . Pokud se jedná o povlakování hromadné v bubnu, cena se udává na kilogramy. Výlisky jsou dodávány do galvanovny v kovových bednách, ve kterých jsou potom také vráceny zpět. Vše probíhá dle normy ČSN ISO 2093, vydaná v březnu 1995. Což je česká norma pro elektrolyticky vyloučené povlaky cínu. Dále je to norma ČSN EN 12329 vydaná v listopadu 2000 pro Protikorozi ochranu kovů elektrolyticky vyloučené povlaky zinku s dodatečnou úpravou na železe nebo oceli.

Uvedu zde jeden konkrétní případ galvanického pokovování cínem. Musíme popsat cín jako kov, dále vlastnosti jeho elektrolyticky vyloučených povlaků, popsat alkalickou cínovací lázeň, přípravu lázně a úpravu a údržbu lázně a dále zařízení pro cínování a doporučené technologické postupy při cínování.



Cín je stříbrolesklý, velmi měkký kov s poměrně značnou chemickou odolností. Hlavními jeho přednostmi je naprostá zdravotní nezávadnost, dobrá pájitelnost a chemická odolnost k řadě různých chemikálií, zvláště k slabým organickým kyselinám. Zvláštností cínu je, že při teplotách pod  $-13^{\circ}\text{C}$  u něho dochází ke změně krystalické fáze- mění se v šedý prášek. Této formě se obecně říká cínový mor. Uvedená fázová změna však nastává pouze u velmi čistého cínu a lze jí zabránit nepatrnou přísadou antimonu, olova nebo bismutu. U galvanicky vylučovaných povlaků se jí čelí přidávkem olova (1 až 2%). Výhodou cínu jsou jeho dobré třecí vlastnosti a schopnost udržet olejový film. Galvanické cínování má tu výhodu, že umožňuje dosahovat přesné tloušťky v povlaku. To má zvláštní význam při cínování drátů a plechových pásů. Cínový povlak je stálý v atmosféře i ve vodě. Nejagresivněji působí na cínové povlaky halogeny. Poměrně nestálý je cín v přítomnosti hydroxidů a zásaditých uhličitánů. Vzhledem k amfoternosti cínu lze vylučovat cínové povlaky jak z alkalických, tak i z kyselých lázní. [7]

Alkalické cínovací lázně se vyznačují velmi dobrou hloubkovou účinností, ale poměrně malým proudovým výtěžkem. V důsledku toho jsou delší vylučovací doby. Nositelem kovů je v alkalických cínovacích lázních cíničitan sodný. Aby bylo možno vylučovat kvalitní povlaky, musíme zabránit tvorbě cínatých kationtů. Aby při rozpouštění anod nepřecházely do roztoku cínaté kationty, musí být anody potaženy rozpustnou pasivační vrstvou. Maximální přípustné množství cínatých kationtů je  $0,75 \text{ g l}^{-1}$ . Vodící solí je v alkalických lázních NaOH, který zde plní ještě další významnou funkci. Ovlivňuje totiž rovnováhu mezi komplexním cíničitanem a jednoduchými cíničitými kationty. Jeho přítomnost je nezbytná pro dobrou rozpustnost anod. Při nedostatku NaOH klesá vodivost lázně a cíničitan se může rozkládat za vzniku hydratovaného oxidu. Nadbytek volného hydroxidu naopak snižuje katodový výtěžek. [5]

Další složkou alkalických cínovacích lázní je octan sodný, který působí jako tlumící roztok. Leskutvorné přísady se do cínovacích lázní nepřidávají. Složení elektrolytu, především obsah volného NaOH a pracovní podmínky, zejména teplota a optimální hustota elektrického proudu, se musí stále udržovat konstantní, aby se neporušila pasivační vrstva na anodách. Optimální hustota proudu je  $1,5 \text{ až } 2,5 \text{ Adm}^{-2}$ . Pracovní teplota  $60 \text{ až } 80^{\circ}\text{C}$ . Hlavní nevýhodou alkalických cínovacích lázní je pomalé vylučování povlaku, poměrná nestálost lázně a tvorba kalu. [6]

V poslední době se stále více používají alkalické cínovací lázně na bázi cíničitanu draselného, který je ve srovnání s cíničitanem sodným mnohem rozpustnější. To umožňuje používat koncentrovanější elektrolyty, takže se zvýší vodivost lázně a dosáhne se větší hustoty proudu. U nás se používá alkalická lázeň Syngal Sn 510. Příprava lázně se provádí dle vypočítaného množství solí. Toto množství se rozpustí v nasazovací vaně napuštěné asi do poloviny objemu vodou. Po rozpuštění se lázeň přefiltruje do provozní vany a doplní se na pracovní objem. Při dodržení předepsaných pracovních podmínek jsou poměry jednotlivých složek stabilní a lázeň se doplňuje komplexní solí Syngal Sn 510. Existují i kyselé cínovací lázně. Vylučovací rychlost je proti alkalickým lázním přibližně dvojnásobná, ale proudový výtěžek je daleko nižší. [5]

Doporučené technologické postupy pro cínování jsou následující:

Hrubé odmaštění, dvoustupňový studený oplach, katodické odmaštění, anodické odmaštění, dvoustupňový studený oplach, dekapování, jednostupňový studený oplach, cínování, dvoustupňový studený oplach, sušení. Nejvíce využívanou povrchovou úpravou v galvanovně firmy Magneton je tvorba povlaku měď<sup>2</sup>-nikl-chrom.

Firma Magneton a.s. je certifikována :

- 1994 – ISO 9002
- 1998 – QS 9000
- 2001, 2003, 2005 – ISO 9001, ISO/TS 16 949
- 2005 – ISO 14001:2004

Vidíme zde, že kvalita poskytovaných služeb je opravdu vysoká. [15]

## ZÁVĚR

S korozi se ve výrobním procesu setkáváme každý den. Vývoj a výzkum ukazují, že korozi lze čelit. Jako ochrana proti korozi slouží nejrůznější dostupné přípravky a dále povlaky, které jsou nanášeny na požadované díly nejrůznějšími postupy. Já jsem se zabývala antikorozní ochrannou kovů a dále povrchovými úpravami kovových výlisků. Kovové výlisky jsou součástí, které vznikají lisováním a nacházejí široké uplatnění především v automobilovém průmyslu. Povrchových úprav, které můžeme využívat pro zlepšení vlastností těchto kovových výlisků, je celá řada. Nejvíce se využívá galvanické pokovování. Galvanický povlak má určitou tloušťku, vzhled, vlastnosti. Povrchové úpravy jsou velmi rozšířenou úpravou vlastností kovových výlisků. Řeší totiž problém spojený s korozi materiálu a zároveň poskytuje výlisku další důležité vlastnosti (např. odolnost proti vysokým teplotám, působení kyselin- pokud výlisky slouží jako součásti okruhu motoru). Nejvíce odolný proti korozi a oděru je v současné době galvanický povlak měď-nikl-chrom.

Problém spojený s korozi materiálu řeší v mnoha výrobních závodech. Já jsem se zaměřila na problém koroze kovů, především kovových pásů, které se používají dále pro výrobu kovových výlisků, ve firmě Rostra s.r.o. Popsala jsem způsob, jakým se tyto pásy uskladňují. Častým problémem u těchto kovových pásů pro lisování zůstává garance a nedostatek informací ze strany dodavatele. Dodavatel je povinen uvádět složení látky, kterou pásy impregnuje, aby po uplynutí doby šesti měsíců (doba, po kterou dodavatel garantuje odolnost materiálu vůči korozi) mohla sama firma Rostra s.r.o. pásy naimpregnovat. Stává se totiž, že se nepodaří materiál do této doby spotřebovat. Řešením by bylo přísnější výběrové řízení pro dodavatele plechů. Rozhodujícím faktorem ale často není kvalita, nýbrž cena, což je pochopitelné.

Výlisky se chrání proti korozi následovně. Při lisování se přímo v lisu stříká na plech olej Condak (ve firmě Rostra s.r.o.), který chrání materiál proti trhání a zároveň slouží jako dočasná ochrana proti korozi pro hotové výlisky. Výlisky mohou být dále chráněny nejrůznějšími kovovými povlaky. Vše probíhá podle příslušných norem.

**SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY**

- [1] Ing. Rudolf Fridrich. *Koroze v chemickém průmyslu a boj proti ní*. 1. vydání. Praha1: 1963. DT 620.193.2:546.11
- [2] Prof. Ing. Dr. Antonín Beneš, DrSc. a kolektiv. *Mechanická technologie kovů*. 2. vydání. Praha 1:SNTL 1967. DT 621 (075).
- [3] Jaroslav Pluhař a kolektiv. *Nauka o materiálech*. Praha 1: SNTL 1989, Typové číslo L13- C3- IV-42f/28891
- [4] Ing. Robert Bartoníček, CSc. *Navrhování protikorozní ochrany*. 1.vydání. Praha 1:SNTL 1980. L16-B3-IV-41/61890.
- [5] RNDr. Vladimír Ruml, CSc., Ing. Miloslav Soukup, CSc.. *Galvanické pokovování*.1. Vydání. Praha 1: SNTL 1981.DT 62.1.357.74.
- [6] ČSN ISO 2093. *Elektrolyticky vyloučené povlaky cínu*. Norma byla vydána v lednu 2001, vydal Český normalizační institut
- [7] Ing. F. Trojánek. *Chemické a elektrochemické úpravy materiálu*. 1. vydání. Praha 1 SNTL 1963. DT 621.793/4.
- [8] Kolektiv autorů. *Projektování a provoz povrchových úprav*. Sborník je součástí 30. konference s mezinárodní účastí. PhDr. Zdeňka Jelínková- PKK, únor 2004 Praha.
- [9] Ing. Vladislav Baborovský, Otakar Morávek. *Nástrojové materiály a tepelné zpracování nástrojů*. 1.vydání. Praha 1:SNTL 1972. DT 669.14.018.25
- [10] Karel Srpka a kolektiv. *Základy lisování*. 1. vydání. Praha 1: SNTL 1965. DT 621.979.07
- [11] Doc. Ing. Oldřich Ambrož, CSc., Ing. Jiří Kašpar, CSc. *Žárové nástřiky a jejich průmyslové využití*. 1. vydání Praha 1: SNTL 1990. ISBN 80-03-00347-4
- [12] *Povrchová úprava*,časopis leden 2006, časopis vychází 1 měsíčně, vydává Pachta – IMPEA Hradec Králové

- [13] ČSN EN 12540, leden 2001, *Ochrana kovů proti korozi- elektrolyticky vyloučené povlaky niklu, nikl-chrom, měď-nikl a měď-nikl-chrom*. Norma byla vydána v lednu 2001, vydal Český normalizační institut
- [14] *Lisování* [online]. 2002 , 2001 [cit. 2006-05-12]. Česky. Dostupný z WWW: <<http://rostra.cz>>.
- [15] *Výrobní možnosti* [online]. 2002 , 2002 [cit. 2006-05-12]. Česky. Dostupný z WWW: <<http://magneton.cz>>.
- [16] KOLDA, Martin. *Informace o materiálu* [online]. 2002 , 2002 [cit. 2006-05-12]. Česky. Dostupný z WWW: <<http://autoprotec.cz>>.

**SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK**

ČSN	Česká technická norma
DIN	Deutsches Institut für Normung
ISO	Organisation internationale de normalisation
ISO/TS	Certifikace podle technických požadavků, je aplikovatelná pro organizace zajišťující sériovou výrobu a výrobu náhradních dílů v automobilovém průmyslu
QS 9000	Qualitat und Sicherheit, Specifická oborová norma v automobilovém průmyslu
ROHS	Direktiva, zakazuje použití nebezpečných látek v elektrických a elektronických výrobcích. Je vydána Evropskou komisí 27. ledna 2003.

**SEZNAM OBRÁZKŮ**

Obr. 1. Různé druhy koroze (podle vzhledu a rovnoměrnosti).....	12
Obr. 2. Časové průběhy chemické koroze.....	15
Obr. 3. Sprej Nicro 135.....	28
Obr. 4. Uskladnění kovových pásů ve firmě Rostra s.r.o.....	29
Obr. 5. Uskladnění soustružených dílů ve firmě Rostra s.r.o.....	30
Obr. 6. Postupový nástroj.....	33
Obr. 7. Postupový nástroj.....	33
Obr. 8. Kovový výlisek.....	34
Obr. 9. 3D měřidlo.....	35
Obr. 10. Kovové bedny určené pro skladování výlisků .....	36
Obr. 11. Uspořádání anod a katod v galvanické lázni.....	47
Obr. 12. Pocínované výlisky.....	50
Obr. 13. Lesklé chromování oceli.....	51

**SEZNAM TABULEK**

Tab. 1. Přehled některých významně korozně odolných kovových materiálů.....	10
Tab. 2. Korozní veličiny.....	13
Tab. 3. Standardní elektrodové potenciály některých kovů.....	17

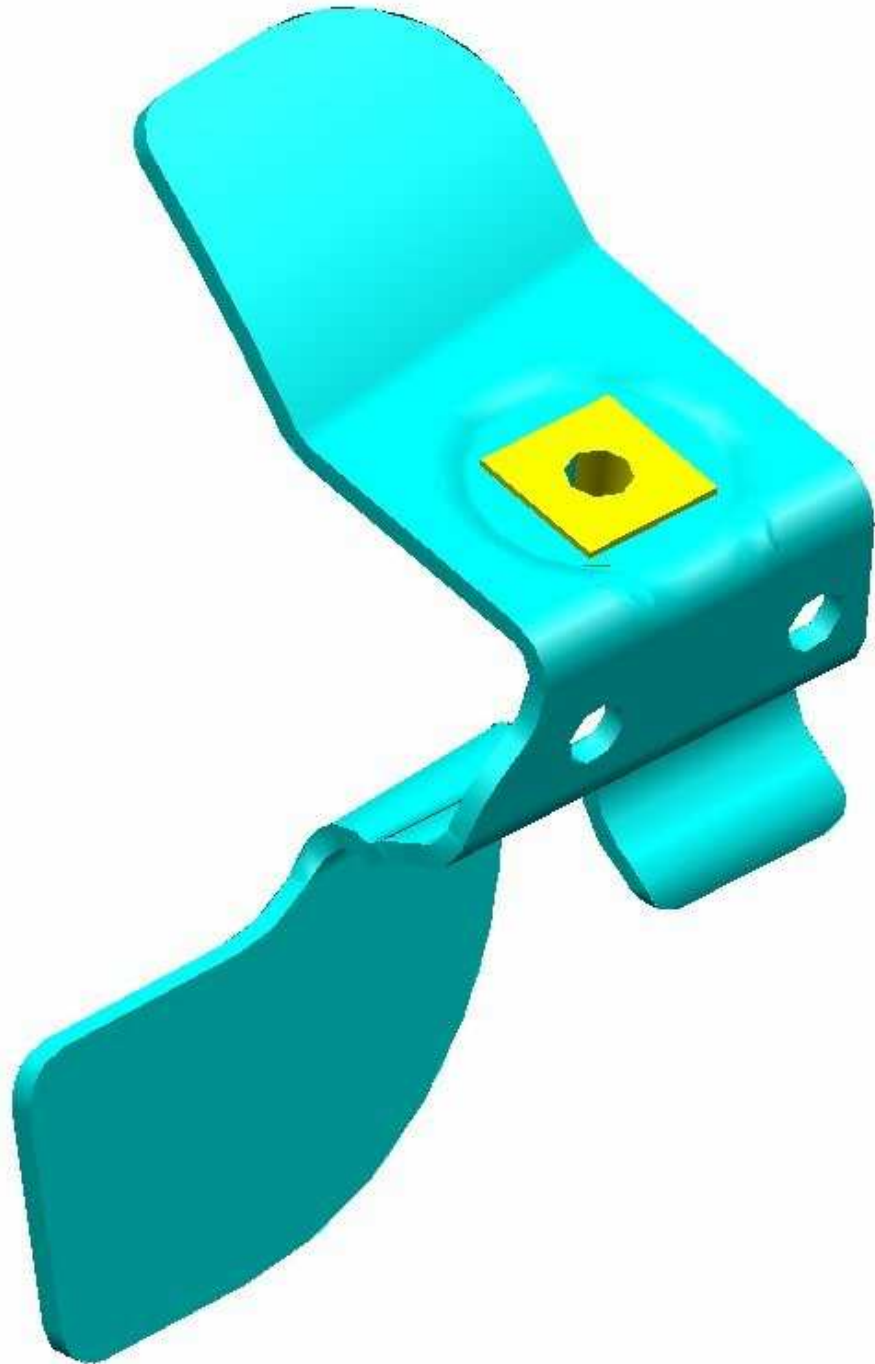


**SEZNAM PŘÍLOH**

- P I      Technický výkres kovového vylisku
- P II      3D model kovového vylisku
- P III     3D model plechového vylisku- součást okruhu motoru, povrchovou úpravou je lakování
- P IV     Technický výkres kovového vylisku, povrchovou úpravou je omílání
- P V      Povrchová úprava fosfátování- praskliny na povrchu kužele



**PŘÍLOHA P II: 3D MODEL VÝLISKU**



# PŘÍLOHA P III: 3D MODEL PLECHOVÉHO VÝLISKU- SOUČÁST OKRUHU MOTORU, POVRCHOVOU ÚPRAVOU JE LAKOVÁNÍ

Kantenschutzprofil

1

420.863.081 Motorraumabd. Le Mans

---

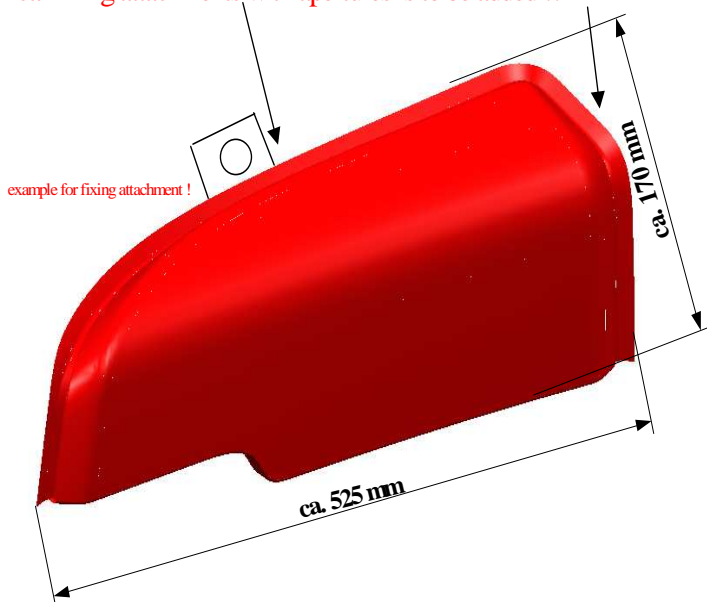
Linkes Blech



Gestreckte Länge 500 mm

top view

technical fixing attachments with apertures is to be added !!



back view

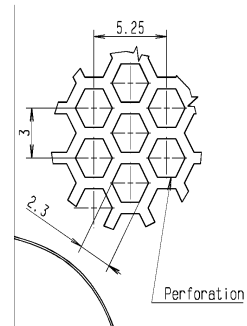


**technical data:**

- pieces/year 3500; max. 5000 pieces (duration: 8 years)
- material: galvanized steel sheet; Zincor pieces
- 1403 DC 01+ZE 25.25  
DINEN 10152; perforated; thickness 0.63mm
- surface: silver coated; 01 L 4U1
- production location: AKT Jablonec, Czech republic

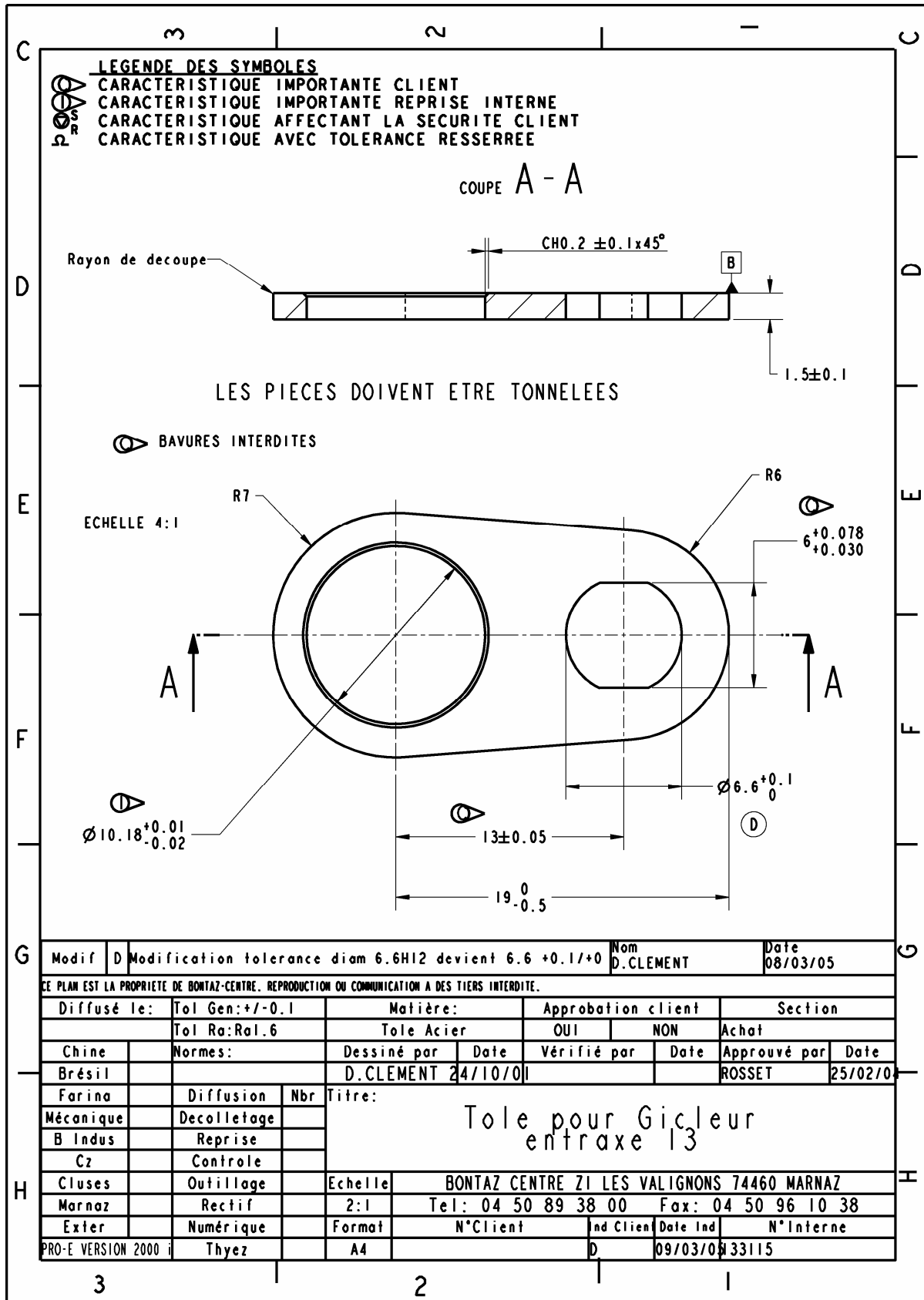
**The part has to meet the following standards in material and surface without any damages, deformation or laminations.**

Unterlagen References
VW 011 55
VW 105 14
VW 105 40
VW 911 01
VW 911 00
VW 150 60
VW 105 50
DIN 1451
VDA 260
TL 211
PV 1200



part engine compartment left 420.813.345

# PŘÍLOHA P IV: TECHNICKÝ VÝKRES KOVOVÉHO VÝLISKU- POVRCHOVOU ÚPRAVOU JE OMÍLÁNÍ



## **PŘÍLOHA P V: POVRCHOVÁ ÚPRAVA**

### **FOSFÁTOVÁNÍ – PRASKLINY NA POVRCHU KUŽELE**

