



Masarykova univerzita

Přírodovědecká fakulta

Ústav chemie



Pasivace a korozní ochrana kovových materiálů

Bakalářská práce

Brno 2010

Lenka Gavendová

Prohlašuji tímto, že jsem zadanou bakalářskou práci vypracovala samostatně pod vedením doc. RNDr. Libuše Trnkové, CSc. a uvedla v seznamu literatury veškerou použitou literaturu a další zdroje.

V Brně dne 25. 5. 2010

Gavendová Lenka

Poděkování

Tato práce vznikla s podporou projektu INCHEMBIOL (MSM 0021622412) a BIO-ANAL-MED (LC06035) od MŠMT R. Dále chci poděkovat Doc. RNDr. Libuši Trnkové za vedení mé bakalářské práce, Ing. Katce Klosové za pomoc při práci v laboratoři a Mgr. Sylvě Holubové za pomoc v konečných úpravách mé bakalářské práci.

Obsah

1. Úvod.....	5
2. Teoretická část.....	6
2. 1. Koroze.....	6
2. 1. 1. Podle vnitřního mechanismu.....	6
2. 1. 2. Podle druhu korozního prostředí.....	7
2. 1. 3. Podle kombinace s vnějšími činiteli.....	9
2. 1. 4. Podle druhu korozního napadení.....	9
2. 2. Pasivace.....	10
2. 3. Ochrana kovových materiálů.....	12
2. 3. 1. Ochrana proti korozi ochrannými povlaky.....	17
2. 3. 1. 1. Tvorba povlaků elektrochemickými metodami.....	21
2. 3. 1. 1. 1. Galvanické pokovování.....	21
2. 3. 1. 1. 2. Chemické povrchové úpravy.....	25
2. 3. 1. 1. 3. Konverzní povlaky.....	25
2. 3. 1. 1. 4. Bezproudivé pokovování.....	26
2. 3. 2. Trendy moderní doby.....	26
3. Praktická část.....	28
3. 1. Použité chemikálie.....	28
3. 2. Přístrojové vybavení.....	28
3. 3. Použité vzorky.....	29
3. 4. Metody.....	29
3. 4. 1. Galvanické poměďování.....	30
3. 4. 2. Galvanické pozinkování.....	31
3. 4. 3. Postup pokovení.....	32
4. Výsledky a diskuze.....	36
4. 1. Měď.....	39
4. 2. Zinek.....	43
4. 3. Měď a zinek.....	44
5. Závěr.....	46
6. Literatura.....	47

1. Úvod

Koroze, jako destruktivní a nežádoucí proces týkající se kovových i nekovových materiálů, je věčné téma na celém světě a zcela určitě se s ní každý setkal. Neustále se pracuje na přípravě nových materiálů, které by vzniku nebo pokračování koroze zabránily, a také materiálů, které by byly proti korozi odolné, a to i v těch nejvíce agresivních podmínkách.

S bojem s korozi se u různých materiálů setkávají i konzervátoři a restaurátoři. Pro konzervování a restaurování kovů je většinou velice důležité najít tu správnou ochranu, která by korozi zcela zastavila nebo jí omezila. Je pro ně podstatné znát i vlastnosti materiálů a jejich složení. Předkládaná bakalářská práce je zaměřena na možnost ochrany proti korozi u kovového materiálu. Z hlediska požadavků konzervátorů a restaurátorů, často vytvořit identickou kopii kovového předmětu, se nabízí možnost ochrany pomocí nanesené vrstvy kovu, která chemickým nebo elektrochemickým reakcím, způsobující rozrušování materiálů, více odolává. Proto se v této práci budeme zabývat ochranou proti korozi pomocí galvanického pokovení.

2. Teoretická část

2. 1. Koroze

Koroze je samovolné vzájemné působení mezi prostředím a kovovým či nekovovým materiálem. Materiál může být složený z organických nebo anorganických látek (např. horniny, plasty), které vlivem chemické nebo elektrochemické reakce znehodnocuje daný materiál.

Příčiny, ovlivňující průběh koroze, rozdělujeme na tři části:

- parametry materiálu (složení kovu, struktura kovu, síla jeho znečištění a vnitřní pnutí),
- parametry předmětu (vzhled a materiálové složení povrchu),
- parametry prostředí (teplota a teplotní změny, vlhkost, fyzikální a chemický charakter přítomné tuhé fáze, inhibitory a stimulatory koroze).

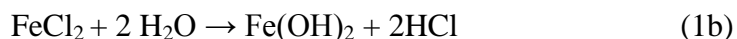
Korozi můžeme rozdělit podle několika hledisek (viz kapitoly 2. 1. 1. – 2. 1. 4.) [1, 2, 3, 4].

2. 1. 1. Podle vnitřního mechanismu

Chemická koroze probíhá pouze v suchých plynech za vysoké teploty, např. ocelový proužek v kyselině chlorovodíkové (rovnice 1), kdy povrch kovu postupně koroduje, v přítomnosti solí nebo vzduchu (např. sodík a draslík na vzduchu ihned reaguje a ro díky vzdušné vlhkosti) [3].



a pokud je ve vzduchu vlhkost



Chemická koroze může probíhat v oxidačním nebo redukčním prostředí. Nejčastěji se jedná o oxidační prostředí. Příklad chemické koroze v oxidačním prostředí je vytvoření okují na kovu či slitině působením kyslíku. Průběh vznikajících oxidů závisí na vytvoření ochranné vrstvy na povrchu kovu. Rychlost oxidace určuje Pilling-Bedworthovo pravidlo. Toto pravidlo vyjadřuje poměr (Pilling-Bedworth ratio) mezi molovým objemem vzniklé sloučeniny (V_{MeO}) a atomovým objemem kovu (V_{Me}). Pokud je výsledný poměr menší než 1, má vzniklá vrstva špatné ochranné vlastnosti, pórovitou strukturu a rychlost oxidační

reakce je velká. Do této skupiny zařazujeme kovy 1. a 2. A skupiny. Pro další skupinu kovů (Cd, Al, Pb, Zn, Ni, Be, Cu, Co, Fe, Cr, Mo), tedy kovy, které mají výsledný poměr větší nebo rovný jedné, je charakteristická tvorba souvislé oxidační vrstvy, nedochází ke vzniku mechanického pnutí a má ochranný charakter [2, 3, 5].

U redukčního prostředí se můžeme setkat s vodíkovou křehkostí, vodíkovou korozi, vodíkovou nemocí. Mezi plyny působící korozi v redukčním prostředí řadíme vodík, methan, amoniak [3].

Elektrochemická koroze (fyzikálně-chemická koroze) patří mezi nejrozšířenější druh koroze probíhající v elektrolytech, tedy ve vodivém prostředí, kdy dochází ke změně nosiče náboje z elektronu na ion a naopak. Tato koroze zahrnuje vždy dvě dílčí reakce - anodovou a katodovou. Anodová (polarizační) reakce odpovídá oxidaci kovu, vlastní korozi. Katodová reakce, zvaná též depolarizační, odpovídá současné redukci kyslíku rozpuštěného v elektrolytu. Obě reakce nemohou probíhat samostatně, pokud elektrodou (korodujícím kovem) neprochází žádný vnější proud. Řadíme je mezi sprážené reakce, protože jsou na sebe vzájemně vázány kvůli zachování elektroneutality [5, 6].

2. 1. 2. Podle druhu korozního prostředí

Atmosférická koroze je druh elektrochemické koroze, která patří mezi nejčastější koroze vůbec. Mezi hlavní činitele patří vlhkost a její změny, pak srážky, prach, plyny přítomné ve vodní páře (O_2 , CO_2 , SO_2 , N_2), kapaliny s velmi vysokou agresivitou, znečištěné prostředí a sluneční svit. Pro průběh tohoto druhu koroze je tenký film elektrolytu (vody) podmínkou. Vrstvička o tloušťce 50 až 150 μm vzniká kondenzací vodních par obsažených ve vzduchu. Její vznik je tedy podmíněn relativní vlhkostí vzduchu. Pro nerovnoměrný povrch stačí ke vzniku vrstvičky nižší relativní vlhkost (60%), což můžeme označit za kritickou relativní vlhkost. Při relativní vlhkosti vyšší než 60% vzniká elektrochemická vlhkost. Důležitý význam má i kyslík, který proniká tenkým filmem a účastní se katodické reakce jako depolarizátor a tím urychluje korozi. Anodové reakce mohou přispívat k vytvoření pasivační vrstvy (například u hliníku) [1, 3, 5, 7].

Rychlost koroze závisí na aktivitě povrchového vodního filmu, aktivitě stimulatorů koroze, teplotě (při nízkých teplotách se koroze zastavuje zmrznutím elektrolytu), vlastnostech kovů a agresivitě prostředí.

Podle normy STN ISO 9223 klasifikujeme atmosféru podle agresivity koroze do pěti stupňů: [1, 5]

- C1 - velmi nízká: atmosféry uzavřených, klimatizovaných místností, v nichž nedochází ke kondenzaci vody,
- C2 - nízká: vztahuje se na prostory, v nichž dochází k občasné kondenzaci,
- C3 - střední: odpovídá suchým klimatům,
- C4 - vysoká: odpovídá vlhkým oblastem za působení atmosférických nečistot průmyslových měst, přístavů aj..
- C5 - velmi vysoká.

Z oblasti koroze v kapalinách má největší význam koroze ve vodách. Do styku s vodou přicházejí vodní stroje, stroje a zařízení na výrobu páry, chladicí systémy motorů, kompresorů a jiných strojů, rozvodná potrubí a armatury pitných a průmyslových vod aj. Agresivita vod z hlediska koroze je kromě tvrdosti závislá na hodnotě pH, na množství plynů rozpuštěných ve vodě, hlavně kyslíku, na teplotě a proudění vody. Kyslík se v průběhu elektrochemické koroze uplatňuje jako depolarizátor. Vody pro průmyslové účely se změkčují, chemicky upravují a odplyňují [1, 5].

Rozdělení vod podle agresivity:

- měkká voda - středně agresivní,
- tvrdá voda - nejméně agresivní (uhličitán vápenatý zabraňuje korozi),
- mořská voda – nejagresivnější.

Koroze v půdě. Půdu tvoří plynná, kapalná a tuhá fáze. Korozním prostředím je kapalná fáze půdy, která jí dává elektrickou vodivost, tudíž se dá říci, že se jedná o korozi v kapalinách. Z plynné fáze se uplatňuje kyslík opět jako depolarizátor [1, 5, 7].

Činitelé půdní koroze jsou vlhkost, přístup vzduchu, složení půdy, obsah chemikálií, vodíkových iontů a nečistot. Rovnoměrnost koroze ovlivňuje nehomogenita půdy a tím i vlhkost. Půdy písčité mají nejmenší vlhkost, větší přístup vzduchu a probíhá v nich více rovnoměrná koroze. Půdy hlinité až jílovité jsou kyselé půdy, probíhá tam koroze za přístupu vodíkových iontů a je charakteristická důlkovou korozí. Agresivita půdy je vyšší s vyšším podílem humusu a menším podílem vápníku [1, 5, 7].

Ideální i pro biologickou korozi je vodné prostředí, které prospívá růstu mikroorganismů. Mikroorganismy nenapadají kov přímo, ale mohou vytvářet podmínky pro vznik koroze, urychlovat nebo zpomalovat anodovou či katodovou reakci nebo mohou

měnit odolnost kovu díky látkovému metabolismu či jeho produktu. Pro kov jsou nejnebezpečnější anaerobní druhy mikroorganismů, které odebírají kyslík aniontům (nejčastěji síranovým), brání polarizaci a zplodiny, jako je síra a sulfan, pak působí korozně. Bakterie a plísně vytvářejí anodická a katodická místa, proto tento druh koroze řadíme mezi elektrochemickou [1, 5].

Biologickou korozi ovlivňuje kromě přítomnosti vody a vlhkosti ještě pH, teplota, koncentrace solí a kyslíku v okolí. Často k biologické korozi dochází u materiálů z kůže, dřeva nebo textilu, kde jsou napadeny přímo přírodní látky [5, 7].

2. 1. 3. Podle kombinace s vnějšími činiteli [1]

- Koroze při mechanickém namáhání materiálu,
- koroze při únavě materiálu,
- vibrační koroze,
- korozní praskání.

2. 1. 4. Podle druhu korozního napadení

Vznik koroze ovlivňuje spousta faktorů a každý faktor působí různě na jiný druh materiálu. Kov proto může být napaden korozí rovnoměrně nebo nerovnoměrně.

Rovnoměrná koroze vzniká rovnoměrně po celém povrchu kovu se stejnou korozní rychlostí. Postup koroze je velmi snadno kontrolovatelný a předvídatelný [1, 8].

Nerovnoměrná koroze vzniká za předpokladu, že povrch materiálu není zcela homogenní nebo se nachází v heterogenním prostředí. Často dochází k rozpadnutí materiálu v důsledku špatné předvídatelnosti postupu a rychlosti koroze [1, 5].

Druhy nerovnoměrné koroze [1, 9]:

- galvanická koroze - nachází se u dvou navzájem spojených odlišných kovů, z nichž katoda, ušlechtilejší kov, koroduje pomaleji než by korodoval sám a kov méně ušlechtilý (anoda) naopak rychleji [1].
- bodová koroze - vzniká při lokálním porušení, kdy dochází k velmi hlubokým důlkům s úzkým hrdlem. Zárodek důlku vzniká samostatně, na rozdíl od štěrbinové koroze [1, 5].
- korozní praskání - dochází k prasknutí materiálu vlivem zvýšené teploty, korozního prostředí a tahového pnutí. Trhliny se často nacházejí v místě lokálního porušení

pasivní vrstvy a v místě bodové koroze. Mohou se šířit po hranicích zrn, pak se šíří do interkrystalicky nebo napříč zrn, pak je to transkrystalicky [1, 10].

- mezikrystalová a transkrystalová koroze - vzniká např. snížením obsahu chromu pod hranici pasivovatelnosti (pod 12%) v blízkosti hranic zrn, kdy tak dochází ke ztrátě soudružnosti těchto zrn a snížení mechanických vlastností. Je to způsobeno tzv. precipitací (vysrážení) karbidů s vysokým obsahem chromu. Karbidy se vysrážejí např. při svařování (zcitlivění) [1, 9].
- selektivní koroze - dochází u slitin, kdy se některá složka začne rozpouštět dříve. Příklad selektivní koroze může být odzinkování mosazi, tedy rozpouštění zinku z jeho slitiny s mědí nebo koroze dvoufázových feriticko-austenitických fází [1].
- erozní koroze - rychlost přirozené koroze je umocněna proudícím okolím, jehož výsledek je porušování pasivní vrstvy. Dochází ke vzniku rýh, kapkovitých prohlubní, vlnek apod. Objevuje se především v potrubích s proudícím médiem, kde se nacházejí nepatrné pevné nebo plynné (bublínky) nehomogenity [1].
- koroze za napětí - dochází k ní u materiálu, který je pod trvalým napětím [9].
- vibrační koroze - mechanický druh koroze, u které dochází ke ztrátě pevnosti [9].
- kavitace - proces, při kterém z bodové koroze při lokálním poklesu tlaku vznikají dutiny a prohloubeniny. Kavítaci můžeme nalézt u lodních šroubů, turbín, čerpadlech atd., [1, 4, 7, 9].

2. 2. Pasivace [1, 6, 7]

Pasivace je samovolný nebo řízený vznik ochranné bariéry (vrstvy) na povrchu kovu, která chrání kov před okolním prostředím a zpomalí nebo zcela zabraňuje rozšíření koroze. Pasivita kovu je vlastnost kovu udržet stabilní pasivní vrstvu a ochraňovat jí před vlivem vnějšího prostředí.

Kov ve styku se silně kyselým a oxidačním prostředím zcela ztrácí schopnost rozpouštění. To je například nevýhoda pasivace, kdy chceme kov anodicky rozpustit. Jev lze charakterizovat jako posun ionizačního potenciálu k hodnotám ušlechtlejších kovů (tab. 1.). Takové chování nacházíme u železa, chromu nebo hliníku v koncentrované kyselině dusičné nebo sírové [7].

Tab. 1 Standardní ionizační potenciály E některých kovů [7].

Reakce					E (V)
K	←	K^+	+	e^-	- 2, 925
Ba	←	Ba^{2+}	+	$2 e^-$	- 2, 900
Ca	←	Ca^{2+}	+	$2 e^-$	- 2, 870
Na	←	Na^+	+	e^-	- 2, 714
Mg	←	Mg^{2+}	+	$2 e^-$	- 2, 370
Be	←	Be^{2+}	+	$2 e^-$	- 1, 850
U	←	U^{3+}	+	$3 e^-$	- 1, 800
Al	←	Al^{3+}	+	$3 e^-$	- 1, 660
Ti	←	Ti^{2+}	+	$2 e^-$	- 1, 630
Zr	←	Zr^{4+}	+	$4 e^-$	- 1, 530
Mn	←	Mn^{2+}	+	$2 e^-$	- 1, 180
Zn	←	Zn^{2+}	+	$2 e^-$	- 0, 763
Cr	←	Cr^{3+}	+	$3 e^-$	- 0, 740
Fe	←	Fe^{2+}	+	$2 e^-$	- 0, 440
Cd	←	Cd^{2+}	+	$2 e^-$	- 0, 403
Tl	←	Tl^+	+	e^-	- 0, 336
Co	←	Co^{2+}	+	$2 e^-$	- 0, 277
Ni	←	Ni^{2+}	+	$2 e^-$	- 0, 250
Sn	←	Sn^{2+}	+	$2 e^-$	- 0, 136
Pb	←	Pb^{2+}	+	$2 e^-$	- 0, 126
H_2	←	$2 H^+$	+	$2 e^-$	- 0, 000
Cu	←	Cu^{2+}	+	$2 e^-$	0, 337
2 Hg	←	Hg_2^{2+}	+	$2 e^-$	0, 789
Ag	←	Ag^+	+	e^-	0, 799
Pd	←	Pd^{2+}	+	$2 e^-$	0, 987
Au	←	Au^{3+}	+	$3 e^-$	1, 500

Přirozená pasivní vrstva na povrchu kovu se pravidelně v nepříznivých podmínkách pro kov obnovuje. Rychlost obnovení pasivní vrstvy závisí na oxidačních podmínkách

prostředí, ale zpravidla bývá velká. Například ocel o tloušťce ochranné vrstvy 10 nm se ve zředěné kyselině sírové obnoví pasivní vrstva během hodiny. Pokud se pasivní vrstva obnoví nad optimální hodnoty své tloušťky, může to pak vést k opačným účinkům, tj. degradaci materiálu a ztrátě ochrany kovu [5, 6].

Ke vzniku umělé pasivní vrstvy dochází na dokonale vyčištěném a odmaštěném povrchu kovu. Takového povrchu docílíme chemickým čištěním, tzv. mořením. Moření má předepsaný postup bez ohledu na druh mořícího přípravku. Nejdřív musíme odmastit povrch a odstranit mechanické nečistoty a potom aplikujeme mořící prostředek. Doba působení mořícího prostředku závisí na druhu kovu a prostředku, míře znečištění povrchu a teplotě. Po uplynutí doby působení prostředku dochází k opláchnutí vodou o vysokém tlaku (min. 12 MPa). Moření může probíhat třemi způsoby, a to moření pastou, postřikem anebo ponorem v lázni. Po moření je povrch sjednocený, dokonale čistý a matný [11, 12, 13].

Jakmile máme dokonale čistý povrch, můžeme použít pasivační prostředek. Po aplikaci tohoto prostředku okamžitě dojde ke vzniku pasivní vrstvy, která je o několik řádů silnější než při vzniku přirozené pasivní vrstvy (autopasivace). Používá se zejména v energetice, chemickém průmyslu, automobilovém průmyslu apod. [11, 14].

Pasivní vrstva je nejčastěji porušena tepelně v oblasti sváru anebo jiného tepelného namáhání, chemicky nebo mechanickým náletem, otěrem, zalisováním cizího materiálu. V případě poškození pasivní vrstvy je nezbytné okamžitě zajistit vznik nové pasivní vrstvy [11].

2. 3. Ochrana kovových materiálů

Cílem je ochránit kov před vlivem okolního prostředí způsobující korozi nebo zpomalit postup koroze předmětu případně ji zcela zastavit. Jednotlivé možnosti ochrany můžeme kombinovat, což zvyšuje šanci kov chránit. Mezi základní metody protikorozní ochrany patří [5, 7]:

- správná volba materiálu,
- konstrukční úpravy,
- úprava korozního prostředí,
- elektrochemická ochrana,
- ochranné povlaky [5, 7, 15].

Správná volba materiálu

Musíme si dopředu promyslet, v jakém prostředí a jak dlouho se bude nacházet daný materiál, k jakým účelům bude sloužit a jaké problémy mohou nastat a podle toho zvolíme ideální materiál. Pro volbu materiálu slouží celá řada databází v několika korozních sbornících, kde se dočteme informaci o materiálu v různém korozním prostředí, tj. o korozní rychlosti materiálu v závislosti na koncentraci a teplotě média [5, 7].

Konstrukční úpravy

Vhodné konstrukční řešení může omezit nebezpečí korozního napadení a může přispět ke kvalitnější povrchové úpravě. Nosné konstrukce a nádrže se mají řešit tak, aby nevznikala místa či štěrby, ve kterých by se zadržovala srážková voda nebo agresivní kapaliny [5].

V zařízeních, ve kterých proudí kapalina, je ideální volit takové tvary, které nevedou k turbulencím – tj. prudké změny směru, překážky, taková místa, která se nebudou přehřívat nebo kde nedojde ke stagnaci [5].

Úprava korozního prostředí [5, 7, 15, 16]

Nejvýznamnější metoda ochrany je inhibice. Inhibitory výrazně zpomalují korozi svými oxidačními vlastnostmi, vytvářením pasivní vrstvy nebo vytvořením nerozpustné vrstvy na povrchu kovu zplodinami. Další účinky inhibitorů jsou, že retardují jakýkoliv průběh koroze nebo přilnou na povrch materiálu a následně zabraňují korozi. Mechanismy inhibitorů můžeme podle potřeby měnit.

Dle vlivu na mechanismus dělíme inhibitory koroze na difúzní, adsorpční a chemické. Difúzní inhibitory jsou vysokomolekulární struktury tvořící koloidní roztoky. Patří tam jak organické (například želatina), tak i anorganické (křemičitany) látky. Ke skupině adsorpčních inhibitorů řadíme některé sloučeniny aldehydů, alkylaminy, amylaminy, alkylsulfidy a mořící inhibitory používající se na odstranění okují a korozních zplodin v potrubí. Třetí, chemická, skupina inhibitorů pomáhá tím, že na povrchu kovu vytvoří nerozpustnou vrstvu produktů, která korozi brání.

Dále můžeme agresivní prostředí upravit změnou fyzikálních parametrů, tj. snížením teploty, tlaku, napětí materiálu, vibrace. Změnu těchto parametrů musíme pečlivě zvážit.

Nakonec můžeme prostředí zbavit agresivních látek, které se účastní korozních reakcí. Tohoto můžeme dosáhnout použitím vysoušedel, změnou rychlosti proudění, vyhříváním, při kterém snížíme relativní vlhkost pod kritickou hranici nebo odstraněním kyslíku a ostatních plynů tzv. stripováním, ohřevem, snížením parciálního tlaku vzduchu nad kondenzátorem nebo chemickými metodami, vazbou kyslíku na alkalizační látky (hydrazin aj.).

Elektrochemická ochrana

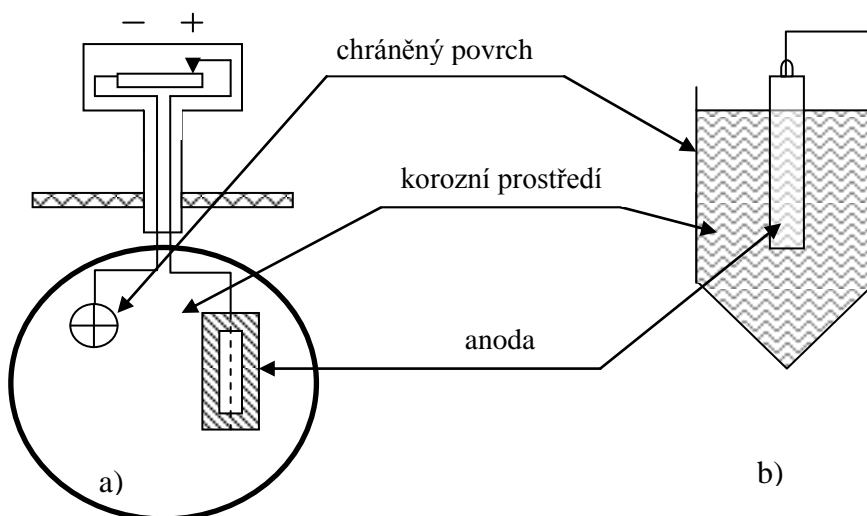
Aktivní elektrochemickou ochranou se označují postupy, které se používají v korozních procesech probíhajících elektrochemickým mechanismem. Při této ochraně se ovlivňuje hodnota elektrodového potenciálu, která má rozhodující význam v korozním procesu. Podle směru polarizace, tj. posunu potenciálu od jeho původní hodnoty, se rozlišuje katodová a anodová ochrana. Katodová ochrana je posun potenciálu kovu záporným směrem a při anodové ochraně se posouvá potenciál kladným směrem do oblasti pasivity. Podmínkou elektrochemické ochrany je trvalý ponor v prostředí elektrolytu a její výhodou je použití i při proudícím médiu. Anodová ochrana se používá převážně na ochranu vnitřních povrchů zařízení v některých chemických výrobcích (např. antikorozi chladiče kyseliny sírové, prostředí kyseliny fosforečné, zásobní nádrže na kapalná hnojiva). Na ochranu venkovních povrchů zařízení uložených v zemi nebo ve vodě se používá výlučně katodová ochrana – plynovody, ropovody, podmořské konstrukce, lodě. Zde je ochranný účinek založený hlavně na alkalizaci roztoku [5, 7].

Katodová ochrana

Katodovou polarizací dochází postupně ke snižování hodnoty anodové proudové hustoty a tedy i ke snižování korozního rozpuštění kovu. Účelem je snížit hodnotu proudové hustoty tak, aby se rychlost koroze snížila pod technicky významnou resp. přijatelnou hodnotu. Katodová ochrana je založena na poklesu korozní rychlosti buď přímým potlačením anodového rozpuštění, nebo nepřímou pasivací (i v případě katodové polarizace), protože dochází k alkalizaci roztoku a odstranění chloridů při povrchu chráněného kovu [5].

Katodová ochrana s použitím venkovního zdroje proudu

V tomto případě je chráněný kov (zařízení) připojený na záporný pól jednosměrného zdroje proudu, kladný pól je zapojený na pomocnou anodu. Vložením ochranného proudu se kovovému povrchu vnutí zápornější potenciál, při kterém kationy chráněného kovu nepřechází do roztoku (obr. 2.). Anody mohou být vyrobené z kovů, které se anodicky rozpouštějí (uhlíková ocel), z těžko rozpustných materiálů (grafit) nebo z nerozpustných materiálů (platina, platinový titan). [5, 15]



Obr. 2 Schéma katodové ochrany.

a) s vnějším zdrojem proudu, b) s obětovanou anodou

[překresleno z 5]

Katodová ochrana s obětovanou anodou

Jako obětované anody (zapojí se na kladný pól, probíhá na ní oxidace a poté se rozpustí) se používají kovy, které mají zápornější elektroodový potenciál než chráněný kov (slitiny hořčíku, zinku, hliníku) [5].

Anodová ochrana [5,15]

Její úlohou je pasivovat nebo udržovat potenciál chráněného kovu v rozmezí, které odpovídá potenciálové oblasti pasivity kovů (rozmezí kladnějších hodnot potenciálů). Anodová ochrana se dá aplikovat jen u pasivovatelných kovů. Udržování potenciálu v oblasti pasivity se dosahuje venkovním zdrojem jednosměrného proudu, chráněný kov je zapojený na kladný pól zdroje.

Nejvýhodnější stav pasivity je ten, kdy se kov dostane do tohoto stavu samovolně a ve stavu pasivity se i udrží. Podle vzájemné polohy anodové polarizační křivky a polarizační křivky depolarizační reakce může však v praxi nastat stavy, kdy:

- kov samovolně prochází do aktivního stavu a do pasivity se dostane jen venkovním zásahem (posun potenciálu),
- kov je buď v aktivním, nebo pasivním stavu, k přechodu z jednoho do druhého stavu pasivity může dojít jen venkovním zásahem (posun potenciálu).

Ochranné povlaky [5, 7, 17]

Vytváření povlaků na povrchu kovu patří k nejčastějším používaným prostředkům protikorozi ochrany a taky k prostředkům, které mění funkční vlastnosti výrobku a také jeho vzhled. Největší zastoupení mezi povrchovými úpravami touto ochranou mají ze 70 % organické povlaky, 20% úprav představují různé druhy kovových povlaků a 10% jiné až speciální typy povlaků.

Z organických povlaků se nejvíce používají nátěry. Nátěr se skládá ze dvou vrstev – základní nátěr (primer), který má zabezpečit elektrochemickou ochranu oceli a organický povlak prodlužuje životnost zinkového povlaku, z anorganických povlaků plní tuto úlohu na zinkovém povlaku konverzní povlak vytvořený chromátováním. Pod organické povlaky se často používá fosfátový konverzní povlak. Jeho funkce spočívá v lepší přilnavosti následujícího organického povlaku, který zase utěsňuje póry přítomné v konverzních povlacích.

Kovové povlaky se dají nanášet na základní materiál různými technikami – např. galvanickým pokovováním, tepelnými procesy (pokovování z tavenin kovů, žíravé stříkání, difúzní pokovování), vakuovým nanášením a elektrolytickým pokovováním z kovů.

Z anorganických povlaků mimo konverzních povlaků mají velký význam smalty, které se vyznačují výbornou chemickou odolností proti různým činidlům (kromě alkálií a kyseliny fluorovodíkové), na druhou stranu jejich nevýhodou je značná mechanická citlivost.

Ochranné kovové povlaky, zvláště pokud mluvíme o tenkých galvanických povlacích, nemůžeme považovat za nepřístupnou bariéru, která mechanicky chrání základní kov (nejčastěji ocel) od korozního prostředí. V systému podklad – povlak se

uplatňuje celá řada faktorů mechanických i chemických, které mají vliv na životnost a účinnost ochrany. Základní vlastnost povlaku je jeho chování k základnímu (podkladovému) kovu. Podle vzájemného vztahu podkladu a povlaku se potom povlaky dělí na anodové a katodové.

Anodové povlaky

Jsou to povlaky, které přednostně korodují a tak elektrochemicky chrání podklad. Plní funkci obětované anody a posouvají potenciál podkladového kovu do oblasti přijatelné korozní rychlosti. Řadíme sem především zinkové povlaky na oceli, částečně i kadmiové, slitinový povlak Al-Zn. Korozní potenciál zinku je za běžných podmínek dostatečně záporný v porovnání s korozním potenciálem ocele, takže ocel je v tomto spojení chráněna katodově [5].

Katodové povlaky [5]

Mezi tyto povlaky patří ty, které v korozním článku podklad-povlaky se chovají jako katoda a podkladový kov je anodou, tedy koroduje. Vzhledem k velké ploše katody (povlaku) a malé ploše anody (podkladový kov v místě poruchy) může dojít k značné urychlené korozi v místě poruchy (pór, prasklina, trhлина apod.). Ochranná účinnost je tedy dána jejich bariérovým účinkem, který si vyžaduje jejich dokonalou celistvost.

Mezi katodové povlaky patří různé typy povlaků, např. kovy, které jsou elektrochemicky ušlechtilejší než železo (Cu, Ni, Pb, Sn, drahé kovy, Ag, Au), ale i kovy, které se v daném prostředí velmi lehko pasivují (Al, Cr).

Vylučováním slitinových nebo vícevrstevných povlaků se rozšířily možnosti ochranného účinku galvanických povlaků. Dosáhnout bezporuchovost povlaků je dost problematické, proto vytvářením kombinovaných povlaků se zabezpečí prodloužení času, který je potřebný na jejich pokorodování.

2. 3. 1. Ochrana proti korozi ochrannými povlaky [5, 15, 17]

Pro správné přilnutí ochranného povlaku k povrchu musí být provedena správná příprava povrchu. Před pokovováním musí být povrch úplně odmaštěn a zbaven nečistot, korozních zplodin a povrch musí být aktivovaný pro dobré vyloučení povlaku, dobrou přilnavost a odolnost proti korozi, a aby nebyl nekvalitní, pórovitý, drsný nebo nevzhledný.

Podle druhu nečistot se příprava povrchu rozděluje na dvě základní skupiny:

- Nečistoty, které nejsou spojené s povrchem základního materiálu, dají se tedy lehce odstranit odmaštěním. Mezi takové nečistoty patří všechny druhy mastnot, prach a kovové piliny po mechanických úpravách.
- Nečistoty, které vznikly chemickou přeměnou povrchových vrstev materiálu, jsou se základním materiálem pevně spojené. Zahrnujeme sem například oxidační zplodiny základního materiálu, kovové piliny, rez, kterou můžeme odstranit dvěma způsoby:
 - mechanicky (broušení, leštění, kartáčování, omílání, abrazivní čištění),
 - chemicky (moření, odrezování).

Mechanické odstranění [5, 13]

Upravuje se především drsnost povrchu předmětu. Při broušení nastává odběr materiálu tvrdým nástrojem – nejčastěji brousícím kotoučem přitlačeným k povrchu předmětu. Tak je materiál z povrchu vytrháván nebo vytlačován zrnem brusiva, který je z tvrdšího materiálu než broušený kov. Při kefování se snižuje drsnost broušeného povrchu. Leštění je technologická operace, při které dochází k vyrovnání nerovností a rýh, ale nedochází k odběru materiálu z povrchu.

Omílání je způsob úpravy, při které dochází k obrušování, leštění a zároveň i k zaoblování zpravidla menších předmětů hromadným způsobem brusnými tělisky, lešticími suspenzemi, často za přítomnosti chemických přípravků na zlepšení kvality povrchu nebo urychlení procesu.

Dle způsobu vzájemného pohybu obrobku (obrušovaného materiálu) a brusiva rozeznáváme:

- rotační omílání v horizontálních bubnech nebo šikmých zvonech,
- vibrační omílání v žlabech nebo kruhových nádobách,
- odstředivé omílání,
- speciální způsoby omílání.

Otryskávání neboli abrazivní čištění spočívá v opracování kovů volným proudem brusiva, které je vrhané velkou rychlostí na povrch součástky. Používá se ve slévárnách, kalírnách, hutnických provozovnách k čištění povrchu a k úpravě povrchu před metalizací, nanášením nátěrových látek, vytvářením povlaků z plastů a gumy apod.

Na abrazivní čišťení se používá křemičitý písek (dnes především na úpravu venkovních konstrukcí), korund a karbid křemíku (na pneumatické čištění, korund a karbid křemíku je trvanlivější než písek a mají rovnoměrnější zrnitost, čištění je hygieničtější a méně prašnější), ocelový a litinový granulát (používá se na čištění tryskacími koly), sekaný drát (patří mezi nejtvrďší tryskací materiál mající neomezenou životnost, neštěpí se, nedrolí, jen se otupuje a je minimálně prašný), balotina (jedná se o skleněné kuličky vzniklé granulováním roztavením skloviny velikosti 0,03 až 0,25 mm).

U kombinovaného abrazivního čištění se používá lešticí nebo brousící suspenze, která se skládá z brusiva (syntetický korund, karbid křemíku), vody a inhibitoru koroze (zabraňuje zkorodování součástek). Výhodou je bezprašnost provozu.

Chemické čištění

Chemické čištění zahrnuje procesy, při kterých vlivem chemické reakce nebo prostředí nastává fyzikální či chemická změna povrchu upravovaného kovu. Čištění může tvořit i konečnou úpravu povrchu (například barvení, leštění, bezproudové pokovování) nejen přípravu. Mezi základní chemické přípravy patří odmašťování, moření a chemické povrchové úpravy [5].

Odmašťování

Při tomto procesu se povrch kovu zbavuje přilepených nečistot, mastnot, které s povrchem nejsou chemicky vázané. Nejčastěji se odstraňují odmašťovacími rozpouštědly nebo alkalickými roztoky. Elektrolytické odmašťování, ultrazvukové a emulzní čištění a další způsoby jsou pouze jejich modifikací [5].

Odmašťování v rozpouštědlech [5]

Mastnoty znečišťující povrch jsou rozpustné v několika organických rozpouštědlech. Rychlost rozpouštění závisí na přísunu rozpouštědla k povrchu kovu a odsunu nasyceného roztoku mastnoty do rozpouštědla. Rozpustnost se zvyšuje s teplotou, nejvyšší je při bodu varu příslušného rozpouštědla.

Mezi hořlavá rozpouštědla patří benzín, petrolej, nafta a k nehořlavým pak řadíme chlorované uhlovodíky (trichloretylen, tetrachloretylen, tetrachloreten, tetrachlormetan), které jsou však jedovaté a působí narkoticky a aby se snížil rozklad těchto sloučenin,

přidávají se do nich stabilizátory (například aminy, fenoly), které reagují alkalicky, chlorofluorované deriváty methanu, ethanu a etylenu. Odmašťovat povrch můžeme ponořením do rozpouštědla, postříkem nebo pomocí par rozpouštědla.

Odmašťování alkalickými roztoky [5]

Mastnoty se odstraňují složitými fyzikálními a fyzikálně-chemickými procesy pomocí vodného roztoku alkálií smíchané s detergenty. Mezi takové procesy můžeme zahrnout smáčení povrchu, dispergování, emulgování, redepozici a stabilizaci vytvořených nepravých roztoků nečistot.

Odmašťovací roztoky a přípravky se skládají z alkalické anorganické soli, povrchově aktivní látky (smáčedla, které snižují povrchové napětí a tenzidy, jejichž funkce spočívá ve snižování mezifázového napětí) a komplexotvorné látky. Alkalické anorganické soli patří mezi základní složku, nejčastěji je používán hydroxid sodný. Významné jsou však křemičitany, mají nejlepší smáčecí, emulgační i dispergační vlastnost, ale špatně se oplachují – na rozdíl od fosforečnanů, které zlepšují oplachovatelnost předmětů.

Odmašťování v alkalických roztocích se uskutečňuje těmito způsoby:

- ponořením předmětů ve vanách (odmašťování ponořením) - málo účinný proces a k dosažení lepších výsledků je potřeba zvýšit teplotu a intenzivně míchat,
- postříkem předmětů v postřikovacích strojích (postřikové odmašťování) - účinnost se zvyšuje mechanickým působením proudem kapaliny,
- ponořením do ultrazvukové vany (ultrazvukové odmaštění) - zakládá se na kavitačních dějích, v tomto způsobu odmašťování se užívají organické rozpouštědla či vodné alkalické, neutrální nebo kyselé roztoky,
- ponořením do elektrolytické vany (elektrolytické odmaštění) - jedná se o odmašťování ponořením se zavedením elektrického proudu, je možné čistit kovové předměty katodicky nebo anodicky, v praxi se používá kombinovaného zapojení,
- parou nebo vroucí tlakovou vodou (vysokotlakové parné nebo vařící odmašťování) - ideální pro velké a velmi znečištěné kovové předměty,
- emulzní odmašťování - má výhodu v tom, že obsahují emulgátory a organické rozpouštědlo, které mají několik výhod.

Moření [5, 13]

Tento chemický děj zbavuje chemicky vázané oxidační zplodiny (okovy, rzi) z povrchu kovu rozpouštěním v kyselinách. Kyselé prostředí se používá na moření ocele a slitin, lehkých (hliníkových) a těžkých kovů (Cu, Zn, Sn, Pb, Ni, Ti a jejich slitin). Zatímco alkalické prostředí je využíváno u lehkých kovů (Al, Mg a jejich slitin).

Moření může být jako samostatná operace nebo může připravovat povrch před další úpravou, ať už chemickou nebo elektrochemickou (například galvanickým pokovováním, fosfátováním...). Pro mořící koupele jsou důležité inhibitory, které chrání očištěný povrch kovu před účinky kyselin, zpomalují reakci rozpouštění kovu. Dávkování inhibitorů se pohybuje v rozmezí 0,5 až 2,0 g/l, zvýšená koncentrace inhibitorů nemá pozitivní vliv na rychlost moření.

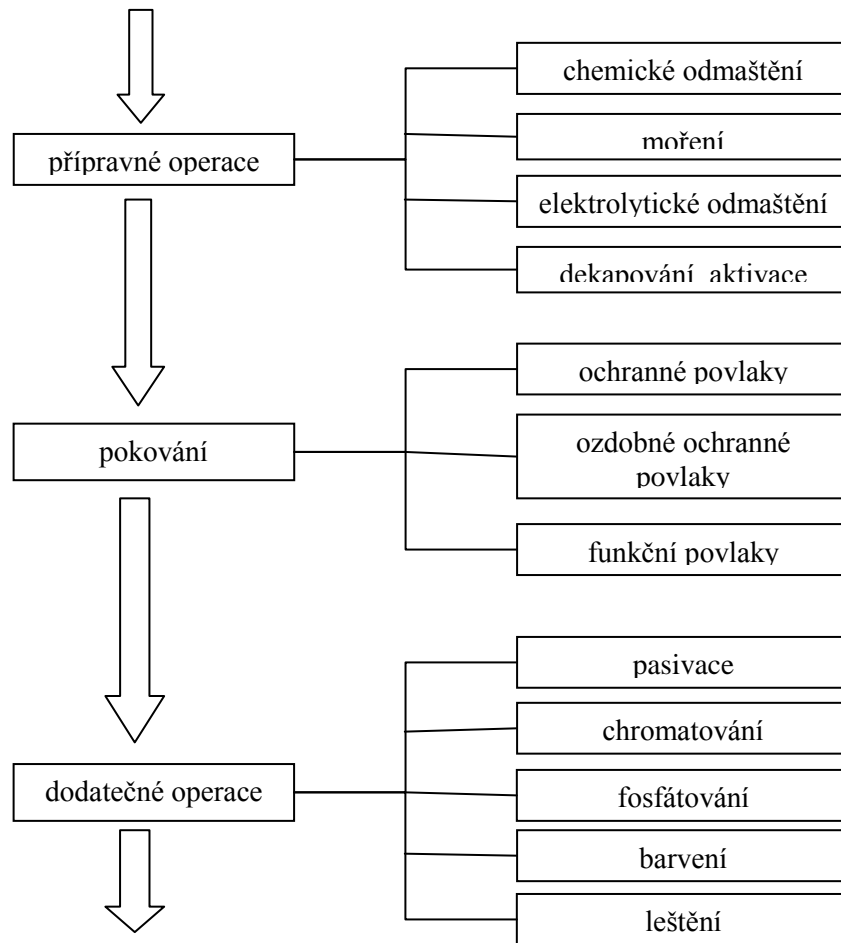
2. 3. 1. 1. Tvorba povlaků elektrochemickými metodami

Spočívá ve vytváření tenkých kovových povlaků vylučovaných většinou z roztoků elektrolytu na kovovém povrchu. Pro ochrannou funkci povlaku je základ v jeho tloušťce a porézności. Mezi technické, funkční a dekorativní povlaky patří povlaky Cu, Ni, Cr, Zn, Cd, Sn, Pb, Fe nebo jejich kombinace (s výjimkou Cu+Ni+Cr a Ni+Cr). Základní technologické metody: galvanické pokovování, poměďování, zinkování, kadmiování, niklování, chromování, cínování, stříbrnění a vylučování slitin [5].

2. 3. 1. 1. 1. Galvanické pokovování [5, 7]

Očištěný kovový povrch je zapojen jako katoda, kov, který má vytvořit ochrannou vrstvu pak jako anoda a jsou vloženy do pokovovací lázně. Povlaky z ušlechtilých kovů jsou nákladné, proto se běžně používá měď, nikl a chrom. Je ideální proti atmosférické korozi. Cílem je připravit kvalitní kovový povlak materiálu s požadovanými vlastnostmi a upravit povlak vylučovaného kovu podle užitku, aby mělo správnou korozní odolnost, vzhled a lesk.

Většinou se uplatňuje na povrchu Zn, Cd, Sn nebo Pb, často jde o spotřební výrobky.



Obr. 3 Postup galvanického pokovování. [překresleno z 5]

Poměďování [5, 18]

Poměďování patří mezi nejstarší elektrolytický proces. Měď je lososově růžový kov s výbornou elektrickou a tepelnou vodivostí a nerozpouští se v silných kyselinách, ale v oxidujících a následně se pokrývá zelenou vrstvičkou plnou korozních zplodin, proto neslouží jen k ochraně povrchů kovů, ale taky jako dekorační vrstva. Měděná vrstva se může vylučovat z kyselého, neutrálního i alkalického prostředí.

Používá se před cínováním, stříbrněním a zlacením jako ochrano-dekorativní mezivrstva u pokovování ocele, slitin, hliníku a zinku, jako funkční povlak (např. galvanoplastika, výroba měděných fólií, tlačených spojů atd.) nebo jako dekorativní povlak, na který musí přijít ještě jedna ochranná vrstva laku, pasivační vrstva aj.

Jeho velká výhoda je široká univerzálnost. Využívá se u elektrotechniky (spoje, kontakty, základní vodivé vrstvy), elektroniky, ve strojírenství a v dalším odvětví.

Zinkování [5, 18]

Zinkování se provádí především na výrobcích z ocele a slitiny, aby chránila materiál před atmosférickou korozi. V korozním prostředí agresivní látky reagují se zinkovým povlakem, který slouží jako anodová část, a ocelovému materiálu dává pak katodovou ochranu. Doba ochrany vyloučené zinkové vrstvy na povrchu závisí na její hloubce.

Nevýhodou zinkových vrstev je, že při kondenzaci vodních par nebo orosení se na povrchu vrstvy vytvoří bílá rez. Ale i přesto se v dnešní době ze všech galvanických metod vybírá právě pozinkování a dokonce se využívá i k ochrano-dekorativní funkci. Zinek je na povrchu lesklý, avšak lesk působením vlhkého vzduchu ztrácí, proto vzhled, ale i vlastnosti povlaku zinku zlepšujeme chromatováním.

Zinkování využíváme ve strojírenství, stavebnictví (konstrukční spoje), v automobilovém průmyslu (jako ochranná vrstva ozubených převodů a u spojovacího materiálu).

Kadmiování [5, 18]

Je typickým anodovým povlakem stříbrolesklého vzhledu, samotné kadmium má dobré spojovací vlastnosti při převodu elektrického proudu, dobře se pájí, ale je jedovaté. Chová se podobně jako zinek, taky se pro zlepšení vlastností pochromovává, ale jeho povlaky jsou na rozdíl od zinku odolnější v prostředí znečištěné chloridy a v prostředí se zvýšenou vlhkostí. Jenže díky své toxicitě a vysoké ceně se používá jen výjimečně, většinou jen v leteckém a vojenském odvětví.

Niklování [5, 18]

Na rozdíl od nejstarších galvanických povlaků mědi, niklování patří k nejrozšířenějším. Radíme je mezi dekorativně-ochranné povlaky stříbrolesklého vzhledu, který na vzduchu pomalu matní, žloutne, a proto se nikl kombinuje s mědí a chromem. Kombinované povlaky pak mohou být dvouvrstvé nebo třívrstvé.

Nevýhodou galvanicky niklovaných povlaků je, že při styku s pokožkou způsobují alergii, proto se využívá spíše ve strojírenství, automobilovém a chemickém průmyslu. Na druhou stranu mezi výhody patří dlouhodobá odolnost proti korozi a mechanickému poškození.

Chromování [5, 18]

Chromový povlak patří mezi nejtvrďší galvanické povlaky. Používá se pro funkční i dekorativní pokovování. Mezi sebou se liší tloušťkou, funkční povlaky jsou mnohem silnější než dekorativní. Chrom dává stříbrný vzhled s modravým odstínem, vyloučený katodický povlak pak může být mléčný, tmavý nebo až černý. Kvalitní povlaky mají velmi vysoký lesk, nekvalitní jsou pak různě zbarvené. Chromové povlaky se často kombinují s niklem a mědí pro zlepšení vlastností a zcelistvení jeho vrstvy.

Využívá se v automobilovém průmyslu, strojírenství a jako interiérové doplňky.

Cínování [5, 18]

Cín vytváří kvalitní, chemicky odolný povlak, který je zdravotně nezávadný, dobře se pájí a kovu dává stříbrobílý vzhled. Velmi čistý cín při 13°C se mění na sivý prášek, kterému se říká cínový mor. Této přeměně zabráníme přidáním antimonu, bizmutu nebo nejčastěji olova. Cínová vrstva je hydrofobní, stálá, zvyšuje proudový průchod ocele, mosazi a mědi a ocelový podklad dokonale chrání v případě, že je vrstva bez pórů a celistvá.

Cínové povlaky se uplatňují v elektronice a elektrotechnice, strojírenství, restaurování historických předmětů a objektů, ale i v potravinářství (výroba konzerv, plechů, nádob), protože tyto vrstvy jsou zdraví neškodné.

Stříbrnění [5, 18]

Stříbrné povlaky patří mezi katodové povlaky, díky tomu chrání kov jen v případě, že jsou celistvé a bez pórů. Bílé stříbro je snadno leštitelný kov, odolný proti vodě, některým organickým kyselinám, studené HCl a H₂SO₄, apod. Cementací se stříbro vylučuje na materiálech z ocele, zinku a hliníku. Předměty vyrobené z mědi a jejich slitin můžeme postříbřit přímo, jiné materiály se předniklují, předstříbřují nebo amalgují, protože vyloučený povlak nemá dostatečnou přilnavost.

Tato technika má široké uplatnění, využíváme ji v lékařství, chemickém průmyslu, strojírenství, leteckém průmyslu, elektronice, elektrotechnice, restaurátorství, k dekorativním účelům a k výrobě hudebních nástrojů.

2. 3. 1. 1. 2. Chemické povrchové úpravy [5, 13]

Spočívá v chemickém vytváření povlaků (většinou nekovových) na kovovém materiálu.

Barvení

Chemickou reakcí roztoku s kovem vzniká na povrchu kovu stálá vrstva, která dokonale kopíruje povrch kovu. Kov bývá nejčastěji z nerezové ocele, mědi a jejích slitin, ale i ze stříbra, hliníku, zlata, kadmia, manganu, zinku, cínu, železa, olova a niklu. Tloušťka vytvořené vrstvy se pohybuje v rozmezí od 0,01 až 0,1 μm .

Chemické barvení využíváme ke zlepšení vzhledu kovu, tedy k dekorativním účelům, jen málo využíváme barvení k ochraně kovů.

Pasivace

viz kapitola 2. 2. Pasivace

Leštění

Leštit můžeme každý druh kovu, ale nejčastěji leštíme výrobky z hliníku, ocele, popřípadě z mědi a jejích slitin. Na hranici kovu a leštící koupele vzniká leštěním tenký film, který vzniká rozpouštěním daného kovu. Hustota rozpouštěného kovu je vyšší než leštící koupele, proto vyčnívající hrbolky se rozpouštějí mnohem rychleji, než prohloubeniny, které jsou viskózní vrstvou naplněné. Tímto způsobem dochází k zarovnání povrchu.

2. 3. 1. 1. 3. Konverzní povlaky.

Vznikají reakcí kovového povrchu materiálu s prostředím, ve kterém se nacházejí určitý čas. Vzniklý povrch je složený z chemických látek nacházející se v okolí, v chemické sloučenině a z látek, které na daný kov působily. Konverzní povlaky jsou charakteristické vysokou přilnavostí k povrchu kovu, velkým elektrickým odporem a nerozpustností ve vodě a jiných rozpouštědlech. Ke konverzním povlakům zařazujeme fosfátové, chromátové, böhmitové (oxid hliníku), eloxované, barevné, oxalátové a pasivní povlaky. [5]

Konverzní povlaky se využívají u transformátorových plechů, střešních krytin, jako elektroizolační povlak a příprava materiálu před tvarováním [5,19].

2. 3. 1. 1. 4. Bezproudivé pokovování [5, 20]

Vzájemným působením soli kovu a redukčního činidla dochází k nanášení kovového, souvislého, přilnavého a technicky použitelného povlaku na materiál ponořený do roztoku. Pokovení se nachází na aktivovaném povrchu nebo na povrchu katalyzátoru. Bezproudivé pokovování můžeme rozdělit dle různých procesů na:

- vylučování z roztoku obsahující redukční činidlo (patří mezi nejrozšířenější),
- vytěšňování (vylučování výměnou iontů),
- kontaktní pokovování.

Na vylučování z roztoku (neboli i redukční pokovování) se potřebují roztoky obsahující kation vylučovaného kovu vázaný pevně do komplexu, látky upravující pH, redukční činidlo, stabilizátor a katalyzátor. Využívá se u Ni, Ag, Cu a také u Co, Fe, Sn. Vytěšňování funguje na principu rozdílného elektrodového potenciálu vylučovaného a základního kovu. Ušlechtlejší kov se vylučuje na kov s negativnější hodnotou potenciálu. Tento princip vylučování se využívá u drahých kovů, zinku na hliníku, mědi na oceli, stříbra na mědi a mosazi. U kontaktního pokovování se kov musí dotýkat s pomocným kovem s vysokým záporným potenciálem (např. Zn, Al), aby vytvořil značný rozdíl potenciálů mezi vylučovaným a základním kovem.

2. 3. 2. Trendy moderní doby

Společně s obrovským technickým pokrokem narůstají i problémy s korozní ochranou nových materiálů. Jelikož korozní procesy způsobují velké ekonomické škody, výzkum a vývoj chemických ochranných přípravků proti korozi je maximálně podporován. Mnoho nových výrobků, určených k ochraně materiálů proti korozi, můžeme snadno koupit v obchodech. Existuje celá škála odlišných druhů nátěrů, které chrání kovový či nekovový předmět před korozi, před působením jakékoli teploty a jiných klimatických podmínek. Kovové předměty postižené korozi můžeme zbavit vytvořených korozních povlaků rozdílnými druhy odrezovačů. Potom o nových antikorozních vrstvách můžeme uvažovat v závislosti na materiálu, prostředí a to nejen ve výrobním nebo spotřebním

procesu, ale i v procesu zkvalitnění a uchování předmětů pro další generace, což se týká našeho oboru: chemie konzervování a restaurování.

Cíl bakalářské práce

Cílem bakalářské práce bylo:

- 1) získat přehled v oblasti výzkumu konzervace a korozní ochrany kovových materiálů,
- 2) zvládnout experiment, který se týká elektrochemické ochrany kovů,
- 3) srovnat elektrochemický experiment pro vybrané dva kovy s rozdílným redoxním potenciálem,
- 4) sledovat morfologii povrchu ochranné vrstvy pomocí optického mikroskopu,
- 5) aplikovat vypracovaný postup pokovení pro zkorodovaný předmět.

3. Praktická část

Úkolem experimentu bylo nejprve elektrochemicky připravit měděnou nebo zinkovou ochrannou vrstvu na vzorek (železný plíšek), zjistit hmotnost vyloučeného kovu v závislosti na proudové hustotě a na čase a porovnat hmotnosti vypočtené podle Faradayova zákona.

3. 1. Použité chemikálie

- Silicone universal 60 ml (výrobce Bison)
- $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ - obsah: min 98%, Fw=249,68, Sigma-Aldrich Co.Ltg.
- H_2SO_4 p. a. - obsah: min 95-97,5%, M=98,08
- NaOH p. a. - obsah: min 98%, 1000 g, číslo sarže: 041201, Penta
- práškový Zn - 99% čistoty, firma Ing. Josef Vrba
- granulovaný Zn - firma Ing. Josef Vrba
- $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ - firma Sigma-Aldrich Co. Ltg

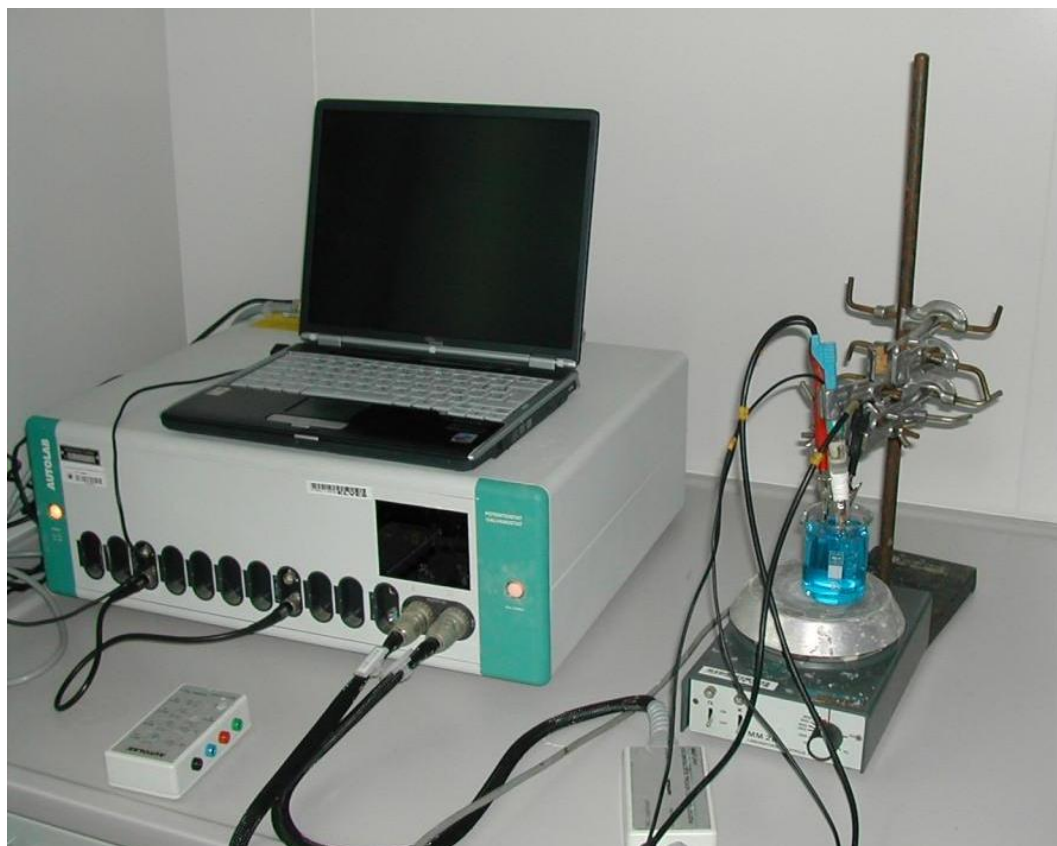
Pokovovací lázeň pro poměďování byla složena z 0,8 M CuSO_4 a 0,4 M H_2SO_4 ve vodě a pro pozinkování z 12 g NaOH a 1,2 g práškového Zn ve 100 ml vody.

3. 2. Přístrojové vybavení (obr. 4)

Autolab PGSTAT100 – Special applications (zdroj a záznam napětí). Tento přístroj vyrábí firma Ecochemie (Utrecht, Holandsko). Jedná se o vysoce napěťový potenciostatický a galvanostatický zdroj elektrického napětí o 100 V a o maximálním proudu 250 mA. Toto zařízení je určen vědcům provádějící elektrochemické měření v extrémních podmínkách jako organické elektrolyty, koncentracích apod. [21]. Autolab je ovládán pomocí softwaru GPES & FRA. Tento software slouží i pro vyhodnocování elektrochemických dat. GPES software nám nabízí možnost si vybrat metodu, kterou chceme použít, definovat parametry a začátek i konec experimentu. Naměřené hodnoty, procedura i graf se mohou ihned ukládat do počítače [21].

Dále byl použit notebook značky Acer a mikroskop (badatelský mikroskop BMS 76) s fotoaparátem (firma Canon, typ PowerShot G9, rozlišení 12.1 megapixels).

Pro pokovení bylo použito tříelektrodové zapojení, ve kterém byla jako pracovní elektroda (katoda) železný plíšek (vzorek), jako pomocná elektroda (anoda) měděný drátek (u poměďování), zinkový plíšek (u pozinkování) a jako referenční elektroda byla použita argentchloridová elektroda - Ag/AgCl/3M KCl).



Obr. 4 Přístrojové vybavení (Autolab, notebook, tříelektrodová nádobka).

3. 3. Použité vzorky

Železné plíšky o rozměrech 1,6 x 5,65 cm, z nichž se pokovovala plocha o obsahu 3,2 cm². Jedná se o nastříhanou ocelovou vázací pásku na stehování výrobků k paletám, kterou dodává do firmy Ostroj a. s. (ze které jsem dané plíšky získala) firma Comet obaly s. r. o. Jakost materiálu je 11343.25 (viz www.comet-obaly.cz).

3. 4. Metody

V experimentu jsem použila metody patřící do skupiny galvanického pokovování – galvanické poměďování a galvanické pozinkování.

3. 4. 1. Galvanické poměďování [5]

O poměďování kovů jsem se už předběžně zmínila v kapitole 2. 3. 2. 2. 1. Měděná vrstva se může vyloučit z kyselých, neutrálních a alkalických koupelí. Mezi nejvíce používané patří alkalické kyanidové a kyselé sírové koupele. Další koupele mohou být fluoroboritanové, difosforečnanové a amidosíranové.

Důležité složky v kyanidových koupelích jsou kyanidový komplex jednomocné mědi, volný kyanid, alkalické uhličitany a hydroxidy. Uhličitany a hydroxidy udržují pH koupele, a to v rozmezí 10 – 11. Přehled koncentrací jednotlivých složek je popsáno v tabulce č. 2. Vzhledem k tomu, že nemají vyrovnávací schopnost v mikroskopických nerovnostech, povlaky jsou horšího vzhledu než povlaky z kyselých koupelí, používají se především k předměďení. Další nevýhodou je jejich toxicita a drahé likvidování odpadových vod. Na druhou stranu dodávají velmi dobrou krycí schopnost, hloubkovou účinnost a rovnou lze z nich pokovovat povrchy, jako je ocel, litina, zinek a hliník.

Tab. 2 Přehled koncentrací složek v kyanidovém elektrolytu.

složka	koncentrace [g. l ⁻¹]
kyanidový komplex (K ₂ [Cu(CN) ₃] nebo Na ₂ [Cu(CN) ₃])	15 - 90
volný kyanid (KCN)	5 - 50
alkalické uhličitany (Na ₂ CO ₃)	5-50
hydroxidy (NaOH)	5 - 15

Nejpříjemnější je pracovat s teplotou koupele v rozmezí 35 až 45°C o katodové proudové hustotě 2 až 3 A.dm⁻². Maximální použitelná proudová hustota je závislá na obsahu mědi v elektrolytu a na jeho teplotě.

Mezi hlavní složky kyselého elektrolytu patří CuSO₄·5 H₂O (jehož koncentrace se pohybuje v rozmezí 180 – 230 g. l⁻¹), H₂SO₄ (o koncentraci 50 – 70 g.l⁻¹) a organické leskutvorné přísady. Leskutvorné se dělí na dvě skupiny, první obsahuje organické sloučeniny síry a druhou skupinu tvoří tenzidy, které zvyšují vyrovnávací schopnost a

působení první skupiny. Měď se nachází v elektrolytu ve formě Cu^{2+} , proto se měď vylučuje z kyselých elektrolytů s malým napětím.

Ideální katodová proudová hustota pro kyselý elektrolyt je $1 - 8 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ o teplotě 20 až $28 \text{ }^\circ\text{C}$. Při vyšší proudové hustotě dochází k vylučování tmavých až spálených, práškovitých povlaků.

3. 4. 2. Galvanické pozinkování [5]

Tuto metodu jsem už taktéž předběžně popsala v kapitole 2. 3. 2. 1. Použití zinkových povlaků se stále zdokonaluje a více rozšiřuje, zejména se rozšiřuje pozinkování pro ochrano-dekorativní účely. Ochrana proti korozi a vzhled kovu se zvyšuje chromatováním. Galvanické pozinkování využívá alkalické kyanidové, alkalické bezkyanidové, silně kyselý (síranový, fluoroboritanový) a slabě kyselý (chloridový, síranový) koupele.

Hlavními složkami alkalicky kyanidových elektrolytů jsou komplexní kyanozinečnatany a hydroxozinečnatany, zinek ve formě $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ a $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$. Pracuje se s proudovou hustotou $1 - 8 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ při teplotě $18 - 30^\circ\text{C}$. Zinkové povlaky mají výbornou hloubkovou účinnost. Nevýhodou je z hlediska $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ toxicita a jejich hygienická nebezpečnost a nebezpečnost životnímu prostředí. Proto se používají elektrolyty s nižším obsahem volných kyanidů.

Nejedovaté alkalické nekyanidové koupele mají základní složku $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ a organické leskutvorné přísady. Teplota těchto elektrolytů se pohybuje v rozmezí $20 - 30^\circ\text{C}$, proudová hustota v rozmezí $0,5 - 4 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ v počátcích pokovování, dnes může dosahovat až na $15 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$, protože obsahují navíc komplexotvorné přísady. I když jsou elektrolyty nejedovaté, mohou způsobit poleptání. Výsledný povlak je lesklý.

Slabě kyselý koupele můžeme zařadit mezi nejkvalitnější povlaky (z hlediska vzhledu) a moderní typy elektrolytů, které mají jako hlavní složku v ZnSO_4 nebo v ZnCl_2 , tlumič pH na bázi soli organických karboxylových kyselin, leskutvorné přísady. Zinek je vázán do aminokomplexu z přítomného NH_4Cl a v případě, že se nepoužije amonná koupel, tak do chlorokomplexu. Z hygienických důvodů je nepříznivější pracovní pH okolo $4,5$, které se udržuje kyselinou trihydrogenboritou a organickou solí karboxylové kyseliny. Optimální teplota je $20 - 30^\circ\text{C}$, katodová proudová hustota pak $1 - 5 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$.

Nevýhodou slabě kyselých koupelí s amonnými ionty, že jsou citlivé na nečistoty a vznikají pevné rozpustné komplexy v odpadových vodách. Pak nastává spousta problémů při likvidaci odpadových vod. Proto se více používají koupele bez amonných iontů vznikající přípravou $ZnCl_2$ a $NaCl$ nebo KCl .

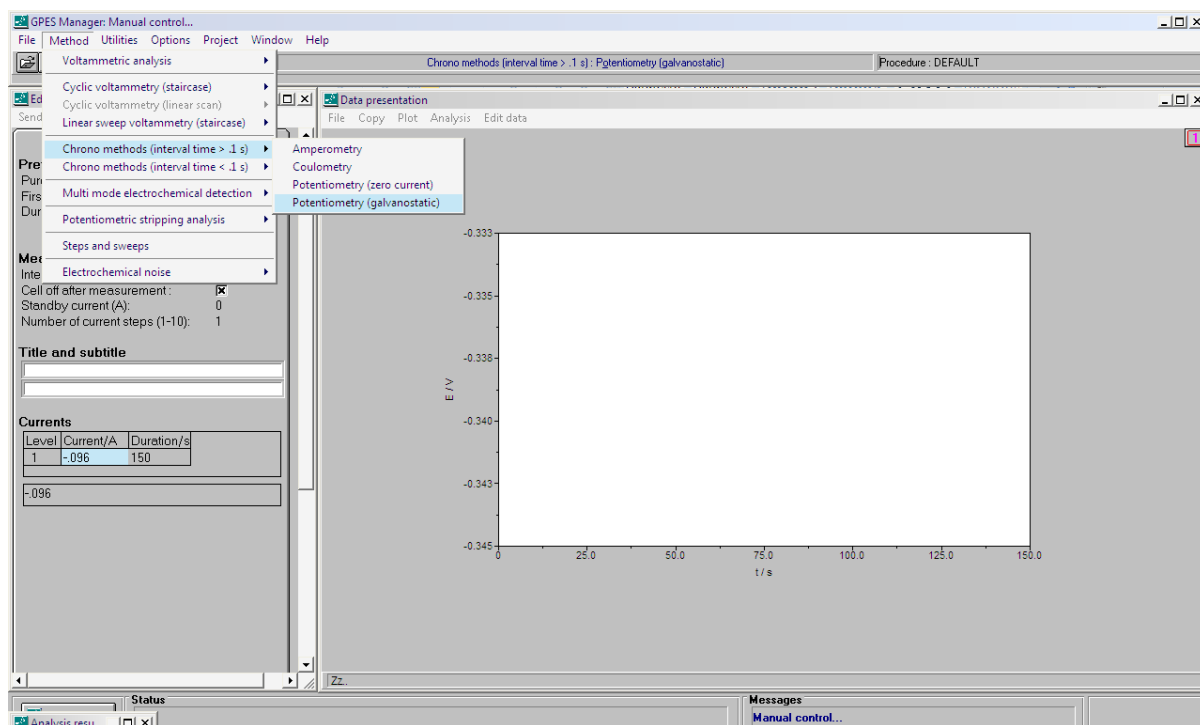
3. 4. 3. Postup pokovení

Při galvanickém poměďování byl nejdříve připraven elektrolyt o daném složení a 10 ks plíšků, na kterých bylo odměřena plocha o obsahu 8 cm^2 (2,5 cm od kraje, šířka plíšku je 1,6 cm). Tato plocha byla ohraničena silikonem, aby bylo zabráněno pokovení větší plochy. Silikon na plíščích schnul 24 hodin. Před začátkem pokovení byly plíšky zváženy (viz tab. 3). Po propojení přístroje Autolabu s počítačem byl aktivován program GPES (General Purpose Electrochemical System), kde se nastavila metoda: výběr z chrono methods > 1 s, zde konkrétně metoda galvanostatická (obr. 5). Software GPES je dobrý program v tom, že ho lze využít nejen při měření, ale později i při zhotovování grafů, třeba po jeho instalaci na jiném počítači. Tuto vlastnost jsem využila při sjednocení více grafů do jednoho. Na druhou stranu jsem se setkala s problémem u instalace na další PC, kdy jsem musela v tomto počítači změnit nastavení v interpunkci. Bez této změny program nefungoval. Je to důležitá informace pro další, kteří s tímto programem budou pracovat.

Připravený elektrolyt byl nalit do kádinky umístěné na magnetické míchadlo, do něj vložena argentchloridová elektroda, měděný drátek, který byl očištěn smirkovým papírem a opláchnutý ethanolem. Před ponořením každého vzorku byly upraveny potřebné hodnoty (čas nebo proud) v přístroji a plíšek opláchnutý ethanolem. Vzhledem k tomu, že měď se pokovovala ihned po ponoření do roztoku, všechny plíšky se začaly galvanicky poměďovat po 30 vteřinách (viz kapitola 4. 1.) od ponoření plíšku po rysku do roztoku. Po uplynutí patřičné doby byl plíšek ihned vytáhnout, opatrně opláchnutý destilovanou vodou a odložen na usušení do sušičky s teplotou o 50°C . Po pokovení a usušení všech 10 plíšků byly vzorky opět zváženy. Jednotlivý čas a proud je popsán v tabulce č. 3.

Galvanické poměďování bylo vyzkoušeno i z hlediska restaurátorského na manikurních nůžkách, které zrezavěly vlivem počasí (obr. 6 a 7). Nejdříve byly nůžky zváženy (m_1) a potom pomocí železných kartáčků a brusky byla odstraněna rez (obr. 8 a 9) a znovu zváženy (m_2). Poté byly vloženy do svorky (krokodýlku) a ponořeny do

elektrolytu (polovina nůžek) za daných podmínek (veškeré hodnoty jsou uvedeny v tabulce č. 4). Po pokovení byly nůžky pořádně usušeny a pokovená část byla zabalena do teflonové pásky, aby se náhodou tato část znovu nepokovala. Pak druhá nepokovená část byla vložena opět do elektrolytu a za stejných hodnot se pokovala. Poté byly pořádně vysušeny a opět zváženy (m_3).



Obř. 5 Nastavení vyznačené metody v programu GPES.

Tab. 3 Přehled hodnot pro galvanické poměřování.

vzorek	$m_{\text{před pokovením}}$ [g]	proud [A]	čas působení (30 s + ...) [s]	$m_{\text{po pokovení}}$ [g]
Cu 1	3,5669	0,096	150	3,5795
Cu 2	3,6222	0,192	150	3,6397
Cu 3	3,6029	0,288	150	3,6252
Cu 4	3,5728	0,384	150	3,5998
Cu 5	3,6284	0,480	150	3,6600
Cu 6	3,5344	0,192	90	3,5479
Cu 7	3,5733	0,192	270	3,5983
Cu 8	3,5137	0,192	450	3,5502
Cu 9	3,5874	0,192	630	3,6354
Cu 10	3,6264	0,192	810	3,6857
Cu 30	3,5823	-	-	3,5903



Obr. 6 Nůžky před jakýmkoli zásahem.



Obr. 7 Nůžky (avers) před jakýmkoli zásahem



Obr. 8 Nůžky po mechanickém očištění.



Obr. 9 Nůžky (avers) po mechanickém očištění.

Tab. 4 Přehled hodnot pro nůžky.

	m_1 [g]	m_2 [g]	proud [A]	čas působení [s]	m_3 [g]
nůžky	14,3127	14,1828	0,192	150	14,1733

Pro galvanické pozinkování platí stejný postup, jen s elektrolytem pro pozinkování a místo měděného drátku byl vložen zinkový plíšek, který byl taktéž před ponořením očištěn a omytý etanolem. Hodnoty a hmotnost týkající se galvanického pozinkování jsou v tabulce č. 5. Každé měření (u mědi i zinku) probíhalo za laboratorní teploty (cca 21,7°C).

Tab. 5 Přehled hodnot pro pozinkování.

vzorek	$m_{\text{před pokovením}}$ [g]	proud [A]	čas působení [s]	$m_{\text{po pokovení}}$ [g]
Zn 1	3,5497	0,032	180	3,5515
Zn 2	3,5575	0,096	180	3,5633
Zn 3	3,5680	0,160	180	3,5778
Zn 4	3,5681	0,224	180	3,5816
Zn 5	3,5577	0,288	180	3,5752
Zn 6	3,5488	0,112	120	3,5533
Zn 7	3,5833	0,112	300	3,5947
Zn 8	3,5999	0,112	480	3,6180
Zn 9	3,6142	0,112	660	3,6393
Zn 10	3,5912	0,112	840	3,6230

4. Výsledky a diskuze

Výsledkem galvanického pokovení bylo zajistit souvislou kovovou (měděnou a zinkovou) vrstvu na povrchu plíšku a porovnat rozdílné vrstvy vzniklé s různou proudovou hustotou nebo s časem. Nejdřív jsme museli zvážit, která ochrana proti pokovení větší a mezi sebou nesrovnatelné plochy by byla nejideálnější (teflonová páska, silikon nebo ochranná membrána s otvorem). Vzhledem k tomu, že v restaurátorství se nejčastěji setkáváme s nejrůznějšími tvary, se zdobením či odlišnými útvary na plochách předmětu, pevná ochranná membrána by nebyla nejvhodnější, stejně tak teflonovou pásku by nebylo možné dobře zachytit. Silikon v pastě je možné nanést i do malé skulinky, na jakýkoliv tvar či materiál a po pokovení ho lze jednoduše odstranit. Z těchto důvodů jsem využila silikon.

Dalším úkolem bylo zjistit podle Faradayového zákona výslednou hmotnost vzniklé vrstvy a porovnat se skutečnou výslednou hmotností. Znění Faradayových zákonů:

1. Faradayův zákon elektrolýzy [1]

Hmotnost látky vyloučené na elektrodě závisí přímo úměrně na elektrickém proudu, procházejícím elektrolytem, a na čase, po který elektrický proud procházel (rovnice 3).

$$m = A \cdot I \cdot t \quad (3)$$

Kde m je hmotnost vyloučené látky, A je elektrochemický ekvivalent látky ($A_{\text{Cu}} = 0,00032904$, $A_{\text{Zn}} = 0,00033838$), I je elektrický proud [A], t je čas [s].

2. Faradayův zákon elektrolýzy [1]

Látková množství vyloučená stejným nábojem jsou pro všechny látky chemicky ekvivalentní, neboli elektrochemický ekvivalent A závisí přímo úměrně na molární hmotnosti látky (rovnice 4).

$$A = \frac{M}{Fz} \quad (4)$$

Kde F je Faradayova konstanta ($F = 96\,487 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$), z je počet elektronů, které jsou potřeba při vyloučení jedné molekuly (pro $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}$ je $z = 2$, pro $\text{Zn}^{2+} \rightarrow \text{Zn}$ je $z =$

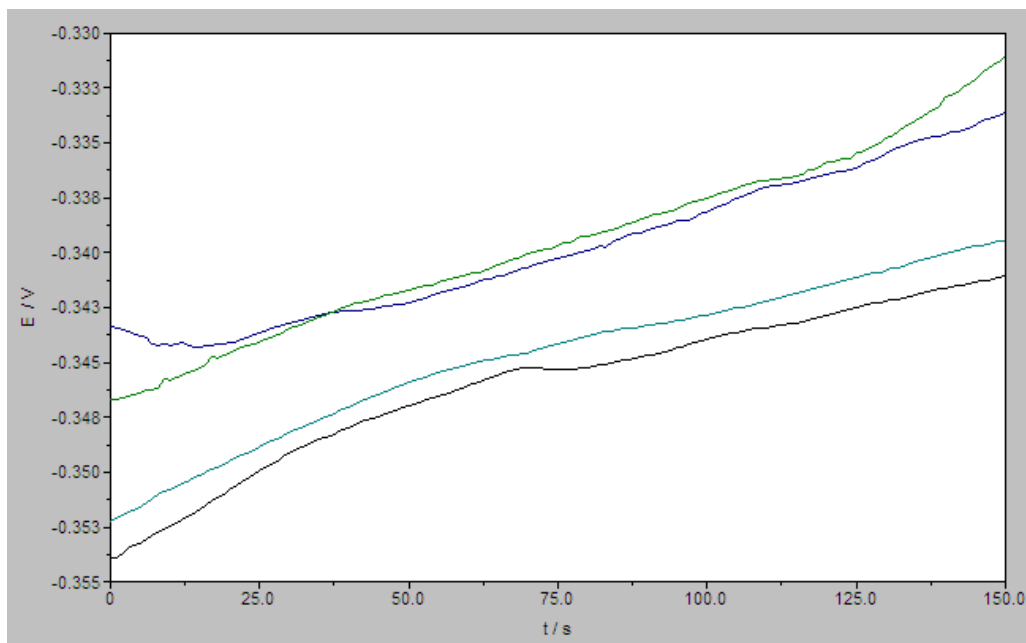
2), M_m je molární hmotnost ($M_{Cu}=63,5 \text{ g. mol}^{-1}$, $M_{Zn}=65,39 \text{ g. mol}^{-1}$). Při dosazení proudu v A a času v sekundách je pak výsledná hmotnost v g.

Podle Faradayova zákona byly vypočítány výsledné hmotnosti daných měděných a zinkových vrstev, které jsou uvedeny v tabulce (Tab. 6) v porovnání se skutečnou vzniklou hmotností (m_Δ). U výsledné hmotnosti mědi (krom nůžek, které byly galvanicky poměďovány ihned po vložení do elektrolytu) se musela odečíst výsledná hmotnost galvanicky nepokovovaného plíšku (Cu 30), abychom získali skutečnou výslednou hmotnost (m_Δ) galvanicky pokoveného plíšku. Dle vypočítané hmotnosti podle zákona jsem přepočítala, o kolik procent se skutečná hmotnost (m_Δ) liší. U mědi se setkáváme s chybou 0,40% a u zinku s chybou 1,04%.

Tab. 6 Přehled výsledných hmotností.

vzorek	$m_{\text{dle zákona}}$ [g]	m_Δ před odečtením [g]	m_Δ [g]	vzorek	$m_{\text{dle zákona}}$ [g]	m_Δ [g]
Cu 1	0,00474	0,0126	0,0046	Zn 1	0,00195	0,0018
Cu 2	0,00948	0,0175	0,0095	Zn 2	0,00585	0,0058
Cu 3	0,01421	0,0223	0,0143	Zn 3	0,00975	0,0098
Cu 4	0,01895	0,0270	0,0190	Zn 4	0,01364	0,0135
Cu 5	0,02369	0,0316	0,0236	Zn 5	0,01754	0,0175
Cu 6	0,00569	0,0135	0,0055	Zn 6	0,00455	0,0045
Cu 7	0,01706	0,0250	0,0170	Zn 7	0,01137	0,0114
Cu 8	0,02843	0,0365	0,0285	Zn 8	0,01819	0,0181
Cu 9	0,03980	0,0480	0,0400	Zn 9	0,02501	0,0251
Cu 10	0,05117	0,0593	0,0513	Zn 10	0,03183	0,0318
Cu 30	-	-	0,0080			
nůžky	0,00948	-	0,0095			

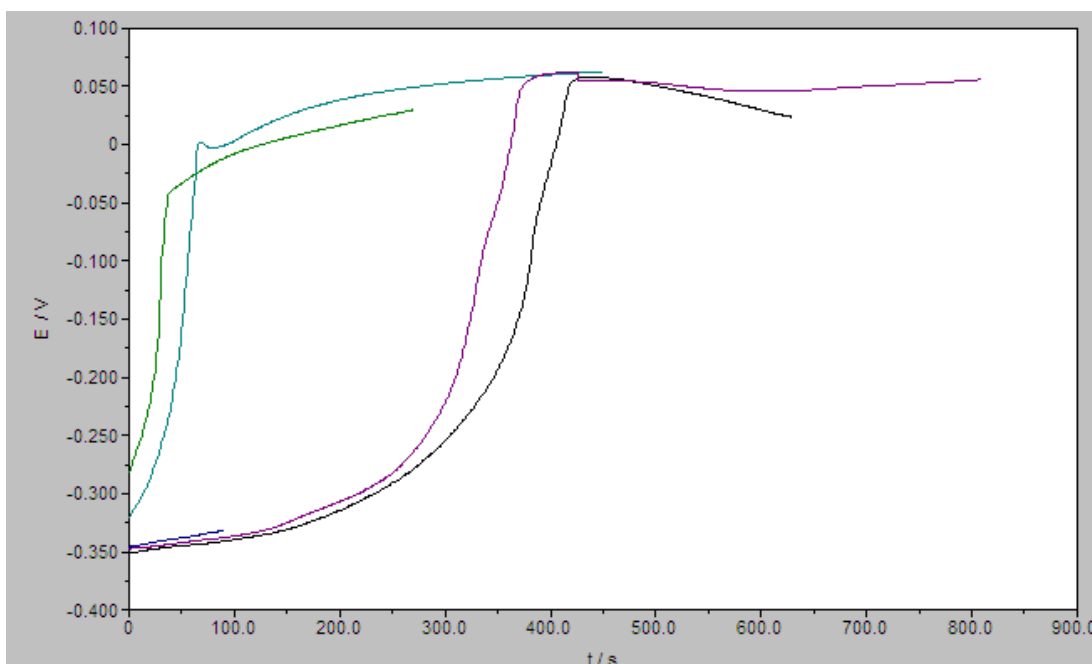
V následujících grafech (graf 10 – 12) jsou uvedeny naměřené hodnoty napětí v závislosti na čase (chronopotenciogram) pomocí softwaru GPES. Grafy jsou rozděleny do skupin podle společného jednoho parametru (u grafu 10 a 12 je společný čas, pro graf 11 je společná proudová hustota) a vzniklé kovové vrstvy (graf 10 a 11 je u mědi, graf 12 u zinku).



Graf 10 Chronopotenciogram (závislost napětí na čase) při depozici mědi u vzorku Cu 1 – Cu 5 při konstantním čase 150s)

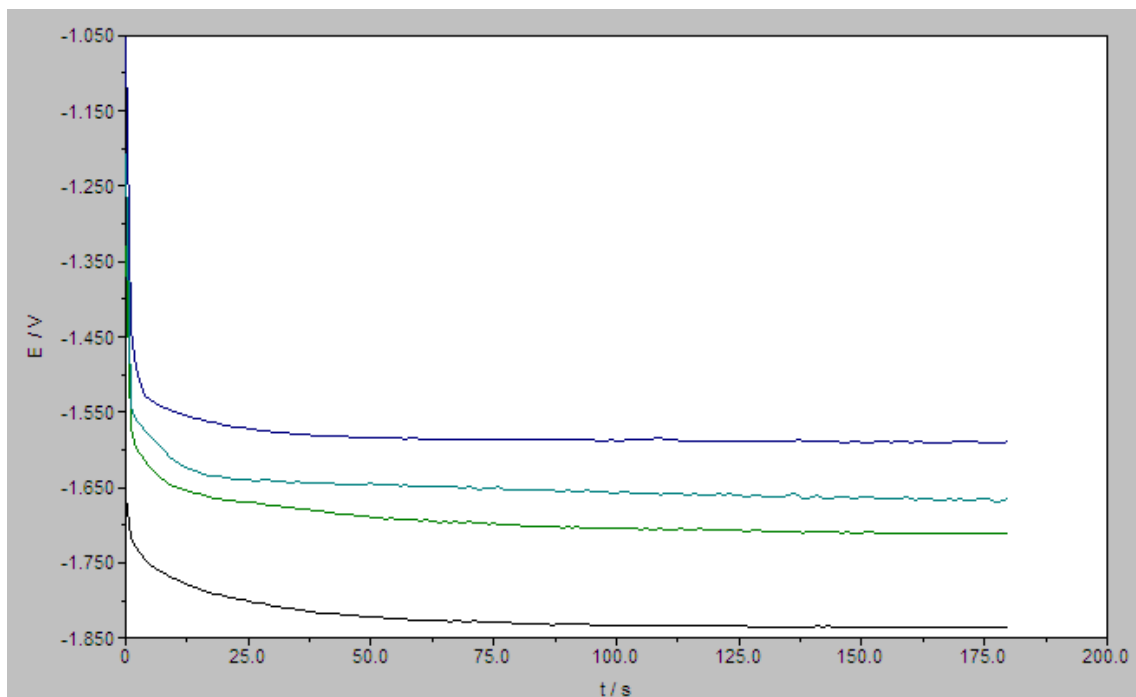
Legenda: linie modrá (Cu 1), zelená (Cu 2), tyrkysová (Cu 4), černá (Cu 5)

Pozn.: vzorek Cu 3 zde není zahrnutý pro lepší přehlednost grafu.



Graf 11 Chronopotenciogram při depozici mědi u vzorku Cu 6 – Cu 10 při konstantní proudové hustotě.

Legenda: linie modrá (Cu 6), zelená (Cu 7), tyrkysová (Cu 8), černá (Cu 9), fialová (Cu 10)



Graf 12 Chronopotenciogram při depozici zinku u vzorku Zn 1 – Zn 5 při konstantním čase 180s.

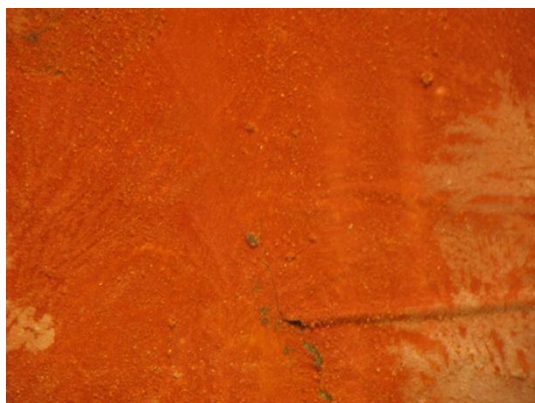
Legenda: linie modrá (Zn 1), zelená (Zn 2), tyrkysová (Zn 3), černá (Zn 4)
Pozn. Zn 5 zde není uveden pro lepší přehlednost grafu.

4. 1. Měď

Nanesená měděná vrstva byla na každém plíšku rozdílná. Čím menší čas nebo proud působil, tím tenčí výsledná vrstva byla a také lépe držela na plíšku. Vrstva ihned po pokovení byla krásná oranžovoružová, ale časem získala cihlově červený vzhled, místy s bílými flíčky (ty jsou zřejmě příčinou vykrytalizované soli CuSO_4). Po řádném vysušení vrstva u plíšků Cu 8, 9, 10 špatně držela a po dotyku se začala jemně drodit, zatímco vrstva u Cu 1, 2, 3, 4 a 5 místy popraskala. Od Cu 1 až po Cu 5 a Cu 6 až Cu 10 získávala vrstva větší zrnitý vzhled, který je i jasně zřetelný na následujících fotografiích pořízených mikroskopem (obr. 13 až obr. 22), kde je též vidět rozdíl mezi první skupinou (Cu 1-5) a druhou skupinou (Cu 6-7) v zrnitosti. Druhá skupina je více zrnitá. Na některých plíškách získala vrstva dokonce zvlněný charakter (př. Cu 1 a Cu 3).

Jak už bylo zmíněno, vrstva mědi vznikala ihned po vložení plíšku do elektrolytu (dostatečný rozdíl potenciálu mezi Cu a železným plíškem) a vzhledem k tomu, že jsme potřebovali správně umístit plíšek po rysku, začali jsme galvanicky pokovovat po 30 vteřinách. Během těchto vteřin se na plíšek ale nanasla určitá vrstva mědi, která se musela odečíst od výsledné hmotnosti plíšků, abychom mohli výsledky srovnávat s hodnotami

hmotnosti dle Faradayova zákona. Pro získání dané hmotnosti byl použit plíšek Cu 30, jehož výslednou vrstvu pod mikroskopem můžeme vidět na obr. 23. Nanesená měď má i po vysušení světlejší barvu než plíšky galvanicky pokovené, vrstva lépe drží, je tenčí, ale na druhou stranu má více bílých skvrn.



Obr. 13 Vzorek mědi č. 1 (Cu 1)



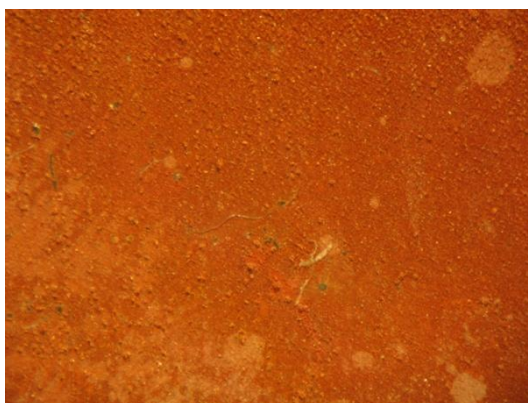
Obr. 14 Vzorek mědi č. 2 (Cu 2)



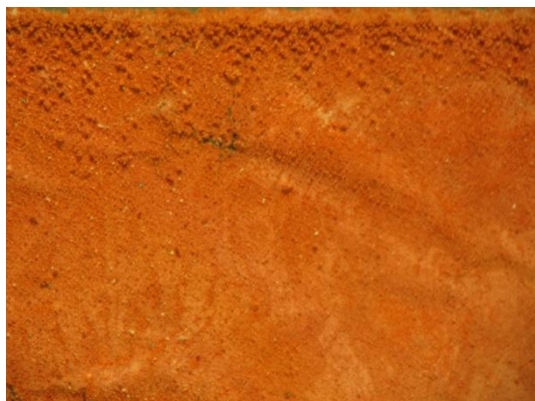
Obr. 15 Vzorek mědi č. 3 (Cu 3)



Obr. 16 Vzorek mědi č. 4 (Cu 4)



Obr. 17 Vzorek mědi č. 5 (Cu 5)



Obr. 18 Vzorek mědi č. 6 (Cu 6)



Obr. 19 Vzorek mědi č. 7 (Cu 7)



Obr. 20 Vzorek mědi č. 8 (Cu 8)



Obr. 21 Vzorek mědi č. 9 (Cu 9)



Obr. 22 Vzorek mědi č. 10 (Cu 10)



Obr. 23 Vzorek mědi č. 30 (Cu 30)

Výsledná vrstva na nůžkách je tenčí, než na všech plíškách, světlejší a neodlupuje se a ani po dotyku nedrolí. Na druhou stranu barva není jednotná na celém povrchu, převažuje narůžovělá barva, místy je do oranžova a místy do hnědočervena (obr. 24 a 25). U spojovacího šroubku je část pokrytá bílým práškem, který lze lehce odstranit hadříkem,

aniž by se měděná vrstva poničila. I po otevření nůžek jsou dokonce pokovené i spoje, bez jediného vynechání místa (obr. 26 a 27).



Obr. 24 Pokovené manikurní nůžky.



Obr. 25 Pokovené manikurní nůžky (avers).



Obr. 26 Spoj nůžek (avers).

Obr. 27 Spoj nůžek.

4. 2. Zinek

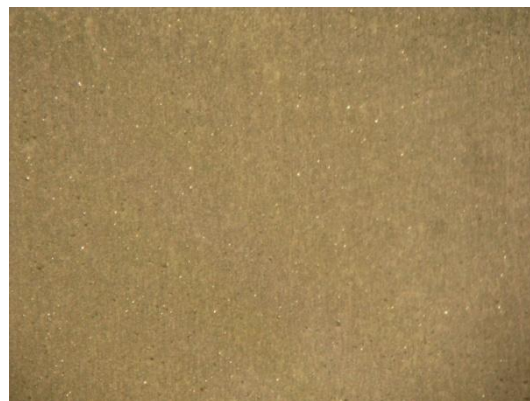
Nanesená zinková vrstva na plíšcích se liší podle délky působení a velikosti proudu. Čím déle působil čas či proud, tím silnější jsou vrstvy, avšak vzhledově rozdíl není tolik vidět. Pod mikroskopem (obr. 28 až 37) si ale můžeme všimnout tloušťky vrstvy, barvy a taky její zrnitosti.

Plíšky po vyjmutí z elektrolytu byly tmavě šedé, po vysušení jsou šedivého vzhledu bez výrazných odlišností. Pouze u Zn 1 a Zn 6 si můžeme všimnout, že se na plíšku nacházejí šedobílé až bílé skvrny. První skupina plíšků (Zn 1-5) jsou světlejší, než druhá skupina (Zn 6-10). Stejně tak ve skupinách plíšky od prvních (Zn 1 a v druhé skupině Zn 6) po poslední (v první skupině Zn 5 a v druhé Zn 10) postupně tmavnou.

Zinkové vrstvy se po dotyku neodlupují a nedrolí. Po vysušení ani nepopraskaly.



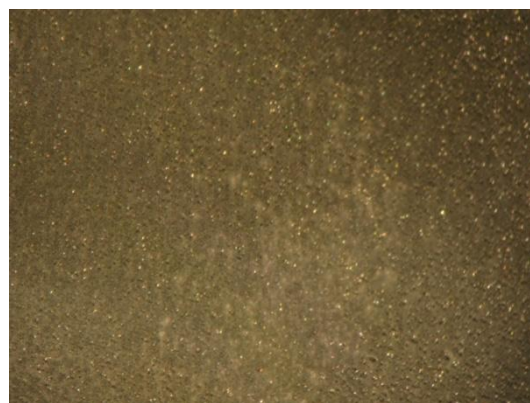
Obr. 28 Vzorek zinku č. 1 (Zn 1)



Obr. 29 Vzorek zinku č. 2 (Zn 2)



Obr. 30 Vzorek zinku č. 3 (Zn 3)



Obr. 31 Vzorek zinku č. 4 (Zn 4)



Obr. 32 Vzorek zinku č. 5 (Zn 5)



Obr. 33 Vzorek zinku č. 6 (Zn 6)



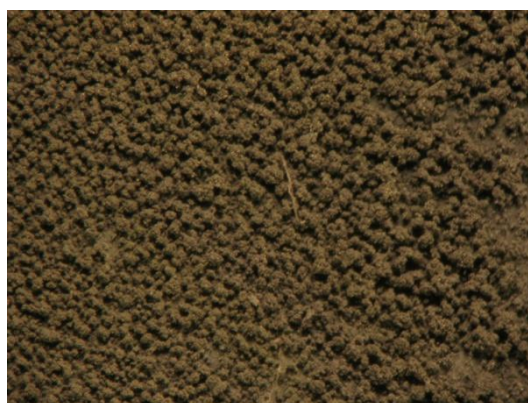
Obr. 34 Vzorek zinku č. 7 (Zn 7)



Obr. 35 Vzorek zinku č. 8 (Zn 8)



Obr. 36 Vzorek zinku č. 9 (Zn 9)



Obr. 37 Vzorek zinku č. 10 (Zn 10)

4. 3. Měď a zinek

Kdybychom porovnali měď se zinkem, tak ihned na první pohled můžeme říct, že zinková vrstva je lepší a kvalitnější. Na rozdíl od mědi se neodlupuje, nedrolí a má sjednocenou celistvou barvu bez výrazných bílých skvrn. Na první pohled taky u zinku

není zřetelná zrnitost vrstvy a i pod mikroskopem je vidět, že je méně zrnitá zinková vrstva než měděná.

Co se týče samotného pokovování, tak depozice mědi byla snadnější. Plíšek získal vrstvu mědi ihned po vložení, to znamená v bezproudovém stavu (rozdíl redoxního potenciálu Cu a Fe, popřípadě slitiny s Fe je pro pokovení dostatečný). U pozinkování byl proud třeba. Dokonce i příprava zinkového elektrolytu nebyla snadná. Z práškového zinku se staly velké, těžko rozpustné hrudky. Proto jsem nechala roztok den stát, aby se alespoň část zinku rozpustila.

Po pokovení měděná vrstva šla lehce odloupnout, při položení na jakoukoliv podložku (papír, ubrousek, umělá hmota, obal od sešitu) se vrstva na podložku dokonce nalepila a celý plíšek se musel pokovit znovu. Proto plíšky v konečných pokusech schly bez dotyku s podložkou. U zinkové vrstvy takový problém nenastal, ale na druhou stranu měděná vrstva schla rychleji, než zinková. U prvních zkušebních plíšků se stalo, se že kov na některých místech špatně vyloučil. To mohlo být příčinou špatné přilnavosti či špatného odmaštění nebo málo zdrsňeného povrchu. Proto plíšky byly jemně zdrsňeny a očištěny smirkovým papírem a dokonale odmaštěny etanolem.

Při srovnání galvanického pokovování mědi a zinku je shoda v tom, že u první skupiny (Cu 1-5, Zn 1-5, tedy plíšky, které mají konstantní čas a nižší proudovou hustotu) jsou depozity lepší vzhledově i v ideální tloušťce vrstvy než depozity druhé skupiny (Cu 6-10, Zn 6-10, tedy plíšky s vyšší proudovou hustotou).

V literatuře je psáno, že se má depozit z daných elektrolytů vytvářet při teplotě od 20 až 28 °C u mědi a při teplotě 20 – 30°C u zinku. U obou kovů byla teplota 21,7°C. Výhodou je, že jsme nemuseli lázně ani zahřívat, ani nic ochlazovat.

5. Závěr

Při zpracování bakalářské práce jsem získala přehled o možnostech ochrany kovových materiálů před korozi, zvládla jsem proces galvanického pokovování pro dva kovy – měď a zinek. Elektrochemická ochrana železných plíšků byla prováděna na elektrochemickém analyzátoru, který byl řízen programem GPES (General Purpose Electrochemical System). Software GPES lze využít nejen pro řízení Autolabu, ale i při zhotovování grafů.

Pro kontrolu experimentu bylo provedeno srovnání hmotnosti vyloučené vrstvy na vzorcích s vypočtenou hodnotou hmotnosti podle Faradayova zákona. Z výsledků vyplývá, že naměřená hmotnost ve skupinách (dle konstantního času či proudu) pro měď i zinek se řídí Faradayovým zákonem. Nastavení parametrů (čas a proud) je velice důležité, protože tak můžeme ovlivnit tloušťku dané vrstvy. Bylo zjištěno, že při tvorbě povlaku u plíšků s nejdelším časem či s největším proudem dochází k náhlému prudkému vyloučení hmotnosti, což způsobuje nerovnoměrný a hrubý povlak. Ten byl sledován optickým mikroskopem.

Tloušťka a vzhled vrstvy jsou důležité parametry nejen pro průmyslové účely, ale i restaurátorskou činnost a pro dekorativní účely. Vzhledem k jednoduchosti poměďování i u obtížnějších míst (příkladem je i spoj nůžek v našem experimentu) je tato technika výborná v restaurátorské činnosti už jen pro obnovení měděné vrstvy či její patiny. Poměďování v restaurátorství se často využívá v tzv. galvanoplastice, která se využívá pro zhotovení kopií kovových, zejména drobnějších předmětů (např. kovové spony, nábytkové kování, mince, medaile apod.).

Z prací, zabývajících se galvanickým pokovováním vyplývá, že se do používaných elektrolytů přidávají přísady, které dávají povlaku větší lesk a někdy i lepší přilnavost. Výsledky to potvrdily, neboť depozitní vrstva je matná, bez lesku a v některých případech vykazuje malou přilnavost. Tyto experimenty spolu se zkoumáním optimálních podmínek pro získání co nejlepších vrstev kovů, nejen Cu a Zn, bude předmětem další práce. Navíc k těmto parametrům bude vedle vlivu různých povrchově aktivních látek spolu s jejich koncentracemi zcela určitě zařazen další parametr - složení vzorku, tedy podloží, na kterém se depozice uskutečňuje.

6. Literatura

1. WIKIPEDIE, Otevřená encyklopedie. [online] [Staženo: 18. 11. 2009]
http://cs.wikipedia.org/wiki/Hlavn%C3%AD_strana
2. Maturita.cz ... tvůj anděl strážný. [online] [Staženo: 18. 11. 2009]
<http://maturita.cz/default.asp>
3. Mendelova zemědělsko-lesnická univerzita. [online] [Staženo: 20. 11. 2009]
mzlu.ic.cz/KOROZE.doc
4. Slovník cizích slov. [online] [Staženo: 20. 11. 2009] <http://www.slovník-cizich-slov.cz/>
5. Chovancová, Marta – Fellner, Pavel – Špirk, Eugen. *Základy korózie a povrchovej úpravy kovových materiálův*. 1. vyd., Bratislava: STU, 2002, 269 s., 80 obrázků. ISBN 80-227-1688-X
6. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze. [online] [Staženo: 20. 11. 2009]
http://www.vscht.cz/met/stranky/vyuka/labcv/korozni_inzenyrstvi_se/koroze/t_elchem.htm
7. Pichler, Jiří. *Užitá chemie*. 1. vyd., Brno: Masarykova univerzita, 1999, 255 s. ISBN 80-210-2016-4.
8. Batanov, M. V. - Petrov, Nikita Vasil'jevič. *Ocelové pružiny: Technologie výroby a ochrana proti korosi*. Z rus. orig. přel. Karel Schüeck. 1. vyd., Praha: SNTL - státní nakladatelství technické literatury, 1953., 224 s.
9. Příhoda, Jiří. Přednášky z PřF: C2800 Chemie a metodiky konzervování předmětů vyrobených z anorg. materiálů I. Jaro 2008
10. Červený, Jaroslav. *Koroze a protikorozi ochrana automobilu*. 1. vyd., Praha: Nakl. dopr. a spojů, 1981., 178 s., C4370/1.-629.114.6.
11. FK systém Brno. [online] [Staženo: 20. 11. 2009]
<http://www.fksystem.cz/povrchove-upravy/moreni-pasivace/konecna-povrchova-uprava-legovanych-antikoroznich-oceli>, článek, který byl publikovaný v časopise Svět svaru:
Ing. Kalný, Petr. *Moření a pasivace: konečná povrchová úprava legovaných antikorozních ocelí*. Svět svaru. str. 22
12. Kříž, Rudolf - Vávra, Pavel. *Strojírenská příručka: 24 oddílů v osmi svazcích; 8. svazek, V-Tváření. W-Výrobky ze slinovaných prášků. X-Výrobky z plastů. Y-*

Svařování součástí. Z-Protikorozní ochrana materiálu. Vyd. 1., Praha: Scientia, 1998., 255 s. ISBN 80-7183-054-2.

13. VECOM. [online] [Staženo: 20. 11. 2009] www.vecom-group.com/pages/beitsen-en-passiveren-van-RVS-CZ.pdf
14. ATOTECH. Creating Tomorrow's Solutions. [online] [Staženo: 20. 11. 2009] http://produkty.atotech.cz/ostatni/cerne_pasivace.pdf
15. Ing. Veselý, David. *Průmyslová antikorozní ochrana kovů.* CHEMagazín, 2002, ročník XII, číslo 2, str. 11-13
16. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze. [online] [Staženo: 16. 2. 2010] http://www.vscht.cz/met/stranky/vyuka/labcv/korozni_inzenyrstvi_se/koroze/o_upr_pro.htm
17. Hořejš, Viktor. *Speciální nátěry.* 1. vyd., Praha: SNTL – státní nakladatelství technické literatury, 1968., 180 s., 88 obr., 9 tabulek,
18. GALVENN. [online] [Staženo: 14. 3. 2010] <http://www.galvenn.cz/index.php?lang=cz&&page=1>
19. HALOVÉ SYSTÉMY, dodavatel lehké střešní krytiny. [online] [Staženo: 10. 4. 2010] <http://halsys.ic.cz/page3.html>
20. Demonstration and teaching ideas. [online] [Staženo: 10. 4. 2010] http://kdf.mff.cuni.cz/veletrh/sbornik/rozsirene/Irove/08_preklad.html
21. AUTOLAB [online] [Staženo: 28. 4. 2010] <http://www.ecochemie.nl>