

VŠB – Technická univerzita Ostrava

Fakulta strojní

Katedra mechanické technologie

**Návrh galvanické linky pro kontinuální elektrochemické
pokovení drátu povlaky Fe a Ni**

***Proposal Galvanic Lines for Continual Electrochemical
Electroplated Wire Coatings Fe and Ni***

Student:

Bc. Jan Garay

Vedoucí diplomové práce:

doc. Ing. František Kristofory, CSc

Ostrava 2010

VŠB - Technická univerzita Ostrava
Fakulta strojní
Katedra mechanické technologie

Zadání diplomové práce

Student: **Bc. Jan Garay**
Studijní program: N2301 Strojní inženýrství
Studijní obor: 2303T002 Strojní technologie
Téma: **Návrh galvanické linky pro kontinuální elektrochemické pokovení drátu
povlaky Fe a Ni
Proposal Galvanic Lines for Continual Electrochemical Electroplated
Wire Coatings Fe and Ni**

Zásady pro vypracování:

1. Současný stav technologií pro kontinuální galvanické pokovování pasů a drátů, (tzv. pokovení z cívky na cívku)
2. Návrh technologie pokovení drátu z Cu slitin dvovrstevným povlakem Fe + Ni použitelné v systému „z cívky na cívku“.
3. Návrh experimentální linky pro výše uvedenou technologii včetně zpracování konstrukčních podkladů.
4. Experimentální ověření navržené technologie.
5. Ekonomické zhodnocení návrhu - cenová rozvaha, závěr

Seznam doporučené odborné literatury:

- BARTL, D.O., MLDRCH, O. *Technologie chemických a elektrochemických povrchových úprav, 1. díl, 1. vyd.* Praha: SNTL, 1956, 448 s.
- STRAUCH, A. *Galvanotechnisches Fachwissen.* Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1987, 511 s.
- CYRUS, Z., CHOCHOLOUŠEK, J., KRISTOFORY, F. a VÍTEK, J. *Kurz galvanizová 1. Učební texty a návody do cvičení.* 1. vyd. Ostrava: VŠB-TU Ostrava, 1996, 144 s.
- KRISTOFORY, F., PŘÍKRYL, Z., SZELAG, P., VÍTEK, J. *Elektrochemické povlakování, 3. díl.* Ostrava: VŠB - TU Ostrava, 2005, 113 s, ISBN 80-248-0913-3
- LANDA, V. *Galvanisch abgeschiedene dicke Nickel-Eisen-Schichten und ihre Eigenschaften, Metalloberfläche, 38, 1964, 103 s.*

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

Vedoucí diplomové práce: **doc. Ing. František Kristofory, CSc.**

Konzultant diplomové práce: Ing. Pavel Nejedlý

Datum zadání: 18.12.2009

Datum odevzdání: 21.05.2010





prof. Ing. Jiri Jiruby, CSc.
vedoucí katedry



prof. Ing. Radim Farana, CSc.
děkan fakulty

VŠB-TU OSTRAVA

Diplomová práce

Místopřísežné prohlášení studenta

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

V Ostravě 20. 05. 2010


.....
Bc. Jan Garay

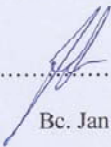
VŠB-TU OSTRAVA

Diplomová práce

Prohlašuji, že

- jsem byl seznámen s tím, že na moji diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména §35 - užití díla v rámci občanských a náboženských obřadů, 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 nevýdělečně ke své vnitřní potřebě diplomovou práci užít (§35 odst. 3).
- souhlasím s tím, že diplomová práce bude v elektronické podobě uložena v Ústřední knihovně VŠB - TUO k nahlédnutí a jeden výtisk bude uložen u vedoucího diplomové práce. Souhlasím s tím, že údaje o kvalifikační práci budou zveřejněny v informačním systému VŠB - TUO.
- bylo sjednáno, že s VŠB - TUO, v případě zájmu z její strany, uzavřu licenční smlouvu s oprávněním užít dílo v rozsahu §12 odst. 4 autorského zákona.
- bylo sjednáno, že užít své dílo - diplomovou práci 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 odevzdáním své práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, bez ohledu na výsledek její obhajoby.

V Ostravě 20. 05. 2010


.....
Bc. Jan Garay

Bc. Jan Garay

Vrchlického 1479/16

736 01 Havířov - Podlesí

ANOTACE DIPLOMOVÉ PRÁCE

GARAY, J. *Návrh galvanické linky pro kontinuální elektrochemické pokovení drátu povlaky Fe a Ni : diplomová práce.* Ostrava : VŠB – Technická univerzita Ostrava, Fakulta strojní, Katedra povrchového inženýrství, 2010, 115 s. Vedoucí práce: Kristofory, F.

Diplomová práce obsahuje návrh galvanické linky pro kontinuální elektrochemické pokovení drátu povlaky Fe a Ni. Tato práce obsahuje teoretický popis principů vylučování kovů, návrh galvanické linky v návaznosti na vhodný technologický postup při pokovení měděných drátů kombinovaným povlakem Fe a Ni. Zkoumáním vhodného návrhu technologie v návaznosti na získané konkrétní poznatky sestavení galvanické linky. Dále obsahuje praktické zkoumání fyzikálních a chemických aspektů povlakování a mechanických vlastností pokovených vrstev Fe a Ni.

ANNOTATION OF MASTER THESIS

GARAY, J *Proposal Galvanic Lines for Continual Electrochemical Electroplated Wire Coatings Fe and Ni : Master Thesis.* Ostrava : VŠB – Technical University of Ostrava, Faculty of Mechanical Engineering, Department of Working and assembly Theses, 2010, 115 p. Thesis head: Kristofory, F.

This graduation thesis introduces a proposal of galvanic line for continual electrochemical wire plating with iron (Fe) and nickel (Ni). The thesis involves a theoretical description of metals emission principles and a proposal of galvanic line in connection with an appropriate technological method used in cooper wires' plating with a combined mixture of iron (Fe) and nickel (Ni). Following particularly acquired knowledge of the galvanic line's draw up it examines a proper suggestion of technology. It also contains practical examination of physical and chemical aspects of plating and mechanical properties of electroplated Fe and Ni layers.

OBSAH

	Strana
1. ÚVOD	11
2. CÍLE	13
3. PŘEDBĚŽNÉ ÚPRAVY POVRCHU MATERIÁLŮ	14
3.1. Čistota povrchu	14
3.2. Mechanické úpravy povrchu	15
3.3. Chemické úpravy povrchu	16
3.3.1. Odmašťování kovů	16
3.3.1.1. Odmašťování v organických rozpouštědlech	17
3.3.1.2. Odmašťování v alkalických roztocích	17
3.3.1.3. Elektrolytické odmašťování	18
3.3.1.4. Odmašťování v neutrálních roztocích	19
3.3.1.5. Odmašťování v emulzních roztocích	20
3.3.1.6. Vysokotlaké kapalinné odmašťování	20
3.3.1.7. Odmašťování opalováním	20
3.3.2. Moření	20
3.3.2.1. Moření oceli v kyselině sírové	22
3.3.2.2. Moření v kyselině chlorovodíkové	22
3.3.2.3. Moření v kyselině fosforečné	24
3.3.2.4. Moření mědi a hliníku	24
3.3.2.5. Moření legovaných ocelí	25
3.3.3. Chemické leštění	25
4. ZÁKLADY GALVANOCHÉMIE A FYZIKÁLNÍ ASPEKTY GALVANICKÉHO VYLUČOVÁNÍ KOVŮ	26
4.1. Princip vylučování	26
4.2. Složení elektrolytu	31
4.3. Průchod elektrického náboje potřebného k vyloučení kovu	34

4.4. Hlubková účinnost	36
4.5. Vnitřní pnutí v galvanických povlácích	37
4.5.1. Rozdělení vnitřních pnutí	38
4.5.2. Příčiny vzniku vnitřního pnutí	38
5. EXPERIMENTÁLNÍ NAVRHOVÁNÍ POSTUPŮ PŘI POVLAKOVÁNÍ Fe+Ni VRSTVOU U Cu DRÁTU NA PODKLADĚ POŽADOVANÝCH PARAMETRŮ	39
5.1. Experimentální návrh a popis jednotlivých operací a řešení způsobu nanášení povlaků	40
5.2. Technické požadavky	40
5.3. Návrh předběžného technologického postupu	40
5.4. Návrh schématu linky pro pokovení Cu drátu povlakem Fe+Ni na základě navrženého technologického postupu	41
5.5. Schéma zapojení zdrojů proudu při povlakování Cu drátu	42
5.6. Výpočet ploch a katodické proudové hustoty v návaznosti na požadovanou tloušťku povlaku	43
5.6.1. Výpočet pro Fe pokovování	43
5.6.2. Výpočet pro Ni pokovování	45
6. EXPERIMENTÁLNÍ POKOVOVÁNÍ POVLAKEM Fe a Ni, NÁVRHY TECHNOLOGICKÝCH PODMÍNEK A SLOŽENÍ	49
6.1. Složení lázní a pracovní podmínky pro železnění	49
6.1.1. Chloridová lázeň a její složení a pracovní podmínky.....	50
6.2. Složení lázní a pracovní podmínky pro niklování	52
6.2.1. Síranové lázně	52
6.2.2. Chloridové lázně	53
6.2.3. Sulfamátové lázně	53
6.2.4. Fluoroboritované lázně	54
6.2.5. Sulfosalicylanové lázně	55
6.2.6. Lázně pro speciální účely	55

6.3. <i>Stručný popis základních vlastností niklu galvanických povlaků niklu</i>	56
6.4. <i>Experimentální ověření navržené technologie</i>	57
6.4.1. <i>Dokumentace vstupního Cu drátu</i>	57
6.4.2. <i>Definice a značení vzorků pro přípravu metalografického zhodnocení</i>	58
6.5. <i>Zkoušení a ověření požadovaných parametrů u povlakovaných drátů</i>	59
6.5.1. <i>Metodika hodnocení</i>	59
6.5.2. <i>Vizuální kontrola kvality drátů a výše zmíněných povlaků</i>	59
6.5.3. <i>Vyhodnocení výsledků</i>	76
6.5.4. <i>Diskuse výsledků</i>	77
7. NÁVRH OPTIMÁLNÍHO TECHNOLOGICKÉHO POSTUPU NA ZÁKLADĚ ZÍSKANÝCH POZNATKŮ Z EXPERIMENTŮ	78
7.1. <i>Odmašťování Cu drátu</i>	78
7.2. <i>Oplachování</i>	79
7.3. <i>Moření v kyselině dusičné a následné oplachování</i>	80
7.4. <i>Pokovování Cu drátu Fe povlakem</i>	80
7.5. <i>Oplachování Cu drátu s povlakem Fe</i>	81
7.6. <i>Nanášení vrstvy Ni na Fe povlak Cu drátu</i>	82
7.7. <i>Konečný oplach po Ni povlaku</i>	84
7.8. <i>Horkovzdušné vysoušení drátu</i>	84
7.9. <i>Navíjení povlakovaného Cu drátu na cívku</i>	84
8. NÁVRH LINKY PRO KONKRÉTNÍ POSTUPY VČETNĚ SOUVISLÉHO TECHNOLOGICKÉHO A MĚŘÍCÍHO VYBAVENÍ	85
8.1. <i>Návrh dispozičního uspořádání</i>	85
8.2. <i>Cívka s drátem Cu</i>	85
8.3. <i>Polypropylenové vany pro lázně zajišťující elektrolytický proces</i> ...	86
8.4. <i>Utěšňovací průchodky</i>	90

8.5. Kladky zajišťující vedení a kontakt drátu	92
8.6. Vzduchové čerpadlo zajišťující přetlak v průchodkách	94
8.7. Filtrační aparáty	94
8.8. Topení a regulace teploty	95
8.9. Zdroje ss proudu pro jednotlivé elektrolytické procesy	95
8.10. Vysoušecí zařízení	96
8.11. Navíjecí zařízení	97
8.12. Balení drátu	100
9. ZÁVĚR	101
10. POUŽITÁ LITERATURA	103

Seznam použitých značek a symbolů

Značka	Název	Jednotka
A	konstanta	
C	analytická koncentrace kyseliny	
D	hydraulický průměr	[m]
E _o	standardní potenciál elektrody	
F	Faradayův náboj	[96494,5 C]
I	proud procházející elektrolyzárem	[A]
K _v	iontový součin	
K' _v	iontový součin v log. hodnotách	
L	délka	[m]
R	plynová konstanta	
R	odpor	[Ω]
T	absolutní teplota	[°K]
U	napětí	[V]
a ⁺	aktivita elektroaktivního kationtu	
c	koncentrace reagující látky	
j	katodická proudová hustota	[A/dm ²]
j _o	výměnná proudová katodická hustota	[A/dm ²]
p	tlak	[MPa]
p	relativní tlak – přetlak	[MPa]
pH	záporný dekadický logaritmus aktivity vodíkových iontů H ₃ O ⁺	
q	elektrický náboj	[A.h]
ss	stejnoseměrný proud	[A]
t	čas	[s]
t	teplota	[°C]
z	počet elektronů účastnících se elektrodové reakce	
α	stupeň disociace	
α	koeficient přenosu náboje	
η	proudový účinek	
ρ	hustota média	[kg/m ³]

1. Úvod

Rostoucí požadavky na automatizaci a mechanizaci strojírenských procesů do značné míry ovlivňují vývoj nových zařízení, procesů a technologií v oblasti galvanotechniky. Povrchové úpravy jsou dnes oborem, který z hlediska nabízených kvalitativních parametrů hraje důležitou roli v ochraně součástí před účinky koroze. Předností oboru je rovněž zvýšená odolnost proti opotřebení, což má zásadní vliv na životnost součástí a dobrý estetický dojem při pohledu na konečný vzhled povrchové úpravy.

Hlavní snahou je stále zvyšování technicko – ekonomické úrovně strojírenské výroby, což vede i k širšímu využívání technologie povrchových úprav.

Elektrolytické vylučování kovů patří k pokovovacím technologiím, které na rozdíl od většiny renovačních metod neovlivňují strukturu podkladového materiálu. Existuje mnoho používaných postupů, jak docílit změny povrchových vlastností například návary, cementací, nitridací. Technicky náročnější PVD (*physical vapour deposition*), CVD (*chemical vapour deposition*) vyžadují náročnější technologické vybavení. Galvanické vylučování kovů je levná metoda, neboť nákladnější položkou je pouze zdroj stejnosměrného, případně modifikovaného proudu, přínosy této metody spočívají právě v nízkých nákladech, oproti konkurenčním metodám. Vesměs všechny galvanické procesy pracují do teploty 100 °C, nejčastěji 50 - 60 °C. Navíc lze vrstvy vylučovat ve značných tloušťkách s nízkou pórovitostí.

Galvanotechnika patří mezi samostatné vědní obory zabývající se vylučováním tenké vrstvy kovů na povrchu kovové součásti. Nejčastěji pokovovanými materiály jsou oceli, mosazi, slitiny zinku apod. Zásadními faktory pro volbu galvanického povlaku jsou fyzikální, mechanické a chemické vlastnosti galvanicky vylučovaných kovů a slitin. Významného ovlivnění charakteristických fyzikálních a chemických vlastností galvanických povlaků můžeme docílit vhodnou úpravou podmínek galvanického procesu.

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 získat povlaky speciálních vlastností. [1] , [2].

U strojírenských výrobků, na které jsou kladeny funkční nároky, jsou kontrolovány mechanické vlastnosti povlakového systému. Při studiu mechanismu procesů degradace pak vlastnosti fyzikálně chemického charakteru. Povlakový systém je v těchto případech navrhován tak, aby zabezpečoval splnění vybraných funkčních požadavků (např. zvýšení odolnosti proti oděru, snížení tření, možnost obnovení opotřebovaných dílů apod.). Většinou musí povlak splňovat nejen funkční, ale i ochranné vlastnosti. Mnohdy je vyžadováno i současné zajištění dekorativního efektu povrchové úpravy.

Do souboru hodnocených funkčních vlastností povrchu jsou obvykle zařazena stanovení:

- kritických vlastností povrchu před vytvořením povlaku (čistota, stupeň odmaštění)
- funkčních vlastností vytvořeného povlaku.

Výběr hodnocených funkčních vlastností a závažnost jejich kontroly je určena využitím výrobku. Kontrola funkčních vlastností povlaku má specifický charakter. U kovů se mechanické vlastnosti povlakových systémů mnohdy liší od údajů udávaných pro jednotlivé kovy v kompaktní formě, zpravidla hutnicky zpracované. Příčina rozdílu spočívá v odlišné struktuře a mechanickém složení kovových povlaků. Nelze proto přebírat tabelované údaje a předpokládat identitu vlastností bez kontrolních měření.

Pro jednotlivé, funkční vlastnosti povrchu před i po úpravě jsou uvedeny přehledné vybrané měřicí metodiky, případně doporučeny přístrojové systémy. Ne všechny z uvedených kontrolních metod jsou kvantitativní. Řada způsobů, především některé z provozních, jednoduchých zkoušek, které jsou určeny pro zjištění rychlé informace o stavu procesu, jsou kvalitativního charakteru. Závěry u těchto zkoušek je pak možné uvažovat mnohdy pouze v rámci daného kontrolního postupu. [5].

2.Cíle práce

1. Cílem předkládané diplomové práce je návrh technologie pokovení drátu z Cu slitin dvouvrstevným povlakem Fe + Ni použitelné v systému „z cívky na cívku“.

2. Návrh „ Experimentální linky“ pro výše uvedenou technologii včetně zpracování konstrukčních podkladů a případné realizace.

3. Předběžné úpravy povrchu materiálů

3.1. Čistota povrchu

Čistota povrchu výrobku vstupujícího do technologické operace vytváření povlaku základního materiálu nebo mezivrstvy je rozhodující podmínkou získání celistvého povlaku, případně jeho vytvoření vůbec a ovlivňuje parametry jakosti povlaku, zvláště:

- adhezi k podkladu, tažnost, odolnost proti deformaci (hloubením a nárazem)
- pórovitost a pevné vměstky povlaku
- celkový vzhled povlaku

V praxi přichází v úvahu více typů znečištění podkladového materiálu. Jejich vliv na jakost vytvářených povlaků je zpravidla specificky odlišný. Vesměs u všech elektrolyticky a chemicky vytvářených povlaků z vodných roztoků (s výjimkou povlaků vytvořených na Al) se vyžaduje povrch technicky čistý.

Čistota povrchu je definována jako nepřítomnost nežádoucích látek, odlišných od materiálu podkladu na sledovaném povrchu.

Prakticky přicházejí v úvahu:

- produkty předchozích technologických (zejména tepelných a chemických) operací s výrobkem - např. okuje, oxidy, zbytky po žihání, zbytky lících materiálů, ulpělé zbytky lázní a tavidel, svářecích prostředků, zbytky obráběcích kapalin, ořez a vměstky z nástrojů, upínadel, tryskacích prostředků, pasivní vrstvy a mezioperační konzervační prostředky
- korozní zplodiny dané režimem skladování a dopravy polotovarů a rozpracovaných výrobků - např. rez, siřné sloučeniny, hydroxidy a alkalické uhličitany kovů, zamaštění stykem pokožkou rukou manipulantů apod.

Plošné rozložení nečistot přechází od malých izolovaných plošek (neodstraněné okuje, rez) až po téměř rovnoměrné pokrytí povrchu (zbytky solí z lázní).

Slovní nebo symbolická charakteristika typu a plošného rozložení nečistot jsou dosud jedinými, obecně používanými údaji hodnocení stupně čistoty povrchu.

Doplňují se případně podílem znečištěného povrchu na sledované ploše v %, získaným obvykle vizuálním odhadem.

Pouze ve výjimečných případech technologického postupu a rovnoměrného plošného rozložení je možné intenzitu znečištění charakterizovat kvantitativně:

- kompaktní vrstvou okují - tloušťkou (mm), plošnou hmotností ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$)
- zbytky lázně předchozí úpravy - plošnou koncentrací ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$). [5]

Povrch kovových součástí je znečištěn jednak látkami vázanými k povrchu mechanicky a také látkami vázanými chemicky.

Mechanicky vázané látky nám ulpí na povrch materiálu především u výrobních procesů, ke kterým používáme řadu různých prostředků. Jedná se především o mastnoty, zbytky past, mazadla, ale i nečistoty a prach z provozu. Chemicky vázané látky pak mohou být oxidy, okuje, rez apod. Před aplikací povrchových úprav je zapotřebí povrch kovu těchto nečistot zbavit a vytvořit tak kovově čistý povrch. [2].

Mechanicky vázané nečistoty odstraňujeme omaš'ováním, chemicky vázané nečistoty nejčastěji mořením, nebo mechanickými úpravami. Těmito úpravami se získává rovněž vhodná mikrogeometrie a mikrostruktura povrchu. Při vyšších požadavcích se provádí ještě chemické nebo mechanické leštění. Pokud tyto úpravy provádíme před dalšími povrchovými úpravami, hovoříme o předběžných úpravách. [1].

3.2. Mechanické úpravy povrchu

Mezi mechanické úpravy povrchu patří:

- Tryskání
- Omílání
- Broušení
- Kartáčování
- Leštění

Účelem těchto úprav je především:

- Vzhledové požadavky
- Vytvoření podmínek pro zakotvení povlaku
- Zlepšení mechanických vlastností
- Čištění povrchu materiálů

Při návrhu linky jsme vycházeli především z chemických úprav povrchu a pro to teorii mechanických úprav rozvádět více nebudeme.

3.3. Chemické úpravy povrchu

Chemické úpravy povrchu zahrnují způsoby úpravy, při kterých reagují chemická činidla s nečistotami na povrchu materiálu. Patří zde odmašťování, moření a chemické leštění. Těmito operacemi se obvykle připravuje povrch pro různé povlaky. Požadovaná čistota základního povrchu je závislá na druhu povlaku. [2].

Čistý povrch je nutným předpokladem správného průběhu konečné operace povrchové úpravy, ať se jedná o galvanické nebo žárové pokovování, nanášení nátěrových hmot, pasivaci či konzervaci povrchu. Stejně důležité je i čištění před některými mechanickými (válcování, tažení) nebo tepelnými úpravami kovů (kalení, žíhání, svařování). [5].

3.3.1. Odmašťování kovů

Odmašťováním rozumíme především odstraňování nečistot mastného, hydrofobního charakteru z povrchu. Takovými nečistotami jsou různé tuky, oleje, vazelíny a vosky. Jejich společnou vlastností je nerozpustnost ve vodě, ale dobrá rozpustnost v některých organických rozpustidlech. Za přítomnosti vhodných látek - emulgátorů - je možné je odstranit z povrchu vodnými roztoky ve formě emulze.

Těmito vlastnostem odpovídají dva hlavní způsoby odmašťování:

- odmašťování organickými rozpustidly (trichloretylen, perchloretylen)
- odmašťování vodnými roztoky (Alkony, Pragolody) [5].
- odmašťování opalováním

Procesy odmašťování vodnými roztoky dělíme podle použitého prostředku na odmaštění:

- Alkalickými roztoky
- Elektrolytickým odmašťováním
- V neutrálních roztocích
- Emulzním odmašťováním
- Vysokotlaké kapalinné odmašťování

3.3.1.1. Odmašťování v organických rozpouštědlech

Je to velmi rozšířená metoda odmašťování a používá se hlavně tam, kde není možno použít alkalické roztoky. Organické rozpouštědla rozpouštějí mastnoty a tím uvolňují i další nečistoty na povrchu. Rychlost odmašťování je velká, hodí se pro předběžné čištění od hrubých vrstev oleje nebo tuků, ale taky při velmi členitém povrchu součástí.

Rozpouštědlo by mělo rozpouštět všechny druhy nečistot, nemělo by být jedovaté, hořlavé, naopak by mělo být stálé a dalo se lehce regenerovat. Používá-li se na rozpouštění hrubých nečistot nafta nebo petrolej, pak musí následovat odmaštění v benzínu, trichloretylénu, nebo tetrachloretylénu. Nejpoužívanější je trichloretylén, protože je nehořlavý a velmi dobře rozpouští mastnoty, vosky, živice, asphalt, dehet. Rozkládá se působením přímého slunečního světla, ultrafialového záření za vzniku kyseliny solné, která může způsobovat korozi. Nereaguje s většinou kovů, až na hliník a hořčík. Při vyšších teplotách (trichloretylén – 120° C, tetrachloretylén 150° C) se rozkládá za vzniku prudce jedovatého fosgenu. Toto nebezpečí vzniká hlavně při regeneraci rozpouštědla destilací. Používání chlorovaných uhlovodíků k odmaštění.

3.3.1.2. Odmašťování v alkalických roztocích

Odmašťování v alkalických roztocích je proces, ve kterém se mastné kyseliny neutralizují a přejdou do roztoku jako rozpustná mýdla. Povrchově aktivní mýdla snižují povrchové napětí mezi roztokem a mastnotou, příznivě působí na průběh odmašťování. Takto probíhá odmašťování rostlinných a živočišných tuků.

Minerální mastnoty jako jsou oleje, vazelíny, vosky se odmašťují obtížněji, protože se nezmýdelňují. Odmašťování minerálních olejů probíhá teprve za zvýšené teploty tím, že se emulgují ve formě drobných kapiček do roztoku odmašťovadla. [2].

Podstatnou inovaci ve vývoji odmašťovacích prostředků přineslo zavedení povrchově aktivních látek (tenzidů). Tyto látky zlepšují účinnost lázní velmi podstatně a umožňují radikálně snižovat koncentraci lázně nebo její teplotu při zachování potřebné doby odmaštění nebo naopak silně zkrátit dobu odmašťování při zachování ostatních podmínek.

Tenzidy jsou chemické sloučeniny charakterizované tím, že jejich molekula obsahuje jednu skupinu (např. $-\text{COO}-$ nebo $-\text{SO}_3-$), mající velkou afinitu k vodě (hydrofilní skupina) a druhou skupinu (obvykle uhlíkový radikál $-\text{R}$) - hydrofobní skupina. Na fázovém rozhraní mezi olejem a vodou se molekuly tenzidu seřadí jako kartáčky, zasahující hydrofilní skupinou do vody a hydrofobní do oleje. Tím vznikne nové fázové rozhraní odlišných vlastností od původního. Povrch oleje se stane pro odmašťovací lázeň smáčivý a lázeň může působit. [5].

Alkalické odmašťovací prostředky obsahují louh nebo sodu, fosforečnany, uhličitany, křemičitany, povrchově aktivní látky a emulgátory. Roztok musí mít dostatečnou alkalitu, aby nedošlo k hydrolýze mýdla, tudíž pH musí být větší než 10,2. Zvýšení alkality zvyšuje možnost koroze lehkých a barevných kovů.

Přítomnost křemičitanu v roztocích potlačuje nebezpečí koroze. Teplota roztoku při ponorném odmašťování ocele je větší než 80°C , při postřiku alespoň 60°C a pro lehké a barevné kovy 70°C - 80°C . Dle stupně znečištění je doba odmašťování 5-10 min.

Po odmaštění se musí odstranit z povrchu kovů zbytky alkálií, případně jiných nečistot oplachováním horkou vodou. To se provádí ponorem nebo postřikem. Odmašťovací lázně je nutno udržovat tak, aby z povrchu lázní byly odstraněny mastnoty a nečistoty např. smýváním do přepadu a vyčerpanou lázeň doplňovat chemikáliemi. Nevýhodou alkalického odmašťování je potřeba zneškodňování odpadních vod v neutralizačních stanicích a velké nároky na příkon energie.

3.3.1.3. Elektrolytické odmašťování

Elektrolytickým odmašťováním se docílí nejlepšího odmaštění a proto se zařazuje jako konečné před galvanickým pokovováním. V principu jde o elektrolýzu, kde galvanickým proudem dochází k disociaci látek alkalického roztoku.

Na katodě se vylučuje vodík a alkalický kov, který je nestálý a slučuje se ihned s vodou na alkalický hydroxid např. NaOH.

Je-li předmět katodou, je odmašťování zintenzivněno chemickým působením koncentrovaného hydroxidu a mechanickým odtrháváním mastnot vznikajícími bublinkami vodíku. Nevýhodou je difuze vodíku do povrchu kovu a s tím spojená vodíková křehkost. Zavěsíme-li na předmět na anodu, kov se rozpouští a vylučuje se z něj kyslík, který je opět schopen zintenzivnit mechanickým účinkem odtrhujících se bublinek odmašťování.

Nejúčinnější je katodicko-anodické odmašťování, při kterém se odmašťují předměty určitou dobu na katodě a kratší dobu na anodě, kdy poměr času je 1:3. Bipolární odmašťování je vhodné pro čištění pásů plechu, drátu v kontinuálních linkách. Výrobky procházejí mezi pásy elektrod v odmašťovacím roztoku. Elektrolytické odmaštění provádíme ve dvou základních typech lázní:

- Kyanidovými

Odmašťování je účinné, avšak prudká jedovatost a obtížnost neutralizace je velkou nevýhodou.

pracovní podmínky: teplota 18-20° C

proudová hustota: 5-8 A/dm²

složení: NaOH 30 g/l, NaCn 10 g/l, NaCO₂ 60 g/l.

- Bezkyanidovými

pracovní podmínky: teplota 80° C

proudová hustota: 20-30 A/dm²

složení: hydroxid sodný 15 g/l, fosforečnan sodný 55 g/l, kalcinovaná soda 30 g/l

V současnosti se už většinou používá lázní bezkyanidových z ekologických důvodů.

3.3.1.4. Odmašťování v neutrálních roztocích

Jde o vodní roztoky saponátů, kterých se používá pro odmašťování rozměrných předmětů při ručním odmašťování. Tyto přípravky se nehodí pro ponorné a postřikové odmašťování z důvodů pění. V posledních letech se používá pěn s kapalným disperzním prostředím. Pomocí speciálního zařízení lze postřikem z proudnice čistit i hůře přístupné plochy s poměrně vysokými výkony a při nízkých provozních nákladech.

3.3.1.5. Odmašťování v emulzních roztocích

Je odmašťování ve směsi organických rozpouštědel s emulgátory, smáčedly, alkáliemi, inhibitory a vodou. Odmašťuje se natíráním, máčením a postříkem. Emulgační prostředky rozpustí masť a emulgátor umožní její odplavení při oplachu vodou. Používá se při odstraňování hrubých vrstev masť. Nevýhodou je náročné čištění odpadních vod.

3.3.1.6. Vysokotlaké kapalinné odmašťování

Technologie je založena na působení proudu vody o vysokém tlaku (60 MPa). Používá se voda s přísadou inhibitorů. Výhodou je poměrně méně náročné čištění odpadních vod a vysoká účinnost odmašťování. Použijeme především u velkých ploch.

3.3.1.7. Odmašťování opalováním

Ohřátím předmětů na vhodnou teplotu (300-700° C) se masť spálí na plynné zplodiny. Vzniklé lidické vrstvy se odstraní mořením nebo odryskáním.

3.3.2. Moření

Mořením kovů rozumíme odstraňování korozních zplodin s povrchu chemickým způsobem. Nejčastěji používaným prostředkem jsou přitom roztoky různých kyselin, které odstraňují korozní zplodiny rozpouštěním, t.j. převedením na sůl rozpustnou v mořicí lázni.

Korozní produkty, které mořením odstraňujeme jsou dvojího druhu:

- vrstvy vzniklé atmosférickou korozi, tedy působením vzduchu a vzdušné vlhkosti na povrch (rez, patina)
- vrstvy vzniklé za vysokých teplot při žíhání nebo válcování a tažení za tepla (okuje).

Volba mořicí lázně závisí na druhu mořeného materiálu a na různých technologických a ekonomických zřetelích. Přehled nejčastěji používaných kyselin pro moření udává tabulka 3.1.

Kyselina	hustota [g.cm-3]	koncentrace [%]	Použití
sírová	1,82-1,84	92-98	pro ocel a barevné kovy
chlorovodíková	1,15	31	pro ocel a hliník
dusičná	1,30	48	ve směsích pro legované oceli a barevné kovy
fosforečná	1,69	85	pro ocel a hliník
fluorovodíková	1,19	70	ve směsí pro legované oceli

Tab. 3.1. Nejčastěji používané kyseliny pro moření

Moření oceli je proces svým rozsahem ojedinělý v povrchových úpravách kovů. Pro moření oceli se nejčastěji používá kyselina chlorovodíková nebo sírová. Tyto kyseliny se používají hlavně k odstraňování okují v hutích, ale také k moření v dílnách povrchových úprav a k dekapování (odstraňování tenkých korozních vrstev přímo před další, např. galvanickou úpravou). Kyselina fosforečná se používá hlavně v odrezování, kyselina citronová při čištění uzavřených trubkových systémů. Kyselina dusičná a fluorovodíková je určena pro speciální případy.

Kyseliny rozpouštějí okuje chemicky. Kysličníky železa z okují při tom přecházejí na příslušné soli železa. Při moření v kyselině sírové vzniká síran železnatý, při moření v kyselině chlorovodíkové vzniká chlorid železnatý. Obdobné soli železité, které vznikají v malém množství z kysličníku železitého, obsaženého rovněž v okujích, se mění při moření, redukcí vznikajícím vodíkem, rovněž na soli železnaté. Trojmocné železo proto v pracujících mořících lázních prakticky vůbec nebývá. Aby moření mohlo lehce a účelně probíhat, musí mít kyselina k povrchu okují volný přístup. Mastnoty na povrchu přítomné zaviňují nerovnoměrný průběh moření nebo ho alespoň zpomalují. Proto je důležité předměty před mořením dostatečně odmastit. [11].

Pro volbu mořící kyseliny a pracovních podmínek je třeba znát vlastnosti odstraňovaných nečistot.

U okují záleží na teplotě vzniku (rozdíly v obsahu tří kyslíčků, které mohou být v okujích přítomny - wüstit, magnetit, hematit), u rzi na době a složení atmosféry, za nichž rez vznikala.

3.3.2.1. Moření oceli v kyselině sírové

K moření se nejčastěji používá 10 - 20 % kyselina sírová a pracuje se s ní za teploty 40 -70 °C. Doba moření záleží na složení a tloušťce okují a zpravidla se pohybuje za uvedených podmínek v rozmezí 10 - 30 minut. Kyselina sírová rozpouští ocel rychleji než okuje a z okují nejrychleji jejich spodní vrstvy. Proces moření proto probíhá hlavně tak, že kyselina proniká póry okujové vrstvy k podkladu a okuje podleptává. Zařazení mechanického rozrušení (lamače okují) urychlí značně moření.

Mořicí lázeň se během práce postupně nasycuje rozpuštěným železem. Když jeho obsah dosáhne asi 90 g/l, přestává lázeň pracovat. Pokud se vychází z 20% kyseliny, dosáhne se této kritické koncentrace železa právě tehdy, když koncentrace volné kyseliny klesne natolik, že by se moření příliš prodlužovalo a lázeň je třeba likvidovat. Vyjdeme-li z 10% kyseliny, můžeme postupným dodáváním čerstvé kyseliny zajistit stabilnější průběh moření. [5].

Rozpuštění kyslíčnicku železnatého a oceli probíhá podle těchto rovnic:



Vodík má na moření nepříznivý vliv tím, že snadno difunduje do ocele a způsobuje vyčerpaná lázeň se snáze regeneruje.

3.3.2.2. Moření v kyselině chlorovodíkové

Kyselina chlorovodíková se používá pro moření rovněž v koncentraci 10 - 20 %. V malých mořárnách, např. v galvanických provozech, se moří za normální teploty. Velké hutní mořírny s automatizovaným provozem pracují za teplot 70 °C i vyšších.

Kyselina chlorovodíková má řadu výhod v porovnání s kyselinou sírovou:

- moření je rychlejší
- ocelový podklad je méně napadán
- povrch je čistší
- lázeň není často nutno zahřívat

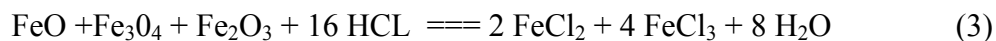
Naproti tomu jsou zde i některé závažné nevýhody:

- náklady na kyselinu jsou vyšší
- z lázně unikající chlorovodík obtěžuje obsluhu a způsobuje korozi okolních zařízení.

Kyselině chlorovodíkové se proto dává přednost:

- Tam, kde se kladou velké požadavky na čistotu povrchu po moření.
- Ve velkých provozech, kde záleží na krátké době moření a kde je rentabilní zavést regeneraci vyčerpaných lázní. [5].

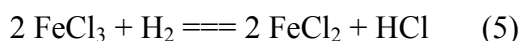
Rozpouštění oxidu železa probíhá dle rovnice:



Kovový povrch oceli reaguje za vývoje vodíku:

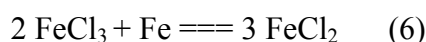


Který redukuje FeCl_3 na FeCl_2 :



křehnutí, tím má nepříznivý vliv na kvalitu následujících povrchových úprav. [2].

Podobně působí také povrch oceli:



Ve srovnání s mořením v kyselině sírové probíhá rozpouštění oxidů v kyselině chlorovodíkové rychleji a rovnoměrněji. [2]

3.3.2.3. Moření v kyselině fosforečné

Moření v kyselině fosforečné má výrazné výhody v současné pasivaci oceli, v současném odmašťovacím účinku a nedochází ke korozním výparům. H_3PO_4 působí při nižších teplotách pomaleji než kyselina sírová. Její účinek se teplotou podstatně urychluje a při teplotách nad 80°C vyvolává silnou korozi oceli. Nejčastěji se pracuje při teplotách v rozmezí $60 - 80^\circ\text{C}$. Na moření se používá 15% ní kyselina a moří se do obsahu 7 % volné H_3PO_4 . Tento způsob moření je velmi nevhodný, neboť se při něm nedostatečně využívá kyselina. Podstatně hospodárnější je moření v kyselině fosforečné s regenerací. [5].

Při mořícím postupu s regenerací se rozpuštěné železo zachytává na katexu, který působí jako iontoměnič. Kyselina fosforečná až na malé ztráty cirkuluje mezi mořicí lázní a regenerační stanicí.

Rychlost moření vzrůstá s teplotou, s koncentrací volné H_3PO_4 a závisí také na množství rozpuštěného železa. Do 100 g.l^{-1} volné kyseliny je rychlost moření velmi nízká. Při teplotě okolo 60°C , koncentraci $\text{H}_3\text{PO}_4 - 200\text{ g.l}^{-1}$ a obsahu $\text{Fe}^{2+} 10 - 20\text{ g.l}^{-1}$ se slabě a středně zoxidované povrchy odmoří v průběhu 5 – 10 min. [5].

Způsob odstraňování lidických produktů je podobný jako u kyseliny sírové. Mořicí lázeň proniká póry trhlinami okují k základnímu kovu, rozpouští wüstitovou vrstvičku a tak podkorododává nad ní ležící vrstvy těžko rozpustných vyšších lidických zplodin. Tyto odpadávají a hromadí se na dně vany. [5].

3.3.2.4. Moření mědi a hliníku

Z neželezných kovů přichází nejčastěji k moření měď a její slitiny. K moření se často používá, podobně jako při moření oceli, 1 - 20 % kyselina sírová.

U mědi má proces nevýhodu v tom, že na povrchu kovu zbývá povlak kysličníku měďného, nerozpustného v kyselině sírové. Moření se proto často doplňuje mechanickým čištěním, např. kartáčováním.

Pokud má moření mědi proběhnout úplně, je třeba přidávat ke kyselině sírové oxidační přísady, které by umožnily rozpuštění kysličníku měďného. Takovými přísadami jsou nejčastěji kyselina dusičná, sloučeniny šestimocného chromu nebo nejnověji peroxid vodíku. Používá se i samotná zředěná kyselina dusičná.

Hliník je možno mořit v lázních kyselých (zředěná kyselina sírová, chlorovodíková, fosforečná) nebo alkalických (hydroxid sodný). Po moření hliníkových slitin následuje vyjasnění v kyselině dusičné (slitiny s mědí) nebo s přidavkem kyseliny fluorovodíkové (slitiny s křemíkem).

3.3.2.5. Moření legovaných ocelí

Oceli, silněji legované chromem, niklem a jinými přísadami se moří nesnadno. Je třeba používat směsí, např. 20 % kyseliny dusičné, 5 % kyseliny chlorovodíkové. Často se v této směsi nahrazuje kyselina chlorovodíková kyselinou fluorovodíkovou. Někdy se ke směsi přidává i kyselina sírová. Moří se většinou za zvýšené teploty. Značné problémy jsou se zneškodňováním odpadů.

Protože tyto kyselinové způsoby moření jsou poměrně zdlouhavé a často vedou ke značnému naleptání kovů, používají se někdy alkalické způsoby moření, z nichž nejdůležitější je hydridový způsob, používající roztavení hydroxid sodný s přísadou hydridu sodného (Ferropur, Bochemie Bohumín).

3.3.3. Chemické leštění

Chemické leštění může konkurovat leštění mechanickému nebo elektrolytickému u drobných nebo složitě profilovaných předmětů. Největšího rozšíření dosáhlo u hliníku (před barevným eloxováním) a u mosazi (bižuterie).

Používají se lázně, obsahující směs koncentrovaných kyselin dusičné, fosforečné a octové. Pro leštění mosazi se v poslední době prosazují lázně a kyselinou sírovou a peroxidem vodíku. V podobných lázních je možno chemicky leštit i legované oceli. [6].

Má poskytnout povrch, který není jen lesklý, ale vyznačuje se i zrcadlovou zobrazivostí. [2].

4. Základy galvanochemie a fyzikální aspekty galvanického vylučování kovů

Obor galvanotechniky se v posledních letech prudce rozvíjel. Dnešní postupy povrchové úpravy galvanickými povlaky jsou založeny na vědeckém základě, kde pracujeme s komplexními přípravky, které jsou vysoce účinné a umožňují velmi rychlé vylučování povlaků s maximálním proudovým výtěžkem při dosažení velmi dobré jakosti vylučovaného povlaku. Moderní galvanotechnika umožňuje dosáhnout různých funkčních vlastností, jako jsou maximální tvrdost, odolnost proti korozi a v menších vrstvách povlaků nepórovitost.[1].

Elektrolytické a bezproudové vylučování kovů je významnou a široce aplikovanou součástí elektrochemie. Současný stav vědeckého poznání zatím bohužel není na takovém stupni, aby dovolil zcela exaktní popis všech procesů, které k vyloučení kovové fáze vedou. Schází tak možnost řešit různé problémy, s vylučováním kovů spojené, matematicky. [9].

Nicméně řada fyzikálně-chemických zákonů popisuje základní principy, které jsou pro nás nezbytné zejména pro vývojové a projekční práce v oboru.

4.1. Princip vylučování

Elektrolytické vylučování kovů je podmíněno skutečností, že valná většina kovových prvků existuje ve formě svých solí tj. iontových sloučenin, v nichž je kov v oxidické formě vázán jako kladný iont (kationt) s příslušným aniontem (iontem nesoucím náboj záporný). Tyto soli (obecně nazývané elektrolyty) v tuhé fázi vytvářejí krystalické struktury různých soustav, které převedením do kapalného stavu, ať už jako taveniny či roztoky, obsahují více či méně volně pohyblivé ionty. Zde je na místě poznamenat, že kov nemusí být v iontové sloučenině jen ve formě jednoduchého kationtu, ale může být vázán v oxidickém stavu i jako součást složitějšího aniontu a přesto je katodickou oxidací dostupný v elementární formě (např. chrom v procesu chromování).

Pro galvanotechniku je přednostně využitelná skupina solí (elektrolytů), jež jsou rozpustné ve vodě a to z důvodů zcela evidentních:

- taveniny solí potřebují ke svému vzniku teploty řádově ve stovkách °C
- voda je polární, dobře dostupné, netoxické rozpouštědlo

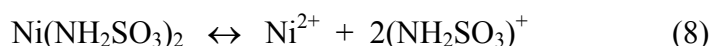
Bohužel většina kovových kationtů má vysoké hodnoty hydratačních energií, takže jejich vodné roztoky lze připravit, ale nelze z nich kov elektrolyticky vyloučit.

Z kovů, jež by byly technicky zajímavé, je to např. hliník, titan, tantal, berylium a další. Byly popsány experimenty, při nichž se zdařilo tyto kovy vylučovat z nevodných roztoků. Jako rozpouštědla bývá v těchto případech užíváno dietyleru, dimetylsulfoxidu, dimetylformamidu ap., které musejí být velmi pečlivě zbaveny vody. Na závadu je pochopitelně i vzdušná vlhkost. [5].

Při rozpouštění iontových sloučenin, např. ve vodě, tedy dochází k rozpadu iontové mřížky a elektrolytické disociaci tj. štěpení polárních molekul elektrolytu na ionty pod vlivem polárních molekul rozpouštědla (vody), což lze obecně vyjádřit rovnicí:



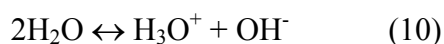
Např. pro elektrolytickou disociaci amidosulfonanu nikelnatého má rovnice (7) tvar:



Jedná-li se o iontovou sloučeninu silné kyseliny a silné zásady, je rovnováha prakticky zcela na pravé straně. Jedná-li se však např. o případ slabé kyseliny se silnou zásadou, musíme uvažovat interakci kyseliny s rozpouštědlem, v našem případě vodou.



Hydroniové ionty H_3O^+ vznikají i v čisté vodě tzv. autoprotolýzou:



Jejich koncentrace, přesněji aktivita v roztoku je mírou jeho kyselosti. Vyjadřuje se pomocí hodnoty pH definované vztahem

$$pH = -\log a_{H^+} \quad (11)$$

Hodnota pH čisté vody je rovna při 25 °C téměř přesně 7. Tzv. kyselost roztoku stoupá s rostoucí aktivitou hydroniových kationtů, tedy klesajícím pH roztoku. Pro procesy katodického vylučování kovů z vodných roztoků má koncentrace hydroniových iontů mimořádnou důležitost.

Vložíme-li kovovou destičku do roztoku obsahujícího kationty téhož kovu, např. niklovou destičku do roztoku obsahujícího nikelnaté kationty Ni^{2+} (např. do roztoku amidosulfonanu nikelnatého) vytvoříme tak kationovou elektrodu, na které začne probíhat reakce:



V případě niklu:



Tato vratná oxidačně-redukční reakce probíhá ve stavu termodynamické rovnováhy oběma směry stejnou rychlostí. Atomy kovu se neustále zbavují elektronů a stávají se kationty.

Aby soustava byla elektricky vyvážená, přebytečné elektrony jsou přebírány kationty na fázovém rozhraní, které se tak naopak stávají kovovými atomy.

Vyměněné elektrické náboje v obou reakčních směrech za jednotku času, tedy elektrické proudy anodický i katodický, jsou si v absolutní hodnotě rovny. Jejich hodnota vztažená na jednotku plochy povrchu elektrody je nazývána výměnnou proudovou hustotou.

Experimentálně bylo zjištěno, že výměnná proudová hustota je nepřímo úměrná vazebné energii kovu a tedy i jeho teplotě tání. Tak můžeme kategorizovat kovy do tří skupin:

s vysokou (cín, olovo), střední (měď, stříbro) a nízkou (kovy skupiny železa, Pt-kovy) výměnnou proudovou hustotou (i_0).

Na elektrodě se v rovnovážném stavu ustavuje elektrochemický potenciál, který je definován Nernstovým vztahem

$$E = E_0 + (RT/zF) \cdot \ln a_+ \quad (14)$$

Potenciál elektrody, jak vyplývá z podstaty tohoto pojmu, lze měřit jedině v porovnání s druhou elektrodou.

Pro sledování potenciálů různých elektrochemických soustav byla Nernstem navržena tzv. normální vodíková elektroda, jejíž standardní potenciál byl definován rovní nule.

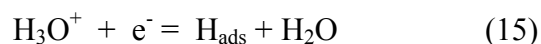
Standardní potenciály elektrod prvního druhu E_0 , jež mají vztah ke galvanickým technologiím uvádí následující tabulka:

Elektroda	E_0 (V)
Mn^{2+}/Mn	-1,118
Zn^{2+}/Zn	-0,763
Fe^{2+}/Fe	-0,440
Cd^{2+}/Cd	-0,403
In^{3+}/In	-0,342
Co^{2+}/Co	-0,27
Ni^{2+}/Ni	-0,250
Sn^{2+}/Sn	-0,136
Pb^{2+}/Pb	-0,126
$H_3O^+/H_2(g)$	0.00
Cu^{2+}/Cu	+0,337
Cu^+/Cu	+0,521
Ag^+/Ag	+0,7991
Pd^{2+}/Pd	+0,987
Au^{3+}/Au	+1,42

V uvedené tabulce stoupá ušlechtilost, tj. schopnost existence kovů v redukované elementární formě, shora dolů.

Chceme-li, aby na elektrodě probíhal nějaký děj, je třeba na ni vložit jistý elektrický potenciál, v případě katodické redukce (vylučování) záporný, v případě anodické oxidace (rozpuštění) kladný. Tím se elektroda vychýlí ze stavu rovnováhy a rozdíl mezi aktuálním a rovnovážným potenciálem elektrody – přepětí se stane hnací silou procesu.

Z prvního pohledu do tabulky standardních potenciálů se zdá, že z vodných roztoků obsahujících vždy hydroniové kationty lze vylučovat pouze kovy s kladným standardním potenciálem, protože vložíme-li na elektrodu záporný potenciál, začne se spontánně vylučovat vodík a k vylučování kovu se záporným standardním potenciálem nedojde. Ve skutečnosti se však průběh polarizační křivky (závislosti katodická proudová hustota – přepětí) pro vodík zpravidla vyznačuje tak vysokými hodnotami přepětí vodíku, že lze vylučovat z vodných roztoků i tyto v tabulce uvedené kovy. To je způsobeno zejména fyzikální podstatou procesu, která se na různých kovových površích liší a velmi nízkou koncentrací kationtu H_3O^+ ve srovnání s koncentrací kationtu kovu, jež chceme vylučovat. Vylučování kovu však je vždy doprovázeno paralelní katodickou reakcí vylučování vodíku (Volmerova reakce):



Ideální elektrolyzátor pro vylučování kovů skupiny železa je v principu tvořen vodným roztokem elektrolytu, (např. síranu nikelnatého) v němž jsou ponořeny dvě příslušné kationtové elektrody (niklové) a vnějším zdrojem stejnosměrného proudu. Po polarizaci soustavy vnějším zdrojem proudu začne na elektrodách probíhat reakce (12), tzv. přenosová reakce. Na kladně polarizované elektrodě probíhá reakce zprava doleva ve směru anodické oxidace niklu (rozpuštění anody) a na elektrodě záporně polarizované zleva doprava ve směru katodické redukce (vylučování kovového niklu na povrchu katody).

Sledujme nyní, jaká je cesta kationtu z nitra roztoku (elektrolytu) k záporně polarizované katodě. Kationt se pohybuje migrací, až dojde k hranici tzv. katodické difúzní vrstvy. To je tenká vrstva elektrolytu v bezprostřední blízkosti povrchu katody, jejíž tloušťka je závislá na hydrodynamických podmínkách soustavy. Toto vrstvou se již kationt nepohybuje migrací, ale difuzí podle Fickových zákonů. Před vlastní přenosovou reakcí probíhá zpravidla ještě chemická reakce, při níž se kationt zbaví solvatačního obalu případně vazby do komplexní sločeniny. Pak následuje přenosová reakce, která má obvykle složitější průběh než naznačuje sumární rovnice (12). Po redukce z iontového stavu na atomární ještě následuje hledání energeticky nejvýhodnější pozice v mřížce katody, tedy povrchová difúze.

Schematickým shrnutím popsaného je tedy postup:

- difúze průřezem difúzní vrstvy,
- chemická reakce,
- přenosová reakce,
- elektrokrytalizace.

Tyto konsekutivní děje probíhají celkovou rychlostí, jež je pochopitelně určena rychlostí děje nejpomalejšího.

4.2. Složení elektrolytu

Složení elektrolytu je další důležitý parametr. Jedná se zde o celý soubor podmínek, mezi nimiž lze specifikovat následující složky:

- a) obsah elektroaktivního kationtu
- b) doprovodný aniont
- c) elektroinaktivní kationty
- d) inhibitory
- e) pufry
- f) povrchově aktivní látky

a) Elektroaktivní kationt je nejzákladnější složkou, z níž se generuje vylučovaný kov. Jelikož však pracujeme ve vodném prostředí, druhým elektroaktivním kationtem je tedy i kation hydroniový a na katodě probíhá jako paralelní i Volmerova reakce (14).

Podíl této reakce na celkové elektrodové reakci se může měnit v širokých mezích. Výraznější podíl lze očekávat zejména v případě kovů, které mají negativnější standardní rovnovážný potenciál než vodík. Kinetiku však omezuje také velmi rozdílná aktivita (koncentrace) obou kationtů. Zatím co koncentrace kovových kationtů se pohybují v řádu jednotek mol/l, koncentrace hydroniových iontů je i v poměrně dosti kyselém prostředí $\text{pH} = 3$, zhruba o 4 řády nižší.

b) Jak již bylo řečeno v úvodu, elektroaktivní kationt nemůže existovat samostatně, ale musí mít ke kompenzaci svého kladného náboje (nebo více nábojů) partnera s opačným, nábojem - aniont. Na první pohled by se zdálo, že volba aniontu je bezvýznamná otázka, protože v katodické reakci (11) žádný aniont nevystupuje. Dále by mohla vzniknout domněnka, že aniont vzhledem ke svému zápornému náboji je záporným potenciálem katody odpuzován. Podrobným zkoumáním však došli Helmholtz a další k závěrům, že i v bezprostřední blízkosti povrchu katody (v tzv. elektrické dvojvrstvě) se anionty nacházejí. Některé totiž mohou adsorbovat na základě vazebných sil chemického typu, tedy jiných než elementárně elektrických. Mezi ty patří zejména halogenidy, ale i další.

Presence halogenidů je v některých případech nezbytnou podmínkou jeho dobré funkce. Tak např. u kovů skupiny železa se ukázalo, že halogenidový aniont se účastní tvorby aktivovaného komplexu, přes nějž probíhá přenosová reakce. Zjednodušeně řečeno je jakýmsi katalyzátorem přenosové reakce, a to nejen ve směru katodickém, ale i anodickém. To je také důvodem, proč např. niklovací elektrolyty typu Wattse obsahují určité množství chloridů. Bez chloridů by bylo obtížné, ne-li nemožné udržovat anody v aktivním stavu. To platí zejména pro klasické anody válcované, ale do jisté míry i pro nové typy anod aktivovaných kyslíkem nebo sírou.

Jiné typy aniontů mohou působit jako složka komplexních sloučenin, které omezují tvorbu hydratovaných málo rozpustných solí vylučovaného kovu, které jsou hlavní příčinou vzniku vnitřních pnutí.

Závěrem lze k tomuto problému říci, že volba aniontu při formulaci elektrolytu pro nový katodický proces patří mezi nejdůležitější okolnosti, jež je třeba uvažovat.

c) elektroinaktivní kationty jsou takové, které nelze (ve vodném prostředí) na katodě redukovat na kovovou substanci. Jejich neschopnost redukce souvisí s vysokými hodnotami hydratačních energií jejich hydroxidů. Typické jsou z této skupiny především alkalické kovy - lithium, sodík, draslík (a samozřejmě i vzácnější rubidium a cesium), dále alkalické zeminy - hořčík, vápník, stroncium, baryum.

Patří sem i řada kovů, které by byly s technického hlediska velmi atraktivní, jako je hliník, berylium a některé legury pro ušlechtilé oceli jako vanad a do jisté míry molybden a wolfram a další.

d) inhibitory nazýváme látky, které mají příznivý vliv na vyrovnávání mikroreliefu povrchu vylučovaného kovu. Jsou to tedy leskutvorné přísady a název inhibitory, který jim přiřkla galvanická literatura, vlastně není příliš patřičný, protože inhibitory jsou obecně míněny látky způsobující zpomalení určité chemické reakce.

Z hlediska jejich účinku na makropnutí rozděluje literatura inhibitory do dvou skupin : inhibitory 1. třídy, které úroveň makropnutí ve vyloučené vrstvě snižují a 2. třídy, které na makropnutí buď podstatný vliv nemají, nebo je zvyšují. Jako příklad první skupiny lze uvést aromatické sulfosloučeniny a k druhé skupině patří např. butindiol. Z logické úvahy vyplývá, že i některé nosné anionty mohou mít účinek inhibitorů. Je to zejména v těch případech, kdy mají schopnost omezovat tvorbu zásaditých málo rozpustných sloučenin, jejichž adsorpce na povrchu katody je obecně příčinou horší kvality vylučované vrstvy.

e) pufrы jsou látky schopné regulovat hodnotu pH. Měříme-li např. hodnotu pH vodného roztoku kyseliny chlorovodíkové v závislosti na postupně přidávaném roztoku hydroxidu sodného, zjistíme, že změna je z počátku pomalá, ale po jisté době (když množství původně přítomné kyseliny je již téměř z eliminováno - kyselina je zneutralizovaná) dojde k rychlému nárůstu, který po dalších přídavcích je již zase povlnný. V neutrální oblasti, tedy kde $\text{pH} \approx 7$, již i velmi malé přídavky hydroxidu (nebo jiné příčiny úbytku kationtů H_3O^+) působí velké změny pH. To je ale v našem případě nežádoucí, poněvadž stabilní hodnota pH je obvykle jednou z hlavních podmínek správného průběhu katodové reakce.

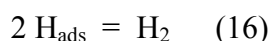
Proto lze s výhodou užívat různých slabých kyselin, slabých zásad, nebo kombinací obou k tomu, aby účinek odběru kationtů H_3O^+ byl tlumen (pufrován).

Význam pufrů však v galvanických technologiích nespočívá pouze v udržování stability celé lázně. U kovů vylučujících se s katodickým proudovým účinkem < 1 se v katodické difúzní vrstvě zvyšuje hodnota pH ve směru kolmém k povrchu katody. Vzniká tak gradient pH, jehož účinky je třeba eliminovat. Typickým příkladem takového pufrování je kyselina boritá, která je přidávána prakticky do všech niklovacích elektrolytů. Pufrační účinek kyseliny borité v oblasti pH, v níž elektrolyty většinou pracují (od 3 do 5), není nijak zvláštní.

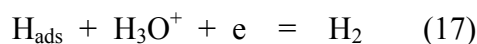
Účinek při katodovém povrchu je však velmi významný, protože hodnoty pH tam existující dosahují až do oblasti precipitace hydroxidů vylučovaných kovů, tedy $\approx 6,5$.

f) povrchově aktivní látky (smáčedla) jsou látky snižující povrchové napětí elektrolytu. V elektrolytu mohou mít v podstatě dvě funkce.

Jejich přítomnost může zlepšit finální očištění povrchu od nerozpustných organických látek, které by tam mohly zůstat v případě nedokonalosti předběžné povrchové úpravy. Jejich hlavní role však spočívá v tom, že omezují tvorbu tzv. vodíkového pittingu. Pod tímto názvem rozumíme povrchové defekty, vzniklé tím, že vodík vznikající paralelním katodovým procesem rekombinuje na plynnou molekulu H_2 . To se děje jako následný krok po shora uvedené Volmerově reakci a může probíhat podle okolností dvěma mechanismy, buď jako Tafelova reakce



nebo Heyrovského reakce



První proces je vlastně pouhou rekombinací dvou adsorbovaných atomů vodíku, zatím co druhý mechanismus probíhá na principu elektrochemickém, je tedy závislý na potenciálu elektrody.

Tak vzniká bublinka, jejíž objem může podle okolností na povrchu katody růst. Tím je v daném místě zabráněno reakci vylučování kovu a bublinka začíná obrůstat kovem vylučovaným v jejím okolí. Tento jev pozorujeme tím spíše, čím je vyšší povrchové napětí na fázovém rozhraní katoda - elektrolyt - vodík. Je pochopitelné, že tendence ke vzniku vodíkového pittingu je menší na vertikálních plochách, než na spodních plochách pokovovaných předmětů.

4.3. Průchod elektrického náboje potřebného k vyloučení kovu

M. Faraday objevil, že při elektrolýze platí přesné vztahy mezi množstvím elektrického proudu prošlého roztokem a mezi množstvím přeměněné látky. [2].

Formuloval dva zákony, jež lze přičíst k nejzákladnějším elektrochemickým poznatkům. Za prvé zjistil, že množství kovu vyloučeného katodickou reakcí je závislé pouze na množství prošlého elektrického náboje.

V druhém zákonu říká I, že při vylučování různých látek stejným nábojem jsou jejich množství v poměru jejich chemických ekvivalentů.

Současná interpretace obou Faradayových zákonů oba původní Faradayovy zákony slučuje a formuluje v takto upravené podobě: „Transport elektricky nabitě látky a elektrického náboje jsou ekvivalentní“.

Pro katodické vylučování kovů pak můžeme uvedený zákon vyjádřit numericky následujícím způsobem:

Elektrickým nábojem 1 Faraday (96485 Coulombů = 26,801 A.hod.) se vyloučí 1 gramekvivalent (val) kovu.

Gramekvivalentem rozumíme atomovou hmotnost dělenou příslušným mocenstvím (počtem nábojů, kterým je charakterizována příslušná elektrodová reakce).

Rychlost vylučování je tedy obecně přímo úměrná intenzitě stejnosměrné složky proudu, který elektrolyzérem protéká. K vyloučení povlaku o určité tloušťce by tedy měl být určující katodická proudová hustota a čas vylučování.

V praxi je však tento princip omezen. Za prvé, ne veškerý prošlý elektrický náboj musí být spotřebován na vyloučení žádaného kovu. Byla již zmínka o hydroniových kationtech H^+ , které jsou ve vodných roztocích přítomny a mohou se též redukovat, v první fázi na atomární vodík, který se může v kovové struktuře katody rozpouštět, nebo rekombinovat na molekulu vodíku. Dále mohou být redukovány jiné složky elektrolytu - buď další přítomné kovy, nebo organické látky do elektrolytu přidávané úmyslně, nebo zavlčené. Naproti tomu se mohou do vylučovaného povlaku vylučovat složky nepodléhající přenosové reakci (nejčastější a nejmarkantnější případ toho jsou kompozity s galvanicky vylučovanou maticí).

Proto byl zaveden pojem katodového proudového účinku (někdy je též uváděna katodická proudová účinnost, či katodický proudový výtěžek vyjadřovaný v procentech), který je poměrem hmotnosti skutečně vyloučeného kovu k teoretické hmotnosti, jež se měla vyloučit na základě Faradayova zákona.

Katodický proudový účinek se pohybuje ve velmi širokém rozmezí (0,15 - 1,0). V závorce uvedené rozmezí je informativní. V určitých výjimečných případech může být katodický proudový účinek ještě nižší, u zmíněných kompozitů pochopitelně i vyšší.

Podobným způsobem je třeba analyzovat i situaci na anodě. Anodová rozpustnost nemusí být rovněž 100 %, obvykle bývá 70 - 100 %, u některých procesů je však užíváno i nerozpustných anod.

Druhým omezením je skutečnost, že nelze libovolně zvyšovat katodickou proudovou hustotu. Jak je uvedeno v kap. 4.1, celkovou rychlost katodické reakce určuje nejpomalejší krok. Rychlost každé z paralelně probíhajících parciálních katodických reakcí je omezena parciální limitní proudovou hustotou.

4.4. Hloubková účinnost

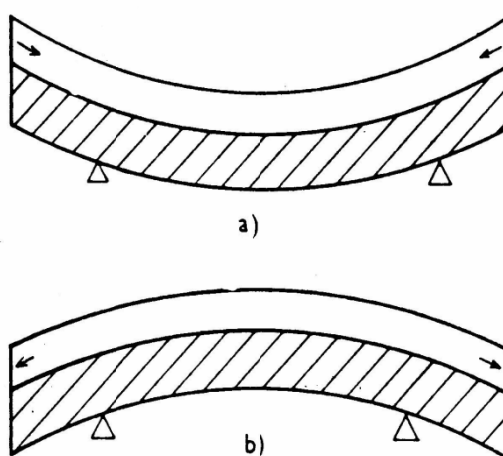
Hloubková účinnost (lépe hloubkový účinek) je pojem pro soubor činitelů, kteří způsobují, že poměr množství elektrolyticky vyloučeného kovu na různě vzdálených místech pokovovaného předmětu od anody není roven poměru vzdálenosti míst o která jde. Charakteristickou vlastností galvanicky vylučovaných povlaků je jejich nerovnoměrnost. Tato skutečnost vystupuje tím více, čím je tvar katody komplikovanější. Katodická proudová hustota na jednotlivých místech povrchu katody je především závislá od rozložení elektrostatického pole, tedy na geometrii elektrolyzéry, tvaru a poloze anod, případně jiných předmětů v elektrolyzéry se nacházejících. Tvar elektrostatického pole lze ovlivňovat u reálných katod, např. vhodně umístěnými pomocnými anodami, stínícími elementy ap. Tyto všechny faktory rezultují v tzv. "primárním rozdělení proudu". Obecně platí, že na vyvýšených místech (hrotech, hranách) je intenzita proudu vyšší, naopak v prohlubních (otvorech, štěrbinách) nižší než průměrná hustota proudu vztažená na celkovou velikost povrchu katody.

Distribuce vyloučeného kov může být mimo geometrických faktorů ovlivněna i elektrochemickými ději – sekundární rozdělení proudu, nebo transportními procesy- terciární rozdělení proudu.

K hloubkovému účinku jednotlivých elektrolytů nelze podat generální informaci. Vždy je nutno účinnost té které složky v elektrolytu, změny podmínek (teploty, proudové hustoty, charakteru proudu ap.) experimentálně ověřit. Obecně platí, že elektrolyty založené na jednoduchých solích jednotlivých kovů mají hloubkový účinek nízký, zatím co elektrolyty s obsahem komplexotvorných látek vysoký. Jeden z nejméně "vykrývajících" elektrolytů jsou chromovací lázně, k nejlepším z hlediska hloubkového účinku patří mědicí a zinkovací kyanidové elektrolyty.

4.5. Vnitřní pnutí v galvanických povlacích

Vnitřní pnutí, které vznikají nehomogenitami vyloučených kovů přítomností mřížkových poruch, nečistot a vodíku, jsou charakteristickou vlastností galvanicky vylučovaných povlaků. Pnutí jsou tahová i tlaková. V důsledku vnitřního pnutí, kdy se povlak snaží o zvětšení nebo zmenšení objemu, vzniká orientované působení namáhání v celém povlaku. (viz. obr. 4.1.)



Obr.4.1.. Důsledky tahového (a) a tlakového pnutí (b)

Jelikož se jedná o deformace mřížkové, je možno je zjišťovat metodou rentgenové difrakce.

Vnitřní pnutí je příčinou praskání a odlupování povlaku, vzniku trhlin a může také vyvolat tvarovou deformaci výrobku (hlavně při jednostranném pokovení).

Pokud známe vnitřní pnutí, můžeme odhadnout některé mechanické vlastnosti. Převládající tahové napětí zvyšuje odolnost proti oděru, převládající tlakové napětí zvyšuje pevnost povlaku. Velké vnitřní pnutí ovlivňuje křehkost.

Vnitřní pnutí je ovlivněno pracovními podmínkami, to znamená teplotou, proudovou hustotou, složením lázně atd.. Pokud během vylučování deformace překročí mez pevnosti materiálu povlaku, dojde v lázni k jeho trhání. Některé přidávané látky mohou pnutí zmenšovat, zvláště při vylučování povlaku.

4.5.1. Rozdělení vnitřních pnutí

Podle rozsahu v němž působí lze vnitřní pnutí rozdělit do 3 skupin.

- 1- Pnutí prvního druhu jsou taková, která působí navenek povlaku a díky tomu je lze měřit různými mechanickými metodami. Jsou nazývána makropnutími a nabývají značných hodnot. Mohou překročit mez pevnosti vylučovaného kovu, což se projeví rozrušením povlaku. Tento povlak, pak z hlediska korozního a funkčního, považujeme za znehodnocený.
- 2- Pnutí druhého druhu působí v oblasti zrn a krystalů.
- 3- Pnutí třetího druhu se projevují na úrovni atomových skupin.

Pnutí druhého a třetího druhu mají vztah k tvrdosti povlaku. Obecně platí, že čím vyšší pnutí druhého a třetího druhu, tím vyšší tvrdost.

4.5.2. Příčiny vzniku vnitřního pnutí

K hlavním příčinám pnutí v galvanicky vylučovaných vrstvách můžeme řadit následující:

- 1- Při elektrochemickém vylučování elektronegativnějších kovů než vodík dochází k jeho paralelnímu vylučování Volmerovou reakcí (14).

Tento atomární vodík může tvořit s elektrolyticky vylučovaným kovem tuhý roztok. Vzhledem k rozměrům atomu vodíku může snadno difundovat, např. podle dislokačních čar do aktivních center, kde dojde k jeho rekombinaci na vodíkovou molekulu po předchozím uvolnění z kovové struktury. Vzniklé objemové změny mohou způsobit vznik vnitřních pnutí.

- 2- Pokud se kovový povlak vylučuje v oblasti přepětí, které je blízké difuznímu limitnímu proudu pro vodík, vznikne gradient hodnoty pH ve směru kolmém k povrchu katody. Hodnota pH v bezprostřední blízkosti povrchu katody je tak velká, že umožňuje vznik hydroxidů v podobě koloidních zásaditých nerozpustných sloučenin, které absorbují a zarůstají do vyloučené vrstvy na hranicích zrn. Dalším rozkladem těchto sloučenin dochází ke značným kontrakcím, vedoucím opět ke vzniku vnitřních pnutí

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

5. Experimentální navrhování postupů při povlakování Fe+Ni vrstvou u Cu drátu na podkladě požadovaných parametrů

Při navrhování kontinuální linky pro povlakování vrstvou Fe+Ni musíme vycházet ze zadaných parametrů. Složení lázni, hodnoty proudových hustot a rychlost ovlivňující čas, po který je drát vystaven galvanickému pokovení, nám tvoří výslednou hodnotu tloušťky a kvalitu povlaku.

Abychom dosáhli požadované povrchové úpravy, potřebujeme seřadit jednotlivé technologické operace postupně bez přerušení. Návrhem je sestavení kontinuální linky, která bude splňovat plynulost jednotlivých povrchových úprav.

Čistota povrchu vstupního drátu před pokovením nám ovlivňuje rovnoměrné vylučování a přilnavost nanesené vrstvy. Z tohoto důvodu je navrženo anodické odmaštění a následné moření v kyselině sírové, čímž se snažíme docílit potřebné čistoty. Oplachy po výstupu z jednotlivých lázni jsem navrhoval dvojí. Prvním je průtokový oplach H_2O z centrálního vodovodního rozvodu, tím druhým je opachování v demineralizované vodě.

Jelikož potřebujeme docílit vrstvy Fe a poté Ni, zařazujeme po nutném očištění chloridovou železíci lázeň s předepsanou teplotou, proudovou hustotou a kontinuální filtraci zajišťující čistotu lázně a její cirkulaci. Po pokovení vrstvou Fe a dvojestupňovém opachu následuje vylučování Ni v sulfamátovém elektrolytu s následným oplachem a vysoušením Cu drátu s vrstvou Fe+Ni.

Abychom docílili požadované kontinuity, bylo zapotřebí zajistit odvíjení vstupního Cu drátu z cívky, rovněž tak finální navíjení drátu s vyhovujícím konečným povlakem.

Jednotlivé parametry linky volím na podkladě teoretických znalostí a výpočtů. Rozměry části linky byly přizpůsobeny prostorám, které byly navrženy pro tento experiment.

5.1. Experimentální návrh a popis jednotlivých operací a řešení způsobu nanášení povlaku

Návrhem řešíme způsob nanášení vrstev Fe a Ni na drát z Cu slitiny jako kontinuální proces tvořený řadou následných operací realizovaných pokovovací linkou.

5.2. Technické požadavky

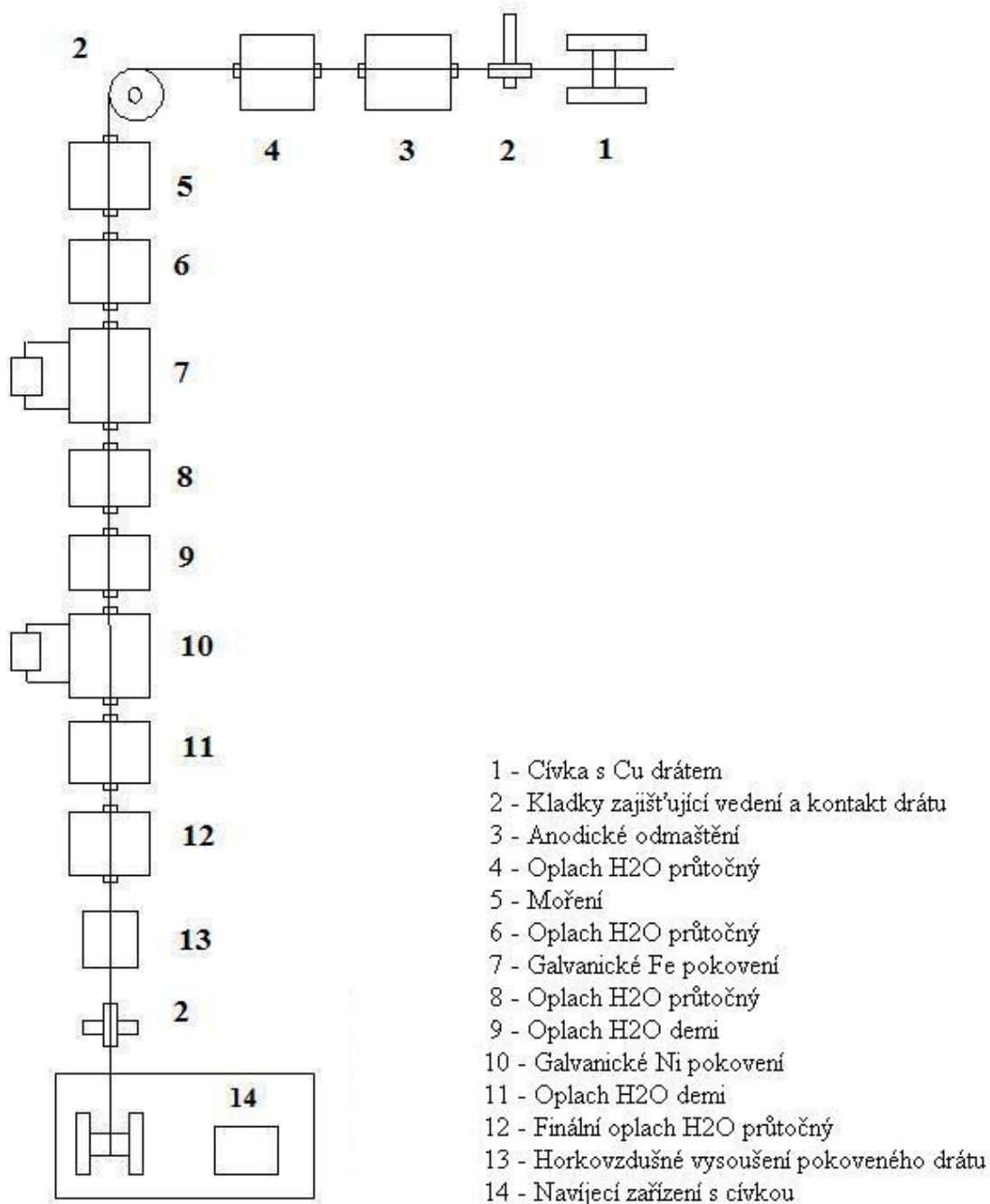
Navrhované zařízení musí umožnit galvanické nanesení Fe a Ni vrstvy na drát z Cu slitiny o průměru 0,315 mm. Nanesená vrstva musí mít pro Fe tloušťku 1 – 3 μm a pro povlak Ni požadujeme tloušťku 2 – 5 μm . Vrstva Fe i Ni musí být rovnoměrná po celém obvodu a délce Cu drátu, musí být kompaktní bez trhlin a nepokovených míst a musí mít dobrou přilnavost i při kombinované deformaci.

5.3. Návrh předběžného technologického postupu

Návrh technologického postupu byl sestaven na základě poznatků, které jsem získal při studiu literatury a konzultacemi s pracovníky v oboru.

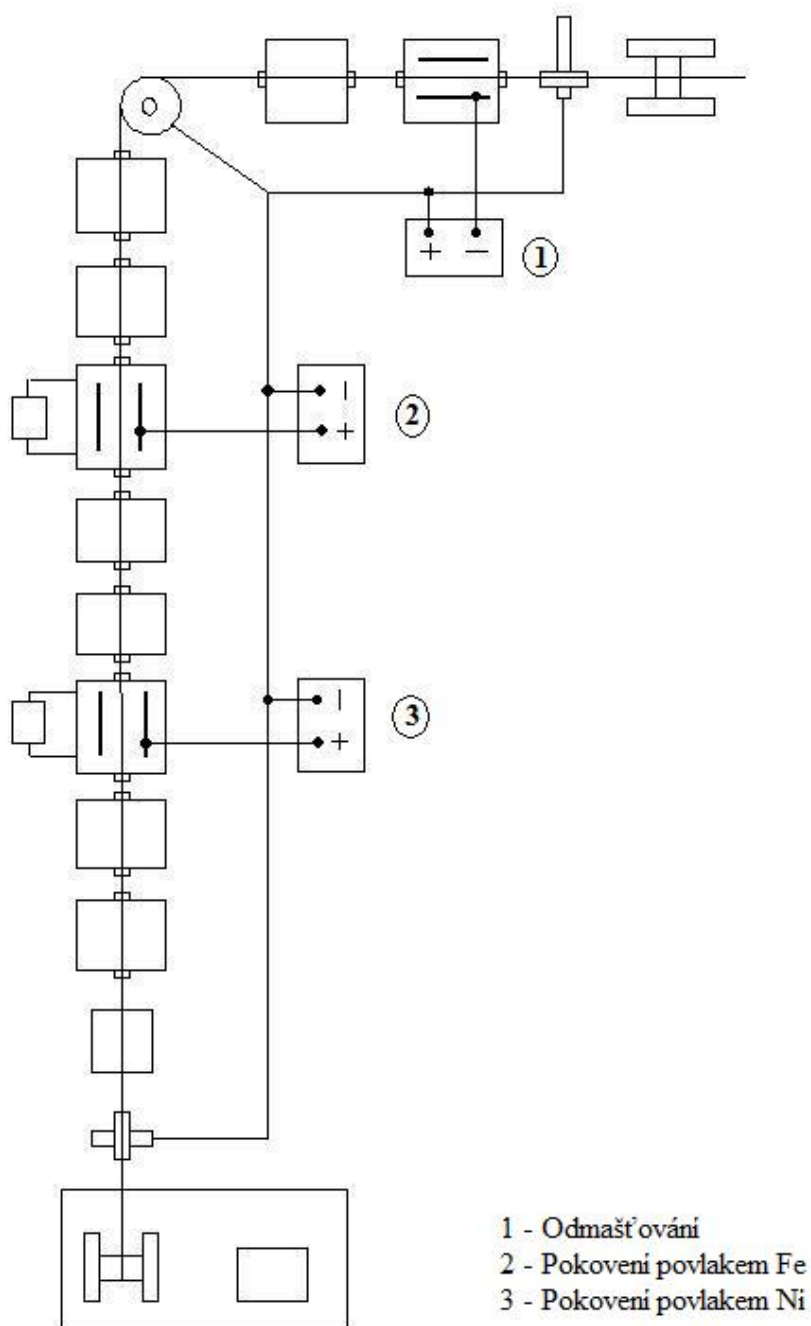
- 1) Odmaštění
- 2) Oplach průtočný
- 3) Moření
- 4) Oplach průtočný
- 5) Galvanické Fe pokovení
- 6) Oplach průtočný
- 7) Oplach H₂O demi
- 8) Galvanické Ni pokovení
- 9) Oplach H₂O demi
- 10) Oplach průtočný
- 11) Horkovzdušné vysoušení
- 12) Navíjení pokoveného Cu drátu vrstvou Fe+Ni na cívku

5.4. Návrh schématu linky pro pokovení Cu drátu povlakem Fe+Ni na základě navrženého technologického postupu



Obr. 5.1 Schéma linky pro galvanické pokovení

5.5. Schéma zapojení zdrojů proudu při povlakování Cu drátu



Obr.5.2. Schéma zapojení Faradayického proudu kontinuální galvanické linky

5.6. Výpočet ploch a katodické proudové hustoty v návaznosti na požadovanou tloušťku povlaku

- *Drát Ø 0,315 mm*

$$\text{Hmotnost/m} = 8,93 \text{ g/cm}^3 \cdot 3,14 \cdot \frac{(0,0315 \text{ cm})^2}{4} \cdot 100 \text{ cm} = 8,93 \cdot 0,07789 = \underline{\underline{0,6956 \text{ g/m}}}$$

$$\text{Délka/kg} = \underline{\underline{1437,6 \text{ m/kg}}}$$

$$\text{Plocha/m} = 3,14 \cdot 0,315 \cdot 1000 = 989,1 \text{ mm}^2 = \underline{\underline{0,09891 \text{ dm}^2 / \text{m}}}$$

5.6.1. Výpočet pro Fe pokovování

$$\text{Pokovovaná délka drátu ve vaně} = 1,160 \text{ m}$$

$$\text{Pokovovaná plocha ve vaně} = 1,160 \cdot 0,09891 = 0,1147 \text{ dm}^2$$

$$\text{Pokov. plocha Fe / m} \Rightarrow \frac{0,1147}{1,160} = 0,09887 \text{ dm}^2 / \text{m}$$

$$\text{Pokovovací proud ve vaně} \quad \text{pro } 15 \text{ A/dm}^2 \Rightarrow 1,72 \text{ A}$$

$$\text{pro } 20 \text{ A/dm}^2 \Rightarrow 2,29 \text{ A}$$

$$\text{Proudové hustoty:} \quad \text{pro } 1,7 \text{ A} \Rightarrow 14,82 \text{ A/dm}^2$$

$$\text{pro } 2,3 \text{ A} \Rightarrow 20,05 \text{ A/dm}^2$$

Doba pokovení:

Posuv $1\text{m/min} \Rightarrow 1,16 \text{ minuty} = 69,6\text{s}$

$1,5\text{m/min} \Rightarrow 0,77 \text{ minuty} = 46,2\text{s}$

$2\text{m/min} \Rightarrow 0,58 \text{ minuty} = 34,8\text{s}$

$3\text{m/min} \Rightarrow 0,39 \text{ minuty} = 23,2\text{s}$

Pro rychlost posuvu drátu v lázních 3m/min:

El. náboj/m pro 1,7A $\Rightarrow \frac{1,7 \cdot 23,2}{1,16} = 34\text{As} / m = 0,0094\text{Ah} / m$

pro 2,3 A $\Rightarrow \frac{2,3 \cdot 23,2}{1,16} = 46\text{As} / m = 0,0128\text{Ah} / m$

Hmotnost Fe/m pro 1,7A = $0,0094 \cdot 0,94 = 0,0088\text{g} / m$

pro 2,3 A = $0,0128 \cdot 0,94 = 0,0120\text{g} / m$

Tloušťka vrstvy Fe: pro 1,7A = $\frac{0,0088}{7,86 \cdot 9,891} = 1,13 \cdot 10^{-4} m = \underline{\underline{1,13\mu m}}$

pro 2,3 A = $\frac{0,0120}{7,86 \cdot 9,891} = 1,54 \cdot 10^{-4} m = \underline{\underline{1,54\mu m}}$

Pro rychlost posuvu drátu v lázních 1,5m/min:

$$\text{El. náboj/m} \quad \text{pro } 1,7\text{A} \Rightarrow \frac{1,7 \cdot 46,2}{1,16} = 68 \text{As} / \text{m} = 0,0189 \text{Ah} / \text{m}$$

$$\text{pro } 2,3 \text{ A} \Rightarrow \frac{2,3 \cdot 46,2}{1,16} = 92 \text{As} / \text{m} = 0,0254 \text{Ah} / \text{m}$$

$$\text{Hmotnost Fe/m} \quad \text{pro } 1,7\text{A} = 0,0189 \cdot 0,94 = 0,0178 \text{g} / \text{m}$$

$$\text{pro } 2,3 \text{ A} = 0,0254 \cdot 0,94 = 0,0239 \text{g} / \text{m}$$

$$\text{Tloušťka vrstvy Fe:} \quad \text{pro } 1,7\text{A} = \frac{0,0178}{7,86 \cdot 9,891} = 2,29 \cdot 10^{-4} \text{m} = \underline{\underline{2,29 \mu\text{m}}}$$

$$\text{pro } 2,3 \text{ A} = \frac{0,0239}{7,86 \cdot 9,891} = 3,07 \cdot 10^{-4} \text{m} = \underline{\underline{3,07 \mu\text{m}}}$$

5.6.2. Výpočet pro Ni pokovování

$$\text{Pokovovaná délka drátu ve vaně} = 1,160 \text{m}$$

$$\text{Pokovovaná plocha ve vaně} = 3,14 \cdot (0,315 + 0,00113) \cdot 1160 = 1151,5 \text{mm}^2 = 0,1152 \text{dm}^2$$

$$\text{Pokov. plocha Ni} / \text{m} \Rightarrow \frac{0,1152}{1,160} = 0,09931 \text{dm}^2 / \text{m}$$

$$\text{Pokovovací proud ve vaně} \quad \text{pro } 15 \text{A/dm}^2 \Rightarrow 1,73 \text{A}$$

$$\text{pro } 20 \text{ A/dm}^2 \Rightarrow 2,30 \text{A}$$

Proudové hustoty: pro 1,7A => 14,76 A/dm²
 pro 2,3 A => 20,00 A/dm²

Doba pokovení:

Pro 1m/min => 1,16 minuty = 69,6s
 1,5m/min => 0,77 minuty = 46,2s
 2m/min => 0,58 minuty = 34,8s
 3m/min => 0,39 minuty = 23,2s

Pro rychlost posuvu drátu v lázních 3m/min:

El. náboj/m pro 1,7A = 0,0094 Ah / m = 34 As / m
 pro 2,3 A = 0,0128 Ah / m = 46 As / m

Hmotnost Ni / m: pro 1,7A = 0,0094 · 1g / Ah = 0,0094g / m
 pro 2,3 A = 0,0128 · 1g / Ah = 0,0128g / m

Tloušťka vrstvy Ni: pro 1,7A => $\frac{0,0094}{8,9 \cdot 9,931} = 1,06 \cdot 10^{-4} \text{ m} = \underline{\underline{1,06 \mu\text{m}}}$
 pro 2,3 A => $\frac{0,0128}{8,9 \cdot 9,931} = 1,45 \cdot 10^{-4} \text{ m} = \underline{\underline{1,45 \mu\text{m}}}$

Pro rychlost posuvu drátu v lázních 1,5m/min:

El. náboj/m pro 1,7A => $\frac{1,7 \cdot 46,2}{1,16} = 68 \text{As} / m = 0,0189 \text{Ah} / m$

 pro 2,3 A => $\frac{2,3 \cdot 46,2}{1,16} = 92 \text{As} / m = 0,0254 \text{Ah} / m$

Hmotnost Ni / m: pro 1,7A => $0,0189 \cdot 1 \text{g} / \text{Ah} = 0,0189 \text{g} / m$

 pro 2,3 A => $0,0254 \cdot 1 \text{g} / \text{Ah} = 0,0254 \text{g} / m$

Tloušťka vrstvy Ni: pro 1,7A => $\frac{0,0189}{8,9 \cdot 9,931} = 2,13 \cdot 10^{-4} \text{m} = \underline{\underline{2,13 \mu\text{m}}}$

 pro 2,3 A => $\frac{0,0254}{8,9 \cdot 9,931} = 2,87 \cdot 10^{-4} \text{m} = \underline{\underline{2,87 \mu\text{m}}}$

Hmotnost povlaku Fe + Ni / m při posuvu 3m/min:

Fe 1,7A/vana => 0,0088g/m

Ni 2,3A/vana => 0,0128g/m

Celkem => 0,0216g/m

Hmotnost pokoveného drátu: 0,6956g/m

Hmotnost vrstvy Fe+Ni: 0,0216g/m

Celkem => 0,7172g/m => 1394,3m/kg

Hmotnost povlaku Fe + Ni / m při posuvu 1,5m/min:

Fe	15 A/dm ²	=>	0,0178g/m
Ni	2,3A/vana	=>	0,0254g/m
Celkem		=>	0,0432g/m
Hmotnost pokoveného drátu:			0,6956g/m
Hmotnost vrstvy Fe+Ni:			0,0432g/m
Celkem		=>	<u>0,7388g/m => 1353,5m/kg</u>

6. Experimentální elektrochemické povlakování Fe a Ni, návrhy technologických podmínek a složení lázní

6.1. Složení lázní a pracovní podmínky pro železnění

Pro elektrolytické vylučování železných povlaků platí několik základních podmínek, které mohou být vodítkem pro volbu vhodné lázně a pracovního postupu.

- Železo by mělo být v lázni pouze ve dvojmocné formě. Trojmocné železo zmenšuje katodový výtěžek (redukce z trojmocné formy místo z dvojmocné) a zhoršuje jakost naneseného kovu. Sklon lázně k oxidaci $Fe^{++} - Fe^{+++}$ je tím větší, čím vyšší je teplota a čím vyšší je pH.
- V železící lázni je nutné udržovat přebytek volné kyseliny, jednak z důvodu již uvedeného a jednak proto, že čím teplejší lázeň, tím rychleji probíhá hydrolyza železité, ale i železnaté soli
- Zvětšením kyselosti lázně se zmenšuje tvrdost a zlepšuje plastičnost vyloučeného železa. Zmenšením koncentrace volné kyseliny se zvětší tvrdost pravděpodobně tím, že vyrostou obsah hydratovaných alkalických sloučenin železa inkorporovaných do povlaku.
- Se stoupající teplotou se projevuje snížení tvrdosti železného povlaku. Rozdíl 5°C způsobí změnu tvrdosti o 40 HV.
- Zvýšením teploty elektrolytu je možné zvyšovat použitou proudovou hustotu. Pracuje-li lázeň při 80°C se 7A/dm², lze při teplotě 105°C použít 20A/dm².
- Se stoupající teplotou, jak již bylo řečeno dříve, zmenšuje se katodová polarizace a i množství vyloučeného vodíku, tím se zvyšuje katodový proudový výtěžek a zmenšuje se obsah vodíku v povlaku.

Literatura uvádí pro elektrolytické vylučování železa nejčastěji lázně chloridové pracující při teplotách nad 90 °C. Dále pak směsné lázně síran-chloridové a síranové. Zkoušeny byly i lázně na bázi sulfamátu, fluoroboritanu a jeho směsi se síranem [14,15]

Věnovat se budeme dále pouze technologii chloridové, která je dle literatury (16) nejlépe propracována, nejčastěji užívaná a bude nadále součástí našeho experimentu.

Zde je nutno poznamenat, technologie galvanického železnění, jsou propracovány daleko skrovněji než např. technologie niklování, což vyplývá nejen z mnohem vyšší náročnosti železícího procesu, ale i z evidentní nepoužitelnosti železa v oblasti korozně ochranných a dekorativních povlaků.

6.1.1. Chloridová lázeň a její složení a pracovní podmínky

Chloridové lázně pracují obvykle se silně koncentrovanými roztoky, s vysokými teplotami a velkými proudovými hustotami znázorněnými na tab. 6.1. Výhodou těchto lázní je, že jsou méně náchylné k oxidaci, než je tomu u lázní síranových, jsou mnohem hospodárnější, protože výtěžky i rychlost nanášení jsou větší.

Poněvadž vysokou teplotou je skoro úplně potlačena katodová polarizace a tedy i vylučování vodíku, získává se z chloridových lázní měkké železo. Pro vylučování silných vrstev je velmi důležitá účinnost lázně. V následující tabulce je uvedena síla vyloučeného železa v mm při použití dané proudové hustoty. Nelze taky zapomenout na nezbytné míchání a filtrací.

Chlorid železnatý g/l	Chlorid vápenatý g/l	Chlorid sodný g/l	Kyselina solná g/l	Teplota lázně ° C	Proudová hustota A/dm ²	Proudová účinnost
400	200	-	0,2 - 0,5	90 - 100	10 - 15	90 – 95
400	500	-	0,3 - 0,5	90 - 100	10 - 20	90 – 95
500	-	950	2 - 3,5	95	10 - 25	90 – 95
700 - 800	-	-	3 - 4	100 - 105	20 - 40	90 - 95

Tab. 6.1. Složení chloridové lázně

Rozpustnost železných anod je značná a přesahuje 100% proudové účinnosti. Proto je účelné, aby plocha anod dosahovala 75% plochy katody. Anody pro železící lázeň musí být z velmi čistého železa, s minimálním obsahem uhlíku, síry a fosforu. Je to při vylučování silných nánosů naprosto nezbytné. Obsah uhlíku v anodách je příčinou nárůstků nejenom na hranách, ale i na ploše katody. To se hlavně projevuje při vyšších proudových hustotách. Při provozu lázně se pokrývají anody šlemovitou vrstvou a ke dnu vany z nich odpadává práškovitý kov. Tento je volnou kyselinou v lázni rozpouštěn a jeho udržování na předepsané výši je nezbytné pro rovnováhu obsahu kovu v roztoku. Účinnou ochranou proti odpadávání anodových kalů je ochrana anod kyselinovzdornou filtrační plachetkou.

- Chloridové železící lázně jsou velmi agresivní a proto při každém přerušení je nutné anody vyjmout z lázně. Neporuší se tak rovnováha obsahu kovu v roztoku.
- Železná anoda musí být obalena filtrační kyselinovzdornou tkaninou.
- Želená anoda se vkládá do železící lázně těsně před pracovní procesem.
- Je nezbytné míchání elektrolytu během pracovního procesu. Lze použít laboratorního mechanického míchadla s kyselinovzdorných materiálů.
- Katodu musíme zavěšovat pod proudem. Nejlépe se osvědčilo zavěšování tím způsobem, že zavěšený hák katody je natrvalo spojen s katodovou tyčí a tím je dosaženo požadovaného kontaktu.
- Při pracovním procesu je nezbytné lázeň filtrovat.
- Každé 4 hodiny kontrolovat pH lázně a patřičně upravovat.

- Je nutné udržovat hladinu elektrolytu na stejné výši. Upravuje se během procesu doplňováním demineralizované vody.

6.2. Složení lázní a pracovní podmínky pro niklování

K elektrolytickému vylučování niklových povlaků se používají převážně kyselé lázně.
[12]

Niklové povlaky mají v atmosférických podmínkách velmi dobré korozní vlastnosti, protože nikl je za těchto podmínek v pasivním stavu. Protože niklový povlak funguje převážně jako bariérová protikorozní ochrana musí být v celé ploše homogenní a neporušený, . Naopak, jsou-li v niklovém povlaku trhliny a póry, dochází v těchto místech k bodové korozi v důsledku vzniku korozních mikročlánků, v nichž je nikl katodou. Četnost pórů je však závislá též na tloušťce povlaku, proto pro dosažení vyšších ochranných vlastností je zapotřebí zvýšit i tloušťku. Snížit výrazně pórovitost povlaku je dosti problematické v technické praxi.
[13].

6.2.1. Síranové lázně

Síranová lázeň je lázeň, jejíž hlavní složkou je síran nikelnatý a kyselina boritá, ale také obsahuje alespoň minimální množství chloridů. Lázně tohoto typu navrhl v roce 1916 O. P. Watts a proto se nazývají Wattsovy. Lázně pracují při hustotě elektrického proudu 2 až 10 A.dm⁻² při teplotě 50 až 70 °C. Ze síranové lázně lze vylučovat jemnozrné matné povlaky s malými vnitřními pnutími. Přidáním leskutvorných přísad poskytují lázně pololesklé a lesklé niklové povlaky. (Zvyšuje se však napětí v povlaku.)

Síranové lázně mají řadu výhod:

- Jsou jednoduché na údržbu.
- Síran nikelnatý je dostupný mimořádně čistý a je levnější než například chlorid nikelnatý.
- Síranové lázně méně korodují zařízení než lázně chloridové
- Povlaky vyloučené ze síranových lázní mají menší sklon ke křehnutí a mají menší vnitřní pnutí.

6.2.2. Chloridové lázně

Rozlišujeme zda se jedná o lázně s velkým obsahem chloridů, ve kterých jsou přítomny i sírany, nebo o lázně pouze na bázi chloridů (nositel kovu je výhradně chlorid nikelnatý).

Výhody chloridových lázní:

- Hlavní výhodou je jejich větší vodivost. Což znamená, že při stejném proudu je možno pracovat s nižším napětím, takže se spotřebuje méně energie.
- Příznivější rozdělení vylučovaného kovu na katodě.
- I na značně profilovaných součástkách se dosáhne rychleji minimální tloušťky povlaku – vyšší katodická proudová účinnost a hloubková účinnost.

Nevýhody chloridových lázní:

- Vylučované povlaky vykazují vyšší vnitřní pnutí.
- Lázně působí na zařízení korozivněji než síranové lázně.
- Chlorid nikelnatý je dražší než síran nikelnatý, hůře se skladuje, a stupeň jeho čistoty je nižší.

Vysoce lesklé niklové povlaky se z chloridových lázní vylučují po přidavku leskutvorných přísad.

Lázně s velkým obsahem chloridů za přítomnosti síranů pracují při pH 2,5 až 4 a za teploty 40 až 70 °C. Hustoty proudu jsou stejné jako u lázní síranových.

Samotné chloridové lázně obsahují kyselinu boritou a organické přísady. Hodnota pH se pohybuje okolo 3,8. Lázně pracují při teplotě kolem 55 °C a proudové hustotě až 15 A.dm⁻². Používají se zřídka, protože mechanické vlastnosti vyloučených povlaků jsou špatné.

6.2.3. Sulfamátové lázně

Sulfamát nikelnatý je ve vodě výborně rozpustný, proto z něj lze připravit lázně s velkým obsahem kovu. Z lázní se vylučují povlaky s dobrými mechanickými vlastnostmi., zejména nízkým vnitřním pnutím. Používají se při vylučování niklových povlaků v tlustých vrstvách, pro běžné dekorativní niklování se většinou nepoužívají z cenových důvodů.

Proces niklování prošel značným vývojem. Dnešní procesy niklování „Nickel-Speed“ užívají koncentrace až 600 g/l a pracují při katodické proudové hustotě až 30 A/dm², což odpovídá růstu 0,3 mm/hod. Pro běžnou praxi se však proudové hustoty doporučují podstatně nižší z důvodu vzniku „hranového efektu“, kdy dochází ke ztrátám přebytečného odděleného niklu. Avšak při pečlivém sledování složení sulfamátového elektrolytu lze docílit vylučování silných vrstev s prakticky nulovým napětím. V případě potřeby lze docílit i tlakových pnutí (pnutí niklu má normálně tahový charakter).

Sulfamátové elektrolyty se skládají z amidosulfonanu nikelnatého, kyseliny borité jako pufru v katodickém difúzním filmu, jistého množství halogenidů (zajišťujících správný průběh anodických jevů) a smáčedla. Sulfamátové elektrolyty pracují při pH 3 až 4 za teploty 30 až 50 60 °C. Mají-li pracovat s nízkým pnutím, jsou značně citlivé na znečištění, při jejich nasazování se musí používat vysoce čisté chemikálie a při provozu se lázeň musí kontinuálně čistit.

Sulfamát nikelnatý je ve vodě výborně rozpustný, takže z něho lze připravit lázně s velkým obsahem kovu. U vysoce koncentrovaných sulfamátových lázní se může za předpokladu míchání lázně nebo pohybu katodové tyče pracovat za velkých hustot proudu. Z lázní se vylučují povlaky s dobrými mechanickými vlastnostmi.

Jednou z mála nevýhod je tendence k vodíkovému pittingu a poměrně vysoká cena.

6.2.4. Fluoroboritanové lázně

Nositelem kovu je v těchto lázních fluoroboritan nikelnatý, ze kterého je možno připravit lázně o velké koncentraci kovu. To dovoluje pracovat v větších proudovými hustotami než u síranových lázní. Elektrolyty pracují při pH 2 až 3,5 a teplotě 40 až 80 °C. Povlaky vyloučené z fluoroboritanových lázní jsou srovnatelné s povlaky ze síranových lázní. Nevýhody fluoroboritanových lázní:

- Vysoké náklady na chemikálie.
- Působí značně korozivně.
- Zneškodňování odpadních vod je obtížné.

Fluoroboritanové lázně se používají k vylučování tlustých niklových povlaků a to zejména v galvanoplastice.

6.2.5. Sulfosalicylanové lázně

Tento typ lázně založený na bázi kyseliny 5 – sulfosalicylové je českým specifikem a nedosáhl dosud většího rozšíření, protože hlavní ukazatele kvality, stabilita elektrolytu a nízká úroveň makropnutí vyloučených vrstev jsou velmi slabé.

Elektrolyt lze provozovat i při nižších teplotách, kolem 30 °C, což umožňuje v elektroformování zpracovávat modely citlivé na vyšší teploty.

6.2.6. Lázně pro speciální účely

1. Nikl – seal

Nikl – seal je niklovací lázeň s přídavkem nevodivých tuhých částí, ty se pak vylučují spolu s niklem. Na povrchu se vytvoří vrstva, která při chromátování vytvoří mikroporézní povlak. Tyto vrstvy výrazně zvyšují korozní odolnost.

2. Saténové niklování

Lázně pracují obdobně jako nikl – seal. Používá se větší množství tuhých částí. Matný niklový povlak získá saténový vzhled, který je vhodný pro dekorativní účely.

3. Černé niklování

Vyloučené černé niklové povlaky jsou určeny jako dekorativní vrstva, také slouží pro účely optického průmyslu. Nejsou však vhodné jako protikorozní ochrana.

6.3. Stručný popis základních vlastností niklu galvanických povlaků niklu

Vzhled bílý kov se slabě nažloutlým odstínem podle drsnosti povrchu matný až zrcadlově lesklý

Atomové číslo	28
Atomová hmotnost	58,71
Mocenství	převážně 2
Hustota	8,908 g.cm ⁻³
Bod tání	1453 ⁰ C
Koeficient tepelné roztažnosti	13,3 .10 ⁻⁶ .K ⁻¹
Měrné teplo	0.5129 kJ.kg ⁻¹ . K ⁻¹
Měrný elektrický odpor	9.0μς.cm (0.09 ς.mm ² .m ⁻¹)
Tvrдость galvanicky vyloučeného lesklého niklu	350 - 550 HV
Pevnost v tahu	110-150 kp.mm ⁻²
Tažnost	3 -8 % -

Nikl výborně odolává korozi takřka ve všech typech prostředí. Nejčastěji se proto využívá k antikorozi ochraně materiálů. Často se také niklové povlaky využívají k renovaci povrchu opotřebovaných a zkorodovaných součástí.

Za normální teploty jsou niklové povlaky značně odolné proti působení atmosférických vlivů i vody. Při zahřátí pozvolna nabíhají do žluta. Povlak koroduje ve zředěných kyselinách. [13].

Nikl má velké uplatnění v dekorativním pokovování pro jeho dobrou leštitelnost. Často se využívá jako podklad pro nanášení vrstvičky chromu, někdy také stříbra, zlata nebo platiny. Vystaví-li se lesklý povlak na delší dobu vlivu atmosféry tak zmatní. Proto se niklové povlaky skoro vždy slabě chromují.

Při vylučování niklových povlaků jsou pro jejich kvalitu nejdůležitější tyto faktory:

- Tloušťka vrstvy, která závisí na hustotě elektrického proudu, proudovém výtěžku
- a době pokovování.
- Neporéznost vyloučeného povlaku.
- Krystalická struktura, která závisí na pracovních podmínkách a lesotvorných
- a vyrovnávacích přísadách.
- Rovnoměrná tloušťka vyloučeného povlaku, závislá na hloubkové účinnosti lázně.

- Přílnavost, která závisí na předběžné úpravě pokovovaného základu a použité galvanické technologii. [13].
- Po úvaze volím lázně sulfamátové, která bude na základě výše uvedeného zařazena experimentální činnosti.

6.4. Experimentální ověření navržené technologie

K metalografickému šetření byla dodána sada dvou Cu drátů bez povlakování, dále dvě sady Cu drátů s povrchovou úpravou Fe povlaku při rozdílné proudové hustotě a dvojitých rychlostech posuvu. Dvě sady s úpravou Fe+Ni povlakem rovněž při rozdílných proudových hodnotách a posuvu. Proudové hustoty byly zvoleny 15 a 20 A/dm² a rychlost posuvu navržena 1,5 a 3 m/min. Jedna sada Cu drátu s použitím kyseliny sírové k moření. Pro dokumentaci v experimentální činnosti jsem zvolil z výše uvedené sady vzorku několik měření, které jsem dokumentoval v následujících tabulkách.

6.4.1. Dokumentace vstupního Cu drátu

Abychom mohli dosáhnout vyhovujícího výsledku pokovení drátu, je zapotřebí použít kvalitní vstupní drát s ohledem na jeho povrch a jakost zpracování. Rýhy, plošné mechanické poškození drátu a jeho další zpracování na požadovaný průměr 0,315mm nám může zapříčinit vznik přeložek a prohlubní. Zamazávání prohlubní pak vytváří dutiny a póry s tendencí uzavírání provozních nečistot a povrchových nečistot na bázi oxidů.

Galvanické povlakování takto defektivních oblastí se pak potýká s problémem nevodivých částic způsobujících nerovnoměrné vylučování povlaků, výskytem nepokovených míst, sníženou korozní odolností a přílnavostí povlaků v neposlední řadě také s difuzí procesních chemikálií vlivem značných sorpčních sil působících v pórech, oblastech neuzavřených přeložek a hlubokých rýhách.

Některé povrchové vady a jejich vliv na proces galvanického povlakování, lze eliminovat či minimalizovat korekcemi parametrů galvanického procesu, dobrou vylučovací schopností a hloubkovou účinností.

Musíme zamezit vstup drátu nevyhovujících jakostních parametrů pro tento proces a zařadit pouze drát s požadovanou kvalitou.

Z tohoto důvodu jsem zkoumal kvalitu povrchu dodaného Cu drátu a zdokumentoval pro daný experiment jak materiál nevyhovující, tak materiál, který byl zařazen pro pokovování zmíněnými povlaky.

6.4.2. Definice a značení vzorků pro přípravu metalografického zhodnocení

Vzorek č. 1

Vstupní Cu drát o \varnothing 0,315 mm nevyhovující - viz. obr. 6.1.

Vzorek č.2

Vstupní Cu drát o \varnothing 0,315 mm vyhovující - viz obr. 6.2.

Vzorek č. 3

Cu drát o \varnothing 0,315 mm

kontrolovaná Fe vrstva o min tl. 1 – 2 μm při proudové hustotě 15 A/dm^2 - viz. obr. 6.3 – 6.6

Vzorek č. 4

Cu drát o \varnothing 0,315 mm

kontrolovaná Fe vrstva o min tl. 1,5 - 3 μm při proudové hustotě 20 A/dm^2 - viz. obr. 6.7 a 6.8

Vzorek č. 5

Cu drát o \varnothing 0,315 mm

kontrolovaná Fe+Ni vrstvy o max.tl. 5 μm při proudové hustotě 15 A/dm^2
- viz. obr. 6.9 – 6.13.

Vzorek č. 6

Cu drát o \varnothing 0,315 mm

kontrolovaná Fe+Ni vrstvy o max. tl. 5 μm při proudové hustotě 20 A/dm^2
- viz. obr. 6.14 – 6.16

Vzorek č. 7

Cu drát o \varnothing 0,315 mm

Nevyhovující povlak z důvodu špatně zvolené mořicí lázně - viz. obr. 6.17 a 6.18

Vzorek č. 1. byl vyřazen z experimentu z důvodu nevyhovujícího povrchu drátu. Pro všechny zkoušky byl použit drát - viz. č. 2.

6.5. Zkoušení a ověření požadovaných parametrů u povlakovaných drátů

6.5.1. Metodika hodnocení

Dodané vzorky č. 3.-7. byly použity ve svazcích pro přípravu příčného metalografického výbrusu pro:

- kontrolu Cu drátu na přítomnost trhlin
- vizuální kontrolu kvality povrchové úpravy
- kontrolu kvality povlakového systému po deformaci
- kontrolu kvality přilnavosti Fe podvrstvy před a po kombinované deformaci.
- kontrolu kvality přilnavosti Ni vrstvy před a po kombinované deformaci.
- měření a kontrola tloušťky jednotlivých vrstev (Fe, Ni)
- měření a kontrola tloušťky celkové vrstvy povrchové úpravy

6.5.2. Vizuální kontrola kvality drátů a výše zmíněných povlaků

Vizuální kontrolu a následné posouzení drátu jsem prováděl na metalografickém mikroskopu NEOPHOT – 21.

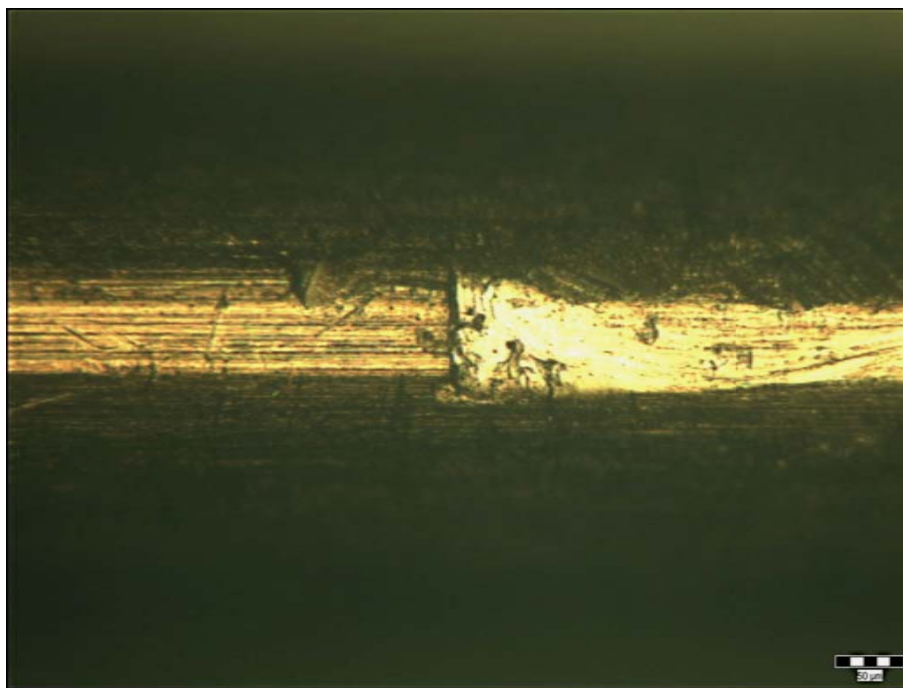
Vstupní kontrolou prošlo několik drátů, u kterých jsem posuzoval kvalitu potřebnou pro následující postup. Tyto pak byly zdokumentovány a dle kvalit zařazeny pro povlakování. Zdokumentovány byly jak dráty vyhovující na obr. č. 6.2., tak dráty pro naše požadavky nevyhovující.

Drát nevyhovující pro následné galvanické procesy je znázorněn na obr. č. 6.1., který jsem vyřadil z procesu pro jeho povrchové defekty způsobené tažením. U tohoto drátu bychom nemohli docílit povlaku požadovaných kvalit, a proto jsem se tímto materiálem dále nezbýval.

Kvalita povlaku Cu drátu byla kontrolována po povlakování Fe a Ni povlaku při dvojitě proudové hustotě a vzorky seřazeny dle výše uvedeného označení.

Vzorek č. 1

100 x

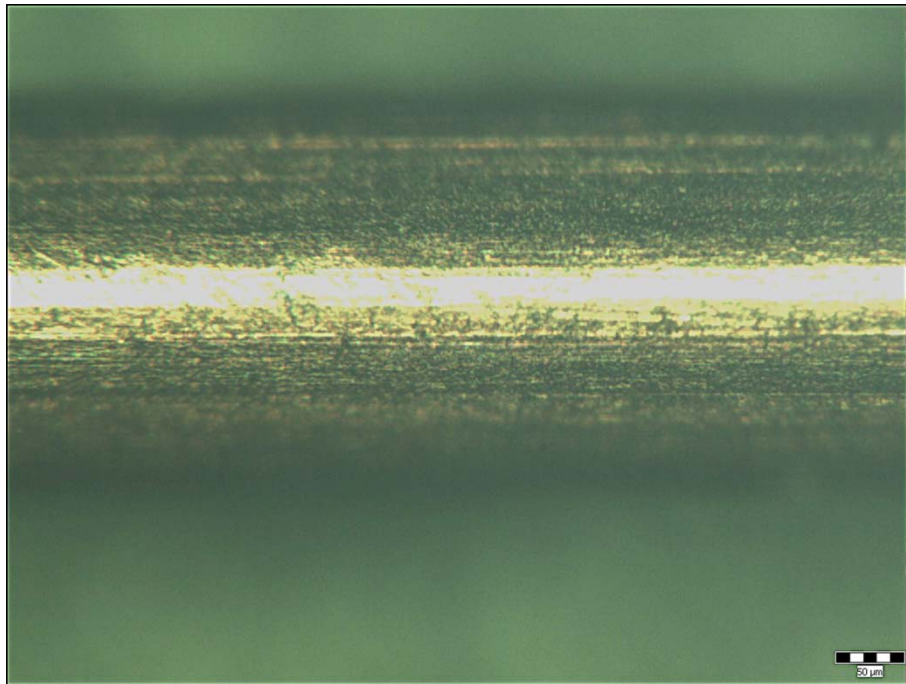


Obr. č. 6.1. Dodaný stav nevyhovujícího Cu drátu o $\varnothing 0,315$ mm

Pozn. Na tomto vzorku lze usoudit jeho nevyhovující povrch, na kterém vidíme viditelné stopy po protažení, přelisy, póry a rýhy. Tento drát byl pro jeho nevyhovující požadavky vyřazen pro další technologický postup.

Vzorek č. 2

100 x

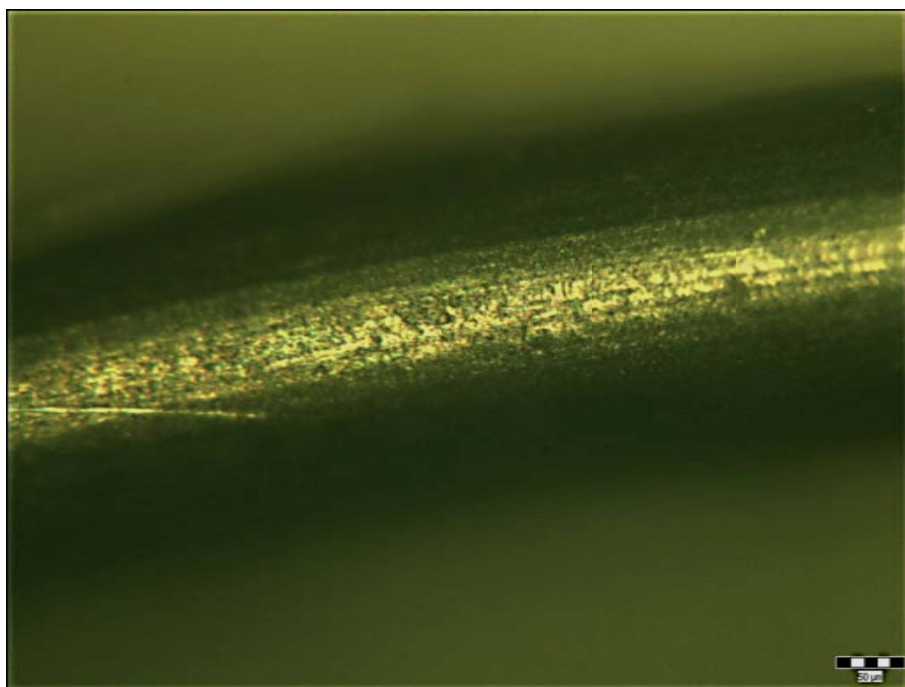


Obr. č. 6.2. Cu drát vyhovující pro povlakování vrstvou Fe a Ni

Pozn. Vzorek nám ukazuje drát, bez povrchových anomálii, který jsem mohl pro kvalitní povrch zařadit k další povrchové úpravě povlakováním.

Vzorek č. 3

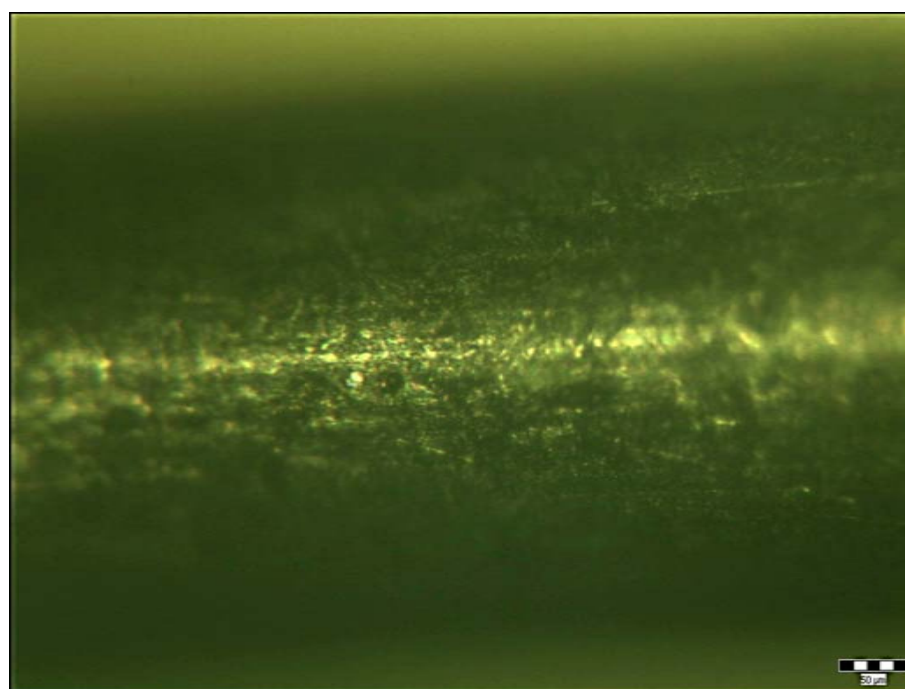
100 x



Obr. č. 6.3. Cu drát s povlakem Fe je vyhovující s nepatrnými neprůchozími póry

Vzorek č. 3

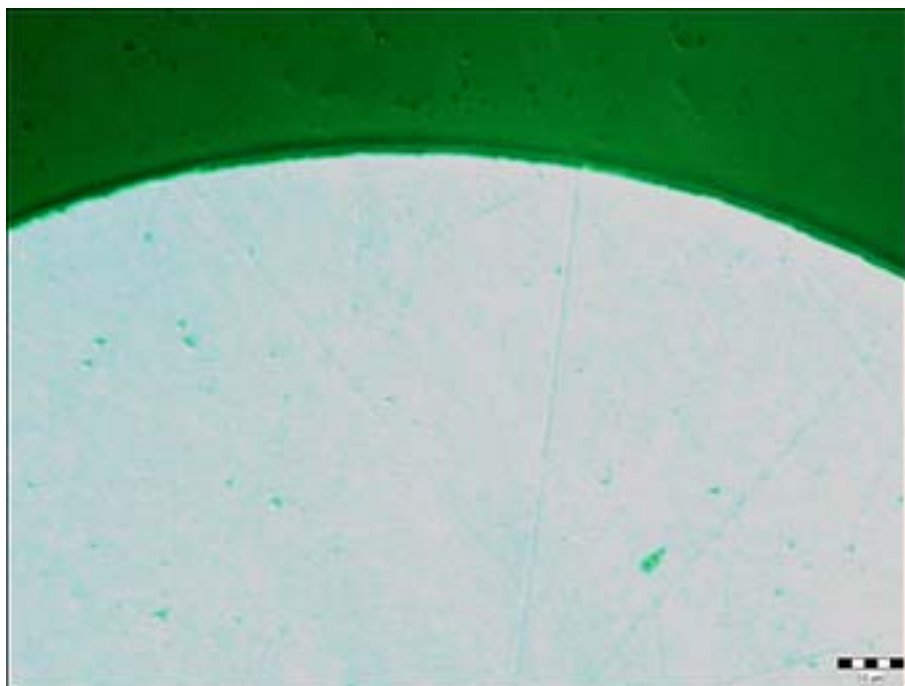
100 x



Obr. č. 6.4. Cu drát s povlakem Fe po kombinované deformaci, která neovlivnila soudržnost se základním materiálem a nenarušila celistvost Fe povlaku.

Vzorek č. 3

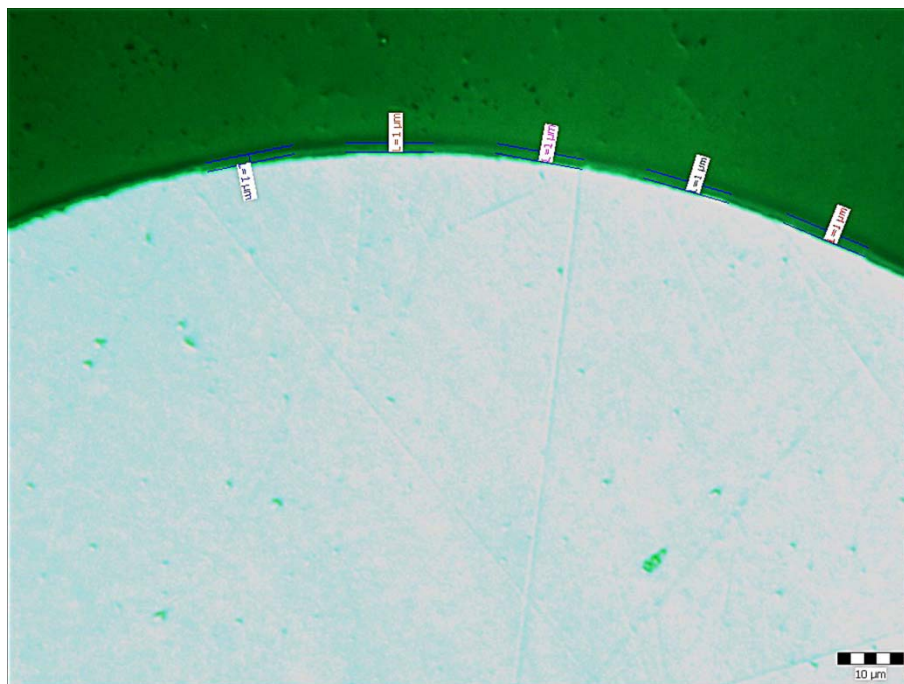
500 x



Obr. 6.5. Přilnavost Fe povlaku bez anomálii při proudové hustotě 15 A/dm^2

Vzorek č. 3

500 x



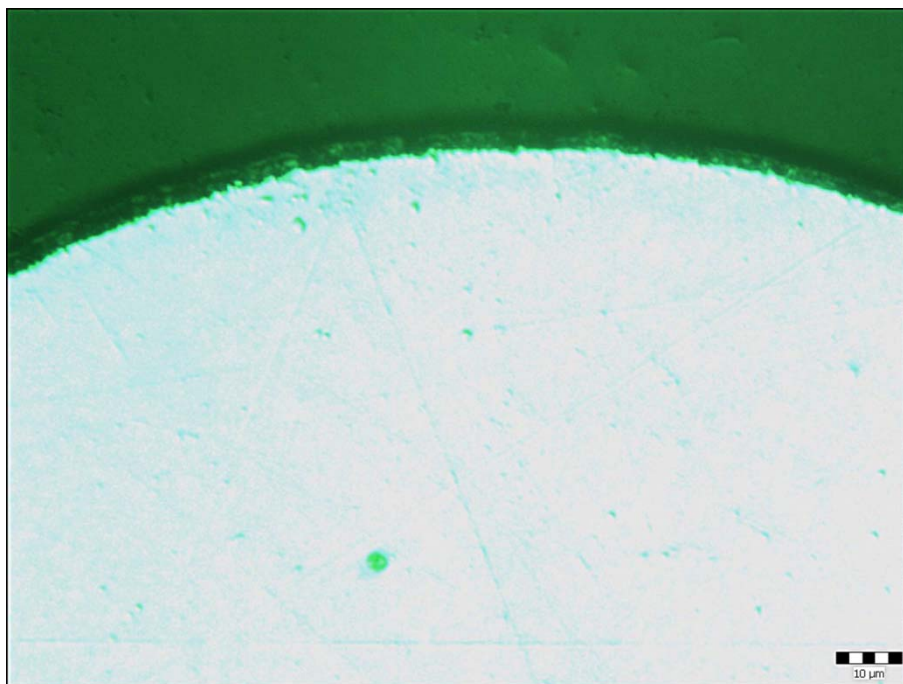
Obr. č. 6.6. Měření tloušťky galvanicky vyloučeného Fe povlaku při proudové hustotě 15 A/dm^2 a rychlosti posuvu 3 m/min .

Typ objektu	Druh měření	Číslo měření	Hodnota	Jednotky	Statistiky		
Úsečka	Délka	1	1	μm	Veličina	Délka	
Úsečka	Délka	2	1	μm	Počet měření	5	
Úsečka	Délka	3	1	μm	Střední hodnota	1,0	μm
Úsečka	Délka	4	1	μm	Sm. odchylka	0,4	μm
Úsečka	Délka	5	1	μm			

Tab. 6. 1. naměřené hodnoty povlaku Fe při proudové hustotě 15 A/dm^2 a rychlosti 3 m/min

Vzorek č. 4

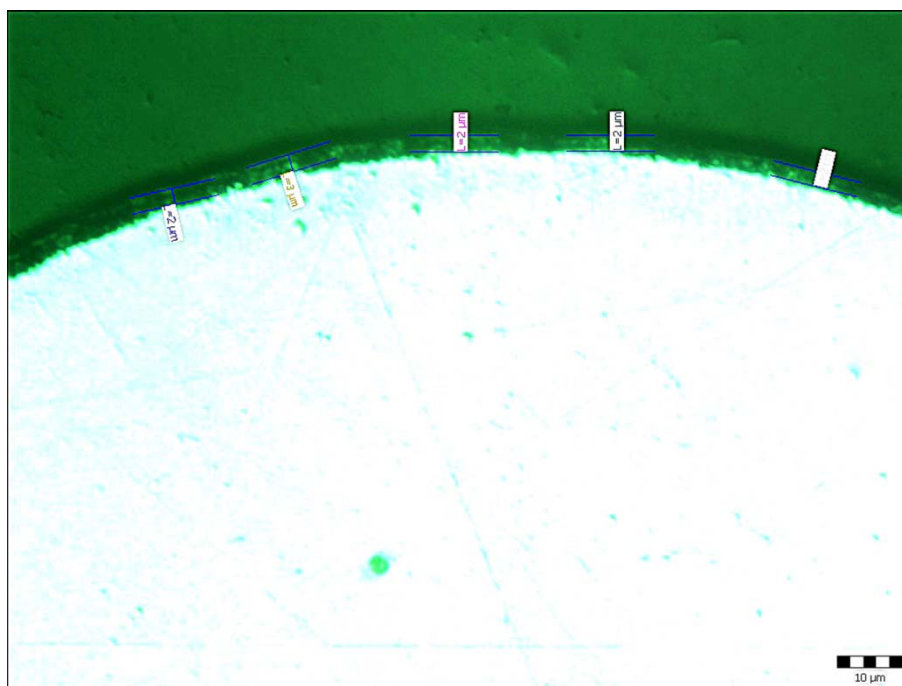
500 x



Obr. 6.7. Přilnavost Fe povlaku bez anomálii při proudové hustotě 20 A/dm^2

Vzorek č. 4

500 x



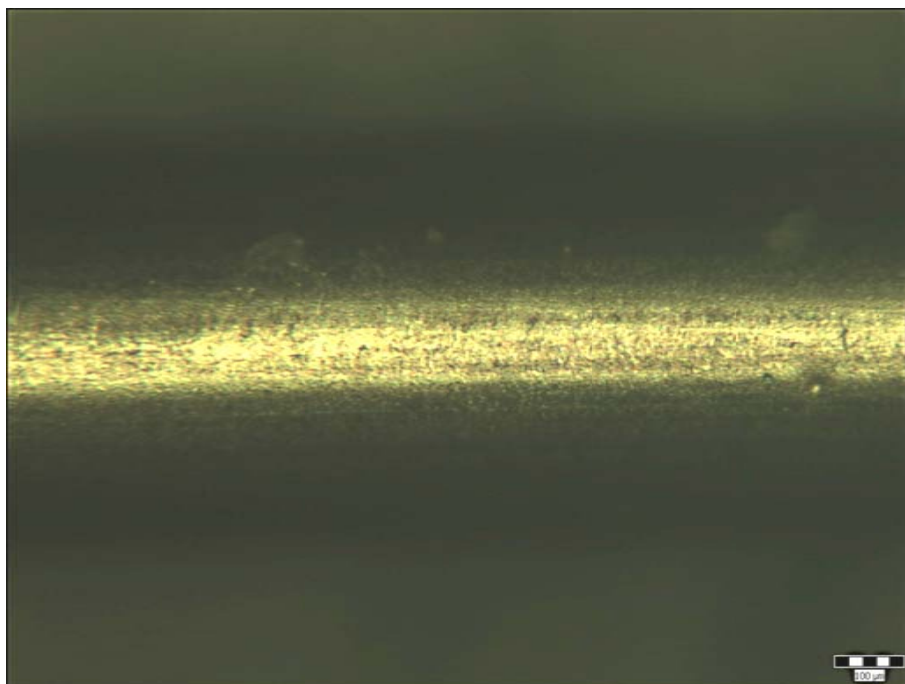
Obr. 6.8. Měření tloušťky galvanicky vyloučeného Fe povlaku při proudové hustotě 20 A/dm^2 a rychlosti posuvu $1,5 \text{ m/min}$

Typ objektu	Druh měření	Číslo měření	Hodnota	Jednotky	Statistiky		
Úsečka	Délka	1	2	μm	Veličina	Délka	
Úsečka	Délka	2	3	μm	Počet měření	5	
Úsečka	Délka	3	2	μm	Střední hodnota	2,2	μm
Úsečka	Délka	4	2	μm	Sm. odchylka	0	μm
Úsečka	Délka	5	2	μm			

Tab. 6.2. naměřené hodnoty Fe povlaku při 20 A/dm^2 a rychlosti $1,5 \text{ m/min}$

Vzorek č. 5

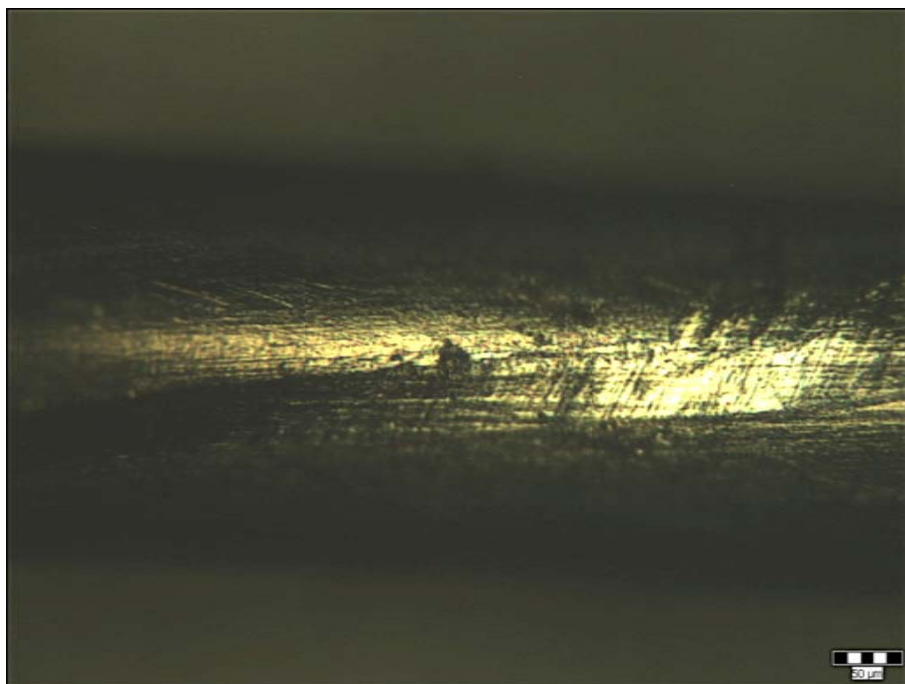
100 x



Obr. 6.9. Cu drát s povlakem Fe+Ni před deformací bez vizuálních vad

Vzorek č. 5

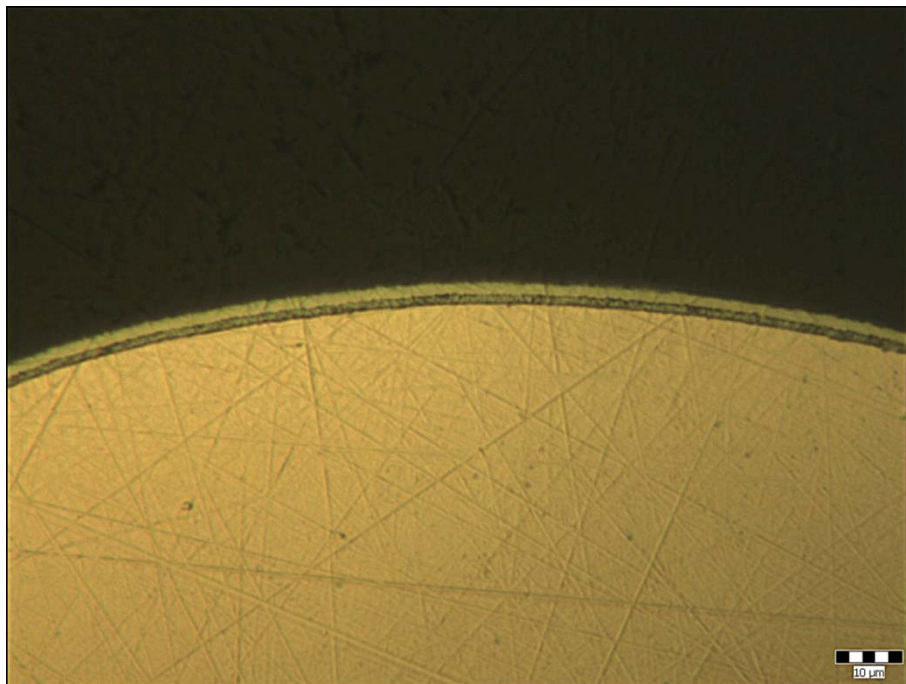
100 x



Obr. 6.10. Drát Cu s povlakem Fe+Ni po kombinované deformaci u něhož nedošlo k poškození povlaku

Vzorek č. 5

100 x

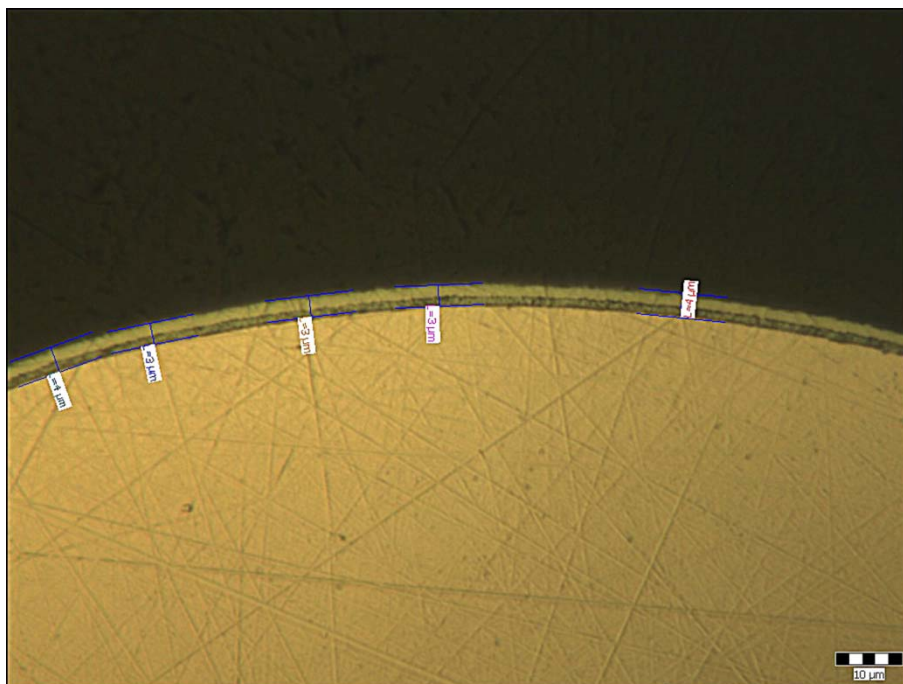


Obr. 6.11. Přilnavost Ni povlaku bez anomálií při proudové hustotě 15 A/dm^2

Vizuální kontrolu povlaku drátu jsem prováděl na povrchu a také v příčném řezu. Tímto bádáním kontrolujeme soudržnost a lokální vady povlaku.

Vzorek č. 5

500 x



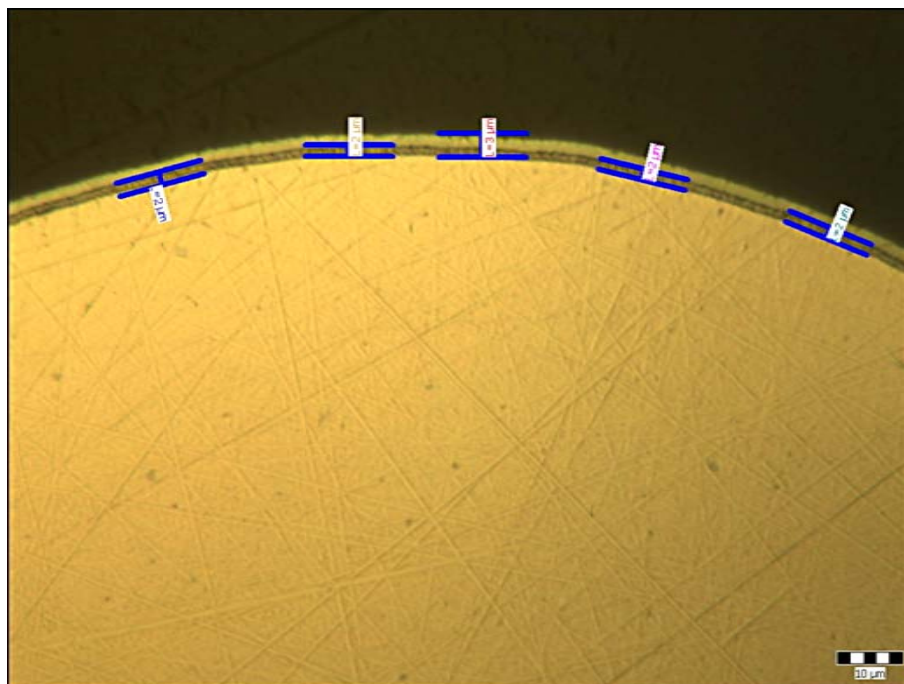
Obr. 6.12. Měření tloušťky vyloučeného Fe+Ni povlaku při proudové hustotě 15 A/dm^2 a posuvu $1,5 \text{ m/min}$

Typ objektu	Druh měření	Číslo měření	Hodnota	Jednotky	Statistiky		
Úsečka	Délka	1	4	μm	Veličina	Délka	
Úsečka	Délka	2	3	μm	Počet měření	5	
Úsečka	Délka	3	3	μm	Střední hodnota	3,4	μm
Úsečka	Délka	4	4	μm	Sm. odchylka	0,5	μm
Úsečka	Délka	5	3	μm			

Tab. 6.3. naměřené hodnoty Fe+Ni povlaku při proudové hustotě 15 A/dm^2 a posuvu $1,5 \text{ m/min}$

Vzorek č. 5

500 x



Obr. 6.13. Měření tloušťky samotného Fe povlaku a měření celkového povlaku Fe+Ni při proudové hustotě 15 A/dm^2

Typ objektu	Druh měření	Číslo měření	Hodnota	Jednotky	Statistiky		
Úsečka	Délka	1	1	μm	Veličina	Délka	
Úsečka	Délka	2	1	μm	Počet měření	5	
Úsečka	Délka	3	2	μm	Střední hodnota	1,2 μm	
Úsečka	Délka	4	1	μm	Sm. odchylka	0,4 μm	
Úsečka	Délka	5	1	μm			

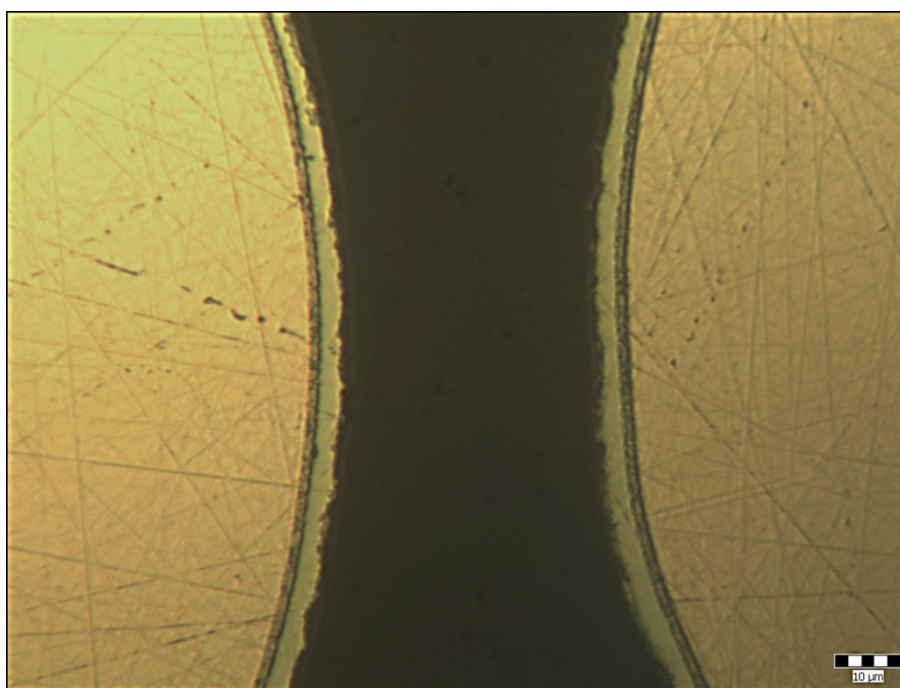
Tab. 6.4. naměřené hodnoty Fe povlaku při proudové hustotě 15 A/dm^2

Typ objektu	Druh měření	Číslo měření	Hodnota	Jednotky	Statistiky		
Úsečka	Délka	1	3	μm	Veličina	Délka	
Úsečka	Délka	2	3	μm	Počet měření	5	
Úsečka	Délka	3	3	μm	Střední hodnota	3,2	μm
Úsečka	Délka	4	4	μm	Sm. odchylka	0,4	μm
Úsečka	Délka	6	3	μm			

Tab. 6.5. naměřené hodnoty Fe+Ni povlaku při proudové hustotě 15 A/dm^2

Vzorek č. 6

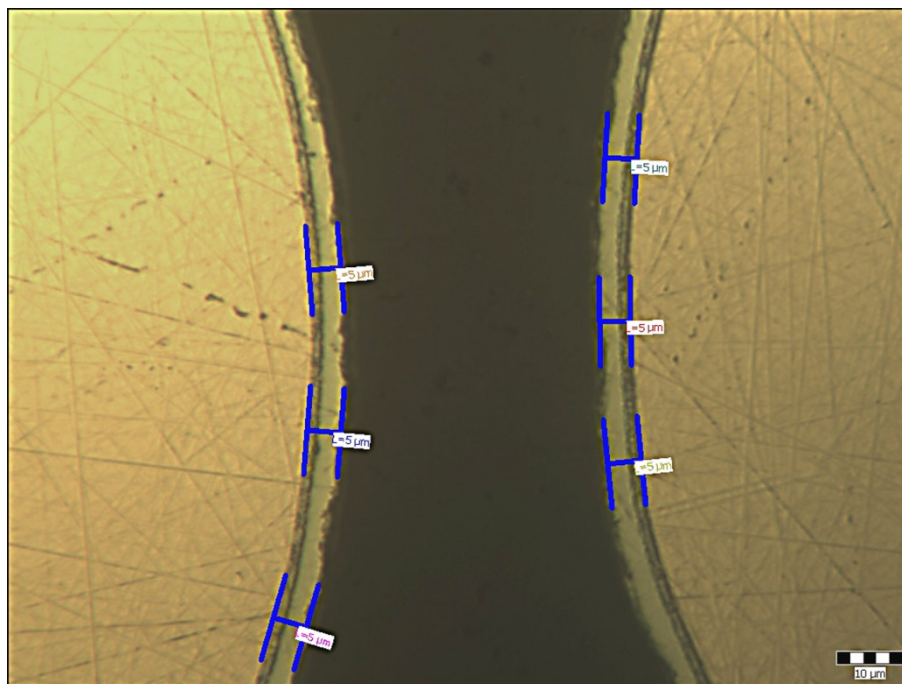
500 x



Obr. 6.14. Přilnavost Ni povlaku bez anomálií při proudové hustotě 20 A/dm^2

Vzorek č. 6

500 x



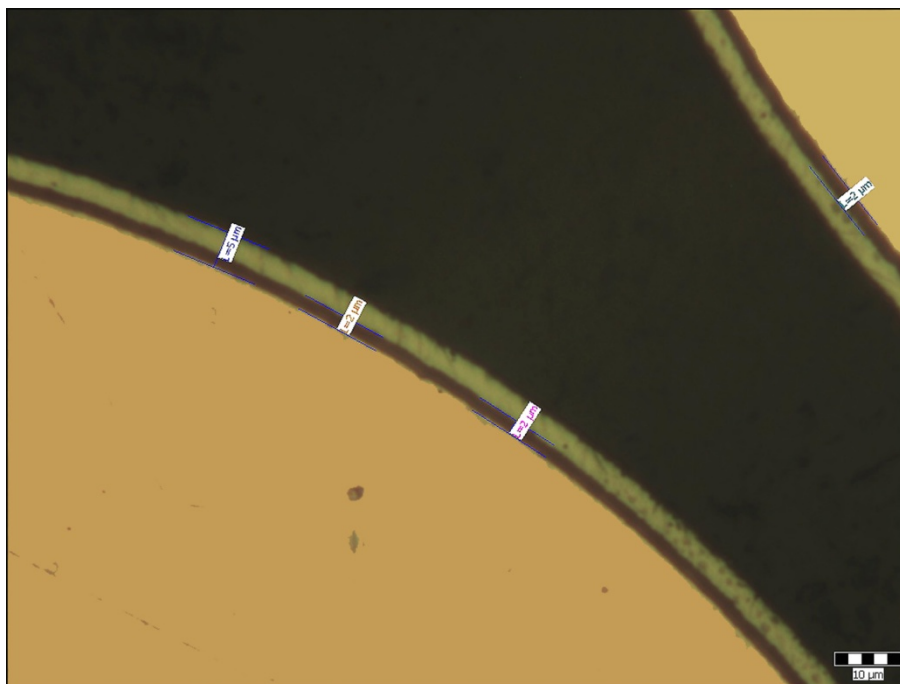
Obr. 6.15. Měření tloušťky vyloučeného Fe+Ni povlaku při proudové hustotě 20 A/dm^2 a rychlosti posuvu $1,5 \text{ m/min}$

Typ objektu	Druh měření	Číslo měření	Hodnota	Jednotky	Statistiky		
Úsečka	Délka	1	5	μm	Veličina	Délka	
Úsečka	Délka	2	5	μm	Počet měření	5	
Úsečka	Délka	3	5	μm	Střední hodnota	5	μm
Úsečka	Délka	4	5	μm	Sm. odchylka	0	μm
Úsečka	Délka	5	5	μm			

Tab. 6.6. Naměřené hodnoty Fe-Ni povlaku při proudové hustotě 20 A/dm^2

Vzorek č. 6

500 x



Obr. 6.16 Měření tloušťky samotného Fe povlaku a měření celkového povlaku Fe+Ni při proudové hustotě 20 A/dm^2

Typ objektu	Druh měření	Číslo měření	Hodnota	Jednotky	Statistiky		
Úsečka	Délka	1	2	μm	Veličina	Délka	
Úsečka	Délka	2	2	μm	Počet měření	5	
Úsečka	Délka	3	2	μm	Střední hodnota	2	μm
Úsečka	Délka	4	2	μm	Sm. odchylka	0	μm
Úsečka	Délka	5	2	μm			

Tab. 6.7. Naměřené hodnoty Fe povlaku při proudové hustotě 20 A/dm^2

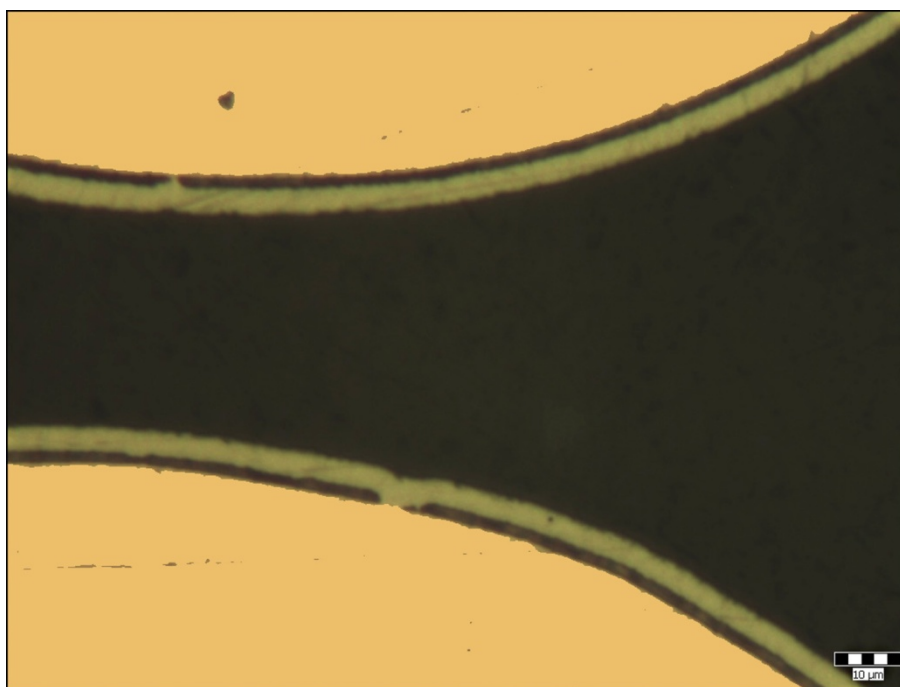
Typ objektu	Druh měření	Číslo měření	Hodnota	Jednotky	Statistiky		
Úsečka	Délka	7	5	μm	Veličina	Délka	
Úsečka	Délka	8	5	μm	Počet měření	5	
Úsečka	Délka	9	5	μm	Střední hodnota	5	μm
Úsečka	Délka	10	5	μm	Sm. odchylka	0	μm
Úsečka	Délka	11	5	μm			

Tab. 6.8. Naměřené hodnoty Fe+Ni povlaku při proudové hustotě 20 A/dm^2

V průběhu experimentu byl zjištěn nedostatek při použití kyseliny sírové jako mořící lázně, která nám způsobovala nedokonalost přilnavosti a celistvosti pokovení. Tato lázeň byla později nahrazena kyselinou dusičnou, u které jsme nezaznamenali v průběhu výzkumu tyto nedostatky. Anomálie s volbou nesprávné mořící lázně jsou znázorněny na obr. 6.17 a 6.18.

Vzorek č. 7

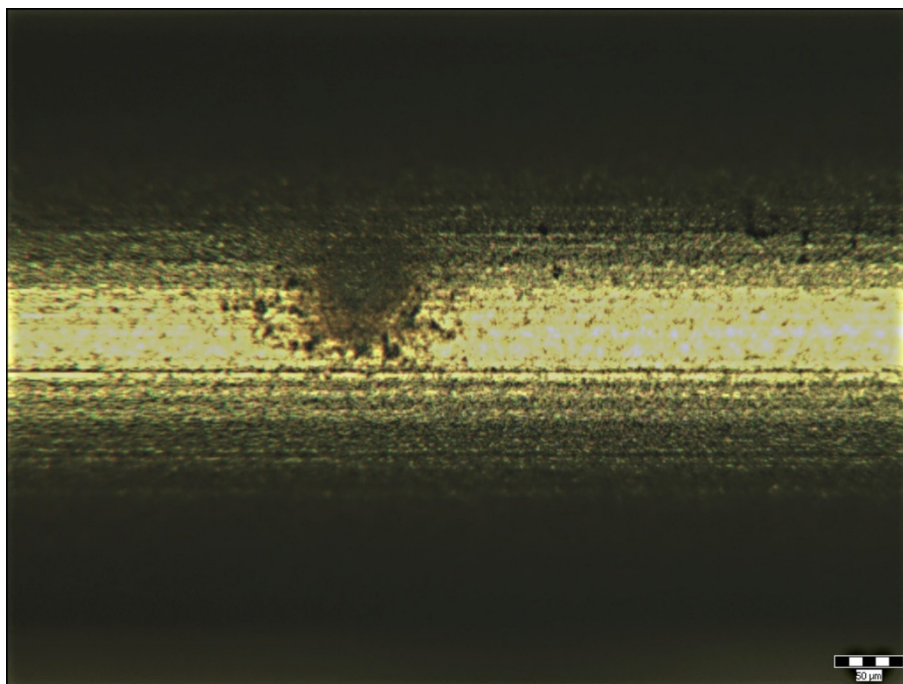
500 x



Obr. 6.17. Nevyhovující povlak zapříčiněný nesprávnou volbou mořící lázně

Vzorek č. 7

500 x



Obr. 6.18. Anomálie (nepokovená část) povlaku vytvořeného na Cu drátu s požitím mořící lázně kyseliny sírové

6.5.3. Vyhodnocení výsledků

Měření přilnavosti povlaku po kombinované deformaci:

- kombinovaná deformace z důvodu zjišťování přilnavosti vrstvy k základnímu materiálu byla aplikována namotáním drátu na trn o průměru 2 mm a opětovným narovnáním.

Měření tloušťky povlaků:

- bylo provedeno na světelném metalografickém mikroskopu (Carl Zeiss) NEOPHOT 21 při několikanásobném zvětšení za pomoci software Quick PHOTO Industrial 2. 2.
- tloušťka povlaku byla vždy měřená v 5-ti místech na několika segmentech svazku zkoumaného vzorku

Výsledky hodnocení:

Dílčí výsledky měření tloušťky Fe, Fe+Ni jsou v tabulkách 6.1. – 6.8.

Kvalita povlaků provedeného na Cu drátu včetně deformací a anomálií je uvedena na obr. 6.1. – 6.18.

6.5.4. Diskuse výsledků

- Laboratoř VŠB – TUO použila metodu přesného měření v dané rovině kolmého řezu svazku.
- Měření tloušťky Ni povlaku v laboratoři VŠB – TUO bylo provedeno v kolmém řezu, metalografický výbrus byl připravován za studena ve vakuu. Tloušťky vrstev nebyly ovlivněny nesprávnou přípravou. Nedodržení kolmosti má za následek nárůst naměřených hodnot tloušťky. Příprava vzorků probíhala na vybavení Struers, které umožňuje vícečetnou přípravu.
- Naměřené hodnoty povlaků odpovídají požadavkům vyplývajícím z návrhu technologického postupu v návaznosti na koncepci kontinuální galvanické linky.

7. Návrh optimálního technologického postupu na základě získaných poznatků z experimentů

Návrhem optimálního technologického postupu musíme dodržet souvislost a parametry všech experimentálně zjištěných poznatků pro kontinuální pokovování navrženého Cu drátu. Navrhované technologické postupy jsou rozepsány postupně v jednotlivých bodech a seřazeny na podkladě výsledků našeho experimentu a přesného uspořádání galvanické linky.

7.1. Odmašťování Cu drátu

Odmašťování nám slouží pro první fázi galvanické operace, při které potřebujeme drát Cu zbavit všech nečistot, které nám negativně ovlivňují kvalitu povrchové vrstvy při pokovení, ale zároveň ovlivňují přilnavost při mechanickém zatížení. Teplota lázně je nastavena na 50 – 60 °C a je řízená. Proudová hustota je nastavena na 6 A/dm² pro navrhovaný drát 0,315 mm. Odmašťovací cyklus zajišťujeme speciálním odmašťovacím přípravkem PRAGOLOD 68, který je určený pro chemické i elektrochemické odmašťování.

Odmašťovací lázeň:	Pragolod 68
Provozní teplota	50 až 60 [°C]
Proudová hustota	6 A/dm ² pro drát 0,315 mm
Příprava lázně	0,05 až 0,1 kg/l
Elektrody pro odmaštění:	plech z korozi-vzdorné oceli
Celkové množství	20 l

Jedná se o alkalický speciální odmašťovací přípravek určený k ponorové a elektrolytické odmašťování předmětů z oceli a barevných kovů používaný v průmyslu.

Anodický odmašťovací cyklus zajišťuje mimo dokonalé odmaštění také mikroskopické zdrsnění a aktivaci povrchu odmaštěného dílce.

Tím je docíleno dobré přilnavosti následně vylučovaných povlaků. Tvoří nažloutlou hygroskopickou krystalickou až hrudkovitou hmotu, rozpustnou v horké vodě, reagující silně alkalicky. Vyrábí se homogenizací hydroxidů, křemičitanů, uhličitanů a fosforečnanů alkalických kovů a biologicky dobře odbouratelných neionogenních a anionaktivních tenzidů v předepsaném poměru.

Odmašťovací lázeň se připravuje ve vaně, do které se napustí 2/3 množství z celkového objemu vody. Ohřeje se na 50 °C a za stálého míchání se rozpustí vypočtené množství Pragolodu 68. Po dokonalém rozpuštění se doplní vana vodou na pracovní objem. Po ohřátí lázně na pracovní teplotu a provedení analytické kontroly, případně dalším doplnění odmašťovacího přípravku je lázeň připravena k provozu.

Během provozu je nutno lázeň doplňovat vodou a z povrchu lázně odstraňovat nečistoty. Koncentrace lázně se kontroluje bodovitostí lázně. Jde o stanovení alkality a doplňování podle dané koncentrace.

Pragolod 68 je podle platného zákona klasifikován jako látka žíravá a proto je nutno při přípravě lázně používat osobní ochranné pomůcky.

7.2. Oplachování

Oplachování drátu provádíme ve vaně s obsahem nedemineralizované H₂O z centrálního rozvodu. Ta nám slouží pro oplach odmaštěného drátu, který prošel elektrochemickým odmaštěním. Teplota lázně je rovna teplotě okolí. Je nutné provádět neustálou cirkulaci vody, aby byl zajištěn odvod nečistot při oplachování. Proto bylo nutné navrhnout vstupní i výstupní otvory ve vaně pro dodržování čištění pracovní lázně a zvolit potřebný průtokový objem.

Charakteristika média:

H₂O

Pracovní teplota

17 - 20 [°C]

Cirkulace je zajištěná nastaveným průtokem množství vody.

7.3. Moření v kyselině dusičné a následné oplachování

Zajišťujeme tím odstraňování korozních zplodin z povrchu chemickým způsobem. Volba mořicí lázně závisí na druhu mořeného materiálu a na různých technologických a ekonomických zřetelích. Z těchto důvodů byla použita kyselina dusičná, kterou jsem odstranil korozní zplodiny rozpouštěním, tj. převedením na sůl rozpustnou v mořicí lázni. Lázeň nám tvoří kyselina dusičná a H₂O v poměru 1:2.

Použitá kyselina pro moření:	hustota [g.cm ⁻³]	dodávaná koncentrace [%]
dusičná	1,30	48
teplota lázně:	20 °C	

Po moření je používáno průtočné oplachování ve vodovodní H₂O,. Teplota oplachové lázně je cca 20°C

7.4. Pokovování Cu drátu Fe povlakem

Při pokovení Fe používáme nádobu z polypropylenu, která je delší než u předešlých povrchových úprav. Hlavním důvodem prodloužení délky nádoby je délka času, při kterém dochází k vylučování železa na Cu drát. Proto se budeme setkávat u jednotlivých procesů s délkou van, která bude odlišná v závislosti na čase. Uvnitř nádoby máme dvě elektrody Fe 12013 arema, které nám představují anody. Další nádobu nám tvoří zásobník s lázní určenou pro regeneraci lázně. Regeneraci provádíme přidáváním kyseliny a karbonylového carbionového železa. Nádoby jsou vzájemně propojeny z důvodu cirkulace.

Pro zajištění cirkulace lázně používám polypropylenové čerpadlo s magnetickým přenosem točivého momentu, které je osazeno filtrem sloužícím k zachycení nečistot. Filtr je z polypropylenového filtrační tkaniny, která nám propouští pouze částice menší než 3 μm. Použil jsem elektrická ponorná topná tělesa z Ti, protože jsou odolné proti rozpouštění v elektrolytu.

V regenerační vaně je nezbytné míchání elektrolytu během pracovního procesu a proto používám skleněného laboratorního mechanického míchadla.

Prostředí při železnění je z důvodu chemických procesů agresivní, tudíž bylo použito odsávání a pracovní prostředí bylo odděleno.

Složení chloridové lázně pro vylučování Fe povlaku:

Provozní teplota	90-110 [°C]	
Katodická proudová hustota	1,7 A/dm ²	
	2,3 A/dm ²	
FeCl ₂	(400 g / l)	H ₂ O dest.
Ca Cl ₂	(400 g / l)	H ₂ O dest.
pH upravit HCl. p.a.	na 1,2 – 2,2	

Každé 4 hodiny kontrolujeme pH lázně a patřičně upravujeme. Je nutné udržovat hladinu elektrolytu na stejné výši tím, že se během procesu kontinuálně dolévá destilovaná H₂O.

Železná anoda musí být obalena filtrační kyselinovzdornou tkaninou. Při provozu lázně se pokrývají anody šlemovitou vrstvou a ke dnu vany z nich odpadává práškovitý kov. Kov je volnou kyselinou v lázni rozpouštěn a je nezbytné ho udržovat na předepsané výši. Železné anody se vkládá do železící lázně těsně před pracovní procesem. Železící lázně jsou velmi agresivní a proto při každém přerušení je nutné anody vyjmout z lázně. Neporuší se tak rovnováha obsahu kovu v roztoku.

7.5. Oplachování Cu drátu s povlakem Fe

Oplachování jsem zvolil dvojstupňové, kdy drát s vrstvou Fe nejdříve prochází nedemineralizovanou vodou ve vaně opatřené vstupem a výstupem pro cirkulaci podobně jak je tomu u oplachu po odmaštění. Poté drát prochází vanou druhou, ve které je již voda demineralizována. Tyto dva oplachy se dějí kontinuálně po železnění.

Rozdíl je v cirkulaci, která u oplachování destilovanou vodou není. Mění se periodicky vždy po 24 hodinách provozu.

Charakteristika média:

1 stupeň oplachu	H ₂ O
2 stupeň oplachu	H ₂ O demi
Pracovní teplota	17 - 20 [°C]
Cirkulace je zajištěná nastaveným průtokem množství vody	

7.6. Nanášení vrstvy Ni na Fe povlak Cu drátu

Povlakování Ni vrstvy provádím v sulfamátové lázni, kde je zajištěná cirkulace podobně jak u předchozího železnění. Filtr z polypropylenového filtrační tkaniny zajišťuje propustnost pouze menších částí jak 3 µm. Niklovací lázeň používáme sulfamátový niklovací elektrolyt. Teplotu nám zajišťují topné tělesa a vytváří nám teplotu mezi 55 – 60 °C. Použit byt anodový nikel depolarizovaný ve formě granulí nasypných v titanových koších (Ti – koše + S nickel pellets určené pro Ni lázeň).

Složení sulfamátové lázně pro vylučování Ni povlaku:

Amidosulfonan nikelnatý v množství	1,4 až 1,8 mol / l (350 až 450 g / l)
Kyselinu boritou v množství	0,5 až 0,6 mol / l (30 až 37 g / l)
Halogenid (bromid, chlorid) v množství	max. 0,16 mol/l
Smáčedlo LS (laurylsíran sodný)	max. 0,3 g/l
Pracovní teplota:	55 až 60 [°C]
Katodická proudová hustota	1,7 A/dm ² 2,3 A/dm ²

K přípravě lázně je třeba použít výhradně destilované nebo demineralizované vody.

Fyzikálně-chemické parametry:

pH	3,5 až 4,5
Povrchové napětí	max. 50 dyn/cm
Vnitřní pnutí ve vrstvě	max. 50 Mpa

Kyselina boritá slouží k pufrování lázně v bezprostřední blízkosti katody. Je dodávána jako krystalická bezvodná.

Teplota lázně by nikdy neměla překročit teplotu 60 °C. S rostoucí teplotou sice mírně klesá tahové pnutí, velmi však stoupá rychlost hydrolyzy amidosulfonanu (až 100x) za vzniku síranového a amoniového iontu. Oba zvyšují nepříznivé pnutí. Amoniový iont lze navíc velmi těžko z lázně odstranit. Podobně stoupá rychlost hydrolyzy při velmi nízkých hodnotách pH. S rostoucí katodickou proudovou hustotou dochází ke zvýšení pnutí a zhoršení rovnoměrnosti vrstvy.

Halogenity odstraňují pasivitu anod, zvyšují však tahová pnutí vyloučené vrstvy. Do lázně se přidávají ve formě nikelnatých halogenidů.

Smáčedlo LS snižuje hodnotu povrchového napětí elektrolytu a tím omezuje možnost vzniku vodíkového pittingu. Je dodáván ve formě jemného prášku.

Přísada EL je vodný roztok a slouží k případnému snížení tahového pnutí ve vylučovaných vrstvách.

Doporučuji používat anodový nikl depolarizovaný ve formě desek nebo granulí nasypných v titanových koších (Ti – koše + S nickel pellets určené pro Ni lázeň). Anodový S-nikl je aktivní v sulfamátové lázni i bez přítomnosti halogenidů až do anodických proudových hustot cca 20 A/dm². Deskové anody, příp. titanové koše musí být obaleny sáčky z polypropylenové nebo bavlněné filtrační tkaniny, lépe ve dvou vrstvách. Vnitřní sáček má těsně přiléhat ke koši, aby vypadlé částice niklu neztrácely kontakt s anodou. Během provozu musíme anodami co nejméně manipulováno, poněvadž vzniká nebezpečí úniku jemného kalu do elektrolytu.

7.7. Konečný oplach po Ni povlaku

Finální oplach povlakovaného Cu drátu se skládá ze dvou oplachů. U prvního oplachování je drát ponořen v demineralizované vodě. U oplachování destilovanou vodou po niklování nesmí být voda běžně likvidována a je znovu použita po odpaření do Ni lázně. Náplň poslední vany tvoří H₂O u které je zajištěná cirkulace přívodem vody z centrálního rozvodu.

Tento oplach je finální a je to poslední operace před sušením a navíjením drátu na cívku.

Charakteristika média:

1 stupeň oplachu	H ₂ O demi
2 stupeň oplachu	H ₂ O
Pracovní teplota	17 - 20 [°C]

Cirkulace je zajištěná nastaveným průtokem množství vody

Výměna lázně je periodická.

Recyklace je zajištěná doplňováním odpařené vody z niklovací lázně.

7.8. Horkovzdušné vysoušení drátu

Dokonalé vysoušení drátu se provádí horkovzdušnou pistolí. Horkovzdušná pistole je staticky upevněna na samotném konci lavic, těsně před navíjecím ústrojím. Vysoušecí proces probíhá při teplotě 110 °C.

7.9. Navíjení povlakovaného Cu drátu na cívku

Po provedení jednotlivých povrchových operací musíme pokovený drát dokázat uskladnit v co nejefektivnější podobě z důvodu jeho délky. Jde nám především o přesnost navíjení, šetrné uskladnění při dopravě a před jeho konečným využitím v průmyslu.

Druhou zásadní funkcí navíjecího zařízení je zajištění posunu pokovovaného drátu linkou konstantní lineární rychlostí, během celé operační doby.

8. Návrh linky pro konkrétní postupy včetně souvisícího technologického a měřícího vybavení

8.1. Návrh dispozičního uspořádání

Abychom mohli sestavit komplexní systém kontinuálního povlakování v návaznosti na uvedený technologický postup a na požadavky nutných technologických parametrů k docílení požadované kvality povlaku, je nutné pečlivě zvolit určité komponenty. Tím je zajištěna plynulost technologické operace od počátku až do jeho konce. Z tohoto důvodu je zapotřebí zvážit umístění jednotlivých dílů a jejich skupin, které budou tvořit linku s nenáročnou obsluhou a efektivním výsledkem. Jedná se hlavně o správné uspořádání linky obr. 5.1. v souladu s technologickým postupem, a zejména rozměrové specifikaci jednotlivých van. Délka vany je významným parametrem, kterým lze ovlivnit tloušťku vylučovaných vrstev i kvalitu předúprav.

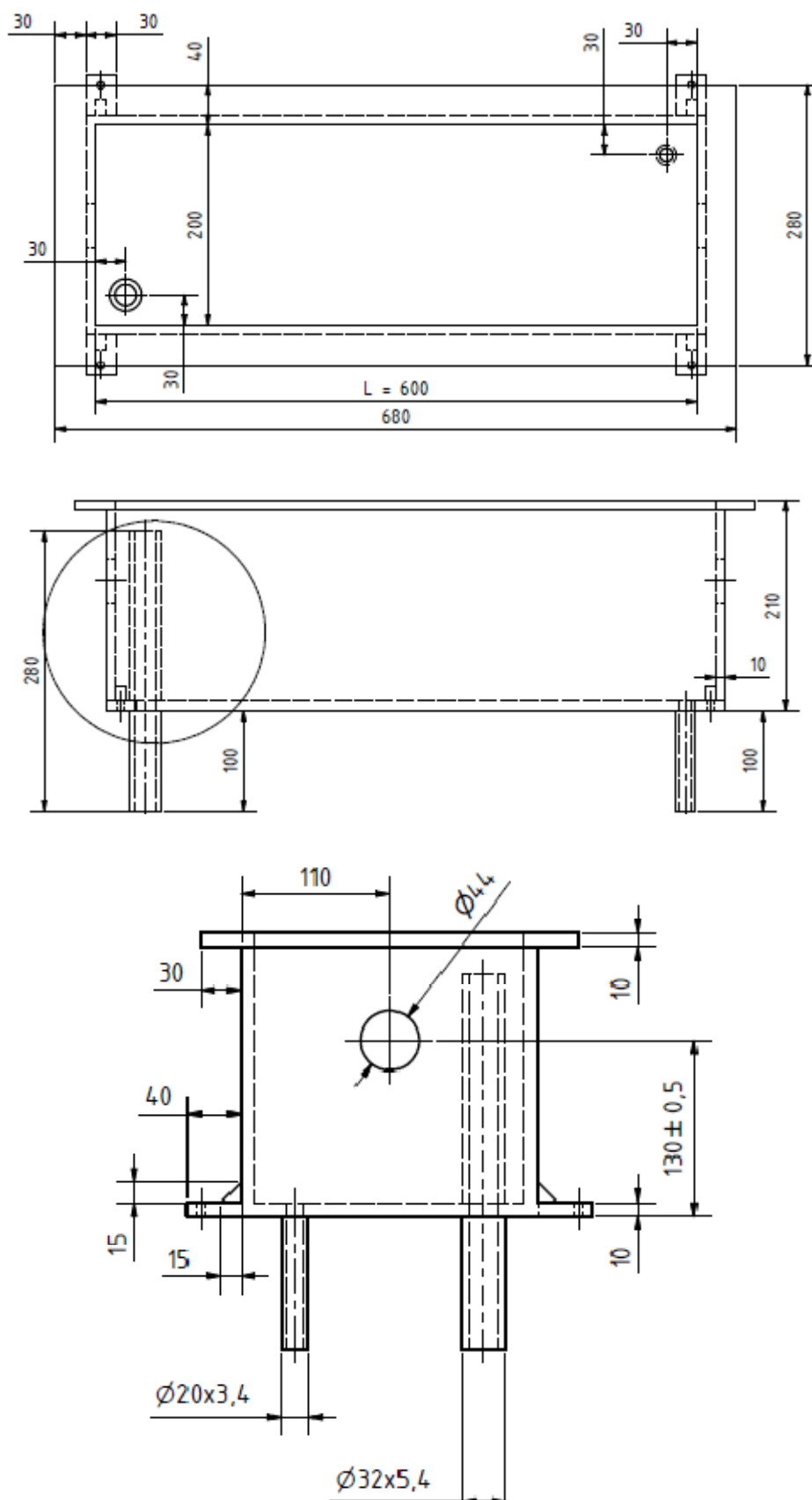
8.2. Cívka s drátem Cu

Cívka je nasunuta na hřídel, která nám zajišťuje plynulé otáčení a s tím spojené odvíjení Cu drátu při posuvu při galvanickém procesu. Navrhované zařízení musí umožnit zavěšení přepravních cívek o rozměrech max. $\varnothing 205 \times 205$ mm s maximální hmotností 20 kg.

8.3. Polypropylenové vany pro lázně zajišťující elektrolytický proces

Pro průběh pokovení je nutné zajistit vany pro jednotlivé operace a stanovit jejich rozměry vzhledem k probíhající fázi procesu. Jak již bylo uvedeno, technologický proces povlakování je přímo závislý na době jednotlivých probíhajících procesů a od toho se odvíjí především délka van.

Vany oplachové – H ₂ O	3 ks
Vany oplachové – demineralizovaná voda	3 ks
Vana mořící	1 ks
Vana odmašťovací	1 ks
Vana niklovací	1 ks
Vana železící	1 ks
Regenerační vany pro Ni a Fe lázeň	2 ks



Obr. 8.1. Vana pro jednotlivé lázně

Jednotlivé vany jsou popsány níže a jsou určeny pro jednotlivé postupy. Délka van byla stanovena na základě požadavku na rychlost posuvu drátu v lázni s návazností na tloušťku vyloučené vrstvy Fe a Ni.

Vana určená k odmašťování:

Polypropylenová vana nám slouží pro první fázi galvanické operace, při které potřebujeme drát Cu zbavit všech nečistot, které nám negativně ovlivňují kvalitu povrchové vrstvy při pokovení, ale zároveň ovlivňují přilnavost při mechanickém zatížení

Materiál: polypropylen deska tloušťka 10 mm
polypropylen trubky SDR 6 (PN 20)

Materiál používaný u všech van je stejný, z toho důvodu již u následujících van blíže specifikovat materiál nebudu.

Rozměry vany 600 x 200 x 250 [mm]

Je nutné, aby vzdálenost středů děr na čelech van o \varnothing 44 mm od vnější plochy dna byla u všech van stejná tj. 130 mm

Vana určená k oplachu po odmaštění:

Vana s náplní H_2O nám slouží pro průtočný oplach odmaštěného drátu, který prošel elektrochemickým odmaštěním. Teplota lázně je rovna teplotě okolí. Ve vaně jsou otvory pro vstup vody i pro její výtok. Dochází k neustále cirkulaci vody, aby byl zajištěn odvod nečistot při oplachování.

Rozměry vany 500 x 200 x 250 [mm]

Lázeň: H_2O

Pracovní teplota: 17 až 20 [$^{\circ}C$]

Vana k moření:

Lázeň: Kyselina dusičná zředěná 1:2

Pracovní teplota: 17 až 20 [$^{\circ}C$]

Rozměry vany 600 x 200 x 250 [mm]

Vana pro oplach demi vodou:

Rozměry vany 300 x 200 x 250 [mm]

Pracovní teplota: 17 až 20 [$^{\circ}C$]

Vana určená k povlakování vrstvou Fe:

	Proud SS: 1,7 – 2,3 A pro drát o průměru 0,315 mm
	Proud SS: 2,7 – 3,6 A pro drát o průměru 0,5 mm
Rozměry vany	1200 x 200 x 250 [mm] (délka x šířka x výška)
Lázeň:	Vodný roztok chloridu železnatého (450 – 500 g/l) Vodný roztok chloridu vápenatého (500 g/l)
Pracovní teplota:	90 – 110 °C

Vana-oplach průtočný:

Pracovní teplota:	17 až 20 [°C]
Rozměry vany	500 x 200 x 250 [mm]
Lázeň:	H ₂ O

Vana oplach demi vodou:

Rozměry vany	300 x 200 x 250 [mm]
Lázeň:	(demi) voda
Pracovní teplota:	17 až 20 [°C]
Vodu vyměnit vždy po 24 hodinách provozu, popř. měnit průběžně.	

Vana niklovací:

Pracovní teplota:	55 až 60 [°C]
Rozměry vany	1200 x 200 x 250 [mm]
Lázeň:	Sulfamátový niklovací elektrolyt
Teplota:	50 – 60 °C
Proud SS:	1,7 – 2,3 A pro drát o průměru 0,315 mm

Vana oplach:

Lázeň:	(demi) voda
Pracovní teplota:	17 až 20 [°C]
Rozměry vany	500 x 200 x 250 [mm]
Vodu vyměnit vždy po 24 hodinách provozu, použít k doplňování vody odpařené z niklovací lázně.	

Vana oplach průtočný:

Pracovní teplota:	17 až 20 [°C]
Rozměry vany	700 x 200 x 250 [mm]
Složení lázně:	H ₂ O

8.4. Utěšňovací průchodky

Každá vana musí být opatřena průchodkou, která nám slouží k zabránění úniku lázně z nádob při permanentním posuvu drátu. Abychom mohli drát posouvat bez velkých a nežádoucích odporů, musíme stanovit otvor díry průchodky větší, než je průměr povlakovaného drátu. Aby ale nedošlo k obtékání kapalin v otvoru kolem procházejícího drátu, museli jsme navrhnout ideální řešení, které nám poskytne utěsnění otvoru a zároveň nezvýší odpor při průchodu povlakovaného materiálu.

Průchodka se skládá z komory a dvou stejných ucpávek. Jedná ucpávka je směrem k lázni a druhá směrem k okolnímu prostředí.

Průchodky slouží k utěsnění vstupního a výstupního otvoru pro drát, které z pochopitelných důvodů leží pod hladinou kapaliny ve vaně. Těsnicí funkce je zajišťována přetlakem vzduchu ve vnitřní komoře průchodky, který musí být mírně větší než hydrostatický tlak kapaliny uvnitř vany. Tím brání vniknutí kapaliny do vnitřní komory průchodky a jejímu následnému protékání průchodkou kolem drátu mimo vanu. Vlivem permanentního úniku tlakového vzduchu z průchodek, je nutné zajistit jeho kontinuální přívod. K tomu bylo s výhodou použito akvaristických vzduchovacích čerpadel. Na čtyři vany bylo použito jedno čerpadlo a pro celou linku navrhnutý a použity čerpadla tři. Jeho použitelnost byla experimentálně ověřena při základních zkouškách linky a osvědčila se i při dlouhodobém provozu.

Vzhledem k počtu navržených nádob na jednotlivé lázně jsme stanovili 20 kusů průchodek a 40 kusů ucpávek. Na následujícím obrázku je zobrazena průchodka se dvěma ucpávkami.

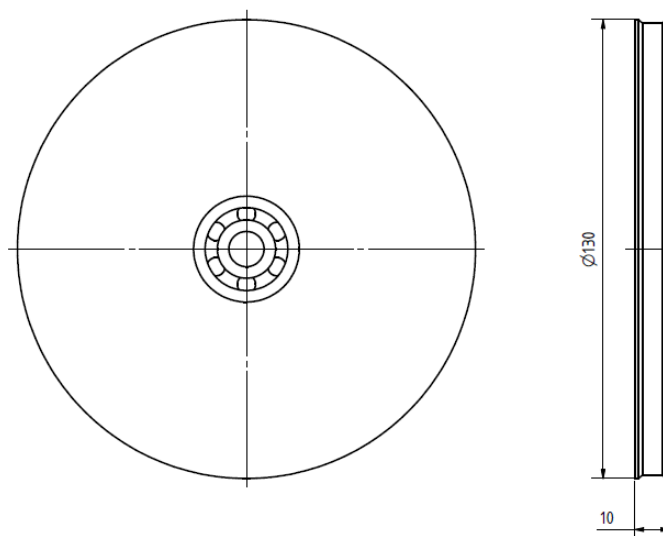


Obr.8.4. Průchodka z vnější strany s přívodem tlakového vzduchu

Drát se díky průchodkám při chodu linkou udržuje neustále v horizontální poloze pod úrovní hladiny medií ve vanách. Tím je zajištěno minimální množství ohybů provozní trajektorie linky.

8.5. Kladky zajišťující vedení a kontakt drátu

Kladka nám zajišťuje mechanické vedení drátu a usměrňuje pohyb v místech nutného ohybu podél geometrického uspořádání celé linky. Dále funguje jako kontakt pro přívod faradayického proudu. Z tohoto důvodu navrhuji kladky vyrobené z mědi



Obr 8.5. Kladka zajišťující vedení a kontakt drátu



Obr 8.6. Kladka pro vedení a kontakt drátu

8.6. Vzduchové čerpadlo zajišťující přetlak v průchodkách

Vzduchové čerpadlo nám slouží k vytvoření přetlaku potřebného k utěsnění posouvajícího drátu v průchodkách. Rozvod vzduchu je napojen do každé těsnící průchodky, která nám těsní otvor a zabraňuje vytékání lázně z vnitřních prostor nádob. Použil jsem typ vzduchového čerpadla Tetra tec původně konstruovaného pro akvaristiku.



Obr. 8.7. Vzduchové čerpadlo Tetra tec pro rozvod tlakového vzduchu

8.7. Filtrační aparáty

Filtrační zařízení zajišťuje čistotu a cirkulaci jednotlivých galvanických lázní. Používáme polypropylenové filtrační zařízení s polypropylenovou filtrační svíčkou a čerpadlem s magnetickým přenosem točivého momentu Siebec M7.

Ke zvýšení intenzity cirkulace železicí lázně v regenerační vaně bylo použito laboratorní míchadlo s regulací otáček se skleněnou míchací vrtulkou.

Polypropylenový filtr pro Fe a Ni elektrolyt 2 ks

8.8. Topení a regulace teploty

Tělesa potřebné k předehřevu nám slouží k přímému ohřátí jednotlivých lázní na předepsanou teplotu. Tuto teplotu potřebujeme mít po celou dobu konstantní, ať už je jedná o odmaštění, železnění nebo niklování. K tomuto účelu nám slouží právě topná tělesa, která nám činnost zajišťují a regulátory nám udržují předepsané hodnoty teplot. Na tepelném tělese máme dvě čidla. Jedno nám udržuje konstantní teplotu a druhé čidlo nám hlídá hladinu. Pokud by klesla hladina pod určitou mez, ohřev se zastaví.

Pro tyto účely navrhuji zařízení fy Nueva EDIG.

Topné tělesa a regulátory teploty	3 ks
Přídavné topné těleso pro Fe lázeň regenerační	1 ks

8.9. Zdroje ss proudu pro jednotlivé elektrolytické procesy

S ohledem na předepsané proudové hodnoty byly zvoleny laboratorní SS zdroje 10V/10A. Pro jednotlivé galvanické operace máme jeden zdroj, kterým si nastavíme požadovanou proudovou hodnotu.

U každé operace, ať už jde o odmašťování, železnění nebo niklování, máme jinou proudovou hodnotu.. U odmašťování nám tvoří drát anodu, zatím co u železnění a niklování nám tvoří katodu.

Odmašťování, Fe lázeň, Ni lázeň	3 ks
Třecí kontakty	4 ks



Obr. 8.8. Zdroje použité pro zajištění proudové hustoty pro jednotlivé operace, zapůjčené pro experiment v laboratořích katedry 345

8.10. Vysoušecí zařízení

Vysoušecí zařízení nám slouží pro vysušení drátu před konečným navinutím drátu na cívku. Abychom dokázali drát dokonale uskladňovat, je nutné, abychom jeho vlhkost co nejvíce minimalizovali.

Dokonalé vysušení drátu se provádí horkým vzduchem ve vysoušecím teflonovém tunelu napájeném horkovzdušnou pistolí s přesnou regulací teploty vydechovaného vzduchu. Vysoušecí tunel je staticky upevněn na samotném konci lavic, těsně před navíjecím ústrojím. Vysoušecí proces probíhá při teplotě 110 °C.



Obr. 8.9. Vysoušecí tunel s horkovzdušnou pistolí

8.11. Navíjecí zařízení

Navíjecí zařízení nám slouží pro navíjení pokoveného drátu na cívku. Zároveň nám zajišťuje posuv drátu konstantní lineární rychlostí po celou dobu pokovovacího procesu bez ohledu na zaplnění navíjecí cívky. při zvoleném nastavitelném posuvu. Navíjecí zařízení bylo zapůjčeno od Fy. GES s.r.o. Praha pro vývoj a odzkoušení technologie dle jejich požadavků.

Navíjecí zařízení je umístěno na vlastním podstavci, který slouží k vodorovnému ustavení zařízení pomocí stavitelných noh.

Na podstavci pro snímač rychlosti drátu jsou dvě výškově nastavitelné vodící kladky, pomocí kterých je veden drát na kolečko snímače, a dále na cívku.

Otáčení cívky, uchycené na hřídeli, zajišťuje elektrický motor. Elektrický motor pohání před ozubené soukolí „hnací mechanismus“, díky němuž se cívka pohybuje do stran. V závislosti na průměru drátu je možno volit velikost posuvu na stupnici hnacího mechanismu.

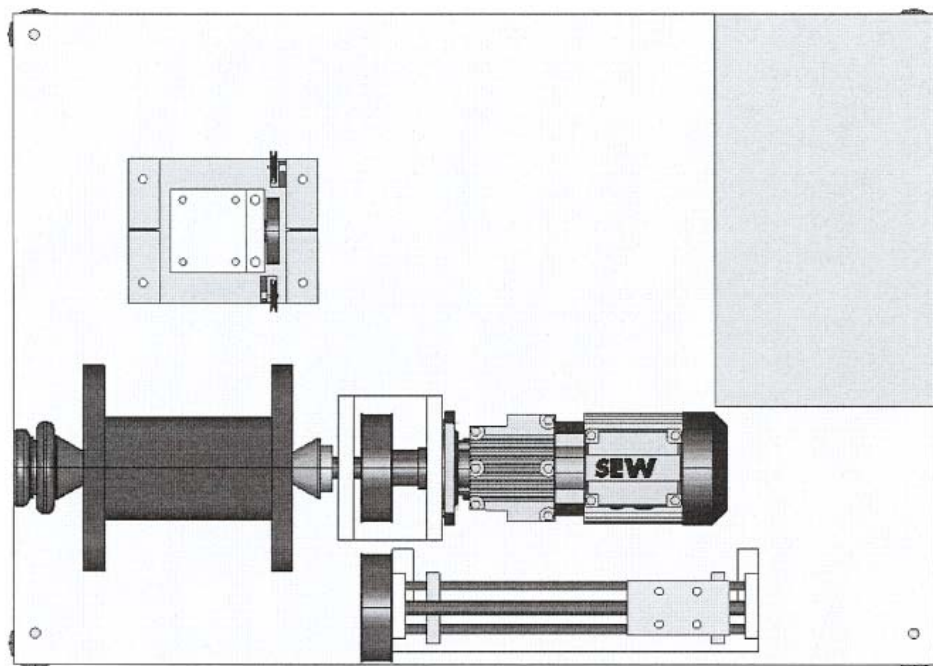
Nastavení se provádí pomocí nastavovací páčky na hnacím mechanismu v rozsahu od 0-10 odpovídající 0,5 – 2,5 mm posuvu na otáčku.

Ustavení hnacího mechanismu do požadované polohy se provádí po odjištění uvolňovací páčky. Vedení bočního pohybu zajišťuje lineární vedení.

Pohon navíjecího mechanismu zajišťuje přes převodovku elektrický třífázový asynchronní motor. Pro měření rychlosti posuvu drátu je mezi přívodními kladkami měřící kolečko s inkrementálním snímačem. Signál tohoto snímače je veden do řídicího počítače uvnitř rozvaděče, který prostřednictvím frekvenčního měniče řídí otáčky asynchronního motoru dle nastavených parametrů... Napájení řídicí části měniče a displeje a kontrolky zajišťuje zdroj 24V DC umístěný uvnitř rozvaděče. Jističe jsou přiřazeny následujícím způsobem F1 – měnič, F2 – zdroj 24V DC a F3 – zásuvka 230. Na sekundární straně zdroje 24V DC jsou předřazeny pojistky F4 – napájení řídicí části měniče a F5 napájení displeje. Displej s tlačítky jsou umístěny na čelní stěně rozvaděče. Kontrolka ukazující překročení nastavení délky je na vrchu skříně rozvaděče. Hlavní vypínač, pomocná zásuvka 230V a přívodka jsou na pravém boku skříně rozvaděče. Cívka se na navíjecím zařízení pohybuje v axiálním směru vratně z důvodu rovnoměrného navíjení drátu na cívku.

Technické parametry:

Rozhas otáček cívky:	1,5 – 25 min ⁻¹
Rozsah rychlosti drátu: (tažení navíjeného drátu)	1 – 6 min ⁻¹
Rozsah lineárního rozkladu: (krok na otáčku cívky)	0,5 až 2,5 mm (1 až 10 stupeň)
Max. délka cívky:	200 mm
Max. hmotnost cívky:	20 kg
Napájení:	TN-S 230/400V AC/50HZ (přívodka 5p/16A)
Max. příkon:	3,3, kW (1kW – vnitřní zařízení + 2,3 kW – max. odběr jednofázové zásuvky)
Doplňková výbava:	1f. zásuvka 230V AC/50 Hz (jištěno 10A/B)
Rozměry:	675x900x634 (v x š x h)
Hmotnost:	60 kg
Výrobce:	Škoda Plzeň JS



Obr. 8.10. Schéma ústrojí navíjecího zařízení s maximálním vysunutím cívky



Obr. 8.11. Pohled na navíjecí zařízení pro navinutí drátu na cívku

8.12. Balení drátu

Každá cívka pokoveného drátu musí být uložena do ochranného balícího obalu z důvodů možného vzniku korozního napadení během transportu. Na každé cívce bude uvedena hmotnost navinutého drátu. Posléze je cívka zatavena do obalu obsahující vysoušedlo.



Obr. 8.12. Zabalený povlakovaný Cu drát s vysoušedlem

9. Závěr

Cílem předkládané diplomové práce bylo navrhnout technologie pokovení drátu z Cu slitin dvouvrstvým povlakem Fe + Ni použitelné v navrženém systému experimentální linky a navrhnout experimentální linku pro výše uvedenou technologii včetně zpracování konstrukčních řešení a podkladů.

Řešením úkolu jsme prokázali možnost vylučovat Fe povlak v předepsaných vrstvách s takovými vlastnostmi, které požadujeme, abychom následně mohli vylučovat Ni povlak. Při experimentálním ověřování jsme rovněž získali přesné údaje o povrchu a technických vlastnostech vrstvy železa bez vrstvy niklu, ale také jsme zkoumali vrstvu Fe pod nanesením Ni povlaku. Povlak Ni na vrstvě Fe nám vykázal souvislou vrstvu bez různých defektů a po prováděných zkouškách navinutím na trn jsme zaznamenali povlak bez různých poruch s dobrou přilnavostí. Tímto lze konstatovat, že kontinuální linka, kterou jsem navrhl nám poskytla požadované výsledky dle navržených kritérií. Výsledek řešení nám potvrzuje předpoklad, kterým jsme se zabývali na samotném počátku návrhu a můžeme zdůraznit, že obsluhování linky je bez náročných požadavků na pracovní obsluhu, čímž výrazně snížíme náklady, které bychom měli u technologie povrchových úprav nekontinuálních. Dokázali jsme provádět více technologických operací bez přerušení nebo krátkých časových prodlev, což bylo hlavním úkolem návrhu experimentální linky.

Na základě těchto příznivých výsledků doporučuji tuto linku aplikovat ve výrobě zabývající se technologií povrchových úprav drátu.

Rád bych se touto problematikou zabýval i nadále v navazujícím studiu.

Poděkování

Rád bych poděkoval všem, kteří jakýmkoliv způsobem přispěli k vytvoření této diplomové práce.

Dík patří zejména pracovníkům katedry mechanické technologie a to zejména za odborné rady doc. Ing. Františku Kristoforymu, CSc. a laboratorní velmi obětavou spolupráci, včetně cenných rad při vyhodnocování metalografické dokumentace Ing. Xenii Ševčíkové

SEZNAM LITERATURY :

- [1] RUMML, V.: SOUKUP, M.: *Galvanické pokovení*, SNTL Praha 1981, 321 s.
- [2] MOHYLA, M.: *Technologie povrchových úprav kovů*, VŠB-TU Ostrava, 1979, 156 s.
- [3] BARTL, D.O., MUDROCH, O. *Technologie chemických a elektrochemických povrchových úprav, I. Díl*. 1. vyd. Praha: SNTL, 1956, 448 s.
- [4] STAUCH, A. *Galvanotechnisches Fachwissen*. Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1987, 511 s.
- [5] CYRUS, Z., CHOCHOLOUŠEK, J., KRISTOFORY, F. a VÍTEK, J. *Kurz galvanizérů I*. Učební texty a návody do cvičení. 1. vyd. Ostrava: VŠB-TU Ostrava, 1996, 144 s.
- [6] KLAPKA, V. *Chemické vylučování kovů*. Sborník textů, VŠB-TU Ostrava, 1995
- [7] NEJEDLÝ, P., VÍTEK, J., KRISTOFORY, F. *Příprava a údržba elektrolytů*. Sborník textů, VŠB-TU Ostrava 1995
- [8] KRISTOFORY, F., PŘIKRYL, Z., SZELAG, P., VÍTEK, J. *Elektrochemické povlakování, 3. Díl*. Ostrava: VŠB-TU Ostrava, 2005, 113 s., ISBN 80-248-0913-3
- [9] VÍTEK, J., KRISTOFORY, F. *Základy galvanochemie a fyzikální aspekty galvanického vylučování kovů*. Sborník textů, VŠB-TU Ostrava 1995
- [10] LANDA, V. Galvanisch abgeschiedene dicke Nickel-Eisen-Schichten und ihre Eigenschaften, *Metelloberfleche*, 38, 1984, 103 s.
- [11] JAROŠ, M. *Čištění povrchu kovů*. Sborník textů, VŠB-TU Ostrava, 1995

[12] MEKINOVÁ, K., *ECC se submikronovými částicemi-sledování obsahu dispergované fáze v galvanickém kompozitním povlaku*; Ostrava: VŠB – Technická univerzita Ostrava, Fakulta strojní 2006, 80 s.

[13] SEDLÁŘ, I. *Výzkum vlastností kompozitních vrstev s galvanickou maticí na bázi niklu*. Ostrava: VŠB – Technická univerzita Ostrava, Fakulta strojní 2002, 58 s.

[14] MAX A.M. *Iron Plating*, Metal Finishing Guidebook and Directory, Vol. 77, No. 13, 1979, 255 p.

[15] DETTNER W., ELZE J. *Handbuch der Galvnotechnik, Band II*, Carl Hanser Verlag, Munchen 1972, 444 s.