

VŠB – Technická Univerzita Ostrava
Fakulta strojní
Katedra mechanické technologie

Měření hloubkové účinnosti elektrolytů

Measurement of Depth Efficiency

Electrolytes

Student:

Zbyněk Tunys

Vedoucí bakalářské práce:

Ing. Hana Koníčková

Zadání bakalářské práce

Student: **Zbyněk Tunys**
Studijní program: B2341 Strojírenství
Studijní obor: 2303R002 Strojírenská technologie
Téma: **Měření hloubkové účinnosti elektrolytů**
Measurement of Depth Efficiency Electrolytes
Jazyk vypracování: čeština

Zásady pro vypracování:

1. Rešerše, trendy elektrolytického vylučování kovů v praxi.
2. Princip elektrolýzy, parametry, specifikace a charakteristika galvanických lázní jejich přísad, složek a předpokládaný vliv na hloubkovou účinnost.
3. Metodika přípravy experimentální činnosti, měření v Haring - Blumově, Hullově cele.
4. Vyhodnocení, grafické zpracování a závěr.

Seznam doporučené odborné literatury:


CYRUS, Z., CHOCHOLOUŠEK, J., KRISTOFORY, F. a VÍTEK, J. *Kurz galvanizérů 1*. Učební texty a návody do cvičení, 1. vyd. Ostrava: VŠB-TU Ostrava, 1996, 144 s.
KRISTOFORY, F., SZELAG, P., TAITLOVÁ, J. a ŠULC, I. *Kurz galvanizérů 2*. Učební texty a návody do cvičení. 1. vyd. Ostrava: VŠB-TU Ostrava, 1996, 108 s.
STRAUCH, A. *Galvanotechnisches Fachwissen*. Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1987, 511s.
PRŮŠEK, J. a kol. *Hodnocení jakosti a účinnosti protikorozních ochranných povrchových úprav strojírenských výrobků*. Praha: SNTL, 1985, 288 s.
BARTL, D. O., MUDROCH, O. *Technologie chemických a elektrochemických povrchových úprav, I. díl*. Praha: SNTL, 1956, 448 s.

Formální náležitosti a rozsah bakalářské práce stanoví pokyny pro vypracování zveřejněné na webových stránkách fakulty.


Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Hana Koníčková**

Datum zadání: 21.12.2018

Datum odevzdání: 20.05.2019


Ing. Lucie Krejčí, Ph.D.
vedoucí katedry




prof. Ing. Ivo Hlavatý, Ph.D.
děkan fakulty

Místopřísežné prohlášení studenta

Prohlašuji, že jsem celou bakalářskou práci včetně příloh vypracoval samostatně pod vedením vedoucího bakalářské práce a uvedl jsem všechny použité podklady a literaturu.

V Ostravě dne **20. Května 2019.**



.....
Podpis studenta

Prohlašuji, že:

- jsem si vědom, že na tuto moji závěrečnou bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. Zákon o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (dále jen Autorský zákon), zejména § 35 (Užití díla v rámci občanských či náboženských obřadů nebo v rámci úředních akcí pořádaných orgány veřejné správy, v rámci školních představení a užití díla školního) a § 60 (Školní dílo),
- beru na vědomí, že Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava (dále jen „VŠB-TUO“) má právo užít tuto závěrečnou bakalářskou práci nekomerčně ke své vnitřní potřebě (§ 35 odst. 3 Autorského zákona),
- bude-li požadováno, jeden výtisk této bakalářské práce bude uložen u vedoucího práce,
- s VŠB-TUO, v případě zájmu z její strany, uzavřu licenční smlouvu s oprávněním užít dílo v rozsahu § 12 odst. 4 Autorského zákona,
- užít toto své dílo, nebo poskytnout licenci k jejímu využití, mohu jen se souhlasem VŠB-TUO, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly VŠB-TUO na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše),
- beru na vědomí, že - podle zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů - že tato bakalářská práce bude před obhajobou zveřejněna na pracovišti vedoucího práce, a v elektronické podobě uložena a po obhajobě zveřejněna v Ústřední knihovně VŠB-TUO, a to bez ohledu na výsledek její obhajoby.

V Ostravě dne **20. Května 2019.**



.....
Podpis autora práce

Jméno a příjmení autora práce:

Zbyněk Tunys

Adresa trvalého pobytu autora práce:

Temnická 11, 787 01 Šumperk

ANOTACE BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

TUNYS, Z. *Měření hloubkové účinnosti elektrolytů: bakalářská práce*. Ostrava: VŠB–Technická univerzita Ostrava, Fakulta strojní, Katedra mechanické technologie, 2019, 41 s. Vedoucí práce: Koníčková, H.

Bakalářská práce se zaměřuje na metodu vylučování anorganických povlaků na bázi mědi. V teoretické části se zabývá trendy vylučování těchto povlaků, jejich fyzikálně-mechanickým vlastnostem, fungování elektrolyzy a charakteristice galvanických lázní. V experimentální části jsou předmětem sledování parametry elektrolyzy, povrchové napětí a jejich vliv na hloubkovou účinnost. Experimenty byly provedeny v Hullově cele.

ANNOTATION OF BACHLEOR THESIS

TUNYS, Z. *Measurement of Depth Efficiency Electrolytes: Bachelor Thesis*. Ostrava: VŠB–Technical University of Ostrava, Faculty of Mechanical Engineering, Department of Mechanical technology, 2019, 41 p. Thesis head: Koníčková, H.

The bachleor thesis researches the method of plating inorganic coatings based on copper. The theoretical part deals with plating trends, their physically-mechanical properties, functioning of electrolysis and galvanic bath characteristics. In the experimental part are subjects of research, the parameters of electrolysis, surface tension and their effect on depth efficiency. Experiments were made in Hull's cell.

Seznam použitých značek a symbolů	8
Úvod.....	9
1. VÝVOJ ELEKTROCHEMICKÉHO VYLUČOVÁNÍ.....	10
1.1. Historie.....	10
1.2. Současnost.....	10
2. ELEKTROCHEMICKÉ VYLUČOVÁNÍ POVLAKŮ	11
2.1. Anorganické povlaky kovů	12
2.1.1. Chromování	12
2.1.2. Mědění.....	12
2.1.3. Niklování	13
2.1.4. Stříbření	13
2.1.5. Zinkování.....	14
2.1.6. Zlacení	14
2.2. Požadavky na vytvoření povlaku	14
2.3. Příklad technologického postupu pro mědění	15
2.4. Charakteristika galvanických lázní.....	15
2.4.1. Lázně pro galvanické mědění	15
2.4.2. Kyselé mědicí lázně	16
2.4.3. Základní složky kyselých mēdicích lázní.....	16
3. PRINCIP ELEKTROLÝZY	18
3.1. Faradayovy zákony.....	19
4. HLOUBKOVÁ ÚČINNOST	21
4.1. Metody měření hloubkové účinnosti	21
4.1.1. Metoda měření v Hullově cele.....	21
4.1.2. Metoda měření v Haring-Blumově cele	22
5. METODIKA PŘÍPRAVY – EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	24
5.1. Měření v Hullově cele.....	25
5.1.1. Příprava elektrolytu.....	25

5.1.2.	Postup měření	26
5.1.3.	Zhodnocení vzorků	27
5.2.	Stalagmometrie.....	31
5.2.1.	Popis experimentu.....	31
5.2.2.	Postup měření	32
5.2.3.	Naměřené hodnoty a vypočítané hodnoty	33
5.3.	Měření tloušťky	35
5.3.3.	Popis měření	35
5.3.4.	Naměřené hodnoty	36
6.	Závěr	39
7.	Seznam použité literatury	41

Seznam použitých značek a symbolů

Značka	Popis	Jednotky
A_e	elektrochemický ekvivalent	$[\text{C}\cdot\text{mol}^{-1}]$
Q	elektrický náboj	$[\text{C}]$
M_m	molární hmotnost	$[\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}]$
z	počet elektronů přijatý kationtem	$[-]$
F	Faradayova konstanta	$[\text{C}\cdot\text{mol}^{-1}]$
m	hmotnost kapky	$[\text{g}]$
m_{ref}	hmotnost kapky srovnávací kapaliny	$[\text{g}]$
g	gravitační zrychlení	$[\text{m}\cdot\text{s}^{-1}]$
R	vnější poloměr kapiláry	$[\text{mm}]$
K	konstanta stalagmometru	$[-]$
γ	povrchové napětí	$[\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}]$
γ_{ref}	povrchové napětí srovnávací kapaliny	$[\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}]$

Úvod

Existují různé způsoby nanášení anorganických povlaků na bázi kovů. Každá technologie je specifická a má zásadní vliv na výsledné fyzikálně-mechanické vlastnosti povlakového systému. Mezi tyto technologie patří například pokovování chemické, elektrochemické, ponorem v roztavených lázních, difuzní pokovování nebo žárové nástřiky. Významnou technologií, kterou se v práci zabývám, je právě elektrolytické vylučování měděných povlaků z vodných roztoků jejich solí. Elektrolyza, která se při této technologii využívá, je proces, který při průchodu stejnosměrného proudu kapalinou vyvolává chemické změny na elektrodách. Samotná elektrolyza má mimo elektrolytického vylučování kovů také mnoho dalších využití, mezi nejvýznamnější z nich patří například rozklad různých sloučenin, galvanické leptání a čištění kovů, nebo se také využívá pro vytvoření oxidických povlaků, v akumulátorech a další. Při elektrolytickém vylučování kovů je elektrolyzou na elektrodách vylučována tenká vrstva kovu např. niklu, mědi, chromu nebo zinku na povrch materiálu a vzniká tak nový povrch. Takto vytvořený povrch chrání základní materiál součásti před korozí či mechanickým poškozením, současně se používá i ke zlepšení vzhledu. Pro vyloučení povlaku s požadovanými fyzikálně-mechanickými vlastnostmi je potřeba dodržet mnoho zásad a parametrů. Mezi důležité parametry patří například proudová hustota, správná hladina pH, optimální složení lázně a teplota lázně. Tyto aspekty jsou na sobě vzájemně závislé a je nutné je volit tak, aby došlo k vyloučení povlaku s požadovanými výslednými vlastnostmi. Důležitá je také správná volba technologického postupu, ve kterém jsou zahrnuty předúpravy povrchu, které jsou nezbytné pro dostatečnou přilnavost k základnímu materiálu.

1. VÝVOJ ELEKTROCHEMICKÉHO VYLUČOVÁNÍ

Rostoucí požadavky ekologického charakteru, jsou jedním z hlavních motorů vývoje nových technologií v oblasti povrchových úprav. Jedná se o sledování kvality odpadních vod, která je negativně ovlivněna likvidací odpadů ze starých automobilů, spotřebního zboží, které je povrchově upraveno anorganickými povlaky kovů. Tento vývoj mající za úkol odstranění škodlivých látek z procesu i samotného produktu, nemusí být vždy prospěšný kvalitě.

1.1. Historie

První zmínky o pokusech vylučování kovů z roztoků, sahají až do pátého století našeho letopočtu. Po několik staletí zkoumali středověcí alchymisté tyto technologie, při kterých však nebylo využíváno elektrolyzy. První kdo se v nemalé míře zasadil o objev elektrolyzy, byl profesor anatomie a chirurgie Luigi Galvani. Při preparaci žáby totiž zjistil, že její stehenní sval reaguje trhavými pohyby na elektrické výboje v její blízkosti. Na tento objev navázal Alessandro Volta, který v roce 1800 jako první sestrojil elektrochemický článek, který však nebyl dostatečně efektivní, aby mohl být reálně využíván. Následně v roce 1805 bylo realizováno první skutečné galvanické pokovení, konkrétně pozlacení stříbrných předmětů. Pro technické účely se však elektrochemické povlakování začalo využívat přibližně o 50 let později v Anglii a USA, kde probíhalo výhradně vylučování zinku a to pouze v kyselých lázních. Postupně bylo zkoumáno různých přísad, které měly vylepšit kvalitu těchto zinkových vrstev. Tyto výzkumy nakonec vyústili na počátku 20. století v úspěšné využívání kyanidových lázní, které byly následně využívány téměř celé 20. století. Vylučování z těchto lázní bylo velice efektivní a jednoduché, nicméně na počátku 90. let 20. století bylo zakázáno pro svoji toxicitu.¹

1.2. Současnost

V současnosti tedy kyanidové lázně byly nahrazeny lázněmi kyselými. Bohužel důsledkem tohoto nahrazení je větší náročnost na předúpravy povrchu povlakovaných předmětů, čistotu lázní, v neposlední řadě také menší efektivita postupů a horší kvalita výsledného povlaku. Na druhou stranu toto nahrazení dává prostor k výzkumu modernějších technologií. Nevýhody spojené s používáním kyselých mědicích lázní jsou částečně kompenzovány používáním různých přísad elektrolytů, ať už základních nebo leskutvorných, které jsou hlavním předmětem tohoto vývoje v oblasti elektrolytů.²

2. ELEKTROCHEMICKÉ VYLUČOVÁNÍ POVLAKŮ

V sériové výrobě se součásti pokovují ve výrobních linkách. Ty jsou vybaveny několika vanami. Mimo samotné vany pro pokovování jsou zde i vany pro odmašťování, pasivaci, oplachování aj. Linky mohou být závěsové nebo bubnové. Závěsové linky jsou vhodné pro pokovení především rozměrnějších dílů. Jsou vybaveny závěsy, na které se větší zboží ručně. Mají také tu nevýhodu, že je zboží věšeno na háčky, které jsou na jednom místě se součástí celou dobu v kontaktu, proto se v tomto místě povlak nevyloučí. Další typem jsou linky bubnové, které mohou být plněny i automaticky. Zboží je zde umístěno volně ve speciálních bubnech, které se v průběhu procesu otáčejí a tak napomáhají rovnoměrnějšímu rozložení povlaku na součásti.³



Obrázek č. 2 – závěsová linka³



Obrázek č. 1 – bubnová linka³

2.1. Anorganické povlaky kovů

V průmyslové praxi existuje široká škála možných technologií. Elektrochemicky lze vylučovat povlaky dekorativní, korozně-ochranné a funkční. Každá technologie má svá specifika a výhody.

2.1.1. Chromování

Chrom je stříbrný až bílý s poměrně vysokou teplotou tání. Jeho povlaky mají při dostatečné tloušťce velmi dobré antikoroziční vlastnosti, jsou také využívány pro svoji vysokou tvrdost a ořezuvzdornost. V atmosféře se na nich vylučuje tenká pasivační vrstva chránící kov, která zabraňuje reakci s kyslíkem a následné



Obrázek č. 3 – pochromovaná baterie¹⁰

oxidaci. Velmi významné je pokovení tvrdým chromem, které vytváří velmi tvrdé a ořezuvzdorné vrstvy. Takové povlaky se využívají například v automobilovém průmyslu pro komponenty do motorů, ve strojním průmyslu pro tyče a trubky hydraulických válců, hřídele, ložiska a v neposlední řadě také pro řezné nástroje. Společně s povlaky měděnými a niklovými také tvoří nejčastější povlakové systémy vhodné pro dekorativní účely a zároveň si zachovávají vysokou korozní odolnost.^{2,4}

2.1.2. Mědění

Měď je načervenalé zbarvený kov s dobrou tažností, povlaky na této bázi jsou velmi rozšířené. Jsou vhodné i jako mezivrstva v povlakových systémech. Používají se zejména pro své vynikající funkční vlastnosti. Díky dobré elektrické vodivosti mědi jsou nejčastěji využívány v elektrotechnice, její dobrá tepelná vodivost je vhodná pro výrobu topných systémů. Další aplikací je také díky svým dobrým antikorozičním vlastnostem využití například pro střešní krytiny. K dobrým antikorozičním vlastnostem přispívá fakt, že se v atmosférickém prostředí měděné povlaky pokrývají tenkou zelenou vrstvou uhličitanu měďnatého, která chrání kov proti další oxidaci. Tento proces vytváření ochranné vrstvy se nazývá pasivace. Vzhledové vlastnosti mědi jsou taktéž vhodné k dekorativním účelům,

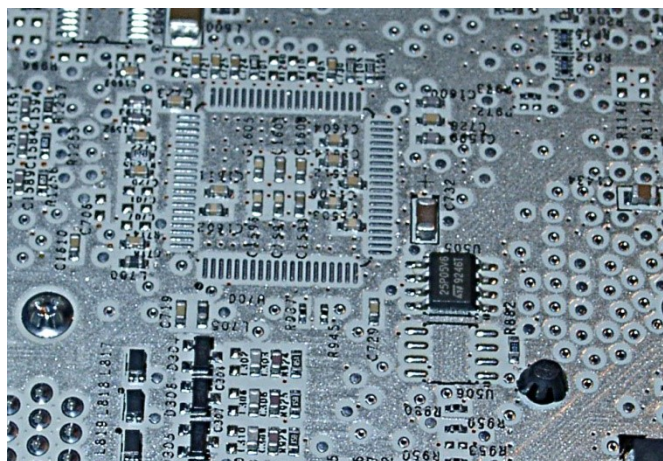
příkladem může být galvanoplastika, pro zachování vzhledu po delší dobu je však vhodné povlak dodatečně chránit lakem, nebo povrch uměle pasivovat.³

2.1.3. Niklování

Nikl je bílý až slabě nažloutlý kov. Výhodou elektrochemicky vylučovaných niklových povlaků je vysoká korozní odolnost a dobré dekorativní vlastnosti. Vysoká korozní odolnost je však podmíněna homogenitou vrstvy, při vzniku trhlin a póru totiž dochází v těchto místech ke korozi. U těchto povlaků můžeme leštěním dosáhnout vysokého lesku, proto jsou hojně využívány k dekorativním účelům, příkladem může být výroba mincí. Jsou často používány také k obnovení opotřeбенých a zkorodovaných součástí, na ochranu provozního vybavení v dílnách, nebo pro výrobu forem například v automobilovém průmyslu.^{2,4}

2.1.4. Stříbření

Stříbro je bílý kov poměrně malé mechanické pevnosti. Přímé pokovení základního materiálu stříbrným povlakem se využívá jen velmi zřídka. Často se tyto povlaky využívají spíše jako mezivrstva. Pro jeho atraktivní vzhled se s těmito povlaky můžeme setkat ve šperkařství, ať už jako finální vrstva, nebo mezivrstva před zlacením. Funkční povlaky tohoto



Obrázek č. 4 – postříbřené kontakty plošného spoje¹¹

kovu jsou zase využívány pro svoji vodivost v elektrotechnice, např. na plošných spojích nebo i v automobilovém průmyslu. V případě funkčních povlaků se jedná o tzv. tvrdé stříbření, které má oproti čistému stříbru matnější charakter. Příznivou vlastností tohoto kovu je také vynikající korozní odolnost po předchozí pasivaci, v takovém případě zoxidovaná povrchová vrstva zčerná a chrání kov před další korozi.^{2,6}

2.1.5. Zinkování

Elektrolyticky vylučované zinkové povlaky jsou nejčastěji používány pro ochranu oceli proti korozi. Jsou vůči základnímu materiálu katodou, proto nekoroduje základní materiál, ale samotný povlak, který se po nějaké době vyznačuje úbytkem tloušťky vlivem elektrochemické koroze. Za rok se tyto úbytky v atmosféře pohybují v hodnotách 0,01 – 80 μm , podle druhu prostředí ve kterém se nacházejí. Rizikovým faktorem pro tyto povlaky je vlhkost především v uzavřených neodvětrávaných prostorách. Často se využívají například jako protikorozní ochrana plechů, krytin nebo zábradlí.^{2,3}

2.1.6. Zlacení

Zlato je bílo-žlutý, chemicky poměrně odolný kov. Jeho klíčovou vlastností je jeho elektrická vodivost. Povlaky tohoto kovu se proto podobně jako u těch stříbrných využívají v elektronice pro pozlacování kontaktů. Mimo jeho funkční vlastnosti je taktéž žádán pro jeho atraktivní vzhled, proto se s technologií galvanického zlacení můžeme setkat i ve šperkařství. Vzhledem k ušlechtilosti, se přímé pokovení vrstvy zlata na základní materiál nehodí. Před vyloučením zlaté vrstvy je proto nutné vytvořit mezivrstvy jiných kovů, např. mědi či niklu, čímž se povlakovaná vrstva stane pevnější.⁵

2.2. Požadavky na vytvoření povlaku

Vyloučení povlaku s požadovanými vlastnostmi je možné při splnění mnoha podmínek. Jednou z těchto podmínek je správná volba technologického postupu, který se pro každý druh galvanického pokovování může lišit. Tento postup nám zajistí například správně připravený povrch předmětu před samotným pokovením. Dalším důležitým faktorem je použití vhodného typu lázně a jejich přísad. Je vhodné také sledovat podmínky v těchto lázních (pH, teplota, proudová hustota, napětí, míchání lázně aj.). Všechny tyto faktory významně ovlivňují nejen mechanické a dekorativní vlastnosti povlaku, ale i ekonomickou stránku výroby.⁷

2.3. Příklad technologického postupu pro mědění

V minulosti bylo velice výhodné využívání kyanidových mědicích lázní, které měly oproti kyselým mědicím lázním jednodušší údržbu, povlak z nich vyloučený měl také lepší fyzikálně-mechanické vlastnosti. Naproti tomu však měly horší vzhledové vlastnosti a tak se využívaly především pro předmědění. V současné době, však tyto lázně byly nahrazeny bezkyanidovými, kvůli jejich toxicitě. Nyní se nejčastěji využívá kyselých mědicích lázní v kombinaci s mezivrstvou bronzu, mosazi nebo niklu. Jako příklad proto uvádím doporučený technologický postup pro kyselé mědění s niklovou mezivrstvou: ⁴

1. Hrubé odmaštění
2. Elektrolytické odmaštění
3. Oplach dvoustupňový protiproudý
4. Aktivace (dekapování) v kyselině
5. Oplach dvoustupňový protiproudý
6. Aktivace (dekapování) v kyselině sírové
7. Oplach dvoustupňový protiproudý
8. Mědění v kyselé lázni
9. Oplach dvoustupňový protiproudý

2.4. Charakteristika galvanických lázní

Dělení galvanických lázní:

a) Podle pH

Kyselé, Alkalické (kyanidové) ²

b) Podle nosných aniontů

Síranové, Chloridové, Kyanidové, Pyrofosforečnanové, Polychromované ²

2.4.1. Lázně pro galvanické mědění

Ve většině případů se setkáváme s lázněmi kyselými, nejčastěji na bázi síranů, v malé míře se používají i lázně fluoroboritanové. V minulosti, ale byly hojně využívány také

lázně kyanidové, které však byly pro svoji toxicitu zakázány. Jejich používání, však bylo v mnoha ohledech jednodušší (údržba lázně, spolehlivost procesu) a také ekonomičtější.²

2.4.2. Kyselé mědicí lázně

Kyselých mědicích lázní se v současné době využívá ve většině případů. Jak již bylo zmíněno, oproti alkalickým lázním jsou kyselé náročnější na údržbu elektrolytu, také jsou náročnější na předúpravy povrchu pokovovaných předmětů, to úzce souvisí s ekonomikou procesu. Výsledný povlak, taktéž není tak kvalitní jako při použití alkalických lázní, hloubková účinnost a vyrovnávací schopnost těchto lázní je mnohem menší.²

2.4.3. Základní složky kyselých mědicích lázní

- Síran měďnatý
- Kyselina sírová
- Chloridové ionty
- Leskutvorné přísady

Síran měďnatý

Síran měďnatý je nejdůležitější složkou elektrolytu, nesoucí měďnaté kationty. Koncentrace této složky se v elektrolytu pohybuje v 180 – 230 g/l. Pro speciální případy pokovování otvorů na plošných spojích se pokovuje s menším obsahem 70 – 120 g/l, v takovém případě je ale vylučovací rychlost mědi snížena.⁴

Kyselina sírová

Obsah kyseliny sírové v elektrolytu se pohybuje mezi 50 – 70 g/l. Pro speciální případy pokovení s nižším obsahem síranu měďnatého je obsah kyseliny 150 – 190 g/l. Kyselina sírová zvyšuje vodivost elektrolytu a vyšší obsah příznivě ovlivňuje hloubkovou účinnost lázně.⁴

Chloridové ionty

Chloridové ionty v kombinaci s vhodnou proudovou hustotou ovlivňují lesk vyloučeného povlaku. Pro lesklé mědicí lázně se jejich obsah pohybuje v rozmezí 40 – 100 mg/l, v tomto případě jsou chloridové ionty součástí systému leskutvorných přísad. Matné povlaky se naopak vylučují při nízkém obsahu chloridů v kombinaci s nízkými

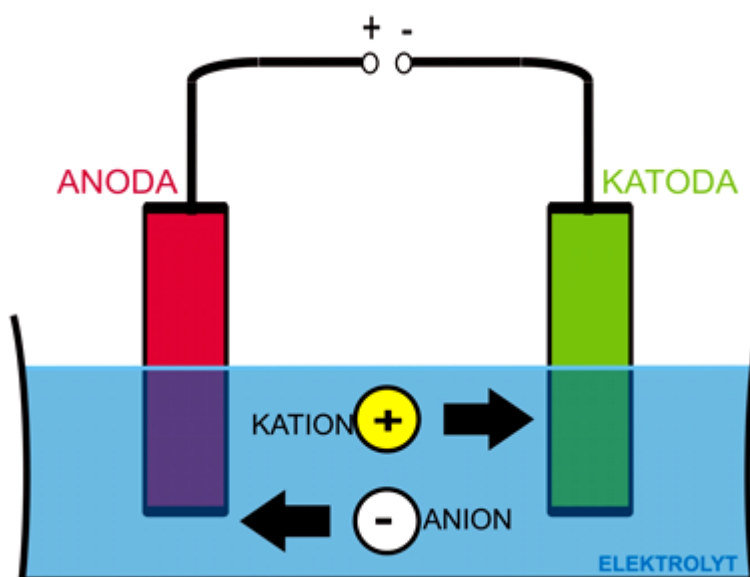
proudovými hustotami. Vysoký obsah chloridů v lázni je nežádoucí, v kombinaci s velkými proudovými hustotami se vytváří matný a nepravidelný povlak.⁴

Leskutvorné přísady

V kombinaci s chloridovými ionty zlepšují vzhledové vlastnosti povlaku, především lesk a zobrazivost. Také zlepšují vyrovnávací schopnost povlaku. V současné době se používá organických leskutvorných přísad, které lze rozdělit do tří skupin: základní leskutvorné přísady, neionogenní tenzidy a fenazinová barviva.⁴

3. PRINCIP ELEKTROLÝZY

Elektrolýza je fyzikálně-chemický jev, který probíhá na elektrodách při průchodu stejnosměrného elektrického proudu kapalinou nebo taveninou a to způsobuje chemické změny na elektrodách. Vodivá kapalina obsahuje směs aniontů a kationtů, které vznikly disociací, jinak řečeno rozkladem iontů do roztoku. Průchod stejnosměrného elektrického proudu způsobuje pohyb kladných iontů k záporné elektrodě a zároveň záporných iontů ke kladné elektrodě. Tento jev je znázorněn na obrázku č. 6.^{2,8}



Obrázek č. 5 – schéma elektrolýzy⁸

Kladná elektroda se označuje jako anoda, tato elektroda přitahuje anionty (záporně nabitě ionty) a probíhají na ni oxidační reakce. Když se ionty dostanou na elektrodu, tak odevzdávají svůj náboj a stávají se z nich elektricky neutrální atomy a molekuly, poté se mohou vylučovat na povrch elektrod nebo mohou chemicky reagovat s materiálem elektrody nebo elektrolytem. Záporná elektroda se označuje jako katoda, ta přitahuje kationty (kladně nabitě ionty) a probíhají na ni redukční reakce. Na elektrodách může docházet k chemickým reakcím mezi ionty a elektrodou, mezi ionty samotnými nebo mezi ionty a elektrolytem. Na anodě, k níž jsou přitahovány anionty, dochází k oxidaci. Na katodě, ke které putují kationty, dochází k redukci. Pokud se na některou z elektrod vylučují ionty kovů, hovoříme o galvanickém pokovování.^{2,7,8}

Každý kov má svůj vlastní elektrický potenciál, který určuje vazby tohoto kovu vůči roztoku. Tyto potenciály kovů však není možné měřit absolutně, proto se měří pouze relativní elektrický potenciál vůči vodíku. Ostatní kovy mají vůči němu buď kladný, nebo

záporný potenciál. Kovy s kladným potenciálem vůči vodíku, označujeme jako ušlechtilé, naopak ty se záporným se označují jako neušlechtilé. K tomu aby elektrolýza fungovala, musí se kov vylučovat z roztoku svých iontů. Proto je potřebné na elektrody vložit takové napětí, které odpovídá potenciálovému rozdílu mezi vybíjenými ionty a kovem. ²

Tabulka č. 1 – standardní elektrodový potenciál kovů ²

Elektroda	E° [V]	Elektroda	E° [V]
Li ⁺ /Li ⁰	-3,01	Co ²⁺ /Co ⁰	-0,27
Rb ⁺ /Rb ⁰	-2,98	Ni ²⁺ /Ni ⁰	-0,23
K ⁺ /K ⁰	-2,92	Sn ²⁺ /Sn ⁰	-0,14
Ca ²⁺ /Ca ⁰	-2,84	Pb ²⁺ /Pb ⁰	-0,126
Na ⁺ /Na ⁰	-2,713	2H⁺/H₂	0,00
Mg ²⁺ /Mg ⁰	-2,38	Sb ³⁺ /Sb ⁰	+0,1
Al ³⁺ /Al ⁰	-1,66	Bi ³⁺ /Bi ⁰	+0,226
Mn ²⁺ /Mn ⁰	-1,05	Cu ²⁺ /Cu ⁰	+0,36
Zn ²⁺ /Zn ⁰	-0,763	Cu ⁺ /Cu ⁰	+0,52
Cr ³⁺ /Cr ⁰	-0,71	Hg ²⁺ /Hg ⁰	+0,798
Fe ²⁺ /Fe ⁰	-0,44	Ag ⁺ /Ag ⁰	+0,799
Cd ²⁺ /Cd ⁰	-0,402	Hg ²⁺ /Hg ⁰	+0,854
Tl ⁺ /Tl ⁰	-0,335	Au ³⁺ /Au ⁰	+1,42

3.1. Faradayovy zákony

Dva zákony, které stanovil Michael Faraday, jsou pro galvanotechniku velice důležité. Díky nim můžeme vypočítat dobu pokovení pro různé hmotnosti vyloučeného kovu. Dále díky těmto zákonům můžeme optimalizovat i jiné parametry při procesu pokovování. Můžeme upravovat například katodovou proudovou hustotu, která také ovlivňuje rychlost a dobu pokovení, nebo anodovou proudovou hustotu, která zase ovlivňuje vlastnosti elektrolytu. ²

První Faradayův zákon

„Množství látek přeměněných chemicky účinkem elektrického proudu je přímo úměrné velikosti elektrického náboje, který prošel elektrolytem“.²

$$m = A_e \cdot Q = A \cdot I \cdot t$$

kde: m ... hmotnost vyloučeného povlaku

A_e ... elektrochemický ekvivalent

Q ... elektrický náboj

I ... elektrický proud

t ... čas vylučování

Druhý Faradayův zákon

„Hmotnostní množství různých látek přeměněných na elektrodách průchodem stejného elektrického náboje jsou k sobě v poměru svých ekvivalentních hmotností.“²

$$A_e = \frac{M_m}{z \cdot F}$$

kde: M_m ... molární hmotnost

z ... počet elektronů přijatých kationtem

F ... Faradayova konstanta, $F = 96480 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

4. HLOUBKOVÁ ÚČINNOST

Podle Faradayových zákonů se více povlaku vyloučí tam, kde je proudová hustota vyšší. Množství vyloučeného povlaku v určitém místě tedy závisí na hustotě elektrického proudu v jednotlivých místech katody. Tato hustota je dána tvarem elektrického pole mezi dvěma elektrodami. Tento tvar je možné v praxi ovlivňovat rozmístěním elektrod, tvarem vany, nebo jinými předměty v elektrolytu. Pokud není tvar elektrického pole ovlivňován jinými elektrochemickými procesy, hovoříme o tzv. primárním rozdělení proudu. Toto rozdělení lze přesně definovat jen v některých případech pro jednoduché tvary. Obecně však platí, že hustota proudu je na vyvýšených místech a hranách větší, naopak v prohlubních a na velkých plochách klesá na minimum. Dosáhnout v praxi při pokovování primárního rozložení proudu však není možné, je totiž ovlivňováno transportními jevy. *“Hloubková účinnost je určena obecně jako poměr hmotností povlaku vyloučeného na dvou různě vzdálených plochách od anody (v procentech), přičemž je očekáváno, že poměr hmotností by měl odpovídat poměru jejich vzdáleností od anody“.*^{2,4}

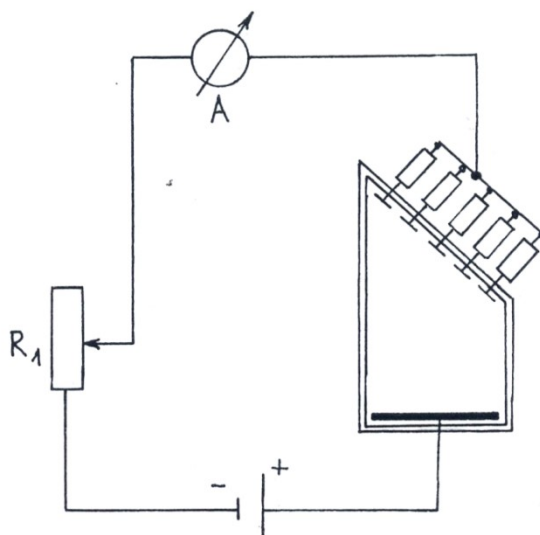
4.1. Metody měření hloubkové účinnosti

Měření hloubkové účinnosti galvanických lázní se v praxi nejčastěji realizuje dvěma způsoby. Každý z nich nám poskytuje trochu jiné informace a je vhodné jich požit v jiných situacích.

4.1.1. Metoda měření v Hullově cele

Experiment se provádí se ve speciální vaničce lichoběžníkového tvaru o objemu 250 ml, konstrukce je zřejmá z obr. 7. Je vyrobena z chemicky stálého a elektricky nevodivého materiálu. Jsou v ní umístěny dvě plošné elektrody. Katoda je vůči anodě umístěna šikmo. Vanička může být vybavena i zařízením pro míchání, které může být realizováno například malými otvory pro vhánění vzduchu. Tato metoda je hojně využívána v praxi ve výrobních linkách pro sledování jakosti v procesu pokovení, kde se můžeme setkávat s různými problémy. Tyto problémy mohou vzniknout v důsledku špatné chemické koncentrace elektrolytu nebo přetahování nečistot z pokovovacích regálů. Výhoda spočívá v rychlosti a jednoduchosti tohoto měření, také v možnosti provést experiment ve výrobních linkách přímo při procesu pokovení bez jeho přerušení. Tato metoda má však i určité nevýhody, neposkytuje totiž přesné výsledky koeficientů hloubkového účinku. Hodnotí se především výsledný vzhled vyloučeného povlaku. Princip spočívá v tom, že v každém místě šikmé katody je povlak vylučovaný při jiné hustotě elektrického proudu a výsledný povlak tak má

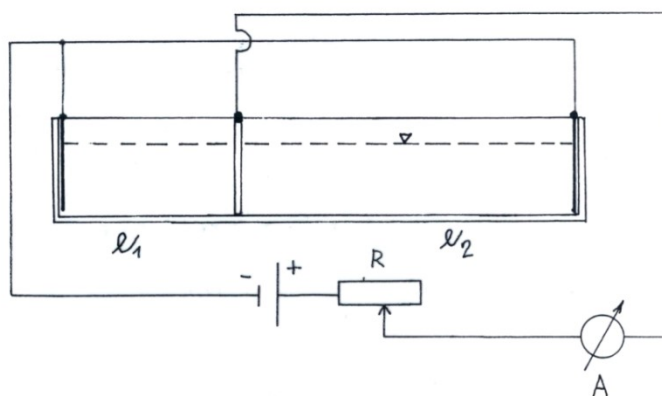
i jiné vlastnosti (barva, tloušťka, velikost zrna). Na bližším konci katody s větší hustotou proudu se vylučuje obvykle černý, spálený hrubozrnný povlak. Naopak na druhém konci je povlak tenký a bílý. Střední část katody by pak měla dosahovat požadované tloušťky, barvy a lesku povlaku.²



Obrázek č. 6 – schéma Hulova experimentu

4.1.2. Metoda měření v Haring-Blumově cele

Měření probíhá ve dlouhé vaně, úzké pokovovací vaně s rozměry 100×600×50 mm s jednou anodou mezi dvěma katodami obvykle umístěnými v relativních vzdálenostech 5:1 ($K=5$) od anody (tento poměr může být i jiný), tyto katody jsou děrované pro správné mísení elektrického pole v celém objemu vany. Princip metody spočívá v porovnávání vah povlaku, vyloučeného na dvou katodách. Očekává se, že poměr vah povlaku by měl být stejný jako poměr vzdáleností katod od anody.⁸



Obrázek č. 7 – schéma Haring-Blumova experimentu

Tato metoda je složitější než metoda podle Hulla, ale oproti ní nám poskytuje i kvantitativní výsledky měření, také nám poskytuje podrobnější představu o optimálním rozložení elektrod. Vyhodnocení experimentu se realizuje pomocí koeficientů hloubkové účinnosti, které jsou definovány podle několika autorů: ⁹

**Tabulka č. 2 – koeficienty hloubkové účinnosti
pro Haring-Blumovu metodu**

Autor definice	Definice
Hart	$S = \frac{K \cdot m_2}{m_1} \cdot 100 \%$
Haring-Blum	$S = \frac{K - \frac{m_1}{m_2}}{K} \cdot 100 \%$
Heatly	$S = \frac{K - \frac{m_1}{m_2}}{K - 1} \cdot 100 \%$
British standard institution	$S = \frac{K - \frac{m_1}{m_2}}{K + \frac{m_1}{m_2}} \cdot 100 \%$

5. METODIKA PŘÍPRAVY – EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

V rámci experimentální části byly realizovány tyto experimenty:

- Měření v Hullově cele

Úkolem bylo připravit dvanáct vzorků pro následné porovnání mezi sebou. Pokovení těchto vzorků probíhalo v Hullově cele s různými parametry, obsahy leskutvorných přísad, také doba pokovení se v závislosti na parametrech měnila. Těmito vzorky bylo šest ocelových a šest měděných plechů, které byly ponořeny do elektrolytu plochou 50×100 mm. Jako elektrolyt jsem použil univerzální kyselou mědicí lázeň Pragopal Cu 2500. Na konci měření jsem mohl porovnat především vizuálně rozdíly mezi jednotlivými vzorky s rozdílnými parametry.

- Stalagmetrie

Předmětem sledování byl také elektrolyt, který jsem použil při experimentu v Hullově cele. Zjišťoval jsem jeho povrchové napětí, které úzce souvisí s vnitřním napětím vyloučeného povlaku. Toto povrchové napětí jsem zjišťoval tzv. kapkovou zkouškou neboli stalagmetricky. Principem této zkoušky je vážení kapek, které se odtrhnou od kapiláry. Povrchové napětí jsem stanovoval pro elektrolyty použité při povlakování ocelových plechů pokaždé s jinými obsahy leskutvorných přísad. Díky tomu jsem mohl specifikovat vliv těchto přísad na vnitřní napětí povlaku, které ovlivňuje jeho výsledné fyzikálně mechanické vlastnosti a také jeho vzhled.

- Světelná mikroskopie

Měření tloušťky probíhalo s pomocí světelného mikroskopu. Vybraný vzorek byl rozřezán, tak aby se vytvořil malý pásek přes celou šíři vzorku. Tento pásek byl postupně po malých částech opět rozřezán na menší kousky, tentokrát směrem kolmým k rovině povrchu vzorku. Vždy při každém dalším řezu jsem prostřednictvím mikroskopu vytvořil snímek, ze kterého jsem mohl shromažďovat data pro hodnocení průběhu tloušťky povlakované vrstvy po celé šíři vzorku.

5.1. Měření v Hullově cele

Pro měření v Hullově cele bylo potřeba si připravit pracoviště. Nezbytné pomůcky pro provedení procesu byly Hullové vaničky, jako elektrody jsme použili 12 měděných anod, 6 ocelových plechů jako katoda, 6 ocelových a 6 měděných plechů jako katoda. Dále elektrický zdroj s vodiči. K měření jsem také využíval komerční produkty firmy Pragochema jimiž byla kyselá elektrolytická lázeň Pragopal Cu 2500 a leskutvorné přísady Pragopal Cu 2501 a Pragopal Cu 2502, tyto produkty jsou k vidění také níže na obrázku. Pro předúpravy povrchu na základním materiálu jsme použili kyselinu chlorovodíkovou HCl (20%) a vídeňské vápno Star 50.

Úkolem bylo pokovit šest vzorků v podobě ocelových plechů měděným povlakem o předepsané tloušťce 15 μm a šest vzorků z plechů měděných, taktéž měděným povlakem o tloušťce 15 μm . Tyto plechy byly ponořeny do elektrolytu plochou 100×50 mm. Povlakovali jsme s různými proudovými hustotami a obsahy leskutvorných přísad viz. Tab. č. 3 Měl jsem za úkol porovnat jednotlivé vzorky povlakované s různými parametry a rozdílným složením elektrolytu. Hodnotil jsem rozdílné fyzikálně mechanické vlastnosti povrchu a vzhledu povrchu povlaku.

Tabulka č. 3 – seznam vzorků a jejich parametrů

vzorek č.	proudová hustota [A·dm ⁻²]	obsah leskutvorných přísad [ml·l ⁻¹]	doba pokovení [min]
1	2	0	60
2	5	0	12
3	2	8	60
4	5	8	12
5	2	16	60
6	5	16	12
7	2	0	60
8	5	0	12
9	2	2	60
10	5	2	12
11	2	6	60
12	5	6	12

5.1.1. Příprava elektrolytu

Před samotným měřením bylo potřeba si připravit elektrolyt. Jako první jsem si připravil a vyčistil zásobní vanu a doplnil do ¾ zásobní vanu destilovanou vodou, následně

bylo potřeba přidat potřebné množství kyseliny sírové. Toto množství jsem vypočítal podle příručky pro elektrolyt od výrobce podle uvedených tabulek. Po ohřátí elektrolytu na teplotu 60°C jsem za stálého míchání přisypal potřebné množství Pragogalu Cu 250 a rozpustil veškerou pevnou fázi. Následně jsem do elektrolytu přidal aktivní uhlí bez obsahu chloridů v množství 3 g/l a míchal jej po dobu 30 minut. Posledním krokem bylo lázeň převést do pracovní vany pomocí filtračního zařízení, které zabránilo přechodu zbytků aktivního uhlí.

5.1.2. Postup měření

Před samotným měřením bylo potřeba si připravit uvedené pomůcky. Jako první bylo nutné připravit elektrolyt bez leskutvorných přísad, ten byl nalit do dvou připravených Hulloových vaniček, v obou případech se stejným objemem. Následně bylo nutné chemicky předupravit povrch katod – vzorků. Nejdříve byly mořeny v HCl při pokojové teplotě s následným oplachem a odmaštěním vídeňským vápnem Star 50 s následným oplachem, a oplachem v demineralizované vodě. Poté jsem vzorky z jedné strany zaizoloval lepící páskou, upevnil ve vaničce a napojil na elektrody. Po upevnění byly vzorky povlakovány až na požadovanou tloušťku povlaku, která byla 15 μm , přičemž předepsané rychlosti pokovení byly 0,25 μm za minutu pro proudovou hustotu 2 $\text{A}\cdot\text{dm}^{-2}$ a 1,25 μm za minutu pro proudovou hustotu 2 $\text{A}\cdot\text{dm}^{-2}$. Po dokončení povlakování jsem tyto vzorky vyjmul z vaničky, provedl oplach a nakonec jsem je sušil. Další měření probíhalo vždy po přidání předem zvoleného množství leskutvorných přísad do elektrolytu obdobným způsobem.



Obrázek č. 8 – ukázka pracoviště s Hulloovou celou

Technologický postup

1. Moření vzorku v lázni na bázi HCl (20%), pokojová teplota
2. Oplach
3. Odmaštění – vídeňské vápno Star 50
4. Oplach
5. Oplach – demineralizovaná voda
6. Elektrolytické pokovení v Hullově cele
7. Oplach
8. Sušení

5.1.3. Zhodnocení vzorků

Jako první jsem pokovoval vzorky č. 1 až 6, kde základním materiálem byly ocelové plechy. Povlakování probíhalo za pokojové teploty o proudových hustotách 2 a 5 A·dm⁻² bez leskutvorných přísad, dále s obsahem 8 a 16 ml/l leskutvorných přísad opět při proudových hustotách 2 a 5 A·dm⁻²

Již na prvních vzorcích č. 1 a 2 povlakovaných bez leskutvorných přísad můžeme vidět rozdíly způsobené rozdílnou proudovou hustotou použitou pro pokovení. Zatímco u vzorku č. 1 se povlak částečně odlupuje, při větší proudové hustotě u vzorku č. 2 je povrch celistvější. Na vzorku č. 2 můžeme také vidět jev, který je spojený se specifickým tvarem Hullové cely, tím je spálený povlak na jeho levém kraji, který byl blíže k anodě.



Obrázek č. 9 – Vzorek č.1:
2 A/dm², bez leskutvorných přísad



Obrázek č. 10 – Vzorek č.2:
5 A/dm², bez leskutvorných přísad

Vzorky č. 3 a č. 4 byly povlakovány v elektrolytu již s obsahem leskutvorných přísad a to v koncentraci 8 ml/l. Oproti předchozím vzorkům můžeme zaznamenat větší lesk. Především u vzorku č. 10 však zaznamenáváme výrazné odlupování povlaku i v

jeho prostřední části, což může být důsledkem vnitřního prnutí povlaku způsobeného právě použitím leskutvorných přísad.



Obrázek č. 11 – Vzorek č.3:
2 A/dm², 8 ml/l leskutvorných přísad



Obrázek č. 12 – Vzorek č.4:
5 A/dm², 8 ml/l leskutvorných přísad

Na vzorcích č. 5 a č. 6 je vidět, že výsledky povlakování s nejvyšším obsahem leskutvorných přísad (16 ml/l) byly velmi neuspokojivé. Na vzorku č. 5 jsou zřetelně vidět šupiny po celé ploše vzorku. Na vzorku č. 6 se na levém kraji vyskytují dokonce nepovlakovaná místa. Dokonce ani není patrné zvýšení lesku oproti předchozím vzorkům č. 3 a č.4.



Obrázek č. 13 – Vzorek č.5:
2 A/dm², 16 ml/l leskutvorných přísad



Obrázek č. 14 – Vzorek č.6:
5 A/dm², 16 ml/l leskutvorných přísad

Následně byly povlakovány vzorky č. 7 až č. 12, kde byla základním materiálem měď. Povlakování probíhalo opět za pokojové teploty o proudových hustotách 2 a 5 A/m². U těchto vzorků byly použity jiné koncentrace leskutvorných přísad než u vzorků, kde byla základním materiálem ocel. Vzhledem k tomu, že povlakování probíhalo na základní materiál na bázi mědi, jsem očekával lepší výsledky než u vzorků ocelových.

Na první pohled je vidět, že se moje teorie potvrdila a skutečně mohou říci, že vzhled obou vzorků je uspokojivější než vzhled vzorků ocelových. K odlupování vrstvy dochází jen v minimální míře, nicméně i nadále je vidět stejně spálený povlak jako na ocelových vzorcích pokovovaných také bez leskutvorných přísad.



Obrázek č. 15 – Vzorek č. 7:
 $2 A/dm^2$, bez leskutvorných přísad

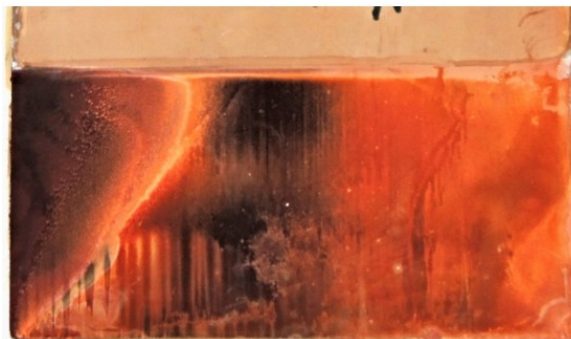


Obrázek č. 16 – Vzorek č. 8:
 $5 A/dm^2$, bez leskutvorných přísad

Na vzorcích č. 9 a č. 10 jsem oproti předchozím vzorkům žádné výrazné zvýšení lesku nezaznamenal. Stejně jako u ocelových vzorků je po přidání leskutvorných přísad vidět více povrchových vad povlaku, než u vzorků kde leskutvorné přísady použity nebyly.



Obrázek č. 17 – Vzorek č. 9:
 $2 A/dm^2$, 2 ml/l leskutvorných přísad



Obrázek č. 18 – Vzorek č. 10:
 $5 A/dm^2$, 2 ml/l leskutvorných přísad

Naopak u vzorků s obsahem leskutvorných přísad 4 ml/l je povlak spálený v menší míře než u vzorků č. 9 a 10. V některých částech vzorků jsou však vidět nepovlakovaná místa.



Obrázek č. 19 – Vzorek č. 11:
2 A/dm², 4 ml/l leskutvorných přísad



Obrázek č. 20 – Vzorek č. 12:
5 A/dm², 4 ml/l leskutvorných přísad

Mimo výše uvedené vzorky jsem povlakoval také vzorek, kde nebyl dodržen správný technologický postup procesu předúprav. Tento vzorek jsem pokovoval po nedostatečné chemické předúpravě. Základní materiál, kterým byla ocel, nebyl odmaštěn vídeňským vápnem, proto nebyla zajištěna dostatečná přilnavost povrchu. Výsledkem byl odlupující se spálený povlak. Vzorek je k vidění na obrázku č. 21.



Obrázek č. 21 – Ukázka vzorku po nedodrženém technologickém postupu

5.2. Stalagmometrie

U elektrolyticky vylučovaných povlaků je jedním z parametrů vnitřní napětí, jehož příčinou dochází k degradaci a ztrátě přilnavosti povlaku. Povlak může v důsledku vnitřního napětí praskat, odlupovat se a mohou v něm vznikat trhliny. Tento jev je charakteristický pro ušlechtilé kovy (například měď, stříbro, zlato). U těchto kovů se vyvíjí společně s jejich kationty díky nižšímu elektrodovému potenciálu i vodík, který způsobuje objemové změny povlaku. Tyto objemové změny jsou pak příčinou vnitřního pnutí povlaku.

5.2.1. Popis experimentu

V experimentu jsme k měření povrchového napětí využili stalagmometrickou metodu, která je založena na principu vážení kapek elektrolytu. Tato jednoduchá metoda není příliš náročná na drahé přístrojové vybavení. Obtížné je však měření při jiných teplotách, než je teplota laboratoře. Stalagmometr sloužící k měření povrchového napětí kapalin je tlustostěnná na konci zabroušená skleněná kapilára spojená s nádobkou na měřenou kapalinu, podobná pipetě.

Princip metody spočívá ve zjištění střední hmotnosti kapky, která se odtrhává působením gravitace od zabroušeného povrchu na konci kapiláry. V okamžiku odtržení platí:

$$m \cdot g = 2\pi \cdot R \cdot \gamma \quad (1)$$

Ve skutečnosti se odtrhává jen větší část této kapky. Korekce se provádí pomocí koeficientu ϕ , jehož hodnoty jsou tabelovány jako funkce výrazu $(R/V^{1/3})$. Metoda se používá především jako srovnávací, pak pro danou kapiláru platí:

$$\frac{\gamma}{\gamma_{ref}} = \frac{m}{m_{ref}} \cdot \frac{\phi}{\phi_{ref}} \quad (2)$$

Kde index ref označuje hodnoty pro srovnávací kapalinu. Pokud použijeme jako srovnávací kapalinu vodu, je poměr $\left(\frac{\phi}{\phi_{ref}}\right)$ blízký hodnotě 1, proto můžeme povrchové napětí γ počítat podle vztahu:

$$\frac{\gamma}{\gamma_{ref}} = \frac{m}{m_{ref}} \quad (3)$$

Povrchové napětí je dáno vztahem:

$$\gamma = K \cdot m \quad (4)$$

Konstanta stalagmometru je dána vztahem:

$$K = \frac{\gamma_{ref}}{m_{ref}} \quad (5)$$

Tabulka č. 4 – povrchové napětí vody

T [°C]	10	15	20	25	30	30	50
Y [mN·m ⁻¹]	74,22	73,49	72,75	71,97	71,18	69,56	67,91

5.2.2. Postup měření

Přípravné práce

Stalagmometr jsme nejprve vyčistili odmašťovacím roztokem STAR 50, následně několikrát vypláchli vodou, nakonec vypláchli i vodou demineralizovanou. Oplachovou vodu jsme nasáli pomocí pipetovacího nástavce z kádinky přes kapiláru. Stejným způsobem jsme vyčistili i kádinky pro vážení odkapávaného roztoku. Následně jsme kádinky vysušili, zvážili na laboratorních vahách a hmotnosti jsme zaznamenali. Následně jsme stalagmometr upevnili do laboratorního stojanu kapilárou směrem dolů.

Vlastní měření

1. Pod ústí kapiláry jsme umístili kádinku s měřenou kapalinou
2. Stalagmometr jsme naplnili kapalinou ze zásobní kádinky pomocí pipetovacího nástavce tak, aby hladina dosahovala přibližně 2/3 objemu zásobní baňky
3. Následně jsme nechali odkapat několik kapek z kapiláry. Kontrolovali jsme smáčení celého zabroušeného povrchu kapiláry. Pokud povrch kapiláry nebyl smáčen celý, bylo nutné stalagmometr znovu vyčistit a opláchnout. Dále jsme kontrolovali, zda se u ústí kapiláry netvoří bublinky. V takovém případě jsme bublinku odstranili pomocí filtračního papíru
4. Při správném odkapávání jsme nahradili kádinku pro odkapávání další kádinkou o již známé hmotnosti (váženku) a nechali odkapat vždy 10 kapek. Po odkapání požadovaného počtu kapek jsme opět vyměnili váženku za kádinku pro odkapávání.
5. Zvážili jsme váženku s odkapanou tekutinou a určili jsme průměrnou hmotnost jedné kapky.

Měření jsme pro vyšší přesnost opakovali pro každý roztok desetkrát a vypočítali průměrnou hodnotu kapky ze všech měření pro požadovaný roztok. Tento postup jsme nejprve provedli pro demineralizovanou vodu, která byla pro nás srovnávací kapalinou. Hodnotu povrchového napětí pro vodu jsme určili z tabulky č. 4. Postup jsme dále opakovali pro další měřené roztoky, konkrétně pro elektrolyt Pragopal Cu 2500 bez leskutvorných přísad, následně pro elektrolyt s 8 ml/l leskutvorných přísad a nakonec pro stejný elektrolyt s 16 ml/l leskutvorných přísad. V případě měření povrchového napětí elektrolytu jsme stalagmometr proplachovali místo demineralizovanou vodou sledovaným elektrolytem.

5.2.3. Naměřené hodnoty a vypočítané hodnoty

a) Destilovaná voda:

Tabulka č. 5 – stalagmetrie (destilovaná voda)

Číslo měření	Naměřené hodnoty	Vypočítané hodnoty	
	m [g]	K (20°C) [-]	Y [mN/m]
1	0,7566	96,2429	-
2	0,7581		
3	0,7592		
4	0,7521		
5	0,7535		
průměr	0,7559		

b) Elektrolyt Pragopal Cu 2500 (bez leskutvorných přísad):

Tabulka č. 6 – stalagmetrie (elektrolyt- bez lesk. přísad)

Číslo měření	Naměřené hodnoty	Vypočítané hodnoty	
	m [g]	K (20°C) [-]	Y [mN/m]
1	0,7732	96,2429	74,6267
2	0,7749		
3	0,7702		
4	0,4693		
5	0,7701		
průměr	0,7754		

c) Elektrolyt Pragopal Cu 2500 + 8 ml/l leskutvorných přísad:

Tabulka č. 7 – stalagmometrie (elektrolyt- 8 ml/l lesk. přísad)

Číslo měření	Naměřené hodnoty	Vypočítané hodnoty	
	m [g]	K (20°C) [-]	γ [mN/m]
1	0,5891	96,2429	56,0807
2	0,5843		
3	0,5811		
4	0,5759		
5	0,5830		
průměr	0,5827		

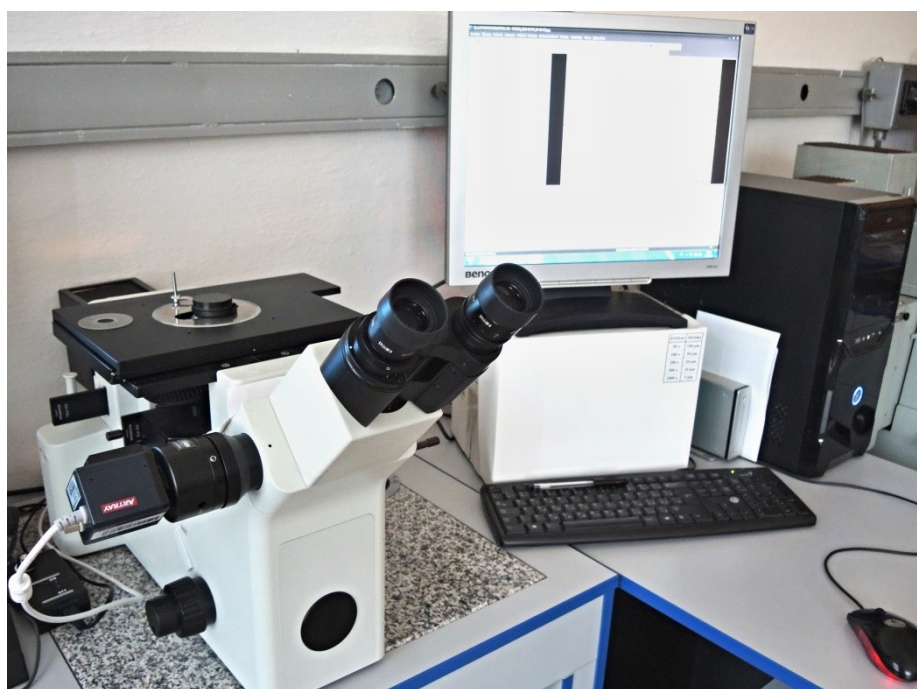
d) Elektrolyt Pragopal Cu 2500 + 16 ml/l leskutvorných přísad:

Tabulka č. 8 – stalagmometrie (elektrolyt- 16 ml/l lesk. přísad)

Číslo měření	Naměřené hodnoty	Vypočítané hodnoty	
	m [g]	K (20°C) [-]	γ [mN/m]
1	0,5653	96,2429	53,7132
2	0,5609		
3	0,5569		
4	0,5534		
5	0,5538		
průměr	0,5581		

5.3. Měření tloušťky

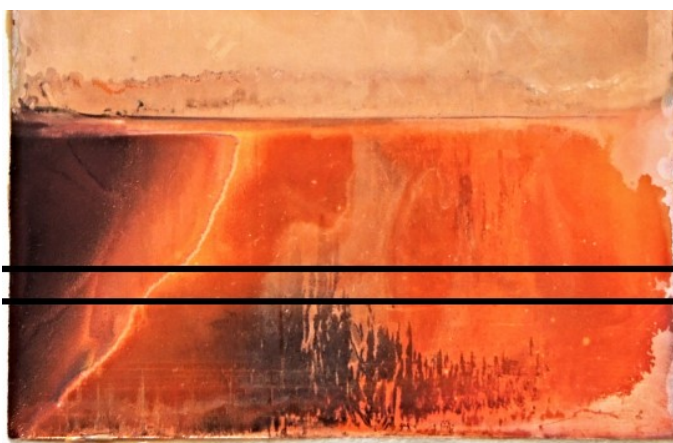
Součástí experimentů bylo také měření tloušťky povlakové vrstvy v různých částech vzorku. K tomuto experimentu byl využíván světelný mikroskop Olympus GX 51 se softwarovou podporou Quick photoindustrial. Pro měření jsem si vybral jeden reprezentativní vzorek, pro který bylo možné toto měření provést, a zároveň byl vhodný pro interpretaci výsledků měření. Předpokládal jsem, že k tomuto experimentu jsou nejvhodnější ty vzorky, které mají nejméně povrchových vad a zároveň se povlakovaná vrstva neodlupuje. Z výše uvedených důvodů byl nakonec vybrán vzorek č. 12.



Obrázek č. 22 – Světelný mikroskop Olympus GX 51

5.3.3. Popis měření

Na začátku měření byl nejprve vytvořen proužek přes celou šíři vzorku, oblast řezu je k vidění níže na obrázku č. 24, z tohoto proužku byl vždy po 2,5 mm vytvořen řez, který se zobrazil pod mikroskopem a vytvořil se snímek. V tomto snímku bylo vytvořeno 10 úseček různé délky směřujících od základního materiálu po povrch povlaku, z délek těchto úseček byl pro každý řez vytvořen jejich aritmetický průměr. Tyto hodnoty byly zaznamenány do tabulky a následně z nich byl vytvořen graf, který interpretuje rozložení vrstvy povlaku v celé šíři vzorku. Předpokladem bylo, že na levé straně, která byla blíže k anodě, bude vrstva povlaku větší než na straně vzdálenější od anody.



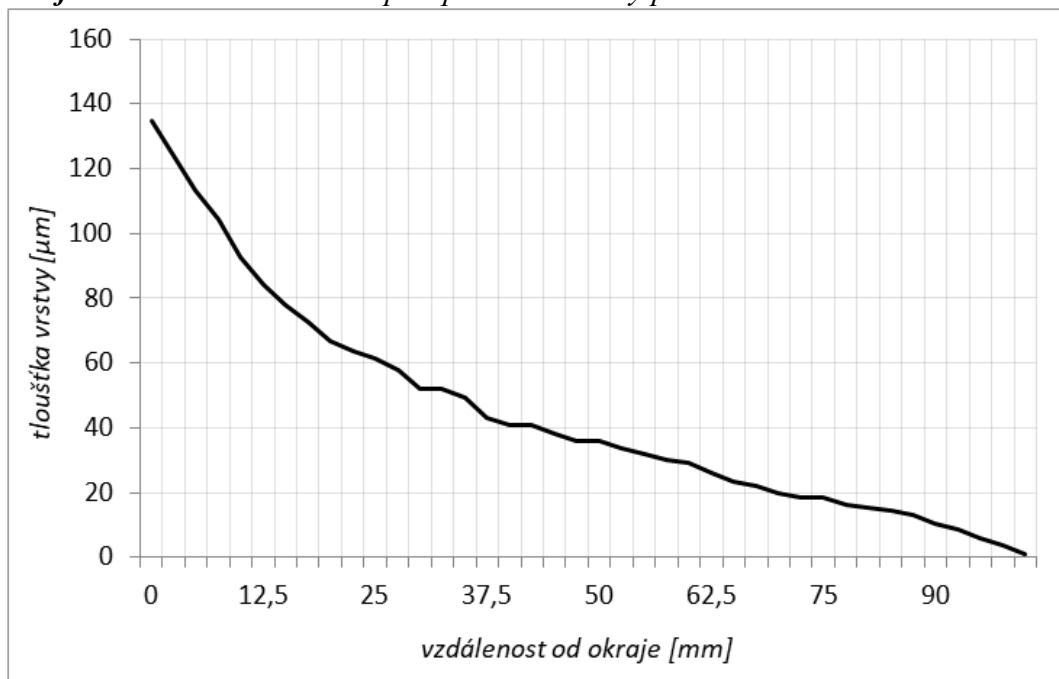
Obrázek č. 23 – Oblast řezu pro měření tloušťky

5.3.4. Naměřené hodnoty

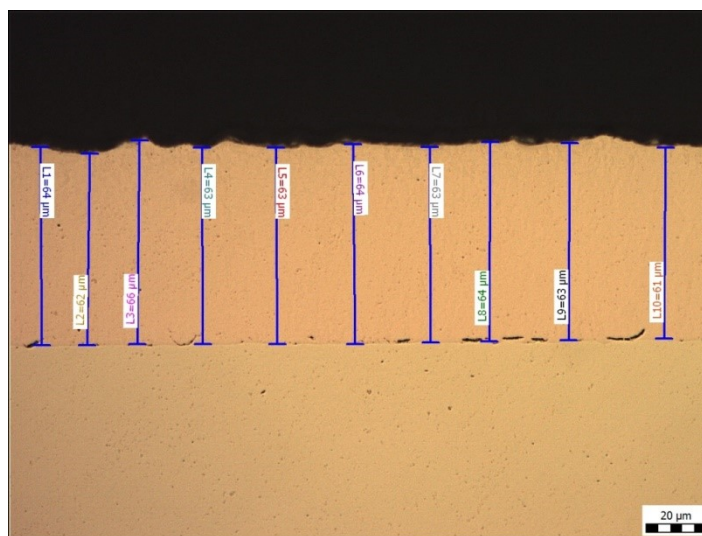
Tabulka č. 9 – světelná mikroskopie- měření tloušťky povlaku

vzdálenost od okraje [mm]	průměrná vrstva [μm]	vzdálenost od okraje [mm]	průměrná vrstva [μm]
0	134,6	50	36
2,5	124,1	52,5	33,6
5	113,1	55	31,9
7,5	104,4	57,5	30,2
10	92,8	60	29
12,5	84,1	62,5	26,1
15	78	65	23,2
17,5	72,5	67,5	22
20	66,7	70	19,7
22,5	63,8	72,5	18,6
25	61,5	75	18,6
27,5	58	80	16,2
30	52,2	82,5	15,1
32,5	52,2	85	14,2
35	49,3	87,5	13
37,5	42,9	90	10,3
40	40,6	92,5	8,7
42,5	40,6	95	5,8
45	38,3	97,5	3,5
47,5	36	100	1,2

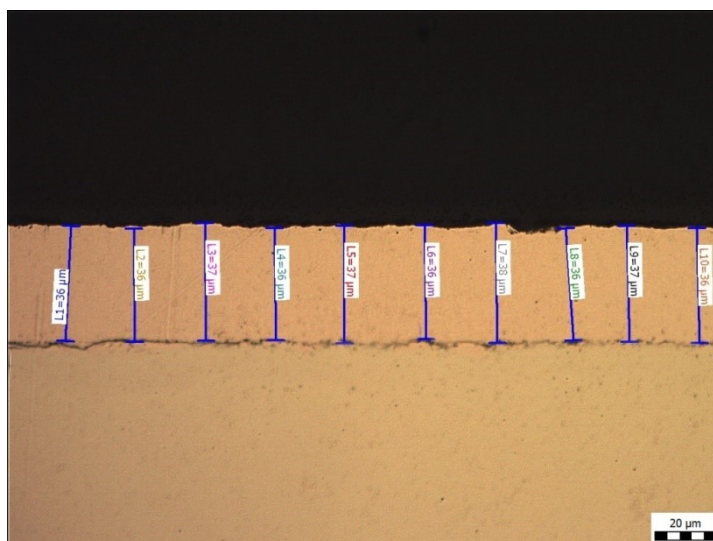
Graf č. 1 – světelná mikroskopie- průběh tloušťky povlaku



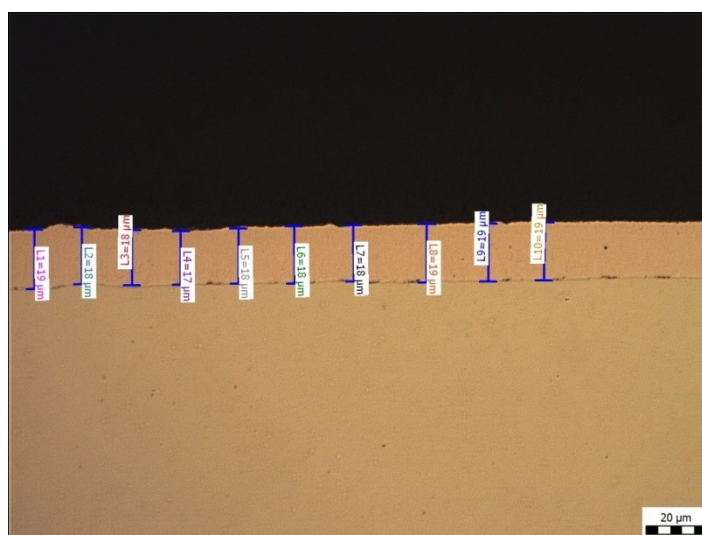
Graf průběhu tloušťky povlaku ukazuje, že se můj předpoklad potvrdil správně. Na levém kraji, který je blíže k anodě tloušťka dosahovala až k necelým 135 μm , ve vzdálenosti 25 mm od kraje se pohybovala kolem 62 μm , v polovině přibližně 36 μm , ve vzdálenosti 75 mm od kraje tloušťka povlaku nepřekročila 19 μm a na samotném konci dosahovala pouhého jednoho mikrometru. Můžeme tedy říci, že tloušťka vrstvy byla nepřímo úměrná vzdálenosti od kraje. Dalším zajímavým poznatkem, který jsem zaznamenal, byla nerovnoměrnost vrstvy v levé části vzorku, zatímco na straně vzdálenější od anody byl povrch hladší.



Obrázek č. 24 – Světelná mikroskopie (25 mm od kraje)



Obrázek č. 25 – Světelná mikroskopie (50 mm od kraje)



Obrázek č. 26 – Světelná mikroskopie (75 mm od kraje)

6. Závěr

Na základě experimentů je možné utvořit si představu o vlivu parametrů elektrolýzy na hloubkovou účinnost lázně a kvalitu vyloučené vrstvy jednotlivých vzorků. Bylo zjištěno několik faktů, které znemožňovaly vytvořit dostatečně kvalitní povlakovanou vrstvu.

V první části experimentu bylo povlakováno 12 vzorků s rozdílnými parametry elektrolýzy. Pro 6 těchto vzorků byly základním materiálem ocelové plechy a pro zbylých 6 byl základní materiál na bázi mědi. Již volba základního materiálu se ukázala jako klíčová. Výsledky povlakování ocelových vzorků byly velmi neuspokojivé. Tento výsledek byl zapříčiněn rozdílem standardních elektrodoých potenciálů železa a mědi. Řešením by mohla být volba jiného elektrolytu, který umožňuje pokovení méně ušlechtilějších materiálů mědí, případně vytvoření mezivrstvy z jiného kovu. Na druhou stranu při měření ocelových vzorků bylo zjištěno několik faktů, které byly zřetelnější než při povlakování základního materiálu na bázi mědi. Prvním faktem, kterého jsem si všiml, byla rovnoměrnost povlaku vyloučeného s menšími proudovými hustotami, nicméně přilnavost vrstvy byla naopak lepší u vzorků povlakovaných s proudovou hustotou $5 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$. Dalším sledovaným parametrem elektrolýzy bylo použití leskutvorných přísad. Na měděných vzorcích jsem zvýšení lesku pozoroval pouze nepatrné, naopak na ocelových vzorcích byl lesk s přibývajícím koncentrací leskutvorných přísad výraznější. Nicméně vysoké koncentrace těchto přísad negativně ovlivnily kvalitu vyloučené vrstvy na ocelových vzorcích. Především při větších proudových hustotách se povlak výrazně odlupoval, byla vidět i nepovlakovaná místa. Jak jsem později zjistil při následujícím experimentu, s přibývajícím koncentrací leskutvorných přísad se snižovalo povrchové napětí elektrolytu, právě tento fakt mohl být spojen se ztrátou pevnosti povlaku a jeho následné degradaci. Při experimentech se také ukázalo, že klíčovým faktorem pro vytvoření kvalitní pokovené vrstvy je dostatečná předúprava povrchu.

Posledním experimentem bylo měření tloušťky, které probíhalo na měděném vzorku, který byl povlakován proudovou hustotou $5 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ s obsahem koncentrací leskutvorných přísad 4 ml/l. Tloušťka vrstvy, která podle výpočtů měla dosahovat hodnot 15 μm ve vzdálenosti 50 mm od kraje, dosahovala až k 36 μm . Požadované tloušťky dosahovala až ve vzdálenosti 82 mm od kraje, což je od anody mnohem dál.

Poděkování

Tímto bych chtěl poděkovat svému vedoucímu bakalářské práce paní Ing. Haně Koničkové za cenné připomínky a trpělivost při zpracování bakalářské práce. Za velice odborné rady a pomoc při práci na experimentech, bych chtěl poděkovat paní Ing. Xénii Ševčíkové, PhD., poděkování patří v neposlední řadě také mé rodině a mým blízkým za jejich podporu po celou dobu studia.

7. Seznam použité literatury

- [1] *Galvanotechnika: Historie galvanotechniky* [online]. [cit. 2019-05-15]. Dostupné z: <http://1p.galvanovna.cz/historie-galvanotechniky/>
- [2] RUML, Vladimír a SOUKUP, Miloslav. *Galvanické pokovování*. Praha: SNTL, 1981, 324 s.
- [3] *Galvanika: Galvanické linky* [online]. [cit. 2019-01-16]. Dostupné z: <http://kovofinis.cz/galvanika>
- [4] KRISTOFORY, F. a PŘIKRYL, Z. a SZELAG, P. a VÍTEK, J. *Elektrochemické povlakování - 3. Díl*. Ostrava: VŠB-TU Ostrava, 2005, 110 s. ISBN 80-248-0913-3
- [5] *Pozlacování a zlacení kovových výrobků* [online]. [cit. 2019-05-17]. Dostupné z: <http://www.vzdelavanirikfer.cz/povrchova-uprava-kovu/pozlacovani-a-zlacenii-kovovych-vyrobku>
- [6] *Technologie: Stříbření galvanické* [online]. [cit. 2019-05-17]. Dostupné z: [http://www.povrchove-technologie.cz/cz/technologie/stribreni-\(galvanicke\)/](http://www.povrchove-technologie.cz/cz/technologie/stribreni-(galvanicke)/)
- [7] BARTL, D. O. a MUDROCH, O. *Technologie chemických a elektrochemických povrchových úprav, I. díl*. Praha: SNTL, 1956, 448 s.
- [8] *Elektrolýza* [online]. [cit. 2019-01-15]. Dostupné z: <http://www.webchemie.cz/elektrolyza.html>
- [9] PRŮŠEK, Jaroslav. *Hodnocení jakosti a účinnosti protikoročních ochranných strojírenských výrobků*. Praha: SNTL, 1985, 288 s.
- [10] *Metal galvanized steel* [online]. [cit. 2019-01-17]. Dostupné z: <http://seamless-pixels.blogspot.cz/2014/09/metal-galvanised-steel-tin-texture.html>