
ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE



FAKULTA STROJNÍ
ÚSTAV STROJÍRENSKÉ TECHNOLOGIE

DIFUZNÍ ZINKOVÁNÍ

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Autor: Aleš Cimr

Vedoucí práce: Ing. Jan Kudláček, Ph.D.

Akademický rok: 2016/2017

Čestné prohlášení

Prohlašuji, že bakalářskou práci „Difuzní zinkování“ jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucího bakalářské práce s použitím podkladů a informačních zdrojů, které jsou citovány v práci a uvedeny v seznamu citované literatury na konci práce.

V Praze dne 10. srpna 2017

.....

Aleš Cimr

Poděkování

Chtěl bych poděkovat svému vedoucímu bakalářské práce Ing. Janu Kudláčkovi Ph.D. za odborné vedení, pomoc, ochotu, připomínky a rady při zpracování této práce. Dále bych chtěl poděkovat Ing. Jakubu Svobodovi a Ing. Michalu Zoubkovi za ochotu, cenné rady a připomínky při vypracování mé bakalářské práce.

I. OSOBNÍ A STUDIJNÍ ÚDAJE

Příjmení: **Cimr** Jméno: **Aleš** Osobní číslo: **408915**
Fakulta/ústav: **Fakulta strojní**
Zadávající katedra/ústav: **Ústav strojírenské technologie**
Studijní program: **Výroba a ekonomika ve strojírenství**
Studijní obor: **Technologie, materiály a ekonomika strojírenství**

II. ÚDAJE K BAKALÁŘSKÉ PRÁCI

Název bakalářské práce:

Difuzní zinkování

Název bakalářské práce anglicky:

Diffusion zinc coatings

Pokyny pro vypracování:

1. Rozbor problematiky zinkování
2. Problematika difuze.
3. Laboratorní ověření
4. Technicko ekonomické zhodnocení.

Seznam doporučené literatury:

Dle pokynů vedoucího

Jméno a pracoviště vedoucí(ho) bakalářské práce:

Ing. Jan Kudláček Ph.D., ústav strojírenské technologie FS


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

Datum zadání bakalářské práce: **25.04.2017**

Termín odevzdání bakalářské práce: **10.08.2017**

Platnost zadání bakalářské práce: **10.08.2017**


Podpis vedoucí(ho) práce


Podpis vedoucí(ho) ústavu/katedry


Podpis děkana(ky)

III. PŘEVZETÍ ZADÁNÍ

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


Datum převzetí zadání


Podpis studenta

Anotace

Bakalářská práce je zaměřena na technologii difuzního zinkování. V první části je tato technologie a s ní související problematika difuze analyzována. Práce dále popisuje všeobecnou problematiku koroze, možnosti ochrany a použití různých technologií zinkování.

Druhá část práce je věnována vlastnímu experimentu. Pro ověření technologie difuzního zinkování bylo navrženo a zkonstruováno laboratorní zařízení. Tím bylo umožněno provedení experimentu na konkrétních vzorcích. Dalším úkolem bylo vyhodnocení korozní odolnosti a změření tloušťky difundovaného povlaku.

Klíčová slova: difuzní zinkování, difuze, koroze, zinkování, povrchové úpravy, zinek

Annotation

Bachelor thesis is focused on diffusion zinc coating technology. In the first part, this technology and related diffusion issues are analyzed. The thesis also describes the general problems of corrosion, the possibilities of protection and the use of various zinc coating technologies.

The second part is dedicated to the experiment. Laboratory equipment was designed and constructed to test the diffusion zinc technology. This allowed experimentation on specific patterns. Another task was to evaluate the corrosion resistance and to measure the thickness of the diffused coating.

Keywords: Diffusion zinc coatings, diffusion, corrosion, zinc coating, surface finishes, zinc

Obsah

1.	Úvod	1
2.	Koroze	2
2.1.	Dělení koroze	2
2.1.1.	Chemická koroze	3
2.1.2.	Elektrochemická koroze	3
2.1.3.	Atmosférická koroze	3
2.1.4.	Další typy koroze	4
3.	Ochrana proti korozi	6
3.1.	Úprava korozního prostředí	6
3.2.	Volba vhodného materiálu	7
3.3.	Vhodné konstrukční řešení	7
3.4.	Elektrochemická ochrana	8
3.5.	Povrchové úpravy	9
3.5.1.	Předúpravy povrchu	10
4.	Technologie zinkování	12
4.1.	Zinek a jeho význam	12
4.2.	Difuzní zinkování	13
4.2.1.	Difuze	14
4.2.2.	Fickovo pojetí difuze	14
4.2.3.	Fyzikální vysvětlení difuze v tuhé fázi	15
4.2.4.	Základní typy difuzních jevů při povrchových úpravách	16
4.2.5.	Technologie difuzního zinkování	18
4.3.	Elektrolytické (galvanické) zinkování	27
4.4.	Metalizace	28
4.5.	Žárové zinkování ponorem do roztaveného zinku	29
4.6.	Mechanické zinkování	31
5.	Experimentální část	33
5.1.	Návrh a sestavení vlastního zkušebního zařízení	33
5.2.	Příprava jednotlivých vzorků	35
5.2.1.	Odmaštění	36
5.2.2.	Moření	37
5.3.	Vlastní proces difuzního zinkování	37
5.3.1.	Příprava směsi a zakládání do pece	37

5.3.2.	Technologický postup	37
5.4.	Měření tloušťky povlaku	38
5.4.1.	Měření tloušťky elektromagnetickou metodou	38
5.4.2.	Měření tloušťky z metalografických výbrusů	39
5.5.	Korozní zkouška dle ČSN EN ISO 9227	41
5.5.1.	Vzorky před expozicí v solné mlze	42
5.5.2.	Vzorky po 24 hodinách expozice v solné mlze	42
5.5.3.	Vzorky po 72 hodinách expozice v solné mlze	43
5.5.4.	Vzorky po 168 hodinách expozice v solné mlze	43
5.5.5.	Vzorky po 336 hodinách expozice v solné mlze	44
6.	Technicko – ekonomické zhodnocení	45
7.	Závěr	47
8.	Seznam použitých zdrojů	49
9.	Seznam obrázků	52
10.	Seznam tabulek	54
11.	Přílohy	55
11.1.	Snímky z metalografických výbrusů	55
11.2.	Vzorky pro zkoušku korozní odolnosti	58

1. Úvod

V současné době je koroze velmi rozšířeným problémem. Lidé denně přichází do styku s materiály, které degradují a ztrácí své původní vlastnosti z výroby, nejen estetické, ale hlavně mechanické a pevnostní. V důsledku koroze může dojít k defektům a ztrátě životnosti, což se negativně odrazí na bezpečnosti výrobků jako jsou např. ocelové konstrukce, automobily, letadla a další. To s sebou přináší problémy pro každého z nás, pro inženýry, technology, výrobní a vývojová oddělení, průmysl, ekologii, ale i ekonomii. Odhaduje se, že asi 30 % celkové vyrobené oceli v průběhu užívání podlehnou korozi a způsobí obrovské ztráty v národním hospodářství. Tyto ztráty se z ekonomického hlediska odhadují na 5 % HDP.

Za předpokladu použití správné protikorozi ochrany mohou být tyto ztráty sníženy nebo smazány. Předpokladem pro použití správné a účinné protikorozi ochrany je neustálé zkoumání a analýza důvodů vzniku a průběhu koroze. Díky zjištěným údajům je možné vyvíjet nová opatření a účinnější protikorozi ochrany a systémy. V současné době se využívá nepřeborné množství protikorozi ochrany, duplexních systémů, nátěrových hmot nebo technologií zinkování. Zinkové povlaky tvoří vysoce účinnou a trvanlivou ochranu základního materiálu proti korozi. Zinek se nejčastěji používá k protikorozi ochraně ocelových konstrukcí a dalších výrobků ze železných kovů. K nejrozšířenějším z technologií zinkování patří žárové zinkování ponorem, které získalo svou podobu již v polovině 18. století. Mezi méně využívané metody patří technologie difuzního zinkování. Tento způsob nanášení ochranného povlaku byl objeven a patentován v roce 1900 britským inženýrem a vynálezcem Sherardem Osbornem Cowper-Colesem. Technologie je proto nazvána „sherardování“.

2. Koroze

Koroze doprovází lidstvo a lidskou výrobní činnost od počátku, ale jako technický problém byla definována až ve 30. letech 20. století. Rozvoj ochrany proti korozi jako vědecké a technické disciplíny začal až v druhé polovině 30. let. Všechny materiály degradují, a to různou rychlostí, respektive vlivem vnějšího prostředí dochází k postupné degradaci. Tento fyzikálně–chemický děj je podstatou koroze [1].

Při navrhování výrobku je obvykle nutné počítat nejen s mechanickými vlastnostmi použitého materiálu, ale také s jeho korozní odolností. Jakákoliv zařízení mohou být vystavena koroznímu prostředí, vysokým teplotám, chemickým sloučeninám a jednotlivé materiály také mohou reagovat mezi sebou. U špatně zvolených materiálů tak může docházet k porušování konstrukce vlivem koroze, tedy ke snížení spolehlivosti a životnosti součástí, případně celého zařízení [2].

Korozi můžeme definovat jako samovolný, nevratný proces postupného narušování a znehodnocování materiálu. Tento děj je způsoben chemickými a fyzikálně–chemickými reakcemi s okolním prostředím. Vliv koroze je znatelný na kovových materiálech a jejich slitinách, ale také na těch nekovových ať už anorganických či organických. Korozi podléhají téměř všechny materiály. Znehodnocení může být různé. Například změna vzhledu, barvy, lesku, ale i úplné porušení celistvosti a rozpad. Největší vliv na korozi má vzájemné působení prostředí a materiálu. V úvahu musíme také brát časový průběh reakce, tedy korozní rychlost. Tyto veličiny dohromady tvoří korozní systém a my se jej snažíme ovlivňovat pro získání co nejlepší ochrany proti korozi [1].

2.1. Dělení koroze

Korozní napadení můžeme rozdělit do skupin podle dominantního faktoru, jak uvádí tabulka 1.

Tabulka 1: Dělení koroze [3]

Druh korozních dějů	Koroze chemická
	Koroze elektrochemická
Reakční prostředí	Koroze atmosférická
	Koroze v kapalinách
	Koroze v plynech
	Koroze půdní
Forma napadení	Koroze rovnoměrná
	Koroze nerovnoměrná
Činitele podporující korozi	Koroze bludnými proudy
	Koroze za napětí
	Koroze vibrační

2.1.1. Chemická koroze

Jedná se o korozi v elektricky nevodivém prostředí, např. v plynech s oxidační nebo redukční povahou, nebo v bezvodých organických kapalinách.

Charakteristickým znakem koroze v oxidických plynech je vznik vrstev korozních produktů na povrchu materiálu. Na průběh korozní reakce mají vliv vlastnosti oxidické korozní vrstvy a jejich fázové rozhraní, tj. kov – vrstva oxidů – plyn. Za vyšších teplot vzniká výraznější korozní napadení. Mezi nejčastější oxidické plyny patří oxid uhličitý, oxid siřičitý a kyslík. Koroze redukčními plyny je nejčastěji způsobena difuzí plynu do kovu a následnou reakcí s nekovovými složkami obsaženými v materiálu. Na povrchu nevznikají žádné korozní produkty [1][3].

2.1.2. Elektrochemická koroze

Koroze v elektricky vodivém prostředí elektrolytu. Toto poškození je způsobeno přítomností iontů vznikajících disociací korozního prostředí. Při vlastní korozi probíhá řada oxidačních a redukčních reakcí. Každou korozní reakci můžeme rozdělit na anodickou a katodickou [1].

2.1.3. Atmosférická koroze

Největší část materiálů je vystavena agresivní atmosféře. Z tohoto důvodu je atmosférická koroze nejrozšířenější formou [1].

Základním faktorem ovlivňujícím rychlost koroze je doba ovlhčení, tedy doba, kdy je povrch pokryt adsorpční, anebo kapalnou vrstvou elektrolytu schopného vyvolat korozi. Dále závisí na úrovni znečištění. Atmosféra obsahuje agresivní sloučeniny síry, chlóru, dusíku, prach, popílek atd. Důležitými faktory jsou též teplotně–vlhkostní komplex nebo kategorie umístění [1][3].

Rozborem těchto faktorů lze určit stupně korozní agresivity atmosféry, jejich přehled je uveden v tabulce 2. Určuje se početně na základě měření rychlosti koroze standardních vzorků dle normy ČSN EN ISO 9223. Pokud není možné určit stupeň výpočtem, tak se určuje odhadem na základě informací o prostředí [1][4].

Tabulka 2: Stupeň korozní agresivity atmosféry [4]

Stupeň	Korozní agresivita
C1	velmi nízká
C2	nízká
C3	střední
C4	vysoká
C5	velmi vysoká
CX	extrémní

2.1.4. Další typy koroze

Koroze v kapalinách

Nejčastěji se jedná o korozi ve vodě, ve které jsou rozpuštěny chemické látky kyselého a zásaditého charakteru. Tyto látky přímo ovlivňují intenzitu koroze. Dále jsou přítomny i různé plyny, mechanické nečistoty, kaly, soli atd.

Jedná se o elektrochemický děj (kyseliny, zásady, soli), který může být dále ovlivňován chemickými reakcemi (plyny, nečistoty, kaly, kyslík, ...) [1].

Koroze v plynech

Na proces koroze v plynech má největší vliv chemické složení prostředí, teplota a tlak. Dochází především k chemickým dějům. Z hlediska technické praxe je nejdůležitější vliv vysokých teplot a vznik okují při ohřevu ocelí [1].

Koroze půdní

Jedná se o zvláštní případ koroze v roztocích elektrolytu. Půda je tvořena fází tuhou kapalnou i plynou, ale největší význam má kapalina, která představuje vodný roztok elektrolytů s různým množstvím rozpuštěných plynů. Mezi hlavní složky patří chloridy, sírany, uhličitany, dusičnany. Plynou fází tvoří kyslík, dusík a oxid uhličitý [1].

Koroze rovnoměrná

Dochází k rovnoměrnému úbytku materiálu v celé ploše. Místy může být stupeň poškození větší, ale většinou se výrazně neliší od průměru [1].

Z hlediska praxe a spolehlivosti je tato koroze ve srovnání s ostatními typy napadení nejpříznivější. Experimentálně je možné stanovit rychlost úbytku materiálu a při návrhu zařízení ji brát v úvahu [1].

Koroze nerovnoměrná

Poškození bývá na určitých místech materiálu. Jsou to například plochy, kde je odlišné složení materiálu. Nelze stanovit rychlost úbytku materiálu a nemusí být vidět [1].

Koroze bludnými proudy

Souvisí s korozí v půdách a probíhá za specifických podmínek při průchodu elektrických proudů z vnějších zdrojů částí kovových zařízení uložených v půdě [1].

Koroze za napětí

Vzniká za současného působení napjatosti materiálu a korozního účinku prostředí. Výsledným projevem je interkrystalické a transkrystalické porušení struktury materiálu. Jedná se o nebezpečný projev korozního napadení, při kterém kovy o vysoké pevnosti a tažnosti podléhají i při velmi malém zatížení ve styku s určitým korozním prostředím katastrofálnímu praskání [1].

Koroze vibrační

Vzniká obvykle na styčných plochách kovových materiálů, které konají vzájemný kmitavý pohyb o malé amplitudě při určitém tlaku. Jde vlastně o opotřebení ploch, které je v důsledku oxidačních pochodů mnohem výraznější. Vyskytuje se například u valivých ložisek, pružin, dopravních zařízení apod. [1].

Koroze důlková a bodová

Nejčastěji se vyskytuje u pasivovaných materiálů. Při poškození pasivní vrstvy se vytvoří aktivní korozní centrum. V případě, že je průměr vzniklého důlku větší než hloubka, nazýváme jej koroze důlková, v opačném případě bodová [1].

Koroze mezikrystalová

Koroze je způsobena rychlejším porušením v oblasti hranic zrn oproti korozi vlastního zrna. V případě, že napadení přejde z hranic na samotné krystaly, vzniká transkrystalová koroze [1].

Koroze podpovrchová

Charakteristickým znakem je malé narušení povrchu a vzniku velké korozní dutiny pod povrchem materiálu [1].

Koroze selektivní

Vyskytuje se u slitin s dvou a více fázovými strukturami. Korozní napadení se v některém prostředí omezuje pouze na jedinou fázi. Ve většině případů se fáze, která koroduje, liší chemickým složením od fáze, která nekoroduje [1].

Koroze extrakční

Je způsobena korozi jediné chemické složky slitiny. Napadení může být po celém povrchu rovnoměrné a rovnoměrně pronikat do hloubky, ale též místní, nebo vytvářet důlky [1].

3. Ochrana proti korozi

Základní poznatky o mechanismu a kinetice koroze nám umožňují omezit jednotlivé formy koroze na přijatelnou mez, případně ji zabránit. Vhodnou protikorozi ochranou se zvýší životnost výrobků [3].

Výsledný návrh protikorozi ochrany vychází z celkového rozboru výrobku a musí brát v úvahu všechny způsoby protikorozi ochrany. Současně je důležité zvážit ekonomickou efektivnost [1].

Kovový materiál získá aplikací povrchové ochrany kvalitativně nové vlastnosti, odlišné od vlastností základního materiálu. Jednotlivé způsoby ochrany proti korozi lze rozdělit podle charakteru povrchové ochrany takto:

- a) úprava korozního prostředí,
- b) volba vhodného materiálu,
- c) návrh vhodného konstrukčního řešení,
- d) elektrochemická ochrana,
- e) povrchové úpravy [1][3].

3.1. Úprava korozního prostředí

Uskutečnitelnost i rychlost porušování povrchu závisí na vlastnostech prostředí. Dosáhnout požadované protikorozi ochrany je možné úpravou, případně změnou složení prostředí, pokud to dovolují technické aplikace a zároveň známe činitele, jež výrazně ovlivňují příslušné prostředí (např. teplota, vlhkost, chemické znečištění).

Úpravu lze provést dvěma způsoby:

- a) odstranění činitelů zvyšujících stupeň agresivity prostředí,
- b) ovlivněním vlastností prostředí látkami zabraňujícími, resp. zpomalujícími korozi [1][5].

Rychlost koroze, respektive převod korozního systému do pasivního stavu způsobíme odstraněním nebo snížením koncentrace agresivních složek prostředí. To lze udělat například použitím vysoušedel ve spojení s hermetickým balením, vyhříváním za účelem snížení relativní vlhkosti pod kritickou mez, odstraněním O_2 , CO_2 , apod. [3].

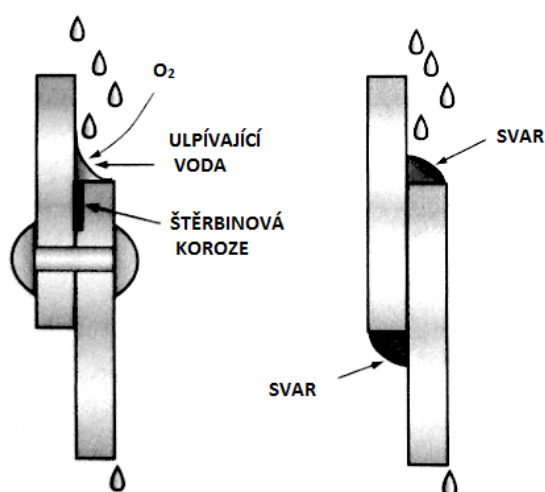
3.2. Volba vhodného materiálu

Každý materiál za srovnatelných podmínek koroduje jinou rychlostí a jinými morfologickými formami. Využití specifických vlastností materiálů, lišících se vzájemně fyzikálními i mechanickými vlastnostmi a korozní odolností, je jedním ze základních způsobů protikorozních ochran. Korozní odolnost kovů posuzujeme podle prostředí, charakteru kovu a podle fyzikálních podmínek korozního systému. Volbu materiálu provádíme s ohledem na následující základní kritéria:

- Termodynamická stálost v daném prostředí – odolnost kovu proti přeměně na jeho sloučeniny. Vysoká korozní odolnost je kvantitativně vyjádřena standardním elektrodočným potenciálem.
- Schopnost pasivace – schopnost vytvořit takový stav povrchu kovu, který je odolný proti účinkům prostředí.
- Schopnost vytvoření stabilních korozních vrstev – vyvolání zvýšené odolnosti proti dalšímu průběhu koroze.
- Stupeň chemické čistoty kovu – ten do značné míry ovlivňuje jeho korozní odolnost. U slitinových materiálů velmi záleží na legujících prvcích a na vztahu jednotlivých složek ke koroznímu prostředí [1][5].

3.3. Vhodné konstrukční řešení

Je důležité, aby každý projekt nebo konstrukce obsahoval úplné řešení protikorozní ochrany. To zajistí, aby korozní namáhání bylo minimální.



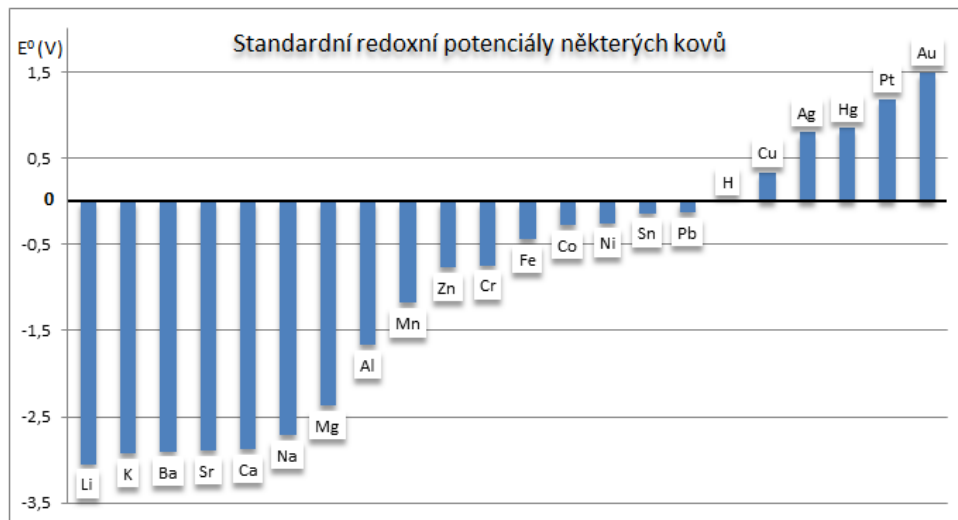
Obrázek 1: Změna konstrukce k odstranění štěrbinové koroze. Vlevo: Původní řešení spojení dvou plechů nýtem. Působením atmosféry a ulpívající vody zde vznikala koroze. Vpravo: Nové řešení spojení plechů pomocí svaru [6].

Optimální konstrukční řešení je podmíněné respektováním poznatků a pravidel platných pro konstrukční řešení a úpravy z hlediska protikorozních ochran. Měla by být dodržována tato základní pravidla:

- a) Zkrácení doby styku povrchu a prostředí,
- b) Zrovnoměnění korozních podmínek,
- c) Přizpůsobení konstrukce povrchovým úpravám [1].

3.4. Elektrochemická ochrana

Elektrochemická ochrana spočívá v cílené změně potenciálu kovu vůči danému elektrolytu. Tato změna je způsobována ovlivňováním velikosti proudu na rozhraní kov – elektrolyt.



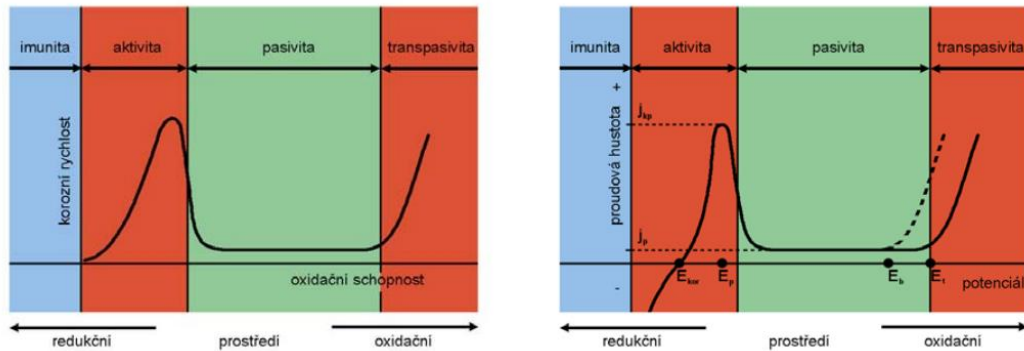
Obrázek 2: Elektrochemický potenciál kovů [7]

Tabulka 3: Elektrochemický potenciál [1]

kov	elektrochemický potenciál [V]	kov	elektrochemický potenciál [V]
hořčík	-2,37	cín	-0,13
hliník	-1,66	olovo	-0,13
titan	-1,63	vodík	0
mangan	-1,18	měď	0,34
zinek	-0,76	stříbro	0,79
chrom	-0,74	rtuť	0,8
železo	-0,44	platina	1,18
nikl	-0,25	zlato	1,52

Rozlišujeme tři základní potenciálové oblasti, které vyjadřují náchylnost nebo odolnost kovů vůči korozi v soustavě kov – elektrolyt:

- a) aktivní stav kovu – potenciálová oblast, v níž dochází ke korozi,
- b) imunní stav kovu – potenciálová oblast, kde koroze prakticky neprobíhá, kov má zápornější potenciál než aktivní stav,
- c) pasivní stav kovu – potenciálová oblast, ve které je kov korozně odolný, kov má kladnější potenciál než aktivní stav [1].



Obrázek 3: Vlevo: Závislost korozní rychlosti na oxidační schopnosti prostředí. Vpravo: Závislost proudové hustoty na potenciálu [8]

Rozeznáváme dva způsoby elektrochemické ochrany proti korozi:

- a) Katodická ochrana

Chráněný kov je v důsledku tzv. katodické polarizace převeden do stavu imunity. Katodická ochrana se používá na dálková podzemní potrubí, jako jsou plynovody, vodovody, ropovody, lodě a další zařízení vystavená účinkům mořské vody.

- b) Anodická ochrana

Chráněný kov je v důsledku tzv. anodické polarizace převeden do pasivního stavu. Anodická ochrana se používá zejména na ochranu korozivzdorných ocelí v kyselině sírové [1].

3.5. Povrchové úpravy

Mezi nejrozšířenější způsoby ochrany proti korozi patří povrchové úpravy výrobků. Z důvodu požadovaných mechanických a dalších funkčních vlastností, ale i z ekonomického hlediska, nelze často v praxi použít materiály, které by splnily odolnost v daném korozním prostředí. Proto musíme použít různé ochranné povlaky, které nám pomohou dosáhnout požadovaných vlastností a zvýšení životnosti materiálu současně při hospodárné únosnosti.

Charakter ochranného účinku, způsob použití, možnosti provedení a doba životnosti povrchových úprav se mohou být velmi rozdílné. Jednotlivé úpravy se vzájemně liší především svými fyzikálními a mechanickými vlastnostmi, chemickým složením a mechanismem vzniku, tj. způsobem předúpravy materiálu pod povrchovou úpravou i vlastní technologií povrchové úpravy [1][9][10].

Povrchovými úpravami dosahujeme:

- a) změny mikrogeometrie povrchu a struktury povrchových vrstev,
- b) umělého vytvoření nových povrchových vrstev, které mají odlišné chemické složení, fyzikální vlastnosti.

3.5.1. Předúpravy povrchu

Korozní odolnost a stálost kovových materiálů a ochranné a vzhledové vlastnosti jejich ochranných povlaků jsou do značné míry závislé na čistotě a geometrii povrchu, ale stejně tak na čistotě a struktuře povrchu základního kovu. Z těchto důvodů je nutné povrch předem různými způsoby upravit a očistit, ať už bude přímo vystaven prostředí, nebo na něj bude aplikována povrchová ochrana.

Kvalitní příprava povrchu je nezbytnou součástí celého technologického procesu výroby ochranných povlaků a je jedním ze základních faktorů ovlivňujících kvalitu a životnost povrchové ochranné vrstvy [1][9][10].

Stav a čistota povrchu je závislá na zvolené technologii povrchové úpravy. Vysokou čistotu povrchu materiálu požadují procesy, jako jsou např. smaltování, galvanické pokovení, černění. Nečistoty mohou u těchto procesů podstatně snížit přilnavost vylučovaného povlaku. Některé druhy povrchových úprav, jako jsou např. povlaky z nátěrových hmot, anorganické povlaky apod. jsou na dokonalou čistotu povrchu méně náročné, ale i přesto je vliv předběžných úprav nezanedbatelný.

Úpravou povrchu před nanášením ochranných povlaků se rozumí odstraňování rzi vznikající při korozních procesech, prachu, starých nátěrů a mastnoty, ale také příprava určité požadované mikrostruktury a kvality povrchu [1][9][10].

Úprava povrchu se obvykle rozděluje na dvě základní skupiny pracovních operací:

- a) Mechanické úpravy povrchu:
 - 1) Broušení, leštění, kartáčování: patří mezi nejrozšířenější způsoby mechanických úprav povrchu. Používají se obvykle jako úpravy před vytvářením galvanických povlaků.

- 2) Otryskávání: účelem je očištění od nečistot, koroze, písku apod. a dodání vhodné drsnosti povrchu.
 - 3) Omílání: technologie je vhodná především pro hromadnou úpravu menších výrobků a používá se pro vyhlazování povrchu, zaoblování hran, odstranění okují atd.
 - 4) Speciální způsoby: oklepávání, opalování plamenem, čištění kapalinou o vysokém tlaku. Používá se k odstranění hrubých nečistot a silných vrstev korozních produktů.
- b) Chemické úpravy povrchu:
- 1) Odmašťování: úkolem odmašťovacích přípravků je uvolnění a zabránění zpětného vyloučení ulpělých nečistot, jako jsou tuky, prach, kovové třísky apod. na povrchu kovu. Odmašťování probíhá v organických rozpouštědlech, vodných alkalických roztocích, vodními tenzidovými prostředky.
 - 2) Moření: korozní produkty se odstraňují rozpuštěním v kyselinách. Nejčastěji se používají kyselina solná a sírová.
 - 3) Odrezování: používá se u předmětů, u kterých je přítomna pouze rez bez okují. Podstata chemického odrezování spočívá v odstranění korozních produktů minerální kyselinou, která obsahuje inhibitory a látky usnadňující penetraci – oplachové odrezovače, nebo v převedení korozní vrstvy na komplexy s vysokou adhezí k povrchu kovu tvořící anodickou ochranu kovu – bezoplachové odrezovače.
 - 4) Leštění: Leštícího účinku můžeme dosáhnout chemicky nebo elektrochemicky v leštících lázních. U této technologie leštění je možné docílit větší odrazivosti povrchu než u mechanického leštění. Proces je čistější, pohodlnější a rychlejší než u mechanického leštění [1][10].

Tabulka 4: Vytváření povlaků a vrstev [10]

Kovové povlaky	Nekovové anorganické povlaky	Organických povlaky
Elektrochemicky – galvanicky Chemicky Žárovým stříkáním kovů – metalizace Ponorem v roztavených kovech Termodifuzně Kondenzací ve vakuu Mechanicky – naválcování, tlakem	Konverzní povlaky – oxidace, fosfátování, pasivace Smaltování Žárové stříkání vysokotavitelných keramických materiálů Anorganické nátěry a povlaky vytvrzované za studena Vyzdívký, obklady	Nátěrové hmoty Plasty Tmely a stěrkové hmoty Vosky, tuky, oleje – dočasná ochrana

4. Technologie zinkování

4.1. Zinek a jeho význam

Zinek je kov s vynikající odolností vůči korozi, z tohoto důvodu je velmi často využívaným materiálem v protikorozní ochraně. Zinek jako takový nemá mechanické vlastnosti, aby mohl být používán jako konstrukční materiál. Ve formě slitiny je užití omezené a nejčastěji je používán jako povlak. Zinkové povlaky jsou vyráběny řadou technologií, která je zvolena podle druhu výrobku a dalších požadavků na mechanické vlastnosti. Mezi nejčastější zinkové povlaky můžeme zařadit např. galvanické, žárové, mechanické nebo u nás méně obvyklé difuzní [9].

Zinek patří do dvanácté skupiny periodické soustavy prvků. Je to lehce tavitelný kov stříbřitě modrobílé barvy s výrazným leskem. Krystaluje v šesterečné soustavě s nejtěsnějším možným uspořádáním a vyznačuje se výraznou anizotropií. Za nízkých teplot je zinek křehký, při běžných je houževnatý, při teplotách nad 100 °C velmi dobře tvařitelný. Má velmi nízkou pevnost a tvrdost. V poměrně vysoké koncentraci je přítomen ve formě sloučenin v zemské kůře i v mořské vodě. Hlavní surovinou pro jeho výrobu jsou sulfidové a oxidové rudy. Vyrábí se tepelným postupem, oxidačním pražením obohacené rudy v poschoďových nebo fluidních pecích. Čistý, průmyslově vyrobený zinek na vzduchu velmi rychle oxiduje a podléhá korozi. Při určitých atmosférických podmínkách se pokrývá jednolitou vrstvou nerozpustného uhlíčitanu zinečnatého, čímž se povrch materiálu pasivuje [9][11].

Zinek se také ve velmi malém množství vyskytuje v živých organismech a lidských tkáních, orgánech a kostech. Je důležitý pro růst a posilování imunitního systému. Je netoxický, organismy ho přijímají společně s potravou a přebytečné množství vylučují. Také se používá ve farmaceutickém průmyslu.

V průmyslovém využití je důležitá jeho velmi dobrá odlévatelnost, vyrábějí se z něj tvarově složité výrobky. Také je velmi dobře slévatelný a dobře se pojí s dalšími kovy. Využívá se při výrobě mosazi jako legující prvek. Nejvíce je však využíván k protikorozní ochraně pro svou vysoce účinnou a trvanlivou ochranu ocelových výrobků a konstrukcí. Tabulka 5 nám uvádí přehled vlastností zinku [11].

Tabulka 5: Přehled vlastností zinku [11]

ZINEK		
chemická značka	Zn	
atomové číslo	30	
atomová hmotnost	65,37	
charakteristická skupina	přechodné kovy	
mocenství	2	
barevný odstín	stříbřitě modrobílý, lesklý	
krystalická struktura	šesterečná (s nejtěsnějším uspořádáním)	
hustota ρ_{20}	7140	[kg·m ⁻³]
teplota tání t_0	419,5	[°C]
teplota varu t_1	907	[°C]
součinitel tepelné roztažnosti α_{20}	29·10 ⁻⁶	[K ⁻¹]
měrné skupenské teplo tání l_t	102	[kJ·kg ⁻¹]
tepelná vodivost λ_{20}	109	[W·m ⁻¹ ·K ⁻¹]
měrná tepelná kapacita C	385	[J·kg ⁻¹ ·K ⁻¹]
modul pružnosti v tahu E	100·10 ³	[MPa]
modul pružnosti v krutu G	40·10 ³	[MPa]
pevnost v tahu σ_t	120	[MPa]
tažnost A	60	[%]
tvrdost	72	[HB]
elektrická vodivost G	16,6·10 ⁶	[S·m ⁻¹]
měrný elektrický odpor ρ	59	[nΩ·m]
elektroodvodový potenciál	-0,76	[V]
magnetické vlastnosti	diamagnetický	

4.2. Difuzní zinkování

Difuzním zinkováním se na povrchu součásti vytváří slitinový povlak tvořený zinkem a železem.

Difuzní zinkování se provádí dvěma způsoby:

- a) Pokovení z práškové směsi zinku a dalších příměsí. Tuto metodu objevil Sherard Osborn Cowper-Coles a je po něm také nazvána, hovoří se o tzv. „sherardování“. Předměty se žíhají v otočném bubnu s práškovým zinkem na teploty pod teplotou tání zinku. Technologie je vhodná na úpravu drobných ocelových výrobků, jako jsou spojovací části, šrouby, matice, podložky apod.

- b) Difuzní zinkování z par zinku. Předměty se umísťují ve zvláštních uzavřených retortách a žíhají se při teplotě 870 °C. Tato technologie byla vypracována pro ochranu zařízení naftového průmyslu proti sirovodíkové korozi [10][12].

4.2.1. Difuze

Difuze patří do skupiny přenosových jevů, zabývajících se relativním pohybem různých částic, např. atomů, molekul, elektronů, apod. vzhledem k okolí.

Na hmotě se projevuje teplo změnou rozkmitu molekul či atomů. Dostanou-li se částice dvou různých hmot do dostatečné vzdálenosti, vzniknou mezi nimi síly, které se snaží o vyrovnání kinetické energie. Rozkmit částic různých hmot při stejné teplotě je různý. Tyto síly usměrňují pohyb částic jedné hmoty do druhé a naopak [12].

Vzájemný pohyb a pronikání částic, které směřují k rovnoměrnému rozložení, se nazývají difuze a probíhají ve třech skupenstvích:

- a) difuze v tuhých fázích,
- b) difuze z tekuté fáze do tuhé,
- c) difuze z plynné fáze do tuhé.

Pro povrchové úpravy má difuze mezi povlakem a základním materiálem značný vliv na přilnavost a jiné vlastnosti povlaku.

K rozboru difuzních jevů se dá přistoupit buď z hlediska fyzikálního, kdy se zabýváme pohybem atomů krystalovou mřížkou, nebo z hlediska fenomenologického, kdy k vnitřní stavbě hmoty nepřihlížíme [12].

4.2.2. Fickovo pojetí difuze

A. E. Fick v polovině 18. století vytvořil první fenomenologický popis difuze známý jako I. a II. Fickův zákon. Jedná se o zvláštní případ obecného pojetí, který je platný za mnoha zjednodušujících předpokladů a neumožňuje popis složitějších přenosových jevů, jako např. obrácená difuze. Přesto je Fickovo pojetí významné pro svou jednoduchost [12][13].

I. Fickův zákon:

Za podmínek stacionární difuze, kde platí, že koncentrace prvku v průběhu difuze nezávisí na čase, platí I. Fickův zákon. Vyjadřuje množství atomů a iontů a jakou rychlostí difundují [14].

$$J = -D \frac{\delta c}{\delta x}, \tag{1}$$

kde J je difuzní tok [mol/m²s], D je difuzní koeficient [m²s] a $\delta c/\delta x$ gradient koncentrace ve směru osy x.

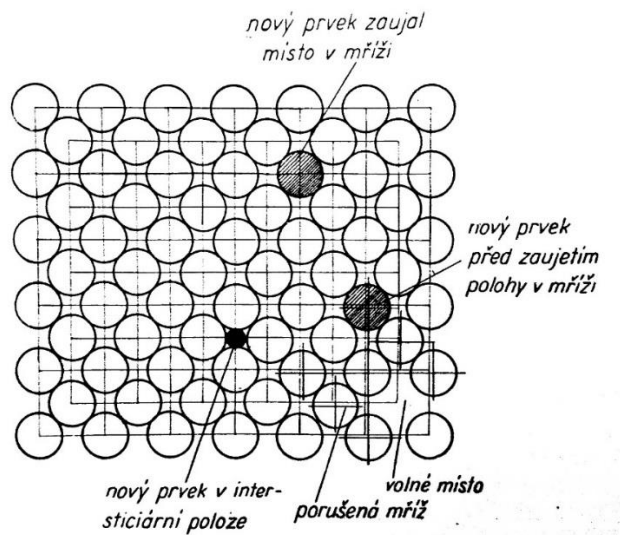
II. Fickův zákon:

V případě nestacionární difuze, kde se koncentrace daného prvku mění s časem, platí II. Fickův zákon [13]. Druhý Fickův zákon je základem většiny difuzních měření v pevných látkách [15]

$$\frac{\delta c}{\delta t} = D \frac{\delta^2 c}{\delta x^2}. \tag{2}$$

4.2.3. Fyzikální vysvětlení difuze v tuhé fázi

Základní hmotou upravovaného výrobku je kov. Kovy se skládají z atomů, které jsou v tuhém stavu uspořádány a tvoří krystalickou strukturu (kubicky prostorově centrovaná, kubicky plošně centrovaná, těsně hexagonální). Pro jednoduchost si můžeme schematicky znázornit jednoduchou rovinu, vyplněnou atomy kovu v tuhé fázi na obrázku 4 [12].



Obrázek 4: Schématické znázornění struktury jednoduché roviny vyplněné atomy kovu v tuhé fázi [12]

Vniknutí nového prvku do této struktury je jednodušší pro prvky, jako jsou např. uhlík, dusík, bor, vodík, protože mají malý atomový poloměr. Má-li atom prvku malý rozměr, může zaujmout polohu mezi stávajícími atomy, tuto polohu nazýváme intersticiální. Je-li poloměr atomu nového

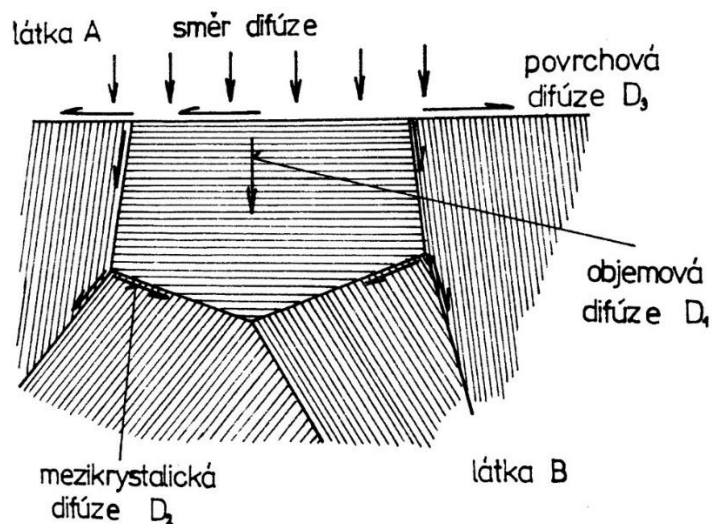
prvku stejný nebo blízký poloměru atomů základního kovu, je pronikání do kovové mřížky těžké. To souvisí s hranicí vzájemné rozpustnosti v tuhém stavu [12][16].

Hranici vzájemné rozpustnosti dvou látek určuje poloměr atomů difundujícího a základního kovu. Neliší-li se o více než 15 %, je difuze možná a látky se mohou rozpouštět. Dochází-li přesto k difuzi, zaujmají atomy difundujícího prvku substituční polohu v mřížce, to znamená, že nahrazují atomy základního kovu v uvolněných místech. Ve skutečnosti atomy kmitají kolem rovnovážných poloh v závislosti na teplotě [12].

V krystalické hmotě probíhají tři druhy difuze, jak je znázorněno na obrázku 5:

- a) objemová difuze s difuzním součinitelem D_1 ,
- b) mezikrystalová difuze s difuzním součinitelem D_2 ,
- c) povrchová difuze s difuzním součinitelem D_3 .

Pro každý druh difuze jsou hodnoty součinitelů jiné. Obecně platí, že $D_1 > D_2 > D_3$ [12].



Obrázek 5: Schématické znázornění difuze probíhající v krystalické hmotě [12]

Dochází k pronikání difundujícího kovu do základního materiálu, ale také probíhá proces současně i opačným směrem. Pro oba směry difuze bývají i různé difuzní součinitelé [12].

4.2.4. Základní typy difuzních jevů při povrchových úpravách

Difuzní procesy z fáze tuhé do fáze tuhé

Do této skupiny spadá plátování za tepla a tepelně zpracované metalizované povlaky. U plátovaných vrstev probíhá difuze mezi oběma materiály poměrně krátkou dobu za zvýšeného tlaku.

Tepelné zpracování metalizované vrstvy, např. mědi na oceli, sleduje tři cíle:

- a) difuzní spojení mědi s ocelí,
- b) slinutí částic metalizovaného povlaku mědi,
- c) odstranění oxidu.

Metalizované předměty žiháme v redukční atmosféře při teplotě blízké bodu tání povlaku.

Difuzní procesy z tekuté fáze do fáze tuhé

Do této skupiny patří následující procesy:

a) Procesy ponorové

Mezivrstva slitiny, která vzniká difuzí u pozinkování, pocínování a pohliníkování je většinou křehká a zhoršuje mechanické vlastnosti povlaku. Tenké mezivrstvy zvyšují přilnavost.

Difuze u ponorových způsobů pokovení probíhá od okamžiku ponoření do lázně. Vlivem zvýšené teploty probíhá i po vyjmutí z roztaveného kovu. Většinou se musí po vyjmutí z lázně provádět ochlazení, aby se dále nezvyšovala tloušťka vrstvy [12][16].

b) Ztavování galvanických povlaků

Používá se u kontinuálních procesů, jako je galvanické cínování plechů a pásů. Tloušťka povlaku je od 0,5 do 1,5 μm . Ztavením se sníží počet pórů a zvýší se lesk. Pocínované plechy se průběžně ohřívají, až se povlak roztaví a vytvoří se difuzní mezivrstva. Proces ohřevu a ochlazení trvá asi 2 s [12][16].

c) Plátování obléváním tekutým kovem

Tento způsob se používá např. u plátování oceli mědí, tedy u materiálů, které mezi sebou netvoří křehké samostatné fáze. Vznik poměrně tlusté difuzní vrstvy je umožněn díky dlouhému chladnutí tekutého kovu. Tato vrstva musí vydržet další zpracování tvářením [12][16].

d) Alumetování

Ocelové nebo litinové předměty se metalizují hliníkem, následně se natrou ochranným povlakem z vodního skla a tepelně zpracují [10].

Difuzní procesy z plynné fáze do fáze tuhé

Tyto procesy se nejčastěji používají při úpravě železa difuzí zinku, chromu, hliníku, křemíku a síry. V procesu je používáno buď přímého styku částic kovu, nebo par s povrchem základního materiálu, např. difuzní zinkování, chromování. U ostatních procesů je difuze zajišťována chemickou reakcí vhodné sloučeniny se základním materiálem. Nejčastěji se používají chloridy a jodidy [12][16].

Povlakový kov Me se vylučuje na základním kovu Me' třemi možnostmi:

- a) výměnnou reakcí



- b) katalytickou reakcí



- c) tepelným rozpadem



Difuzní povlaky se na povrch základního materiálu nanášejí různými způsoby. Mezi nejznámější patří vodíková regenerační atmosféra, směs vodíku s halogenvodíkem, atmosféra plynného chloru a vakuový způsob. Výchozími materiály jsou práškové a granulované čisté kovy, někdy i jejich ferroslitiny. V praxi je difuzní pokovování vhodné zejména u těchto prvků: Měď, zlato, zinek, beryllium, bor, hliník, uhlík, křemík, titan, vanad, niob, tantal, arsen, chrom, molybden, wolfram, síra, mangan [12][16].

Tato oblast povrchových úprav je na hranici mezi tepelným zpracováním kovů, resp. chemicko-tepelným zpracováním kovů (nitridace, cementace, atp.) a vytvářením kovových povlaků.

V technické praxi jsou pro ochranu proti korozi nejvýznamnější tyto technologie:

- a) difuzní zinkování,
- b) difuzní hliníkování,
- c) difuzní chromování [10].

4.2.5. Technologie difuzního zinkování

Difuzní zinkování je způsob ochrany proti korozi, při kterém se na povrchu kovových předmětů pomocí difuze tvoří souvislá vrstva zinku. Vrstva je tvořena asi 80 % zinku a 20 % železa ze základního materiálu, ovšem toto složení může být různé podle zvolených parametrů procesu. Povrchová vrstva je tvrdá, drsná a obsahuje póry a trhlinky, které ale nedosahují do hloubky až k povrchu výrobku. Vzhled je šedý a matný. Difuzní zinkování probíhá při teplotách od 300 do 500 °C v zinkovacích bubnech a dosahuje se výsledné zinkové vrstvy o tloušťce až 100 μm.

Výhodou difuzního zinkování oproti např. galvanickému zinkování (větší tloušťka vrstvy v místech zvýšené proudové hustoty) nebo zinkování ponorem (u drobných předmětů s členitým povrchem dochází k zalévání dutin nadměrným množstvím zinku) je to, že poměrně přesně zachovává geometrické tvary a vrstva je rovnoměrná. Lze jej tedy použít u malých tvarově složitých předmětů.

Korozní odolnost je rovnocenná a v některých případech i lepší než u ostatních zinkových povlaků. Při vyšších požadavcích na korozní odolnost lze povrchovou vrstvu pasivovat nebo fosfátovat. Difuzní zinkování (sherardizace) je méně známou technologií, ovšem nachází uplatnění hlavně díky jednoduchosti a dobrým vlastnostem povrchové vrstvy [17][18][19][20].

Tvorba difuzní vrstvy

Difuzí v užším slova smyslu rozumíme vytvoření slitiny dvou kovů, přičemž reakce probíhá na povrchu výrobku. Při difuzním zinkování probíhá reakce mezi dvěma pevnými látkami, tedy kovovým povrchem materiálu a zinkem, který je zahřátý pod teplotu tání. Difuze se v tomto případě vysvětlovala tak, že zinek se při procesu vypařuje, páry se sráží na povrchu kovového předmětu a difundují dovnitř. Kdyby to takto fungovalo, sherardizace by ve vakuu byla rychlejší, protože volné dráhy zinkových molekul při tlaku 0,1 mm Hg (13,3322 Pa) by měly přibližně 2 cm. Naproti tomu při atmosférickém tlaku mají volné dráhy jen 5-10 mm. Zjistilo se však, že tlak atmosféry na proces nemá vliv. Difuze podle uvedeného probíhá z fáze pevné do fáze pevné a je závislá na teplotě a čase [17][18].

Vliv času a teploty

Tloušťka sherardizační vrstvy je závislá na podmínkách procesu. Podle zjištění podporuje tvorbu povlaku zvýšená teplota a čas procesu.

Závislost tloušťky povlaku na čase a teplotě můžeme obecně znázornit matematickým vztahem:

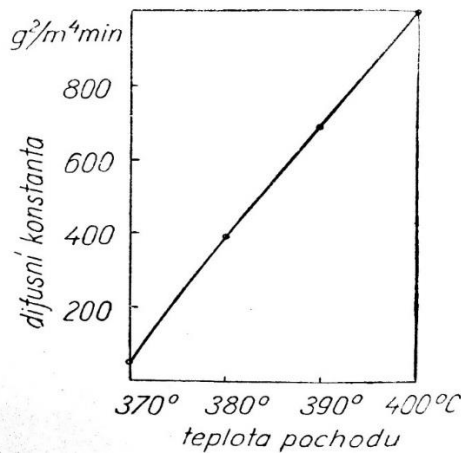
$$m^2 = a \cdot t, \quad (6)$$

kde: m je tloušťka vrstvy vyjádřená v g/m^2 ,

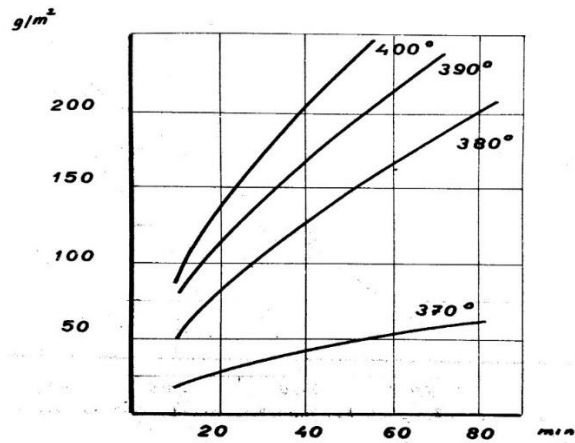
t je doba procesu v minutách,

a je difuzní konstanta vyjádřená v $g^2/m^4 \cdot \text{min}$.

Konstanta a je přímo závislá na teplotě. Tato závislost je znázorněna v grafu na obrázku 6. Dosadíme-li podle hodnot difuzní konstanty a z grafu do rovnice, dostaneme křivky vyjadřující přírůstek na váze v závislosti na čase a teplotě. Tato závislost je znázorněna v grafu na obrázku 7 [16][17].

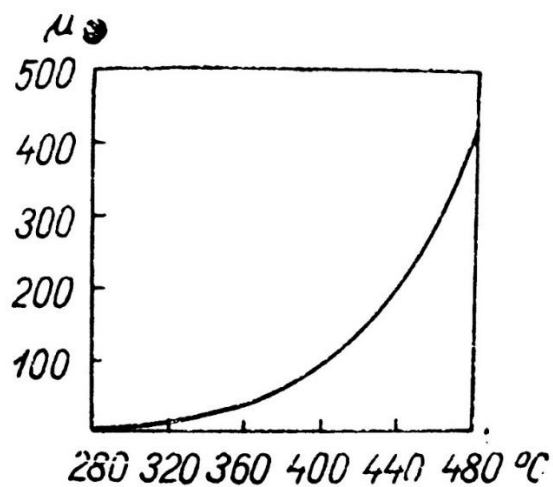


Obrázek 6: Závislost difuzní konstanty na teplotě [16]

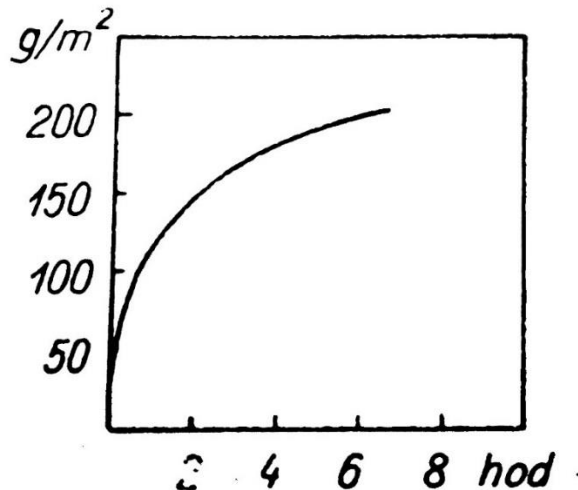


Obrázek 7: Závislost tvorby vrstvy na čase a teplotě [17]

Na obrázku 8 je znázorněna závislost tloušťky vrstvy na teplotě při době procesu 3 hod. Obrázek 9 znázorňuje vliv času procesu při konstantní teplotě 375 °C na tloušťku vrstvy [16].



Obrázek 8: Závislost tloušťky vrstvy na teplotě při konstantním čase 3 hod [16]



Obrázek 9: Závislost tloušťky vrstvy na čase při konstantní teplotě 375 °C [16]

Uvedené grafy na obrázcích 6, 7, 8 a 9 jsou pouze informativní a mohou se měnit, protože tloušťka vrstvy je závislá nejen na teplotě a době procesu, ale také na složení směsi. Složení je závislé na použitých surovinách, na době, po jakou je směs v provozu, na způsobu doplňování, na poměru mezi množstvím součástí a množstvím směsi atd. Proto se doporučuje tloušťku vrstvy kontrolovat [3][16][17][18].

Zinkovací směsi

Pro vlastnosti vzniklého povlaku jsou rozhodující chemické a fyzikální vlastnosti směsi. Jemnější zinková směs dává vznik lesklejšímu povrchu s menší pórovitostí a potřebuje menší dobu ohřevu. Práškové směsi jsou tvořeny kovovým zinkem ve formě prášku a křemenným pískem nebo křídou coby inertní látkou. Tato látka slouží jako unašeč zinku a zároveň brání slepování prášku do hrudek [19].

Při sherardizaci se používá zinkového prášku, který může slinovat při teplotě procesu, přilepuje se na součásti a tvoří na povrchu předmětu nerovnoměrnou a hrbolatou vrstvu. Proto se musí prášek před použitím žíhat při teplotě 100–380 °C. Na povrchu zrn se poté vytvoří dostatečně silná vrstva oxidu, která brání slinování. Případně lze do použité zinkovací směsi přidat zinek nový, který již nemusí být žíhán. Směs se míchá podle velikosti povrchu součásti v poměru 50–90 % staré směsi a 10–50 % zinkového prášku. Další možností je přidat do zinkového prášku inertní látku jako je např. křemenný písek, oxid hlinitý, drcený porcelán apod. V některých publikacích se uvádí, že se má přidat 2 % drceného dřevěného uhlí nebo naftalin. Tato přísada má zabránit spékání prášku a vytvořit redukční atmosféru. Dále se navrhuje přidávat 1 % koncentrované kyseliny solné na váhu prášku. Kyselina solná reaguje se zinkem a vytvoří chlorid zinečnatý. Tím se dosahuje větší aktivity směsi [16][17][20][21][22].

Při difuzním zinkování se doporučuje používat co nejmenší zrno zinkového prášku. Vrstva prášku se rychleji vytvoří, protože má zinková směs větší povrch a lepší styk se základním materiálem. Nejlepší výsledky jsou dosaženy s průměrnou velikostí částic zinku 3–6 μm . Velikost částic zinkového prášku by neměla být větší než 70 μm [23].

Pro sherardování se používá odpadní práškový zinek, pokrytý oxidy, který vzniká při výrobě hutního zinku. Dále se také využívá dalších odpadů, například prášku vyrobeného z tvrdého zinku, který je odpadem při ponorovém zinkování. Tvrdý zinek také obsahuje několik procent železa, z tohoto důvodu je nutné při sherardování použít správnou teplotu. Pro čistý zinek je optimální teplota 375 $^{\circ}\text{C}$, pro tvrdý zinek obsahující asi 7 % železa je teplota vyšší, asi 450 $^{\circ}\text{C}$ [16][17][20][21][22].

V publikacích Ing. Matzingera se uvádí, že se nejvíce osvědčilo následující složení směsi:

Práškový zinek: 25 %.

Porcelánová drť: 71 %.

Drcené dřevěné uhlí: 4 % [17].

V některých publikacích se uvádí, že pro zvýšení celkové tloušťky vrstvy a pro zlepšení procesu sherardizace se přidávají halogenidy zinku – ZnCl_2 , ZnBr_2 , ZnI_2 , oxidy křemíku, chromu a hliníku, případně chlorid amonný [24][25]. Zlepšení odolnosti proti korozi lze dosáhnout vytvořením polymetalického povlaku Zn–Fe–Al přidáním hliníku [26].

Teplota sherardování se pohybuje od 370 $^{\circ}\text{C}$ do 420 $^{\circ}\text{C}$. Nižší teplota prodlužuje dobu procesu, vysoká teplota proces zkrátí, ale způsobuje tmavý a drsný povrch. Ideální teplota je přibližně 390 $^{\circ}\text{C}$. Difuze probíhá dostatečně rychle, spotřeba směsi je dobrá a vytvořená vrstva je světlá, souvislá a hladká [17].

Spotřeba zinku

Z použitého práškového zinku se 66–75 % nanese na předměty ve formě difuzní vrstvy. Tato technologie je po stránce materiálové porovnatelná se žárovým zinkováním [18].

Vlastnosti difuzní vrstvy

Výpočet tloušťky povlaku z hmotnosti pro celý výrobek:

$$L = \Delta M / (\rho \cdot A), \quad (7)$$

kde: L je střední hodnota tloušťky povlaku v μm ,

ΔM je váhový rozdíl před a po difuzním zinkování v g,

A je povrch součásti v m²,

ρ je nominální hustota povlaku, 7,2 g/cm³ (odpovídá 7,2 g/($\mu\text{m}\times\text{m}^2$)) [16][17].

Dle normy ČSN EN ISO 17668 se vrstvy dělí do 6 tříd podle dosažené minimální tloušťky povlaku. Označení tříd společně s gramáží zinku na m² znázorňuje tabulka 6.

Tabulka 6: Označení vytvořeného zinkového povlaku dle dosažených tlouštěk [20]

označení povlaku	minimální tloušťka vrstvy [μm]	minimální obsah zinku [g/m^2]
10	10	72
15	15	106
30	30	216
45	45	324
60	60	432
75	75	540

Technologií difuzního zinkování vzniká matná stabilní vrstva s dobrou přilnavostí. Složení vrstvy plynule přechází ze základního materiálu až po skoro čistý zinek na povrchu. Sherardovaný povlak bývá složen ze čtyř fází, tedy α , δ , γ , ξ . Fáze α je tuhý roztok zinku v železe. Zde může být obsaženo až 7 % zinku. Tato fáze u ocelí pozvolně přechází do jádra oceli a neprojevuje se žádnou prudkou změnou složení a vlastností. Fáze γ těsně přiléhá na fázi α . Tloušťka této fáze se s časem nemění a bývá asi 5 μm . Jedná se o vnitřní fázi povlaku a obsahuje 21–28 % Fe.

Další fází je δ . Ta tvoří 60–90 % tloušťky povlaku a obsahuje 7–11 % Fe. Vnější fází je ξ . Složení vrstvy je závislé na teplotě procesu. Při teplotách vyšších se obsah železa na povrchu zmenšuje a vzniká vrstva s vyšším obsahem zinku [16][17][21].

Celková tloušťka vrstvy je až 80 μm , přičemž tloušťky nad 50 μm jsou určeny pro zvlášť náročné aplikace používané ve vysoce korozních prostředích [19].

Pozitivní vlastnosti vrstvy

- Korozivzdornost – dáno vlastnostmi zinku a jeho chováním v korozním prostředí. Odolnost proti korozi je srovnatelná nebo lepší v porovnání s galvanickým a žárovým zinkováním.
- Otěruvzdornost – relativně vysoká odolnost proti abrazi.
- Odolnost proti střídajícím se teplotám.
- Rovnoměrnost tloušťky vrstvy – vrstva má srovnatelnou tloušťku na plochách, hranách i rozích.

- Základ pro další úpravy – vrstva difuzního zinku může sloužit jako základ pro další povrchové úpravy např. pasivace, nátěrové systémy – duplexní systémy [19].

Negativní vlastnosti vrstvy

- Nízká teplotní odolnost – vrstva vzniklá difuzí zinku odolá teplotám okolo 800 °C, je-li potřeba vyšší odolnosti, používá se kombinace Al-Zn vrstvy. Zinek zajišťuje odolnost proti korozi a hliník odolnost proti vysokým teplotám.
- Nerovnoměrnost chemického složení vrstvy – ve vrstvě nemusí být zcela rovnoměrné rozložení zinku a železa [19].

Základní materiál

Základním materiálem mohou být v podstatě všechny materiály s větší elektropozitivitou oproti zinku. Nejčastěji bývají pokovovány legované a nelegované oceli, litiny a slitiny mědi. Difuzi zinku do určité míry podporuje obsah uhlíku a manganu. Vliv není takový, aby razantně ovlivnil rychlost procesu. Teplota difuzního zinkování nemá podstatný vliv na mechanické vlastnosti použitého materiálu [17][19].

Technologický postup

- a) Příprava povrchu: cílem této operace je odstranit z povrchu nečistoty, mastnotu a korozní produkty.
 1. Odmaštění – provádí se v přípravcích na alkalické bázi nebo v trichloretylenu ($\text{CHCl}_3 = \text{CCl}_2$).
 2. Moření – provádí se za účelem odstranění oxidických produktů na povrchu materiálu. Obvykle se operace provádí ve vodou naředěné kyselině chlorovodíkové. Teplota a koncentrace obvykle nejsou rozhodujícími parametry. Pro řízení procesu se do mořicí lázně přidávají inhibitory. Pro lepší smáčivost povrchu lze přidávat i činidla.
 3. Otryskání – je nutné zejména u pružinové oceli, slinutých materiálů a u odlitků, kvůli odstranění zapečeného písku. Pro tryskání se používají ocelové kuličky nebo nasekaný drát.
 4. Sušení – zamezuje vzniku vodní páry v bubnu v průběhu sherardizace. Pokud by výrobky nebyly osušené, vytvářel by se reakcí se zinkem vodík a mohlo by dojít k výbuchu [19].
- b) Příprava směsi pro difuzní zinkování.
- c) Zakládání směsi a součástí do bubnu – prostor bubnu se naplňuje asi z 80 %. Poměr prášku a součástí je asi 15:100.

- d) Vlastní proces sherardizace, zahřívání a chladnutí - vlastní proces sherardizace probíhá ve zvolna se otáčejícím bubnu (asi 15 ot/min), který je zahříván v peci na teplotu 300–500 °C po dobu jedné až několika hodin. Teplota a doba procesu se řídí požadovanou tloušťkou vrstvy a obsahem železa v práškovém zinku. Poté je směs za stálého otáčení bubnu ochlazena. Po vychladnutí jsou součásti odděleny od práškové směsi,
- e) Vyjmutí směsi a součástí z bubnu.
- f) Třídění součástí a prášku.
- g) Dokončovací operace, např. pasivace a další úpravy povrchu [12][16][19][22][27].

Zařízení pro difuzní zinkování

Buben – pro sherardizaci se využívá rotačního zařízení, ve kterém jsou volně nebo v zavěšení uloženy díly určené k pokovení. Z důvodu špatné tepelné vodivosti sherardizační směsi musí být použit otáčející se buben, ve kterém dochází k předávání tepla přesypajícím se práškem. Zároveň je zajištěno rovnoměrné prohřátí směsi. Přesto se vyskytují teplotní rozdíly do 40 °C, které mají za následek rozdíly v tloušťce vrstvy až 30 g/m². Průměr bubnu se musí volit malý, největší možný průměr je 600 mm. Délka bubnu není v zásadě omezena, jen pevností. Příliš silná stěna bubnu by zhoršovala přechod tepla. Běžně se používá délka bubnu asi 1200 mm. Ve zvláštních případech se mohou používat i bubny velmi dlouhé, které se podpírají válečky. Pro výrobu bubnu je vhodný ocelový plech s nízkým obsahem uhlíku a manganu, případně ocel legovaná niklem. Ocel s obsahem niklu do 12 % je proti difuzi zinku odolná. Buben je vybaven elektrickým nebo plynovým topným tělesem pro ohřev směsi a chlazením, které zamezuje přehřívání konstrukce bubnu při dlouhodobé rotaci a zároveň zamezuje natavení směsi [16][17][19][28][29].



Obrázek 10: Laboratorní zařízení pro testování difuzního zinkování [30]

Využití difuzního zinkování

Proces sherardizace poskytuje vynikající odolnost proti korozi i u dílů, které mají velmi malé tolerance. Rozsah použití tohoto procesu je poměrně široký, včetně závěsů na lešení, závěsů, matic, šroubů, řetězů, podložek a hřebíků [31].

Sherardizace je možná u takových předmětů, které se dají umístit v bubnu. Běžně se vyskytují bubny dlouhé až 1200 mm, výjimečně až 6000 mm. Tento způsob je tedy vhodnější spíše na menší předměty. Využití má i v architektuře – ozdobný spojovací materiál, úhelníky, dopravě – spojovací materiál, petrochemickém průmyslu [17][19].

Difuzní zinková vrstva chrání předměty před korozi, tvoří dobrý podklad pro organické povlaky a je částečně žáruvzdorná (do teploty 450 °C), protože zinek na povrchu spíše shoří, než by se roztavil. Výhodou oproti dalším způsobům pokovování je, že povlaky nejsou různě silné, jako např. u galvanického zinkování. Tloušťka povlaku u galvanického zinkování je závislá na intenzitě proudu. Nerovnoměrnost povlaku je především na hranách a v místech přivrácených k anodám. Žárové zinkování má tu nevýhodu, že dutiny a jemné profily mohou zatékat a tím se mění tvar předmětu. Nevýhodou difuzního zinkování oproti žárovému je menší tloušťka povlaku. Tento způsob je tedy vhodný především u drobných předmětů a součástek, u kterých vyžadujeme přesné zachování původního geometrického tvaru. Difuzní zinkování lze s výhodou použít na protikorozi ochranu u šroubů. Musíme ale brát v úvahu, že nanesená zinková vrstva nám o něco zvětší rozměry, což se projevuje v závitech. Z tohoto důvodu je nutné zmenšit průměr o tloušťku požadované vrstvy, což se dá vypočítat matematickým vztahem.

U šroubů s metrickým závitem o úhlu závitu 60° je zmenšení průměru dáno následujícím vztahem:

$$\Delta\phi = \frac{2d}{\sin 30^\circ}. \quad (8)$$

Při vrstvě zinkové vrstvy o tloušťce 0,1 mm bude zmenšení průměru $\Delta\phi = 0,4$ mm [16][17].

Korozní odolnost

Odolnost proti korozi u difuzně zinkovaných předmětů je u vrstev stejné tloušťky prakticky totožná jako u ostatních metod pokovování. V normální neagresivní atmosféře je odolnost difuzně zinkovaného povlaku s obsahem zinku 150 g/m² asi 10 let, v agresivní atmosféře je samozřejmě nižší a je nutné použít dodatečnou ochranu např. nátěrem. U difuzně zinkovaných předmětů se časem na povrchu vytvoří hnědé skvrny. Nejedná se však o poškození difuzní vrstvy, respektive základního materiálu, ale o železo obsažené v difuzní vrstvě. Skvrny nejsou považovány za vadu jako by tomu bylo u galvanického nebo žárového zinkování [16][17].

Kontrola výrobků

Kontrola zahrnuje hodnocení vzhledu povlakovaného výrobku a měření tloušťky povlaku. Kontrolní vzorek pro měření tloušťky povlaku musí být odebrán z každé dávky náhodně. Minimální počet výrobků určených k testování se řídí podle tabulky 7. Kontrola výrobků se může také řídit normou ČSN ISO 2859-1, ČSN ISO 2859-2, ČSN ISO 2859-3, ČSN ISO 2859-4.

Tabulka 7: Počet kontrolních vzorků ve vztahu k velikosti dávky [20]

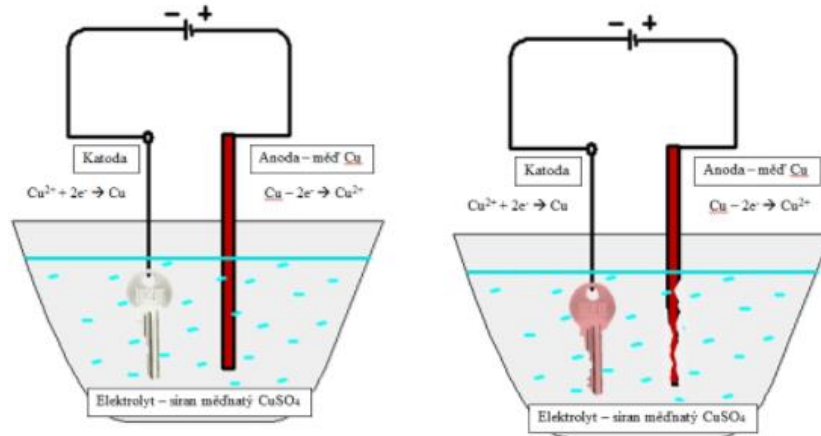
počet výrobků v dávce	minimální počet kontrolních vzorků
1 - 3	všechny
4 - 500	3
501 - 1200	5
1201 - 3200	8
3201 - 10000	13
Více než 10000	20

Kontrolní metody:

- a) Magnetická metoda dle normy ČSN ISO 2178.
- b) Elektromagnetická metoda dle normy ČSN EN ISO 2808.
- c) Gravimetrická metoda dle normy ČSN EN ISO 1460.
- d) Mikroskopická metoda dle normy ČSN EN ISO 1463 [20].

4.3. Elektrolytické (galvanické) zinkování

Cílem galvanického zinkování je vytvoření kovové vrstvy na kovovém povrchu základního materiálu. Tímto způsobem pokovování dojde ke zlepšení vzhledových vlastností, vytvoření ochranné protikoroziční vrstvy, případně ke změně funkčních vlastností výrobku. Speciálním oborem je galvanoplastika, která se používá hlavně při renovaci opotřebovaných součástí [10].

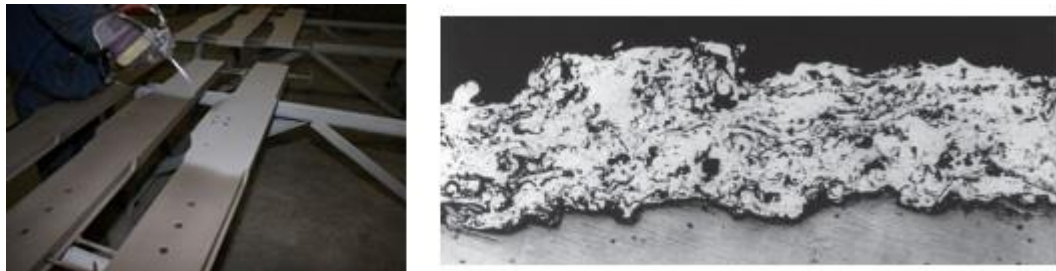


Obrázek 11: Příklad galvanického mědění klíče – před a po elektrolýze [32]

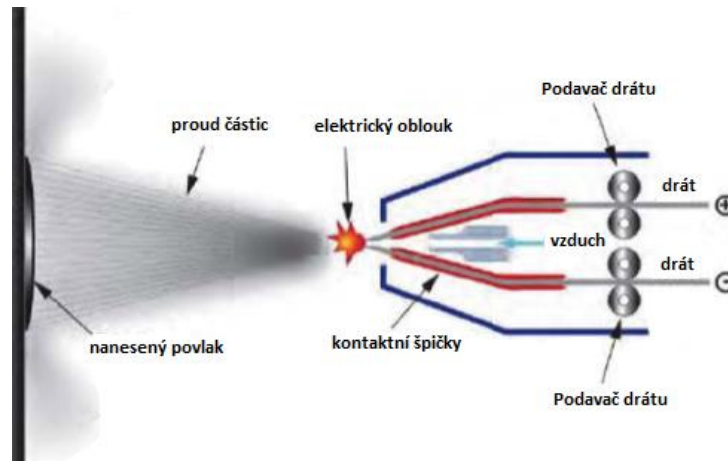
Při elektrolytickém (galvanickém) zinkování dochází k vylučování zinkových povlaků z elektrolytu. Zinková elektroda – anoda je připojena ke kladnému pólu zdroje stejnosměrného elektrického proudu. Ocelový výrobek představuje katodu, na kterou se ionty zinku obsažené v elektrolytu vylučují a vytvářejí vrstvu. Pro úspěšné vytvoření povlaku je nutné zajistit dokonalou čistotu kovového povrchu pomocí chemické a elektrochemické předúpravy. Tloušťka zinkové vrstvy se obvykle pohybuje mezi 10–20 μm a je možné ji velmi přesně ovlivňovat. Dále se používají také povlaky slitinové, například zinek s niklem [11].

4.4. Metalizace

Žárové stříkání kovů, též metalizace nebo šopování, dovoluje vytvářet povlaky téměř ze všech kovů. Z důvodu vysoké korozní odolnosti se ale nejčastěji používají slitiny zinku a hliníku. Zinek, který je natavený plamenem nebo elektrickým obloukem je unášen proudem plynu na otryskaný povrch součásti. Zde ulpívá pomocí mechanického zakotvení částic do základního materiálu. Částice zinku během letu zoxidují, proto je vrstva na povrchu výrobku poměrně pórovitá a křehká, bez metalurgického slnutí se základním materiálem. Z tohoto důvodu se při metalizaci používají kovy méně ušlechtilé, než je základní materiál, vytváří se silnější vrstvy z důvodu omezení pórovitosti nebo se provádí duplexní systémy – kombinace zinkového povlaku a organického nátěru. Tloušťka povlakové vrstvy bývá 80 až 250 μm [10][11].



Obrázek 12: Vlevo: Ukázka metalizační pistole [35], vpravo: Řez žárově stříkaným povlakem zinku [33]



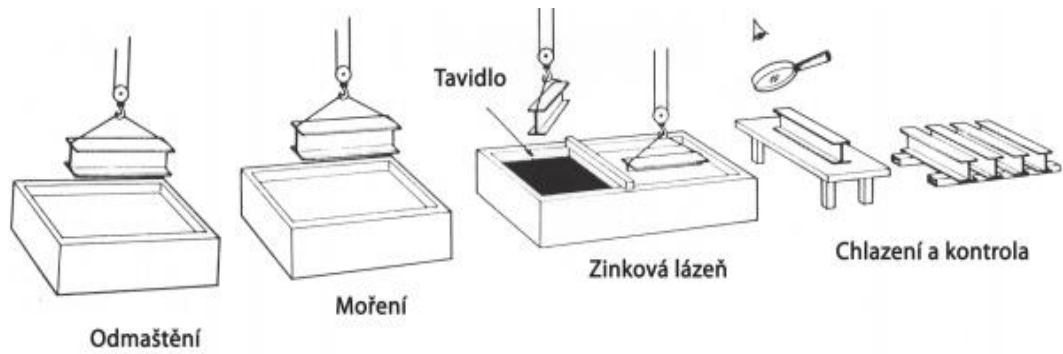
Obrázek 13: Žárové stříkání plamenem [34]

4.5. Žárové zinkování ponorem do roztaveného zinku

Povlak vytvořený technologií žárového zinkování ponorem poskytuje vynikající korozní odolnost, ve většině případů na celou životnost výrobku. Je také velmi odolný proti mechanickému poškození. Nejdříve je pomocí chemické předúpravy povrchu dosaženo kovově čistého povrchu. Poté se povrch aktivuje tavidlem a následně se ponoří do lázně s roztaveným zinkem. Na povrchu oceli se vytvoří zinkový povlak složený z několika slitinových vrstev. Ty jsou tvořeny několika železo-zinkovými slitinovými fázemi vzniklými spontánními metalurgickými procesy v lázni. Tyto vrstvy vznikají v závislosti na podmínkách difuze atomů zinku a železa jejich vzájemné vazby [10][11].

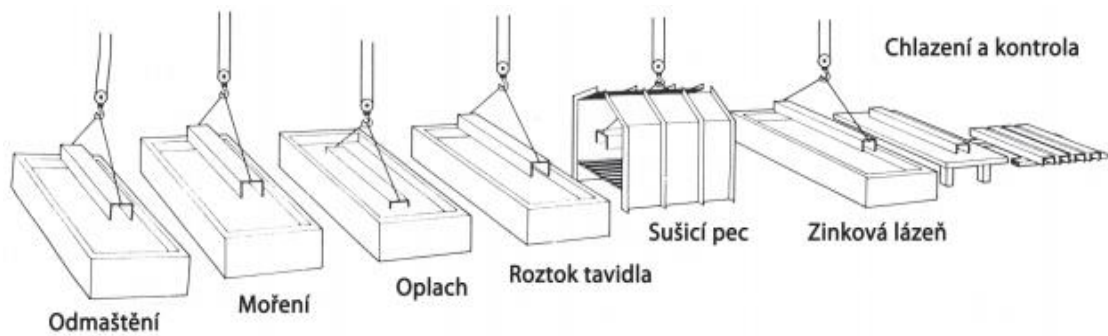
Základní postupy žárového zinkování:

- a) Mokrý způsob – jedna polovina lázně je pokryta tekutým tavidlem a pokovované předměty vstupují do zinku přes tuto vrstvu. Vytahovány jsou přes čistou hladinu. Používá se převážně při kusové výrobě na složitěji tvarované součásti vyžadující ruční manipulaci [10][11].



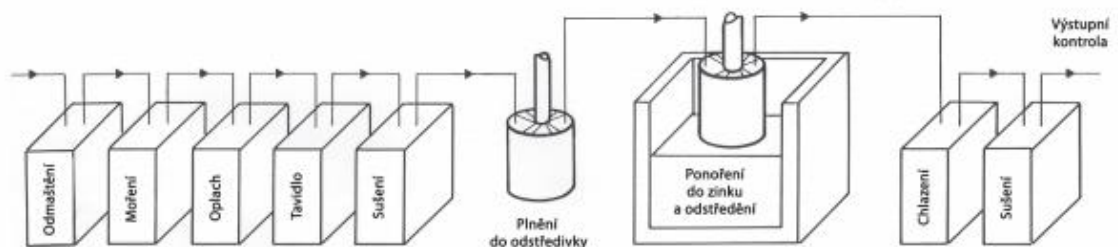
Obrázek 14: Technologie žárového zinkování mokrým způsobem [33]

- b) Suchý způsob – pokovované díly jsou předem namočené do roztoku tavidla a po vyjmutí usušeny a dále ponořovány do zinkové lázně. Použití je u součástí, které je možné jednotlivě zavěsit v kusové výrobě [10][11].



Obrázek 15: Technologie žárového zinkování suchým způsobem [33]

- c) Odstředivé – používá se pro drobné součásti, které se nasypou do cylindrických zinkovacích košů a následně ponoří do zinkovací lázně. Po vymoření je koš přemístěn do odstředivky, kde se přebytečný zinek odstředí z povrchu součástí. Odstředivé zinkování se dále dělí na nízkoteplotní a vysokoteplotní [10][11].



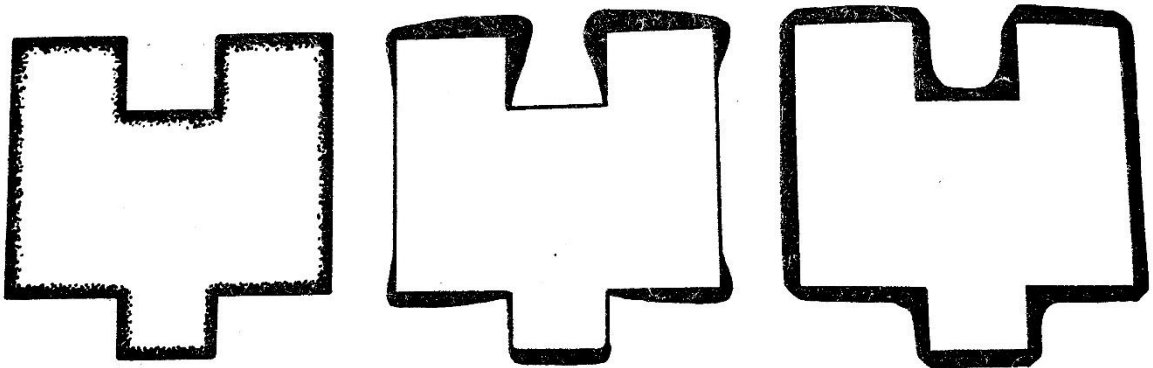
Obrázek 16: Technologie vysokoteplotního zinkování s odstředováním [33]

4.6. Mechanické zinkování

Proces mechanického zinkování probíhá za teploty prostředí v rotačním ocelovém bubnu s plastovou výstelkou. Po odmaštění, odmoření a pomědění se součásti omílají ve vodní lázni se zinkovým prachem, skleněnými kuličkami a vhodným promotorem. Samotný proces trvá několik desítek minut. Za podpory mechanických rázů od skleněných kuliček dochází ke spojení mezi částicemi zinku a materiálem zinkovaných součástí a zinek ulpívá na jejich povrchu. Tloušťka povlaku je do 15 μm a je velmi rovnoměrná. Technologie se používá pro přesné součásti z kalené nebo zušlechtěné oceli, například na pružiny [11].

Porovnání zinkových povlaků

V tabulce 8 nalezneme základní přehled a porovnání vlastností zinkových povlaků nanesených různými technologiemi. Uvedené vlastnosti jsou pouze orientační a v praxi se mohou lišit [11].



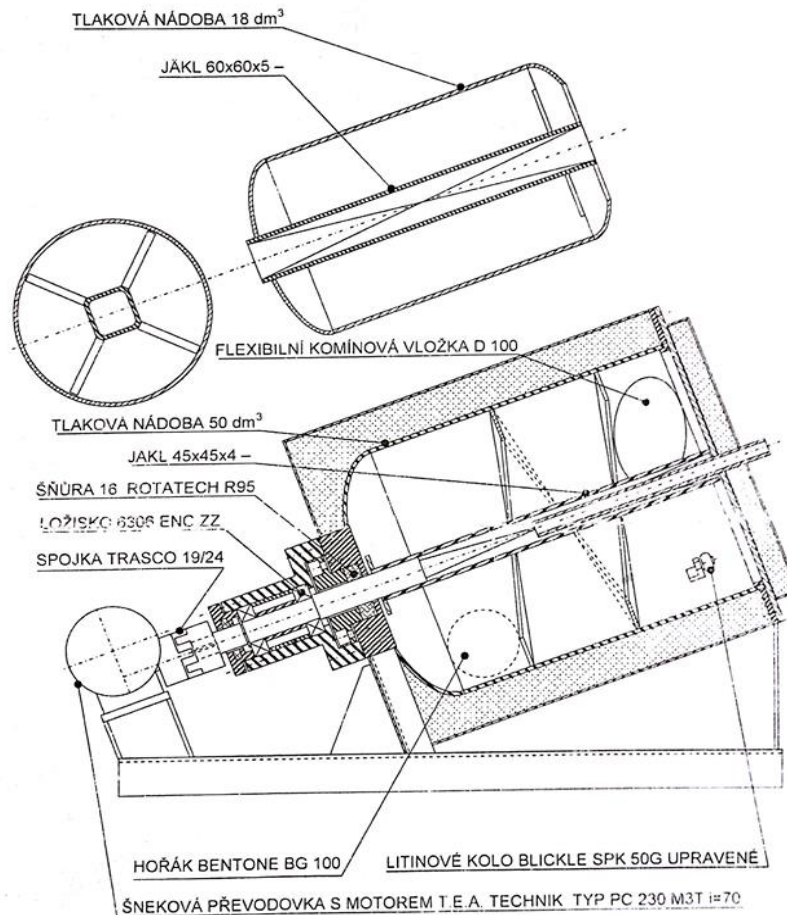
Obrázek 17: Porovnání geometrického tvaru u různých metod zinkování: Difuzní zinkování, galvanické zinkování, žárové zinkování ponorem [17]

Tabulka 8: Porovnání zinkových povlaků z hlediska různých technologií [11]

druh povlaku	galvanicky vylučovaný	žárově stříkaný	nanášený ponorem	nanášený sherardováním	mechanicky nanášený
obvyklá tloušťka povlaku [μm]	do 20	80÷250	35÷250	10÷45	do 15
mechanická odolnost	dobrá	dobrá	velmi dobrá pro Si < 0,03 %, snížená pro 0,03 < Si < 0,12 % a Si > 0,25 %	velmi dobrá	snížená
přednosti	jednotný vzhled, přesnost	možnost řízení tloušťky, bez omezení rozměrů součástí, nehrozí vodíková křehkost	slitinové propojení se substrátem, vysoká produktivita a hospodárnost, pokovení i vnitřních povrchů	zachování geometrie, nehrozí vodíková křehkost	zachování geometrie, nehrozí vodíková křehkost
nevýhody	vodíková křehkost, problémy s pokovením vnitřních povrchů	povlak je porézní a vyžaduje aplikaci uzavíracího laku, povlak pouze na vnějších stěnách	nejednotný vzhled, riziko trhlin vzniklých za asistence tekutého kovu (LMAC), velký rozptyl tloušťky a drsnosti povlaku, změna geometrie	nízká produktivita, vysoká energetická náročnost	nízká přilnavost, nedostatečná tloušťka pro ochranu proti korozi
použití	spojovací materiál, aplikace pro strojírenství	ocelové konstrukce	široké použití od drobných součástí zinkovaných hromadně až po ocelové konstrukce	spojovací součásti pro náročné aplikace	pro nenáročné aplikace v interiérech
vzhled	světlý lesklá až matný s řadou barevných odstínů podle následného chromátování	světlý matný	světlý lesklý až tmavý matný	tmavě šedý	světlý matný

5. Experimentální část

Cílem experimentální části bylo laboratorní ověření difuzního zinkování při určitých parametrech, zadáním byla sestava na obrázku 18. Pro tento experiment bylo navrženo a sestrojeno zařízení použitelné v elektrické peci. Dalším cílem bylo změření tloušťky povlaku, vyhodnocení korozní odolnosti, technicko–ekonomické zhodnocení a srovnání jednotlivých vzorků.



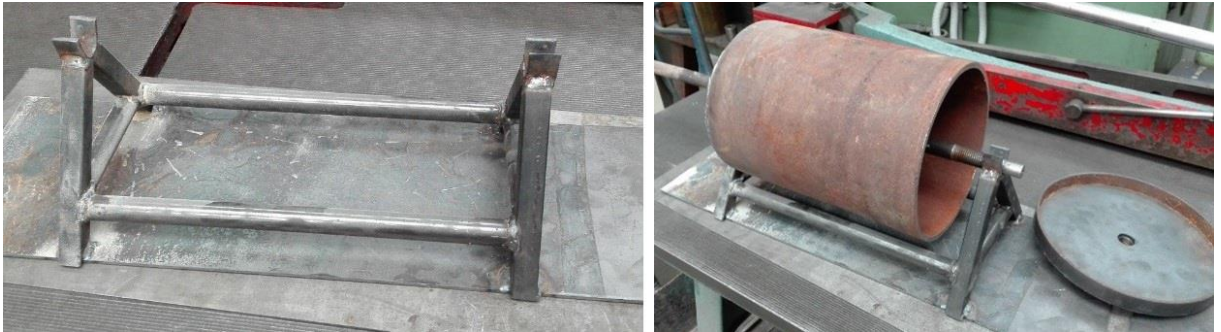
Obrázek 18: Laboratorní zařízení pro sherardování

5.1. Návrh a sestrojení vlastního zkušebního zařízení

Pro ověření difuzního zinkování bylo navrženo a sestrojeno zařízení, které je možné umístit v elektrické peci a připojit pohon.

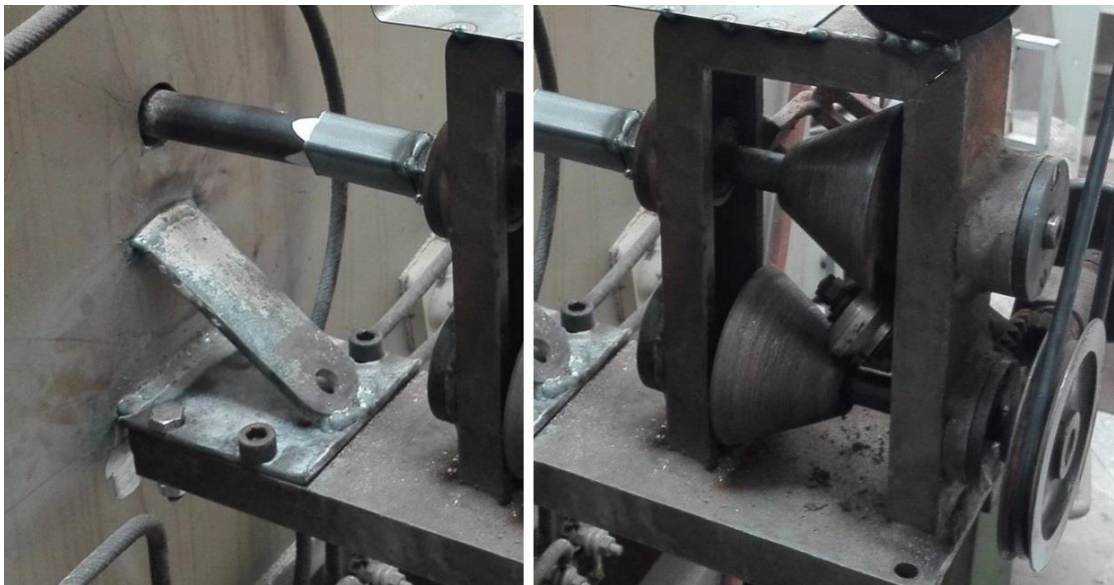
Zařízení se skládá z dutého válce a podstavce. Válec o průměru 220 mm a výšce 300 mm s pevným dnem a uzavíratelným víkem. Válcem prochází hřídel o průměru 20 mm, který má na jedné straně závit M18x40 určený k přišroubování víka a na druhé hranol o délce strany 16 mm, pomocí

něhož se připojuje pohon. Válec se ukládal na podstavec, který byl svařený z jeklů o rozměrech 20 x 20 x 2 a trubek o průměru 20 mm a tloušťce stěny 2 mm poskládaných dle obrázku 19.



Obrázek 19: Vlevo: Podstavec, vpravo: Sestava válce s víkem, uložení na podstavci

Pro použití válce v peci, bylo potřebné vyvrtat otvor v zadní stěně na protažení hřídele. Na vnější ocelový plášť pece byla přivařena čtvercová deska o tloušťce 4 mm a délce strany 100 mm s předvrtanými otvory k přišroubování kuželové převodovky a pohonu.



Obrázek 20: Vlevo: Spojení pece a převodového mechanismu, vpravo: Převodový mechanismus

Celé zařízení bylo poháněno motorem používaným k pohonu stěračů automobilu. Výstupní otáčky motoru jsou 65 ot/min, při napětí 12 V a proudu 3 A. Motor byl napájen z laboratorního zdroje MESIT MN 40 V 10 A. Pro naše účely bylo nutné otáčky snížit na 15 ot/min. Z tohoto důvodu bylo nutné vyrobit řemenici o průměru 30 mm a motorek připojit k převodovému mechanismu pomocí klínového řemenu.



Obrázek 21: Vlevo: Řemenice, vpravo: Laboratorní zdroj

Mechanická převodovka se skládá ze dvou kuželových kol a jednoho převodového kola. Posuvem převodového kola lze měnit výstupní otáčky hřídele. Na výstupním konci hřídele převodovky byl pomocí pera a šroubu připevněn spojovací jekl 20 x 20 x 2, ke kterému byla přivařena kostka s vyvrtaným otvorem pro hřídel a drážkou pro pero. Do tohoto jeklu se připojoval hřídel válce.

5.2. Příprava jednotlivých vzorků

Jako zkušební vzorky byly použity šrouby M10x40 s délkou závitu 30 mm bez povrchové úpravy. Na jednu dávku bylo použito 10 šroubů. Následoval technologický postup odmaštění, moření a difuzního zinkování, první dávka po dobu 1 hod, druhá po dobu 3 hod a třetí po dobu 5 hod při teplotě 390 °C. Podrobnosti jsou uvedeny v tabulkách 9 a 10.

Postup přípravy vzorků:

- a) odmaštění,
- b) oplach,
- c) moření,
- d) oplach,

Tabulka 9: Značení difuzně zinkovaných vzorků

povrchová úprava	č. vzorku	parametry	č. vzorku	parametry	č. vzorku	parametry
difuzní zinkování	1h.1.	390 °C, 1 hod	3h.1.	390 °C, 3 hod	5h.1.	390 °C, 5 hod
difuzní zinkování	1h.2.	390 °C, 1 hod	3h.2.	390 °C, 3 hod	5h.2.	390 °C, 5 hod
difuzní zinkování	1h.3.	390 °C, 1 hod	3h.3.	390 °C, 3 hod	5h.3.	390 °C, 5 hod
difuzní zinkování	1h.4.	390 °C, 1 hod	3h.4.	390 °C, 3 hod	5h.4.	390 °C, 5 hod
difuzní zinkování	1h.5.	390 °C, 1 hod	3h.5.	390 °C, 3 hod	5h.5.	390 °C, 5 hod
difuzní zinkování	1h.6.	390 °C, 1 hod	3h.6.	390 °C, 3 hod	5h.6.	390 °C, 5 hod
difuzní zinkování	1h.7.	390 °C, 1 hod	3h.7.	390 °C, 3 hod	5h.7.	390 °C, 5 hod
difuzní zinkování	1h.8.	390 °C, 1 hod	3h.8.	390 °C, 3 hod	5h.8.	390 °C, 5 hod
difuzní zinkování	1h.9.	390 °C, 1 hod	3h.9.	390 °C, 3 hod	5h.9.	390 °C, 5 hod

povrchová úprava	č. vzorku	parametry	č. vzorku	parametry	č. vzorku	parametry
difuzní zinkování	1h.10.	390 °C, 1 hod	3h.10.	390 °C, 3 hod	5h.10.	390 °C, 5 hod

Tabulka 10: Značení ostatních vzorků

č. vzorku	povrchová úprava	č. vzorku	povrchová úprava
BU.1.	Bez povrchové úpravy	Z.1.	galvanické zinkování
BU.2.	Bez povrchové úpravy	Z.2.	galvanické zinkování
BU.3.	Bez povrchové úpravy	Z.3.	galvanické zinkování
BU.4.	Bez povrchové úpravy	Z.4.	galvanické zinkování
BU.5.	Bez povrchové úpravy	Z.5.	galvanické zinkování
BU.6.	Bez povrchové úpravy	Z.6.	galvanické zinkování
BU.7.	Bez povrchové úpravy	Z.7.	galvanické zinkování
BU.8.	Bez povrchové úpravy	Z.8.	galvanické zinkování
BU.9.	Bez povrchové úpravy	Z.9.	galvanické zinkování
BU.10.	Bez povrchové úpravy	Z.10.	galvanické zinkování

5.2.1. Odmaštění

Před samotným procesem zinkování bylo nutné vzorky odmastit pomocí ultrazvukového čištění. Jedná se o moderní, velmi rychlý, efektivní a šetrný způsob odstraňování organických a neorganických nečistot z povrchu materiálu. Při ultrazvukovém čištění se v čistícím médiu uvolňují mikroskopické bublinky, které následně implodují a uvolní nečistoty z čištěného povrchu, tento jev se nazývá kavitace [36].

Nejprve byly šrouby očištěny pomocí perchlorethylenu, což je čistící, odmašťovací a rozpouštěcí prostředek. Poté v ultrazvukové čističce Kraintek K-2LE uvedené na obrázku 22. Odmaštění probíhalo při teplotě 60 °C v 10 % roztoku Star 75 PN po dobu 10 minut.



Obrázek 22: Laboratorní ultrazvuková vana Kraintek K-2LE [37]

5.2.2. Moření

Moření se provádí za účelem odstranění okují, korozních produktů, naleptání, zdrsňení povrchu a aktivaci povrchu před pokovením. K moření se nejčastěji používají anorganické kyseliny, např. kyselina sírová, chlorovodíková, fosforečná. Ve směsi s dalšími kyselinami se používá kyselina dusičná a fluorovodíková. Do mořicích lázní se mohou přidávat inhibitory a pěnivé povrchově aktivní látky, díky kterým je proces moření rovnoměrnější, a zároveň snižují množství emisí [38].

Šrouby byly mořeny v 15 % roztoku kyseliny chlorovodíkové po dobu 5 minut, poté následoval oplach v demineralizované vodě a sušení pomocí horkovzdušné pistole.

5.3. Vlastní proces difuzního zinkování

5.3.1. Příprava směsi a zakládání do pece

Zinkovací směs byla namíchána ze zinkového prášku o zrnitosti 32 μm a křemičitého písku v poměru 15:100. Zinkovací válec byl naplněn přibližně z 80 % připravenou směsí a vzorky. Následně bylo celé zařízení uloženo do předem vyhřáté pece. Po uplynutí stanovené doby zinkování bylo zařízení vyjmuto z pece a postupně ochlazen na vzduchu.

5.3.2. Technologický postup

- a) Odmaštění, 10 % roztok Star 75 PN, 60 °C, 10 min,
- b) oplach v demineralizované vodě,
- c) moření, 15 % roztok kyseliny chlorovodíkové, 5 minut,
- d) oplach v demineralizované vodě,

- e) příprava směsi zinkového prášku a křemičitého písku,
- f) plnění bubnu a zakládání do pece,
- g) vlastní proces sherardizace,
- h) ochlazení na vzduchu,
- i) třídění vzorků a směsi.

5.4. Měření tloušťky povlaku

Měření tloušťky povlaku bylo provedeno pomocí metalografických výbrusů a elektromagnetickou metodou. Pro porovnání výsledků bylo měření provedeno i na vzorcích bez povrchové úpravy před odmaštěním a na galvanicky zinkovaných šroubech stejného rozměru.

5.4.1. Měření tloušťky elektromagnetickou metodou

K měření tloušťky suchého povlaku byl použit Elcometer 456 s kombinovanou sondou FNF, která měří feromagnetické i neferomagnetické materiály. Princip metody spočívá v měření vzdálenosti sondy od feromagnetického podkladu měřením intenzity magnetického pole. Jelikož je sonda kombinovaná a lze ji použít nejen na měření magneticko–indukční metodou, ale i na měření vířivými proudy je nutné nejprve nastavit druh měření manuálně, nebo zvolit automatický režim [39]. Poté byla provedena hladká kalibrace sondy pomocí dodávané kalibrační fólie o rozměrech 50 x 25 mm a tloušťce 125 μm . Každý vzorek byl změřen 20 x v různých bodech. Naměřené hodnoty jsou uvedeny v tabulce 11, pro přehlednost jsou uvedeny pouze průměrné hodnoty. U vzorků BU.5., BU.6., BU.7., byla naměřena tenká vrstva. Nejspíše se jedná o olejovou vrstvu nanesenou při výrobě za účelem protikorozní ochrany při skladování.

Tabulka 11: Měření elektromagnetickou metodou

č. vzorku	\bar{x} [μm]	nejnižší hodnota [μm]	nejvyšší hodnota [μm]	σ	\bar{x} [μm]
5h.7.	35,07	27,6	38,7	2,75	36,65
5h.8.	35,31	27,8	38,6	2,69	
5h.9.	39,58	32,8	44,5	2,74	
3h.7.	9,25	5,8	11,8	1,26	9,42
3h.8.	9,19	4,2	14,9	2,13	
3h.9.	9,83	5,4	12,4	1,94	
1h.7.	4,86	3,5	5,9	0,61	4,24
1h.8.	3,24	1,2	6,3	1,15	
1h.9.	4,62	3,1	6,3	0,82	
BU.5.	3,74	2	5,5	0,88	3,67
BU.6.	3,75	2,4	5,2	0,87	
BU.7.	3,52	2	5,4	0,92	

č. vzorku	\bar{x} [μm]	nejnižší hodnota [μm]	nejvyšší hodnota [μm]	σ	\bar{x} [μm]
Z.5.	17,57	13,2	24,5	2,65	14,78
Z.6.	14,78	9,1	18,4	2,28	
Z.7.	12	8,1	17	2,1	



Obrázek 23: Elcometr 456 s kombinovanou sondou FNF

5.4.2. Měření tloušťky z metalografických výbrusů

Pro změření tloušťky vrstvy byly provedeny metalografické výbrusy, které byly vyhodnoceny pomocí světelného metalografického mikroskopu Axio Observer D1m zobrazeného na obrázku 24.



Obrázek 24: Mikroskop Axio Observer D1m [40]

Na metalografické pile byl nejprve proveden řez v ose každého šroubu a poté byla odstraněna hlava. Následně bylo nutné šrouby zalisovat do formy, brousit, leštit a leptat. Poté byl řez zinkovým povlakem zkoumán pomocí mikroskopu Axio Observer D1m, který je propojen

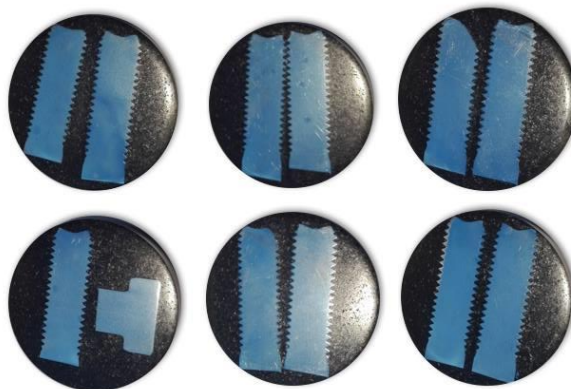
s kamerovým systémem a přenáší zobrazení do digitální podoby v počítači, kde je možné obraz dále upravovat, měřit a zkoumat. Změřené tloušťky vrstev jsou uvedeny v tabulce 12.

Postup přípravy vzorků:

- a) řezání v ose šroubu a oddělení hlavy rozbrušovací pilou Struers Labotom-3,
- b) zalisování do formy a vytvrzení pomocí lisu Struers Citopress-1,
- c) broušení vzorku,
- d) leštění,
- e) leptání nitalem.

Tabulka 12: Měření tloušťky z metalografických výbrusů

č. vzorku	tloušťka [μm]	tloušťka v závitu [μm]
Z.4.	17,67	9,67
BU.4.	5,6	8,64
1h.4.	3,26	0
1h.5.	7,44	0
1h.6.	0	0
3h.4.	10,93	9,89
3h.5.	9,82	12,29
3h.6.	7,91	12
5h.4.	23,95	42,64
5h.5.	28,86	45,54
5h.6.	21,86	28,72

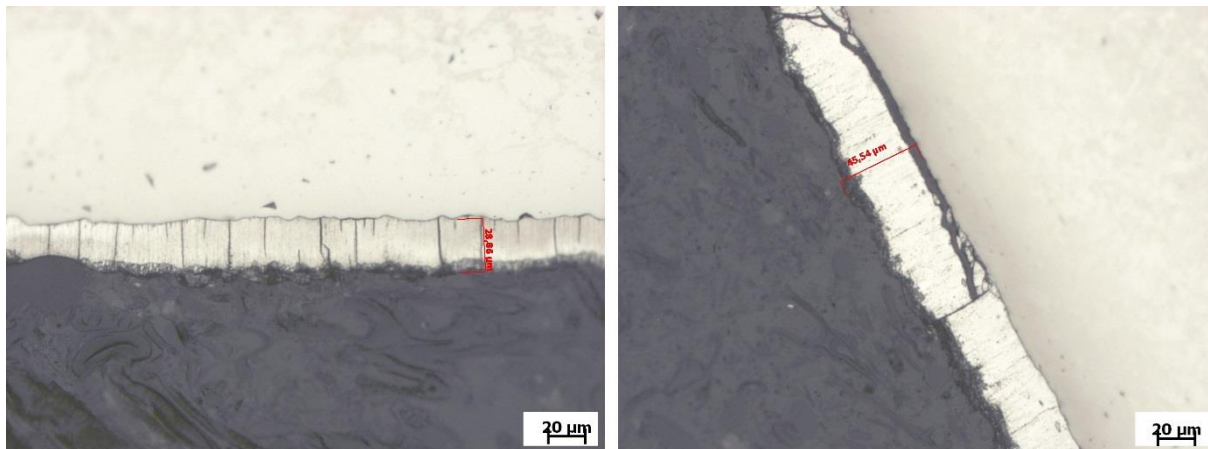


Obrázek 25: Metalografické preparáty

Hodnocení metalografických výbrusů

Z metalografických výbrusů vzorků byla změřena tloušťka zinkové vrstvy vždy v oblasti hladké části díku a v oblasti závitů. Na obrázku 26 vlevo, je vidět, že vzniklý povlak je rovnoměrný, ale

obsahuje póry. Vpravo v oblasti závitů došlo k odtržení zinkové vrstvy při řezání šroubu na metalografické pile. Další snímky z metalografických výbrusů jsou uvedeny v příloze.



Obrázek 26: Snímek řezu metalografického výbrusu vzorku 5h.5. Vlevo: Oblast hladké části dříku, vpravo: Oblast závitů

5.5. Korozní zkouška dle ČSN EN ISO 9227

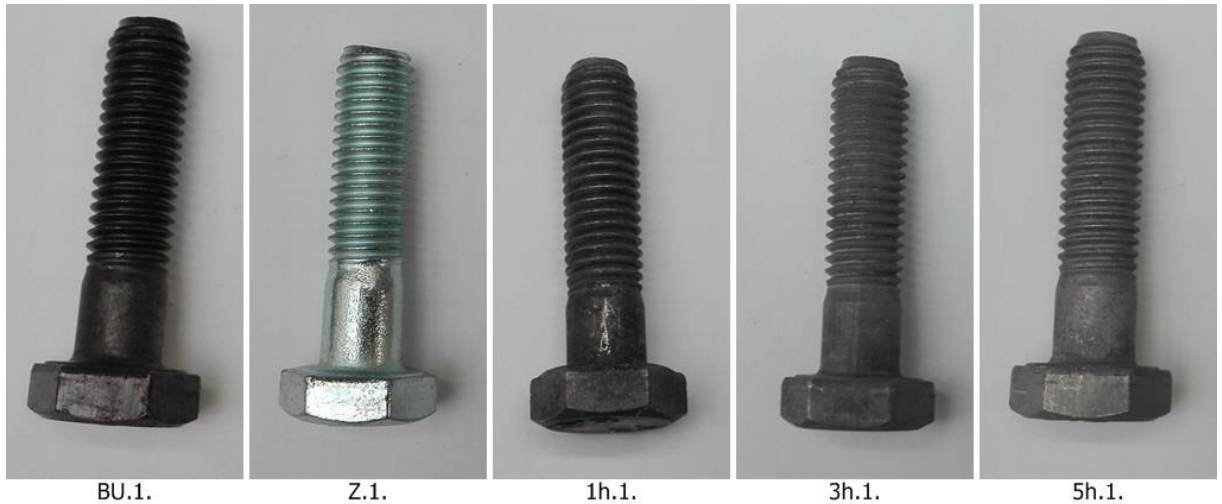
Pro ověření korozní odolnosti byla zvolena metoda korozní zkoušky v neutrální solné mlze s roztokem chloridu sodného – NSS, dle ČSN EN ISO 9227. Byl vytvořen 5 % roztok chloridu sodného rozpuštěním v demineralizované vodě. Hodnota pH byla 6,5 až 7,2 a teplota při zkoušce 35 ± 2 °C. Korozní zkouška proběhla v laboratoři povrchových úprav Fakulty strojní ČVUT v komoře Liebisch S 400 M-TR.



Obrázek 27: Korozní komora Liebisch S 400 M-TR

5.5.1. Vzorky před expozicí v solné mlze

Vzorky byly zavěšeny do korozní komory, kde byly vystaveny agresivnímu koroznímu prostředí solné mlhy dle normy ČSN EN ISO 9227. Pro vyhodnocení korozní odolnosti byla vyhotovena fotodokumentace před a po expozici v neutrální solné mlze, kontrola vzorků probíhala po 24 hodinách.



Obrázek 28: Vzorky před expozicí v solné mlze

5.5.2. Vzorky po 24 hodinách expozice v solné mlze

Na vzorcích Z.1. a 5h.1. po 24 hodinovém působení solné mlhy započala degradace vytvářením bílé rzi, avšak není zřejmé žádné podkorodování základního materiálu. Na vzorku 3h.1. byly viditelné převážně oxidy zinku, ale i oxidy železa, kde nastalo podkorodování skrz póry v difuzně pozinkované součásti. Vzorek 1h.1. vykazoval bílou rez v některých místech závitu, ale převážná část šroubu nesla známky oxidace základního materiálu. Difuzní zinková vrstva byla nerovnoměrná. U vzorku BU.1. nastala značná koroze téměř na celé ploše šroubu.



Obrázek 29: Vzorky po 24 hodinách expozice v solné mlze

5.5.3. Vzorky po 72 hodinách expozice v solné mlze

Na všech vzorcích po 72 hodinách v solné mlze nastalo podkorodování zinkového povlaku, jež se projevilo pronikáním oxidů železa na povrch součástí. Na vzorcích BU.1. a 1h.1. bylo patrné rozvinuté stadium koroze, vytvářely se korozní produkty na celém povrchu šroubu. Difuzní zinková vrstva vzorku 5h.1. nejlépe odolávala agresivnímu prostředí a podkorodování povlaku bylo nepatrné. Vzorek Z.1. byl pokryt oxidy železa zejména v oblasti závitu a dříku. Hlava šroubu byla pokryta převážně oxidy zinku.



Obrázek 30: Vzorky po 72 hodinách expozice v solné mlze

5.5.4. Vzorky po 168 hodinách expozice v solné mlze

U vzorky BU.1. a 1h.1. po 168 hodinách expozice nastala koroze již po celé ploše šroubu. Celý povrch vzorku Z.1. byl pokryt oxidy železa, pouze v oblasti hlavy šroubu se nacházely stopy původního, galvanicky zinkovaného povlaku. Vzorek 3h.1. byl z velké části pokrytý oxidy železa. Oblast hladké části dříku byla pokryta bílou rží. Vzorek 5h.1. nejlépe odolával koroznímu prostředí, ale bylo zřejmé, že pronikáním solné mlhy skrze póry začalo docházet k podkorodování základního materiálu.



Obrázek 31: Vzorky po 168 hodinách expozice v solné mlze

5.5.5. Vzorky po 336 hodinách expozice v solné mlze

Po 336 hodinách v solné mlze byly vzorky BU.1. a 1h.1. kompletně zkorodované. Na povrchu bylo patrné velké množství důlkové koroze a začínalo docházet k narušení povrchové vrstvy materiálu. Vzorek Z.1. byl rovnoměrně pokryt korozními produkty. U vzorku 3h.1. došlo k rovnoměrné degradaci závitu. Na hladké části dříku vznikla bílá rez, ale bylo zřejmé i výraznější podkorodování difuzního zinkového povlaku. Vzorek 5h.1. po 336 hodinách expozice v agresivním korozním prostředí solné mlhy byl pokryt zbytky korozního prostředí, oxidy zinku a nastalo podkorodování difuzního povlaku. Zejména v oblasti hlavy šroubu započala degradace základního materiálu vytvářením oxidů železa.



Obrázek 32: Vzorky po 336 hodinách expozice v solné mlze

6. Technicko – ekonomické zhodnocení

Výběr protikorozi ochrany velmi často vychází hlavně z pořizovacích nákladů. Cena vypovídá jen málo o celkových úsporách, které mohou vzniknout použitím různých protikorozi ochran. Je tedy nutné vzít v úvahu i ostatní parametry, jako je např. agresivita korozního prostředí, požadovaná životnost výrobku, složitost konstrukce, požadované geometrické, rozměrové tolerance apod. V této kapitole je srovnání nákladů na jednotlivé způsoby pokovení materiálu. Konečné ceny se mohou lišit v závislosti na dodavatelích a také na složitosti a velikosti konstrukcí a výrobků.

Průměrné fixní náklady na pozinkování technologií difuzního zinkování je náročné stanovit a firmy jej většinou neuvádějí. Po konzultaci s tuzemskými zhotoviteli difuzního zinkování bylo zjištěno, že každá zakázka je odlišná a liší se dle konkrétních požadavků na tloušťku povlaku, tvarové složitosti pokovovaného výrobku, množství a dalších parametrech. Cena difuzního zinkování by se mohla pohybovat od 16 do 25 Kč při hmotnosti materiálu do 10 kg.

Konečná cena u žárově zinkovaných výrobků se počítá z hmotnosti materiálu po pozinkování, přičemž nárůst hmotnosti může být až 5 %. V případě složitosti konstrukce je nutné vyvrtat technologické otvory, cena této aplikace se musí připočítat k celkové ceně zinkovaného materiálu. Cena za jeden technologický otvor je 20 Kč bez DPH. Cena žárového zinkování se v závislosti na hmotnosti pokovovaného materiálu pohybuje od 50 Kč/kg do 19 Kč/kg [42]. Ceny jsou uvedeny v tabulce 13.

Tabulka 13: Ceny žárového zinkování ponorem[42]

hmotnost materiálu [kg]	cena [Kč/kg] bez DPH
1-10	50
11-50	35
51-100	27
101-300	24
301-600	21
601-1000	20
1001-3000	19
nad 3000	18

Při výpočtu ceny galvanického zinkování je hlavním parametrem pokovovaná plocha nebo váha výrobku po zinkování. Zohledňuje se počet kusů na závěsu, nebo celkový objem zakázky. Cena galvanického zinkování bez pasivace je 7,5 Kč/kg [41].

V tabulce 14 je uvedeno srovnání cen jednotlivých technologií zinkování, tyto ceny jsou pouze orientační a stanovené na základě průzkumu tuzemského trhu. Mohou se lišit v závislosti na zhotoviteli, složitosti a rozměrech součástí určených k pozinkování.

Tabulka 14: Srovnání cen technologií zinkování

technologie zinkování	přibližná cena za 1 kg
difuzní zinkování	od 16 Kč/kg
žárové zinkování	od 50 Kč/kg
galvanické zinkování	od 7,5 Kč/kg

7. Závěr

Cílem této bakalářské práce bylo vytvořit laboratorní zařízení a zkoumat jednotlivé vlastnosti difuzně pozinkovaných součástí, tedy korozní odolnost a tloušťku povlaku vzorků. Laboratorní ověření probíhalo na vlastním navrhnutém a sestrojeném zařízení.

Celkem byly difuzně pozinkovány 3 dávky o 10 šroubech M10x40. První dávka po dobu 1 hodiny, druhá po dobu 3 hodin a třetí po dobu 5 hodin, vždy při teplotě 390 °C.

Naměřená tloušťka povlaku byla stanovena z metalografických výbrusů. U vzorků difuzně zinkovaných po dobu jedné hodiny byla naměřena nejvyšší hodnota 7,44 μm , naopak u vzorku 1h.6. jsme nenaměřili tloušťku žádnou, což vzniklo nejspíše z důvodu nerovnoměrného nanesení povlaku. Vzorky zinkované tři hodiny měly naměřenou tloušťku vrstvy od 7,91 do 10,93 μm . U vzorků zinkovaných po dobu pěti hodin byla naměřena tloušťka vrstvy od 21,86 do 28,86 μm . Všechny měřené šrouby, které byly difuzně zinkované po dobu pěti hodin měly vyšší naměřenou tloušťku povlaku než u galvanicky zinkovaného šroubu, u něhož byla naměřena tloušťka vrstvy 17,67 μm . Při měření elektromagnetickou metodou vzorků zinkovaných po dobu jedné hodiny byla naměřena tloušťka vrstvy od 3,24 do 4,86 μm . Vzorky zinkované tři hodiny měly naměřeny hodnoty od 9,19 do 9,83 μm . Při měření pětihodinových vzorků byla opět naměřena vždy vyšší hodnota oproti galvanicky zinkovaným šroubům. Nejnížší byla hodnota 35,07 μm , nejvyšší hodnota byla 39,58 μm . Nejvyšší naměřená hodnota u galvanicky zinkovaných vzorků byla 17,57 μm . Naměřené hodnoty u 1 a 3 hodin zinkovaných vzorků byly nízké, u vzorků difuzně zinkovaných po dobu 5 hodin byla tloušťka naměřené vrstvy téměř 40 μm , ovšem tloušťky vrstev u difuzně zinkovaných povlaků mohou být až 100 μm .

Vzorky byly vystaveny agresivní korozní atmosféře solné mlhy dle normy ČSN EN ISO 9227. Šrouby zinkované po dobu 1 hodiny již po 24 hodinách expozice vykazovaly bílou rez v některých místech závit, ale také byla zřejmá značná degradace základního materiálu téměř po celém povrchu vzorku. Na vzorcích difuzně zinkovaných po dobu 3 hodin byly viditelné oxidy zinku i železa, podkorodování nastalo díky pronikání agresivní solné mlhy skrz póry v povlaku zinku. Na pětihodinových vzorcích se vytvořila bílá rez a bylo tedy zřejmé, že započala degradace povrchové vrstvy.

Po 72 hodinách expozice bylo na všech vzorcích patrné podkorodování zinkového povlaku. Na vzorcích, které byly zinkovány po dobu jedné hodiny bylo patrné rozvinuté stadium degradace s korozními produkty na celém povrchu šroubu. Na vzorcích po třech hodinách difuzního zinkování bylo patrné výraznější podkorodování naneseného ochranného povlaku.

Difuzní zinková vrstva začala degradovat hlavně v oblasti závitů a hlavy šroubu, což se projevilo vrstvou oxidů železa. Difuzní zinková vrstva u šroubů zinkovaných po dobu pět hodin odolávala agresivnímu, koroznímu prostředí a podkorodování povlaku bylo pouze nepatrné.

168 hodinová expozice vzorků v solné komoře se projevila u vzorků zinkovaných po dobu jedné hodiny kompletním pokrytím povrchu šroubů korozními produkty. Vzorky difuzně zinkované tři hodiny byly z velké části pokryty oxidy železa, pouze oblast hladké části dříku byla pokryta bílou rzí. Vzorky zinkované pět hodin nejlépe odolávaly agresivnímu koroznímu prostředí, ale bylo zřejmé, že pronikáním solné mlhy skrze póry začalo docházet k podkorodování základního materiálu.

Po 336 hodinách expozice vzorků v agresivní atmosféře neutrální solné mlhy došlo k významné degradaci zinkového povlaku, který u vzorků zinkovaných po dobu jedné hodiny zoxidoval a započala koroze základního materiálu. Celý povrch vzorků zinkovaných po dobu třech hodin byl rovnoměrně pokrytý oxidy železa. Vzorky zinkované pět hodin měly nejvyšší tloušťku povlaku. Na povrchu vzorků se vytvořily oxidy zinku, ale zatím nedošlo k významnému podkorodování difuzně zinkované vrstvy.

Z výsledků experimentální části bakalářské zkoušky je patrné, že vzorky difuzně zinkované po dobu pěti hodin jsou z hlediska korozní odolnosti srovnatelné s dalšími technologiemi zinkování. Postup a ukázka degradace pozinkovaných součástí je součástí fotodokumentace této bakalářské práce. Technologie difuzního zinkování bude předmětem dalšího zkoumání a bude sestrojeno samostatné zařízení k použití této technologie.

8. Seznam použitých zdrojů

- [1] KREIBICH, Viktor. Teorie a technologie povrchových úprav. Praha: České vysoké učení technické, 1996. ISBN 800101472X.
- [2] HAMAL, Jan. Povrchové úpravy kovů. Brno, 2016. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně. Vedoucí práce Ladislav Žák.
- [3] MOHYLA, Miroslav. Technologie povrchových úprav kovů. 2. vyd. Ostrava: Vysoká škola báňská - Technická univerzita, 2000. ISBN 8070789530.
- [4] ČSN EN ISO 9223. Koroze kovů a slitin - Korozní agresivita atmosfér - Klasifikace, stanovení a odhad = Corrosion of metals and alloys - Corrosivity of atmospheres - Classification, determination and estimation. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2012.
- [5] KRAUS, Václav. Povrchy a jejich úpravy. Plzeň: Západočeská univerzita, 2000. ISBN 80-708-2668-1.
- [6] ASHBY, M. F., Hugh SHERCLIFF a David CEBON. *Materials: engineering, science, processing and design*. 3rd ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2014. ISBN 9780080977737.
- [7] Elektrochemická řada napětí kovů. ELUC [online]. Olomouc [cit. 2017-07-29]. Dostupné z: <https://eluc.kr-olomoucky.cz/verejne/lekce/2283>
- [8] NOVÁK, Pavel. *Koroze kovů* [online]. Praha [cit. 2017-07-31]. Dostupné z: <http://ukmki.vscht.cz/files/uzel/0016736/Koroze%20kov%C5%AF.pdf?redirected>
- [9] BOREK, Jan. Využití zinku při ochraně proti korozi kovových materiálů. Brno, 2012. Diplomová práce. Mendelova univerzita v Brně. Vedoucí práce Vlastimil Chrást.
- [10] KREIBICH, Viktor a Karel HOCH. Koroze a technologie povrchových úprav. 2. vyd. Praha: České vysoké učení technické, 1991.
- [11] KUKLÍK, Vlastimil a Jan KUDLÁČEK. Žárové zinkování. Havlíčkův Brod: Asociace českých a slovenských zinkoven, 2014. ISBN 9788090529823.
- [12] SUCHÁNEK, Vladimír, Hana STIBALOVÁ a Viktor KREIBICH. Speciální technologie povrchových úprav. Praha: ČVUT, 1993. ISBN 800101018X.
- [13] ČELKO, Ladislav. Interakce několika prvků při difuzi do povrchu kovových materiálů: Diffusion of several elements into surface layer of metals and their interaction: zkrácená verze Ph.D. Thesis. [V Brně: Vysoké učení technické], c2009. ISBN 978-80-214-3982-5. ISSN 1213-4198.
- [14] ASKELAND, Donald R. a Pradeep P. PHULÉ. *The science and engineering of materials*. 4th ed. Pacific Grove: Thomson-Brooks/Cole, 2003. ISBN 0534953735.

- [15] GUPTA, Devendra. *Diffusion processes in advanced technological materials*. Norwich: Andrew, c2005. ISBN 0815515014.
- [16] KOPEC, Rudolf. *Tepelné úpravy povrchu kovů*. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1959.
- [17] MATZINGER, F. a Bohuslav KRIŽKO. *Technológia difúzneho zinkovania: sherardizácia*. Bratislava: Slov. ústav pre techn. a ekonom. inf., 1955.
- [18] MATZINGER, Fridrich. *Difúzne zinkovanie (sherardizovanie)*. Bratislava: Dom techniky, 1958.
- [19] *Konference žárového zinkování: sborník přednášek: .. konference žárového zinkování .. = Proceedings : .. Hot Dip Galvanizing Conference ..* [Ostrava: Asociace českých a slovenských zinkoven], 1995, 2008(14).
- [20] ČSN EN ISO 17668. *Zinkové difuzní povlaky na ocelových výrobcích - Sherardování - Specifikace*. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2016.
- [21] MAREK, Tomáš. *Hodnocení vlastností zinkových protikorozních vrstev*. Brno, 2011. Diplomová práce. Mendelova univerzita v Brně. Vedoucí práce Vlastimil Chrást.
- [22] PORTER, Frank. *Zinc handbook: properties, processing, and use in design*. 3. vyd. New York: M. Dekker, c1991. Mechanical engineering (Marcel Dekker, Inc.), 73. ISBN 08-247-8340-9.
- [23] GRAF, Wolfram a Frank NATRUP. *Zinc diffusion coating method*. 2010. Spojené státy americké. US20120006450A1. Uděleno 27. 1. 2009. Zapsáno 27. 1. 2010.
- [24] WORTELEN, Dietbert et al. *Impact of zinc halide addition on the growth of zinc-rich layers generated by sherardizing*. *Surface and Coatings Technology*. 2015, vol. 263, s. 66-77. ISSN 0257-8972.
- [25] SHEINKMAN, Avraham a Isaak SHTIKAN. *Powder mixture for thermal diffusion coating*. 2004. EP0968066B1. Uděleno 15. 3. 1998. Zapsáno 25. 2. 2004.
- [26] ROSENTHUL, Itzhak. *Corrosion resistant poly-metal diffusion coatings and a method of applying same*. 2004. Spojené státy americké. US20040105998A1. Uděleno 3. 12. 2002. Zapsáno 3. 6. 2004.
- [27] STEWART, Otho a Leon MCCULOCK. *Method of sherardizing*. Spojené státy Americké. US1513349A. Uděleno 28. 10. 1924. Zapsáno 9. 7. 1921.
- [28] GRAF, Wolfram, Frank NATRUP a Martin POHL. *Sherardizing method*. Německo. EP2271784B1. Uděleno 24. 4. 2008. Zapsáno 24. 4. 2009.
- [29] MACFARLAND, Allis. *Sherardizing furnace*. Spojené státy americké. US1433735A. Uděleno 18. 8. 1921. Zapsáno 31. 10. 1922.

- [30] Technologie termodifuzního zinkování. *Konstrukce* [online]. 2016 [cit. 2017-07-31]. Dostupné z: <http://www.konstrukce.cz/clanek/technologie-termodifuzniho-zinkovani-s-recirkulaci-reakcni-atmosfery/>
- [31] CHATTERJEE, Benu. Sherardizing. *Metal Finishing*. 2004, vol. 102, no. 3, s. 40-46. ISSN 0026-0576.
- [32] Elektrolýza. *Webchemie* [online]. Olomouc, 2014 [cit. 2017-07-29]. Dostupné z: <http://www.webchemie.cz/elektrolyza.html>
- [33] Příručka žárového zinkování. [4., aktualiz. vyd.]. Ostrava: Asociace českých a slovenských zinkoven, 2011. ISBN 978-80-260-3324-0.
- [34] Thermal spray. *Thermalcoating* [online]. 2016 [cit. 2017-08-06]. Dostupné z: <http://thermalcoating.blogspot.cz/>
- [35] Metalizace, šopování, zinkování. *SVYP CZ* [online]. [cit. 2017-08-06]. Dostupné z: <http://www.svyp.cz/metalizace-sopovani-zinkovani/>
- [36] *Ultrazvuk* [online]. 2015 [cit. 2017-08-06]. Dostupné z: <http://www.ultrazvuk-sro.cz/>
- [37] Laboratorní ultrazvukové vany s elektronickým ovládáním. *Kraintek* [online]. [cit. 2017-08-04]. Dostupné z: <http://www.kraintek.cz/k2le-nerezova-elektronicke-ovladani-d69.html>
- [38] Moření kovů. *První plzeňská galvanovna s.r.o.* [online]. 2008 [cit. 2017-08-06]. Dostupné z: <http://www.galvanovna.cz/moreni-kovu.html>
- [39] ZÁHORSKÝ, Zbyněk. *Měření tloušťky vrstev*. Brno, 2008.
- [40] Axio Observer for Materials. *ZEISS International* [online]. [cit. 2017-08-04]. Dostupné z: <https://www.zeiss.com/microscopy/int/products/light-microscopes/axio-observer-for-materials.html>
- [41] Galvanické zinkování. *Massag* [online]. [cit. 2017-08-09]. Dostupné z: <http://www.massag.com/cz/produkty/povrchove-upravy/galvanicke-zinkovani/>
- [42] Žárové zinkování. *Konrád hutní materiály* [online]. 2017 [cit. 2017-08-09]. Dostupné z: http://www.kondor.cz/zarove-zinkovani/t-159/#anchor_zinkovani_cenik

9. Seznam obrázků

Obrázek 1: Změna konstrukce k odstranění štěrbinové koroze. Vlevo: Původní řešení spojení dvou plechů nýtem. Působením atmosféry a ulpívající vody zde vznikala koroze. Vpravo: Nové řešení spojení plechů pomocí svaru [6].	7
Obrázek 2: Elektrochemický potenciál kovů [7].	8
Obrázek 3: Vlevo: Závislost korozní rychlosti na oxidační schopnosti prostředí. Vpravo: Závislost proudové hustoty na potenciálu.[8]	9
Obrázek 4: Schématické znázornění struktury jednoduché roviny vyplněné atomy kovu v tuhé fázi [12]	15
Obrázek 5: Schématické znázornění difuze probíhající v krystalické hmotě [12]	16
Obrázek 6: Závislost difuzní konstanty na teplotě [16]	20
Obrázek 7: Závislost tvorby vrstvy na čase a teplotě [17]	20
Obrázek 8: Závislost tloušťky vrstvy na teplotě při konstantním čase 3 hod [16]	20
Obrázek 9: Závislost tloušťky vrstvy na čase při konstantní teplotě 375 °C [16]	21
Obrázek 10: Laboratorní zařízení pro testování difuzního zinkování [30]	25
Obrázek 11: Příklad galvanického mědění klíče – před a po elektrolýze [32]	28
Obrázek 12: Vlevo: Ukázka metalizační pistole [35], vpravo: Řez žárově stříkaným povlakem zinku [33]	29
Obrázek 13: Žárové stříkání plamenem [34]	29
Obrázek 14: Technologie žárového zinkování mokrým způsobem [33]	30
Obrázek 15: Technologie žárového zinkování suchým způsobem [33]	30
Obrázek 16: Technologie vysokoteplotního zinkování s odstředováním [33]	30
Obrázek 17: Porovnání geometrického tvaru u různých metod zinkování: Difuzní zinkování, galvanické zinkování, žárové zinkování ponorem [17]	31
Obrázek 18: Laboratorní zařízení pro sherardování	33
Obrázek 19: Vlevo: Podstavec, vpravo: Sestava válce s víkem, uložení na podstavci	34
Obrázek 20: Vlevo: Spojení pece a převodového mechanismu, vpravo: Převodový mechanismus	34
Obrázek 21: Vlevo: Řemenice, vpravo: Laboratorní zdroj	35
Obrázek 22: Laboratorní ultrazvuková vana Kraintek K-2LE [37]	37
Obrázek 23: Elcometr 456 s kombinovanou sondou FNF	39
Obrázek 24: Mikroskop Axio Observer D1m [40]	39
Obrázek 25: Metalografické preparáty	40
Obrázek 26: Snímek řezu metalografického výbrusu vzorku 5h.5. Vlevo: Oblast hladké části dřívku, vpravo: Oblast závitů	41
Obrázek 27: Korozní komora Liebisch S 400 M-TR	41
Obrázek 28: Vzorky před expozicí v solné mlze	42

Obrázek 29: Vzorky po 24 hodinách expozice v solné mlze.....	42
Obrázek 30: Vzorky po 72 hodinách expozice v solné mlze.....	43
Obrázek 31: Vzorky po 168 hodinách expozice v solné mlze.....	44
Obrázek 32: Vzorky po 336 hodinách expozice v solné mlze.....	44
Obrázek 33: Metalografický výbrus vzorku Z.4.....	55
Obrázek 34: Metalografický výbrus vzorku BU.4.....	55
Obrázek 35: Metalografický výbrus vzorku 1h.4.....	55
Obrázek 36: Metalografický výbrus vzorku 1h.5.....	56
Obrázek 37: Metalografický výbrus vzorku 1h.6.....	56
Obrázek 38: Metalografický výbrus vzorku 3h.4.....	56
Obrázek 39: Metalografický výbrus vzorku 3h.5.....	56
Obrázek 40: Metalografický výbrus vzorku 3h.6.....	57
Obrázek 41: Metalografický výbrus vzorku 5h.4.....	57
Obrázek 42: Metalografický výbrus vzorku 5h.5.....	57
Obrázek 43: Metalografický výbrus vzorku 5h.6.....	57
Obrázek 44: Vzorky před korozní zkouškou.....	58
Obrázek 45: Vzorky po 24 hod v korozní komoře.....	59
Obrázek 46: Vzorky po 48 hod v korozní komoře.....	60
Obrázek 47: Vzorky po 72 hod v korozní komoře.....	61
Obrázek 48: Vzorky po 96 hod v korozní komoře.....	62
Obrázek 49: Vzorky po 120 hod v korozní komoře.....	63
Obrázek 50: Vzorky po 144 hod v korozní komoře.....	64
Obrázek 51: Vzorky po 168 hod v korozní komoře.....	65
Obrázek 52: Vzorky po 192 hod v korozní komoře.....	66
Obrázek 53: Vzorky po 216 hod v korozní komoře.....	67
Obrázek 54: Vzorky po 240 hod v korozní komoře.....	68
Obrázek 55: Vzorky po 264 hod v korozní komoře.....	69
Obrázek 56: Vzorky po 288 hod v korozní komoře.....	70
Obrázek 57: Vzorky po 312 hod v korozní komoře.....	71
Obrázek 58: Vzorky po 336 hod v korozní komoře.....	72

10. Seznam tabulek

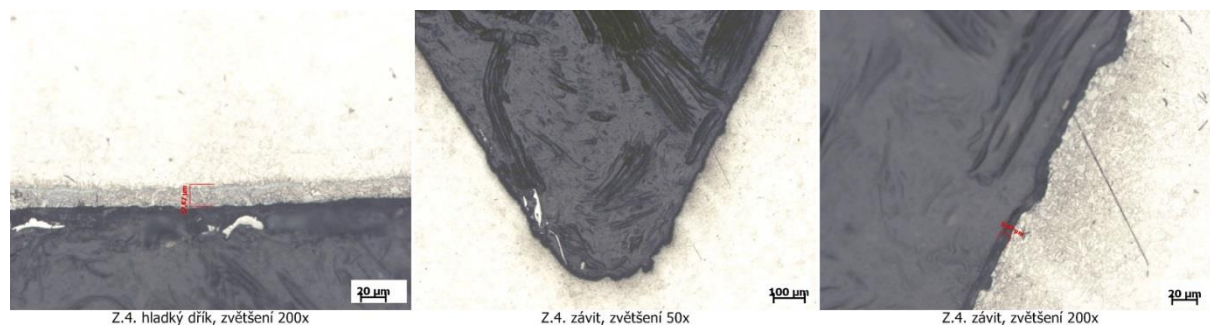
Tabulka 1: Dělení koroze [3]	2
Tabulka 2: Stupeň korozní agresivity atmosféry [4].....	3
Tabulka 3: Elektrochemický potenciál [1]	8
Tabulka 4: Vytváření povlaků a vrstev [10].....	11
Tabulka 5: Přehled vlastností zinku [11]	13
Tabulka 6: Označení vytvořeného zinkového povlaku dle dosažených tloušťek [20].....	23
Tabulka 7: Počet kontrolních vzorků ve vztahu k velikosti dávky [20].....	27
Tabulka 8: Porovnání zinkových povlaků z hlediska různých technologií [11].....	32
Tabulka 9: Značení difuzně zinkovaných vzorků	35
Tabulka 10: Značení ostatních vzorků	36
Tabulka 11: Měření elektromagnetickou metodou	38
Tabulka 12: Měření tloušťky z metalografických výbrusů	40
Tabulka 13: Ceny žárového zinkování ponorem[42].....	45
Tabulka 14: Srovnání cen technologií zinkování	46

11. Přílohy

Celá fotodokumentace ve vysokém rozlišení je součástí příloh na CD této závěrečné práce.

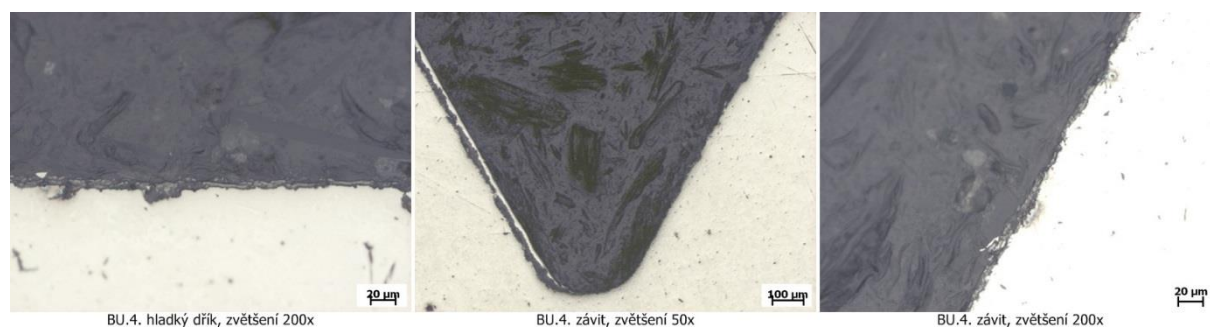
11.1. Snímky z metalografických výbrusů

Snímek řezu metalografického výbrusu vzorku Z.4.



Obrázek 33: Metalografický výbrus vzorku Z.4.

Snímek řezu metalografického výbrusu vzorku BU.4.



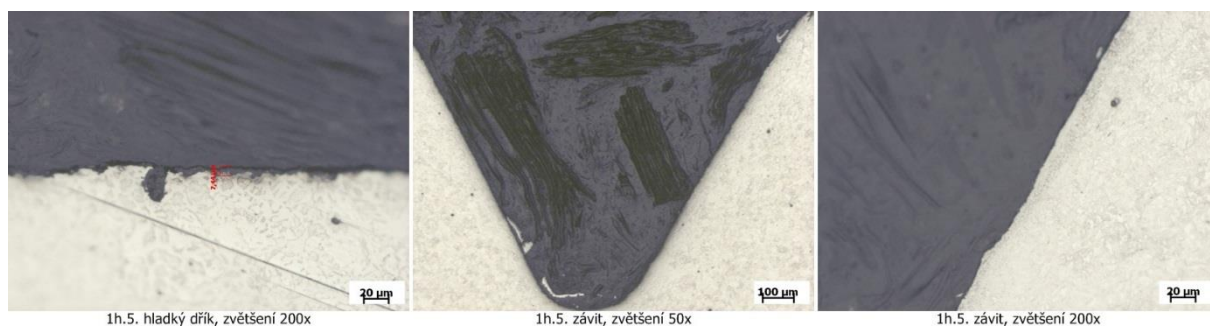
Obrázek 34: Metalografický výbrus vzorku BU.4.

Snímek řezu metalografického výbrusu vzorku 1h.4.



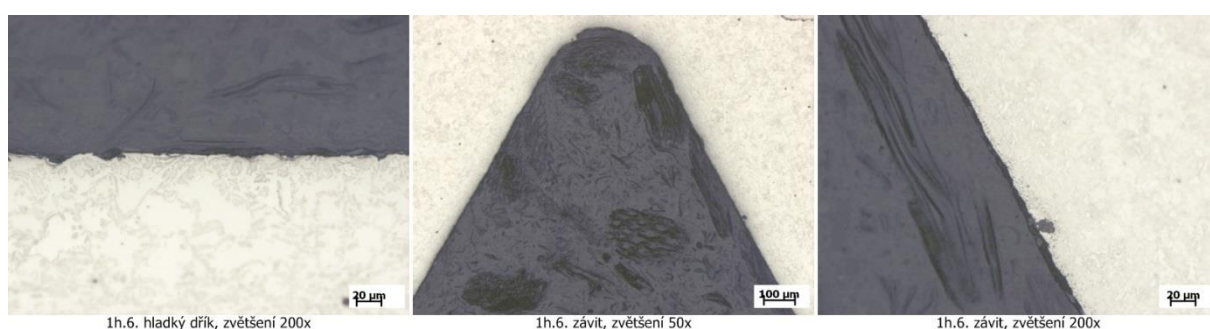
Obrázek 35: Metalografický výbrus vzorku 1h.4.

Snímek řezu metalografického výbrusu vzorku 1h.5.



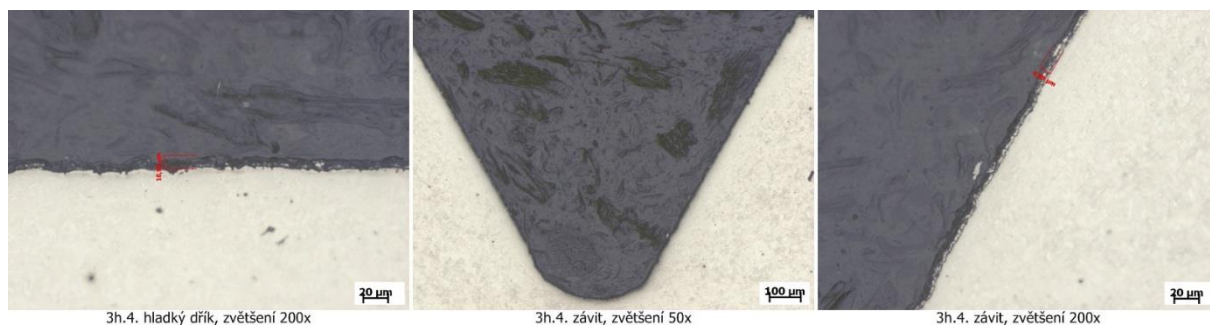
Obrázek 36: Metalografický výbrus vzorku 1h.5.

Snímek řezu metalografického výbrusu vzorku 1h.6.



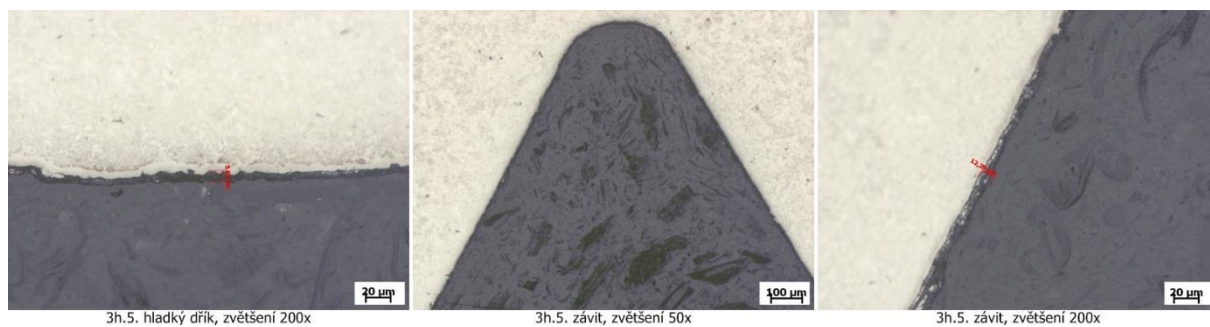
Obrázek 37: Metalografický výbrus vzorku 1h.6.

Snímek řezu metalografického výbrusu vzorku 3h.4.



Obrázek 38: Metalografický výbrus vzorku 3h.4.

Snímek řezu metalografického výbrusu vzorku 3h.5.



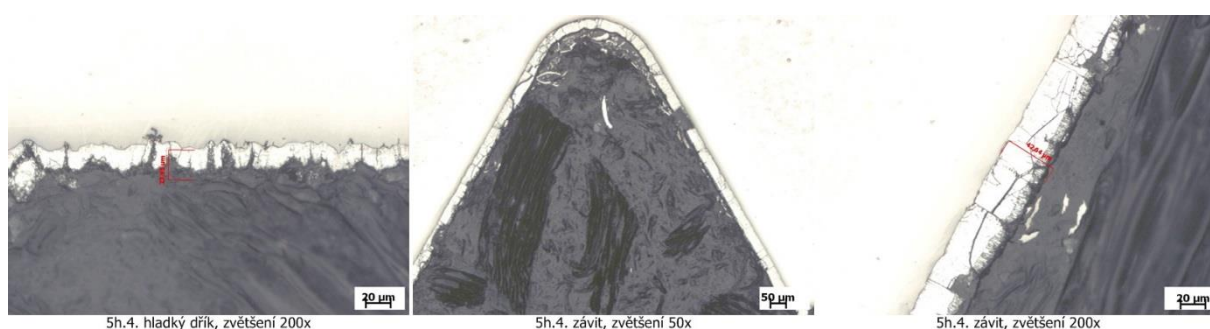
Obrázek 39: Metalografický výbrus vzorku 3h.5.

Snímek řezu metalografického výbrusu vzorku 3h.6.



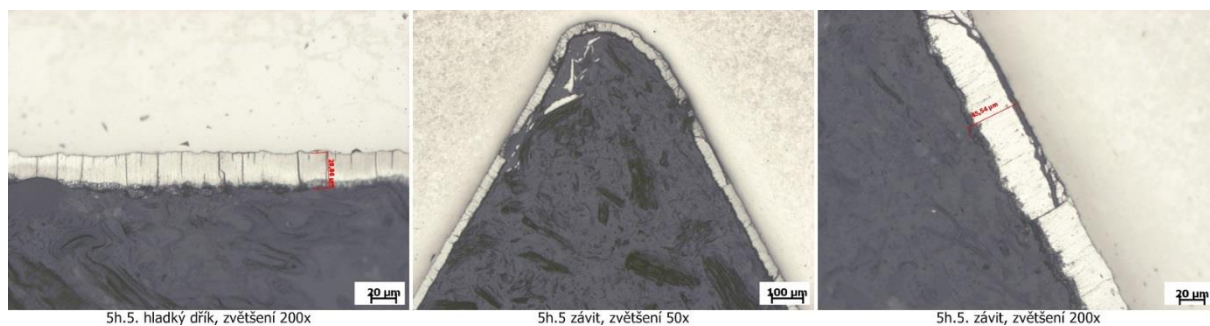
Obrázek 40: Metalografický výbrus vzorku 3h.6.

Snímek řezu metalografického výbrusu vzorku 5h.4.



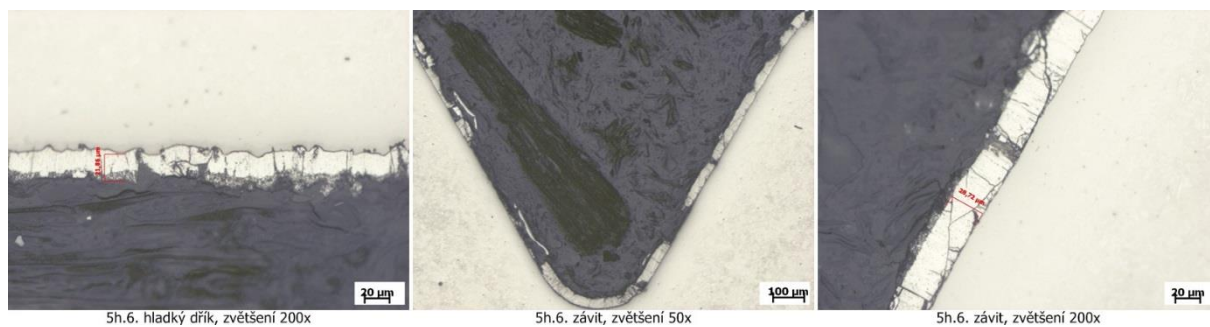
Obrázek 41: Metalografický výbrus vzorku 5h.4.

Snímek řezu metalografického výbrusu vzorku 5h.5.



Obrázek 42: Metalografický výbrus vzorku 5h.5.

Snímek řezu metalografického výbrusu vzorku 5h.6.



Obrázek 43: Metalografický výbrus vzorku 5h.6.

11.2. Vzorky pro zkoušku korozní odolnosti

Vzorky před expozicí v solné mlze



Obrázek 44: Vzorky před korozní zkouškou

Vzorky po 24 hodinách expozice v solné mlze



Obrázek 45: Vzorky po 24 hod v korozní komoře

Vzorky po 48 hodinách expozice v solné mlze



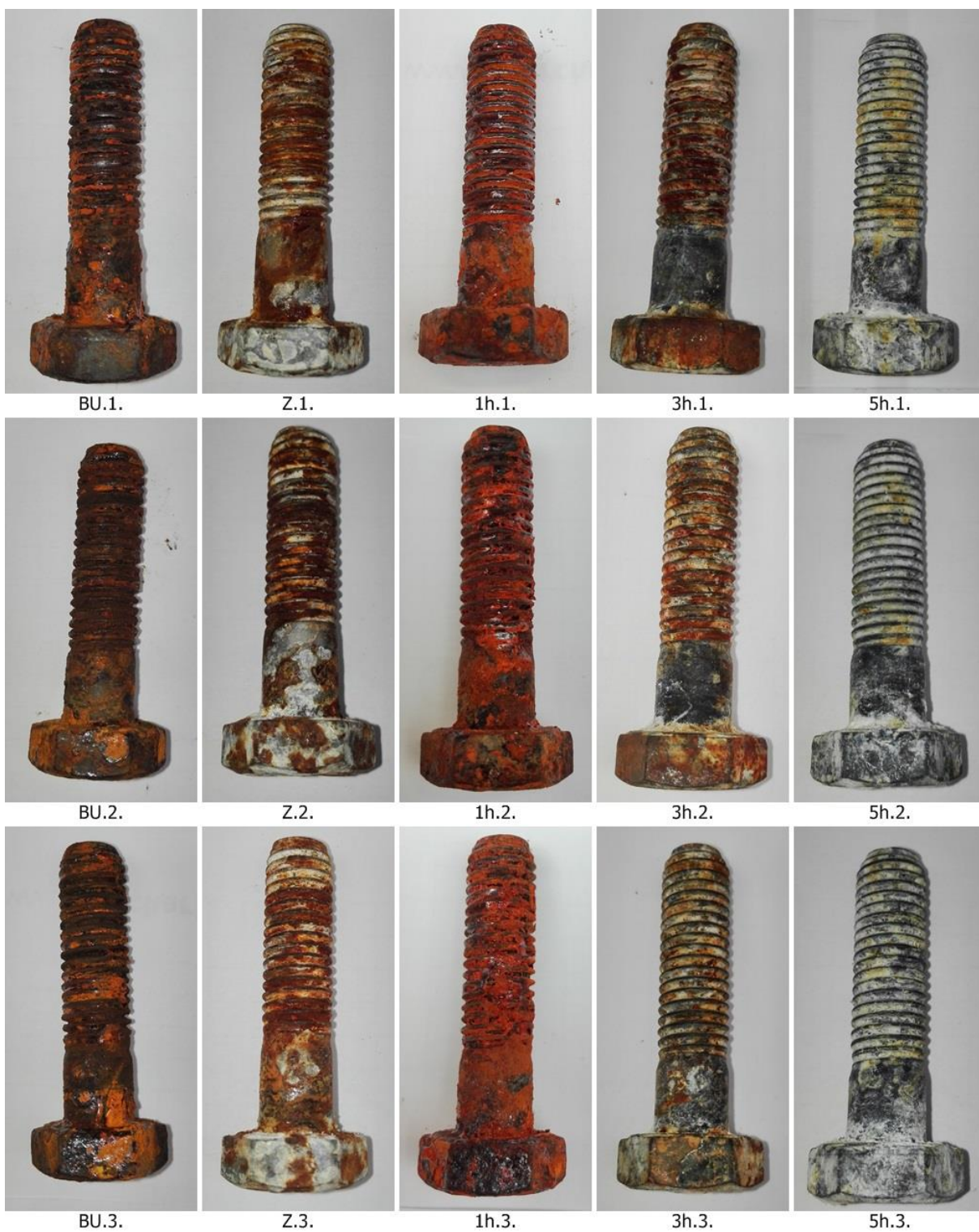
Obrázek 46: Vzorky po 48 hod v korozní komoře

Vzorky po 72 hodinách expozice v solné mlze



Obrázek 47: Vzorky po 72 hod v korozní komoře

Vzorky po 96 hodinách expozice v solné mlze



Obrázek 48: Vzorky po 96 hod v korozní komoře

Vzorky po 120 hodinách expozice v solné mlze



Obrázek 49: Vzorky po 120 hod v korozní komoře

Vzorky po 144 hodinách expozice v solné mlze



Obrázek 50: Vzorky po 144 hod v korozní komoře

Vzorky po 168 hodinách expozice v solné mlze



Obrázek 51: Vzorky po 168 hod v korozní komoře

Vzorky po 192 hodinách expozice v solné mlze



Obrázek 52: Vzorky po 192 hod v korozní komoře

Vzorky po 216 hodinách expozice v solné mlze



Obrázek 53: Vzorky po 216 hod v korozní komoře

Vzorky po 240 hodinách expozice v solné mlze



Obrázek 54: Vzorky po 240 hod v korozní komoře

Vzorky po 264 hodinách expozice v solné mlze



Obrázek 55: Vzorky po 264 hod v korozní komoře

Vzorky po 288 hodinách expozice v solné mlze



Obrázek 56: Vzorky po 288 hod v korozní komoře

Vzorky po 312 hodinách expozice v solné mlze



Obrázek 57: Vzorky po 312 hod v korozní komoře

Vzorky po 336 hodinách expozice v solné mlze



Obrázek 58: Vzorky po 336 hod v korozní komoře