

ESF II projekt Západočeské univerzity v Plzni

reg. č. CZ.02.2.69/0.0/0.0/18_056/0013239



EVROPSKÁ UNIE
Evropské strukturální a investiční fondy
Operační program Výzkum, vývoj a vzdělávání



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

POVRCHY A JEJICH ÚPRAVY

- Přednášky: doc. Ing. Olga Bláhová, Ph.D.
- Skripta: Ing. Václav Kraus, CSc.

■ Obsah předmětu

- Povrch a jeho vlastnosti (struktura povrchu, vlastnosti)
- Porušování povrchu (koroze, opotřebení)
- Způsoby ochrany výrobků (úprava prostředí, volba materiálu, konstrukční řešení, elektrochemické a dočasné ochrany)
- Předběžné úpravy povrchu (mechanické, chemické)
- Organické povlaky (nátěry, plasty, technologie nanášení)
- **Anorganické povlaky (konverzní vrstvy, žárové stříkání, smaltování)**
- Kovové povlaky a vrstvy (žárové, ponorem, postřikem, difúzní, fázovou transformací, chemické a elektrochemické, fyzikální a fyzikálně chemické)
- **Hodnocení povrchových úprav - cvičení**



EVROPSKÁ UNIE
Evropské strukturální a investiční fondy
Operační program Výzkum, vývoj a vzdělávání

POUŽITÁ LITERATURA

V. Kraus: POVRCHY A JEJICH ÚPRAVY [skripta], ZČU Plzeň 2000

<http://tzs.kmm.zcu.cz/pou.htm>

M. Thürner, V. Trojan: Technologie povrchových úprav a technologie

<http://www.ceu.cz/ippc/columns/technologie.asp>

J. Hlaváč: Základy technologie silikátů, SNTL Praha 1981

Š. Michna at al.: *Encyklopedie hliníku*. Děčín: Alcan Děčín Extrusions, 2005, CD-ROM, ISBN 80-890-4188-4.

www.okcolor.cz

www.surtec.cz

www.oftm.de

www.aquahard.cz

www.henkel.com

www.azprokal.cz

www.pragochema.cz

www.mdg-servis.cz

konstrukce.webz.cz

www.noze-nuz.com



EVROPSKÁ UNIE
Evropské strukturální a investiční fondy
Operační program Výzkum, vývoj a vzdělávání


MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

Anorganické nekovové povlaky a vrstvy



EVROPSKÁ UNIE
Evropské strukturální a investiční fondy
Operační program Výzkum, vývoj a vzdělávání

MŠMT
MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

Anorganické nekovové povlaky a vrstvy

Způsob ochrany:

- bariérový - smalty ...
- katodický - anorganický povlak se Zn ...
- změna korozní odolnosti - pasivace, oxidace ...



EVROPSKÁ UNIE
Evropské strukturální a investiční fondy
Operační program Výzkum, vývoj a vzdělávání



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

Chemické povrchové úpravy

Technologie:

- **Předúpravy:** odmaštění ...
- **Lázně** (vodné roztoky):
 - různé chemické složení
 - obvykle bez působení elektrického proudu (kromě anodické oxidace hliníku)
- **Provedení:**
 - ponor
 - postřik
 - vysokotlaký postřik
 - ruční manipulace
 - automatické linky - ponorové, postřikové, kombinované

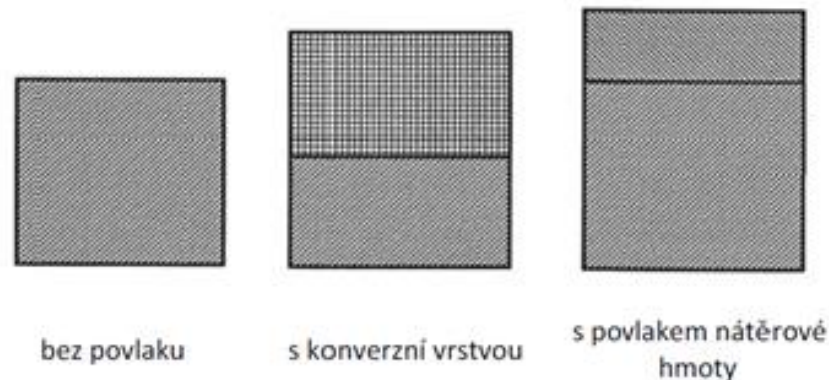
Konverzní úpravy povrchu

Na vytvoření vrstvy se podílí kov i prostředí – vrstvy se vytvářejí směrem od povrchu

- část kovu na povrchu chemicky reaguje s rozpuštěnými složkami lázní → vznik nerozpustné sloučeniny pevně lpící ke kovovému podkladu

Použití:

- zvýšení korozní odolnosti
- zvýšení odolnosti proti otěru
- zlepšení vzhledu povrchu
- vytváření patinovaných povrchů
- mezivrstvy: zlepšení přilnavosti nátěrů nebo plastových povlaků
- změna COF:
 - usnadnění hlubokého tváření tažením, protlačováním, lisováním...
 - usnadnění záběhu pohyblivých strojních součástí namáhaných třením
- elektroizolační vlastnosti



Metody:

- chemická oxidace (barvení) kovů
- fosfátování, chromátování ...
- eloxování



EVROPSKÁ UNIE
Evropské strukturální a investiční fondy
Operační program Výzkum, vývoj a vzdělávání

MŠMT
MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

Chemická oxidace kovů

Řízené vytváření oxidické vrstvy na povrchu kovu

- ochranné a dekorativní vlastnosti
- někdy kombinace s impregnací



EVROPSKÁ UNIE
Evropské strukturální a investiční fondy
Operační program Výzkum, vývoj a vzdělávání

MŠMT
MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

Barvení (oxidace) kovů

Vznik vrstvy:

- ohřev → chemická reakce roztoku s povrchem kovu:
- přeměna kovu na jeho sloučeniny

Postup:

- na vzduchu: nerovnoměrné vrstvy (T , barva)
- ponor, postřik, ruční nebo automatické nanášení chemických roztoků
- teplota pracovních lázní: vyšší než bod varu vody

Vlastnosti:

- malá tloušťka: $0,5 - 0,8 \mu\text{m}$ → nelze doleštit
- kopíruje mikrogeometrii povrchu



Černění oceli

(brunýrování nebo brynýrování: z něm. brünieren)

Lázeň alkalická:

- $\text{NaOH} + \text{NaNO}_3, \quad T = 135^\circ\text{C}:$
- $\text{Fe} + 2 \text{NaOH} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{FeO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
železnatá sůl
- $\text{Na}_2\text{FeO}_2 + \text{NaNO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{Fe}_2\text{O}_4 + \dots$
železitá sůl
- $\text{Na}_2\text{FeO}_2 + \text{Na}_2\text{Fe}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + \dots$
tenká vrstva přesyceného oxidu
železnato-železitého (až $2 \mu\text{m}$)
krystalizace na povrchu
hnědočerná až černá barva



Doporučený postup brunýrování

1. **Předúprava** povrchu, odmaštění
2. **Oplach**
 - dvou- nebo třístupňový protiproudý průtočný nebo s recyklací do operace 1
3. **Brunýrování**
 - Např. BRUNIGAL N, pracovní bod varu 137 - 143°C, ponor 5 -15 min.
4. **Oplach**
 - 20 - 60°C neprůtočný, s možností recyklace do operace 3
5. **Oplach**
 - dvoustupňový protiproudý průtočný
6. **Oplach**
 - 50 - 60°C, příp. s recyklací do operace 5
7. **Konzervace**
 - konzervační emulze, nebo vytěšňovač vody s konzervační přísadou
8. **Impregnace**
 - další zvýšení korozní a mechanické odolnosti vytvořeného povlaku

Předúprava povrchu

Kovově čistý povrch: bez rzi a mastnot

- leštění, omílání → lesklý povrch
- zdrsňení, tryskání → matný povrch

Povrchové vady se
černěním zvýrazní

- vrypy
- poškrábání,
- místní zdrsňení...



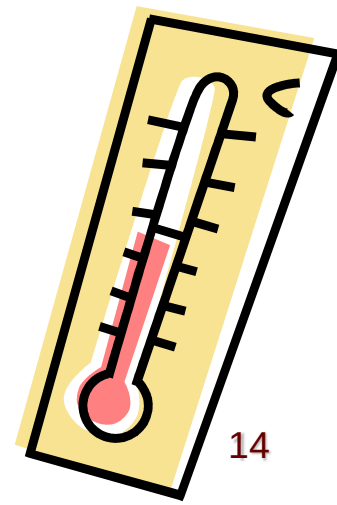
Příprava lázně

- vyhřívaná vana
- naplnění vany vodou do poloviny vodou
- rozpouštění vypočteného množství soli
- dokonalé rozpouštění
- doplnění vody
na pracovní objem
- zahřátí na provozní
teplotu



Pracovní podmínky

- Při provozu lázně se sleduje pouze teplota (135 - 145°C)
- Překročení teploty 140°C - červenohnědý nálet
- Při teplotě pod 110°C - tloušťka vrstvy nepravidelná a vrstva málo vybarvená
- Teplota lázně se udržuje změnou koncentrace lázně
 - přidavkem soli bod varu lázně stoupá
 - ředěním vodou bod varu lázně klesá
- Doba černění - závisí na objemu zboží a teplotě před vložením do lázně
 - cca 3 - 6 minut
 - legované oceli až 30 minut



Zařízení

- ocelové vany
- odsávání
- vytápění
např. pomocí
elektrických vytápěcích
těles (vytápění většinou
po stranách vany)
- kryt
zabraňuje vystřikování
lázně



Černění za studena

- 4 lázně
- pokojová teplota
- oplachy mezi jednotlivými lázněmi

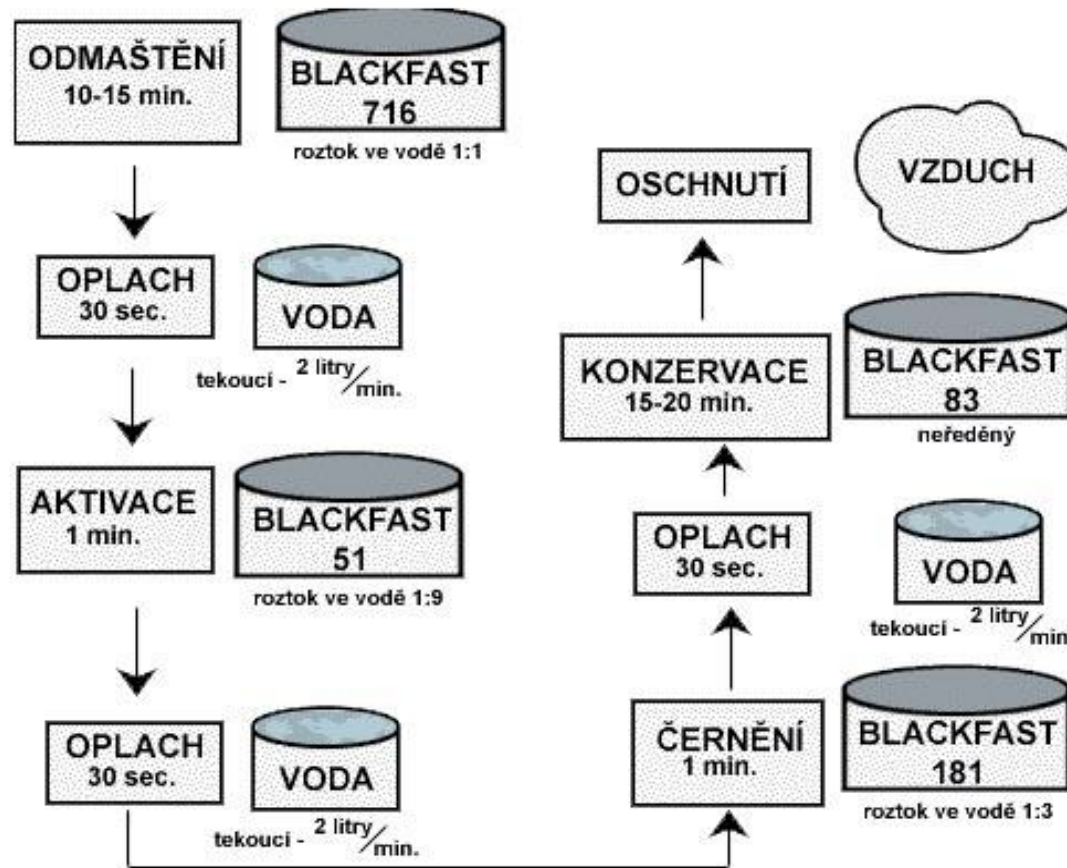


Schéma technologického postupu

Použití

- dekorativní účely
lesk, mat, polomat
- podklad pro NH
- zlepšení korozivzdornosti
zvýšení impregnací
- dobrá otěruvzdornost



Materiály:

- vhodné pro uhlíkové a nízkolegované oceli
- méně vhodné pro litinu
a vysocelegované oceli
- nelze pro pájené součásti (Sn)

Použití:

- zbrojní průmysl, optický průmysl,
umělecká řemesla, bižuterie ...



Modření a hnědění oceli

- Podobné procesy
- Lázně:
dusičnanové:
 $T = 240 - 300^{\circ}\text{C}$
- Tloušťka:
500 - 800 nm
- Většinou se impregnují



EVROPSKÁ UNIE
Evropské strukturální a investiční fondy
Operační program Výzkum, vývoj a vzdělávání

MŠMT
MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

Ekologie



■ Brunýrovací prostředky:

- práškovité směsi hydroxidu sodného, dusitanů a doprovodných látek
- látky toxické a žíravé

Odpad:

- zředěné **roztoky** kyselin, zásad a solí těžkých kovů
- **vzdušina** znečištěná aerosolem lázně, popř. plynnými reakčními produkty: oxidy dusíku, chlorovodík ...

⇒ likvidace odpadních hmot:

- neutralizace a vysrážení
- zneškodnění dusitanů
 - oxidace na dusičnany
 - redukce na elementární dusík
 - oxidace oxidačními činidly, např. chlorem



Barvení neželezných kovů

Použití:

²⁹Cu a její slitiny - optika, jemná mechanika

- Cu - persulfát sodný ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$) v alkalickém prostředí
- mosaz - amoniakální roztok Cu_2CO_3 nebo sulfidy (hnědá barva)
- Cu, bronz - **patinování** (dosažení „staršího vzhledu“) nazelenalé povlaky

⁴⁷Ag a jeho slitiny - sulfidy

¹³Al, ³⁰Zn - vrstva oxidů zbarvena přítomností malého množství těžkých kovů nebo organickými sloučeninami

Ekologie:

- pravidelná údržba lázní → prodloužení životnosti lázní
- použití tepelně izolovaných van → snížení spotřeby energie na ohřev lázní
- vysoký objem produkovaných nečistot → vhodné náhrady: např. kvalitní nátěry (práškové NH)

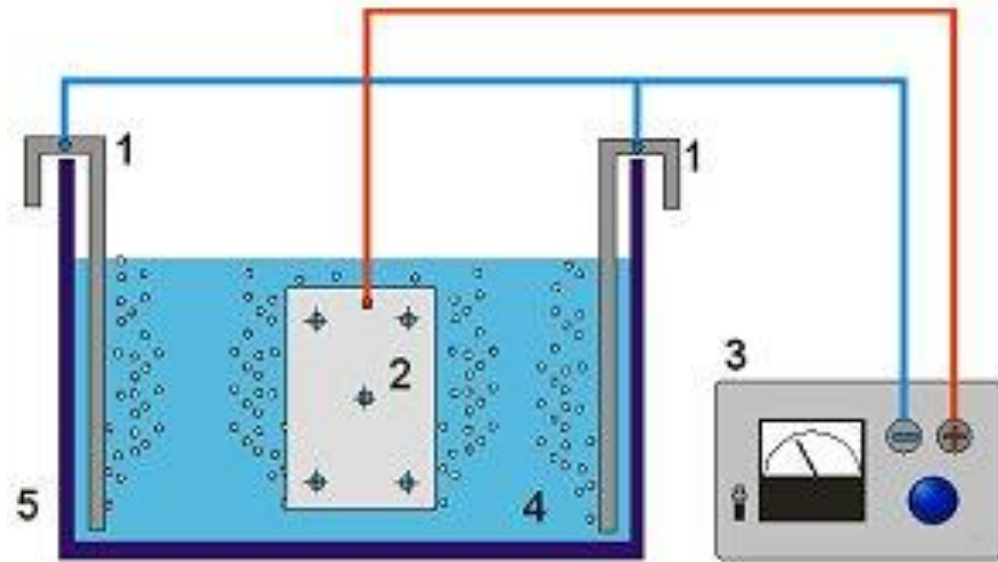


Eloxování

ELektrochemická anodická OXidace Al

Postup:

- mechanické předúpravy
- odmaštění - slabě alkalické lázně
- moření
- vyjasňování - odstranění tmavé vrstvy legovacích prvků
- stejnosměrný proud
 - rozpouštění anody: $\text{Al}^{\text{III}+}$
 - hydrolyza vody: $(\text{OH})^-$
 - $\text{Al}(\text{OH})_3$
 - zabraňuje průchodu proudu
 - značný ohřev
 - dehydratace
 - Al_2O_3
- změna parametrů procesu:
vliv na vlastnosti i barvu



1. Katoda: Al nebo Pb
2. Anoda (eloxovaný předmět)
3. Proudový regulovatelný zdroj
4. Eloxovací lázeň: elektrolyt
 - málo rozpouští Al
5. Nádoba

Způsoby eloxování

- **stejnoseměrným proudem** (12 - 18 V, 1 - 2 A.dm⁻²)

H₂SO₄ (15 - 27%)

20 - 120 min. dle tloušťky (max. 25 μm)

průhledné, křehčí vrstvy, 350 - 400 HV

- **střídavým proudem**

H₂SO₄ pomalejší proces

tloušťka cca 5 μm

pórovitost, menší korozivzdornost, vyšší využití lázně, lze tvářet

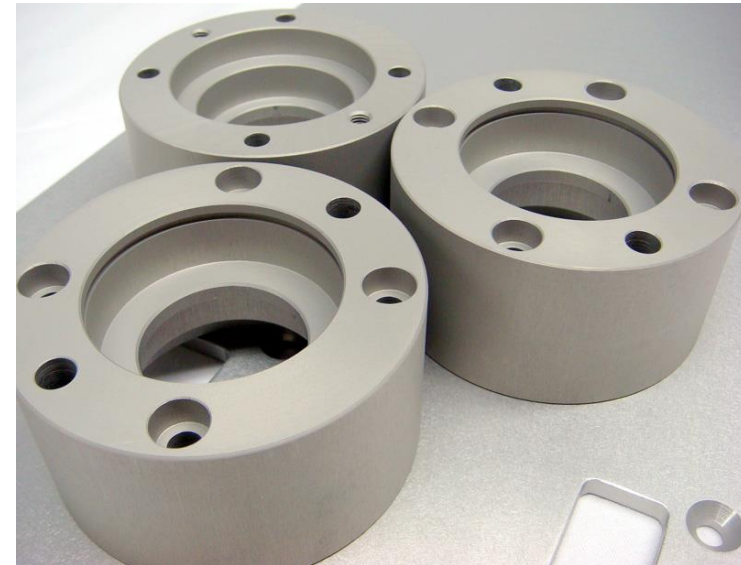
použití: galanterie

- **tvrdé eloxování stejnosměrným proudem**

H₂SO₄, chlazení (-5 až +5°C), intenzivní míchání

tloušťka 25 - 150 μm

šedé a černé vrstvy, vysoká korozivzdornost, 500 - 800 HV



Způsoby eloxování

- eloxování v H_2CrO_4
odolnost proti korozi - letecký průmysl
mléčné zbarvení
nevhodné pro organická barviva
- barevné eloxování
 H_2SO_4 s organickými kyselinami
(kyselina šťávelová ...)
různé barvy
stále na slunci a povětrnosti
- elox lze barvit i organickými barvivy



EVROPSKÁ UNIE
Evropské strukturální a investiční fondy
Operační program Výzkum, vývoj a vzdělávání

MŠMT
MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

Eloxované vrstvy

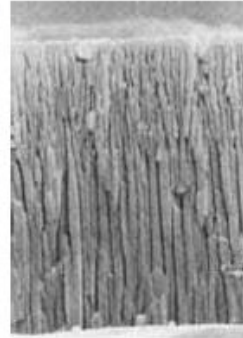
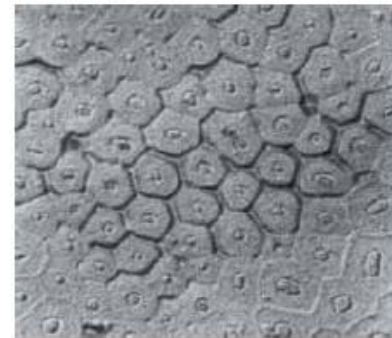
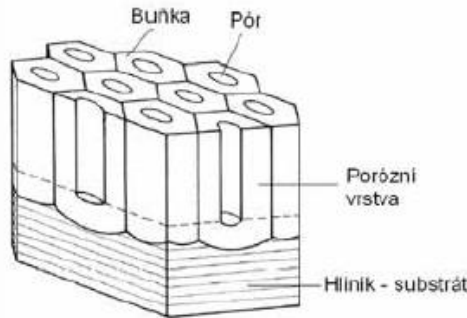
tloušťka:

- všude stejná, běžně 0,3 až 30 μm
- až 300 μm - tvrdé eloxování
- změna rozměru součásti: cca o 1/3 tloušťky
- tlustější vrstvy mohou popraskat - neodlupují se

vzhled: lesk, mat

struktura: plástvovitá

- barvení + impregnace
- utěsnění - uzavírání pórů (sealing)



- v horké vodě nebo ve speciálních lázních

Vlastnosti eloxovaných vrstev

■ tvrdost:

- 250 až 350 HV - dekorativní vrstvy
- 300 až 600 HV - tvrdé eloxování

■ izolační vlastnosti:

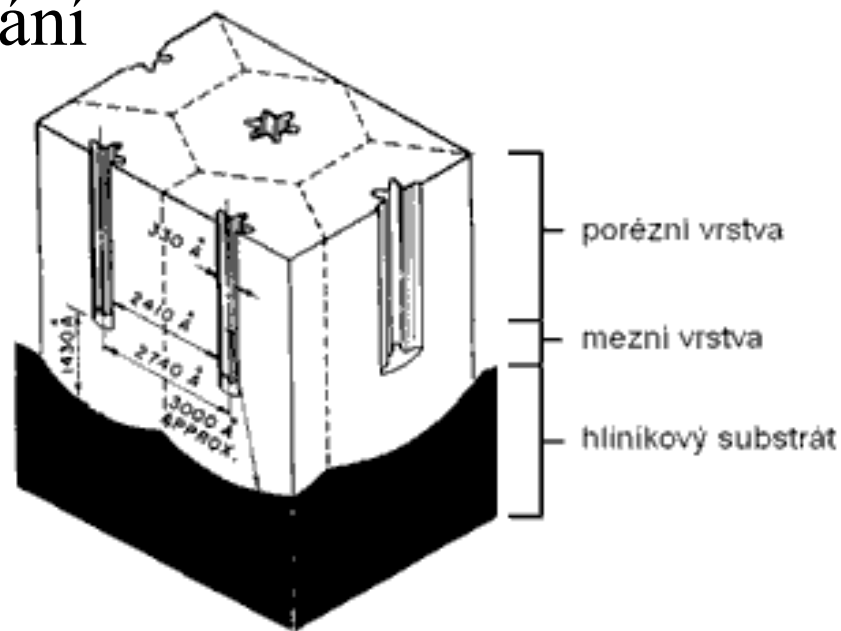
- zlepšení po utěsnění

■ absorpční vlastnosti:

- póry: možnost barvení

■ reflexní vlastnosti:

- odrazivost roste s klesající hustotou



vlastnosti jsou ovlivňovány složením (legujícími prvky)
a použitou technologií

Použití eloxování

- **Korozivzdornost** - větší tloušťka + utěsnění
- **Teplotní odolnost**
- **Odolnost proti opotřebení**
- **Elektrotechnika** - místo Cu drátů - **elektrická izolace** Al drátů
- odolnost proti průrazu
- **Dekorativní vzhled**
 - snížení drsnosti povrchu, lze barvit
- **Zvýšení adheze nátěrů**
- **Spotřební průmysl**
 - galanterie, kuchyňské potřeby ...
- **Dopravní průmysl** (koroze) - letadla, lodě
- **Stavebnictví**
- **Cena:** 7 - 9 Kč/dm² (bílý - barevný)



EVROPSKÁ UNIE
Evropské strukturální a investiční fondy
Operační program Výzkum, vývoj a vzdělávání

MT
MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

Fosfátování

Chemické vylučování nerozpustných terciálních fosforečnanů

Předúpravy: dokonale odmaštěný a čistý povrch

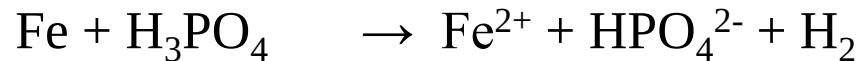
Lázně:

- vodné roztoky rozpustných dihydrogenfosforečnanů kovů (Zn, Mn, Ca, Fe ...)

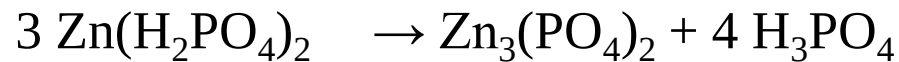
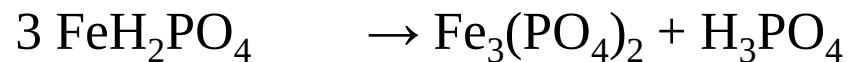
- H_3PO_4 : $T = 95 - 98^\circ\text{C}$ $t = 45 - 60 \text{ min.}$

- + přísady pro urychlení procesu: $T = 50 - 60^\circ\text{C}$ $t = 5 - 10 \text{ min.}$
(dusičnany, dusitany, chlorňany, molybdenany...)

- Kyselina rozpouští kov:



- Úbytek kyseliny - zvýšení pH:



→ povrch kovu: tenká jemně krystalická vrstva nerozpustných fosforečnanů kovu
uvolňování plynu → aerosol

Fosfátové povlaky

Složení:

- železnaté (**walterizace**)
- zinečnaté (**bonderizace**)
- manganaté (**parkerizace**)
- vápenato-zinečnaté

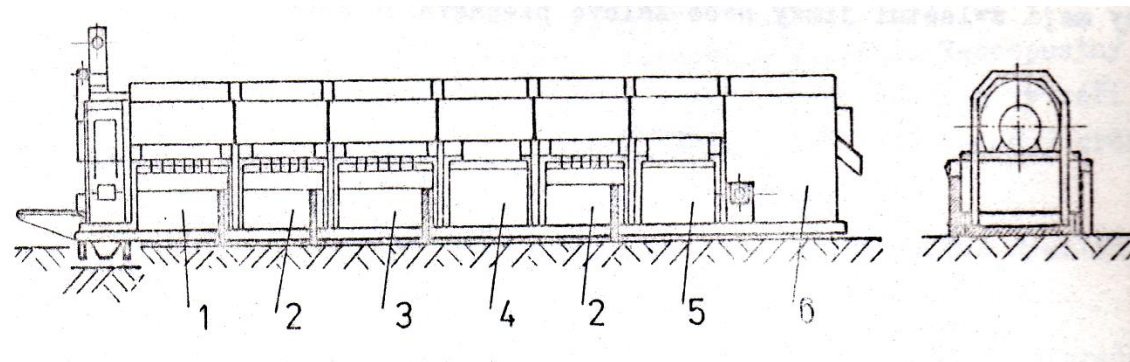
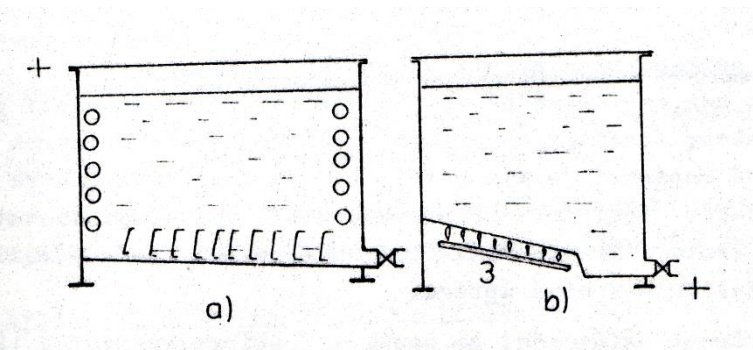
Vlastnosti:

- barva: šedá až černá
- malá pevnost a tvrdost
- pórovitost (až 1%) →
- dobrá nasákavost pro konzervační oleje, vosky, nátěrové hmoty - impregnace, pasivace



Technologie fosfátování

- **Příprava povrchu:** jemné otryskání, broušení, kartáčování, odmašťování, moření, ultrazvuk ...
- **Technologie:** ocelové vany, bubny, průběžné fosfátovací automatické linky
 - lázně pracující za tepla - ohřev, za studena - přehřívání
 - malé předměty: závěsy, koše
 - velké kusy: postřík
 - kontrola: složení lázně, teplota, čas
 - vyčerpání lázně tvořením vrstvy na kov a vznikem nerozpustných sraženin u dna → úprava lázně



Vany na fosfátování:

a) šikmé s plechy proti víření kalu

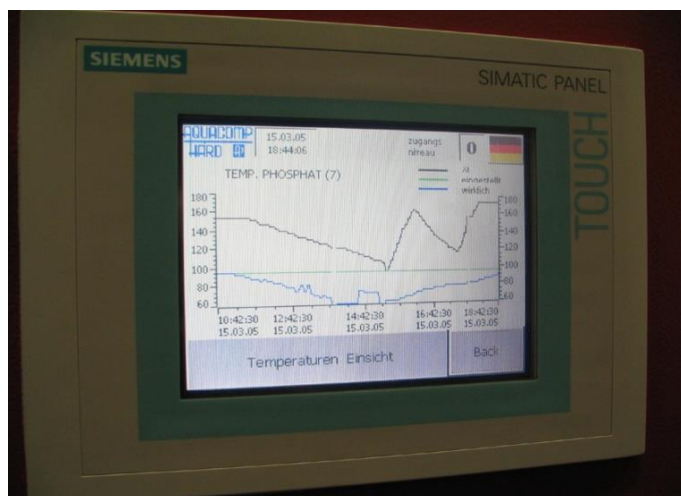
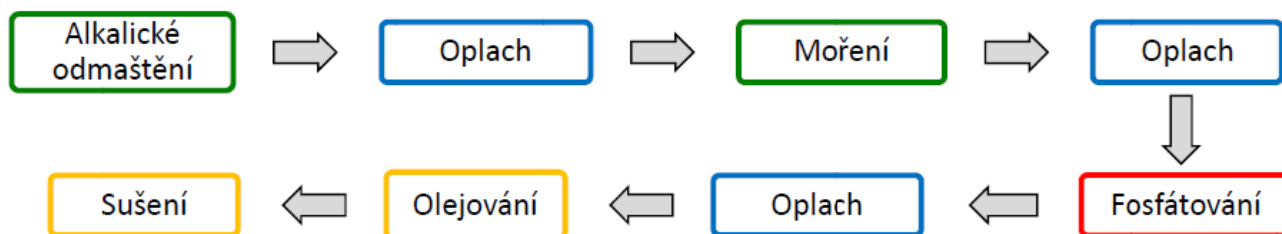
b) s kalovou jímkou, vytápěno plynem

Postup:

1 - odmašťování, 2 - horký oplach, 3 - fosfátování,
4 - studený oplach, 5 - pasivování, 6 - sušení

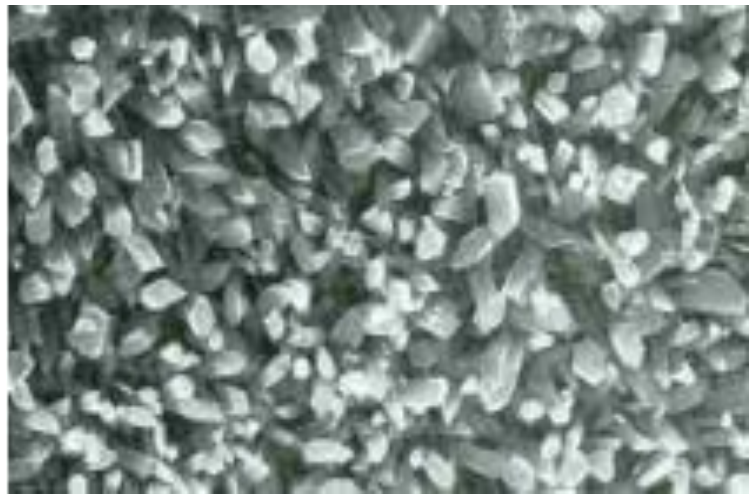
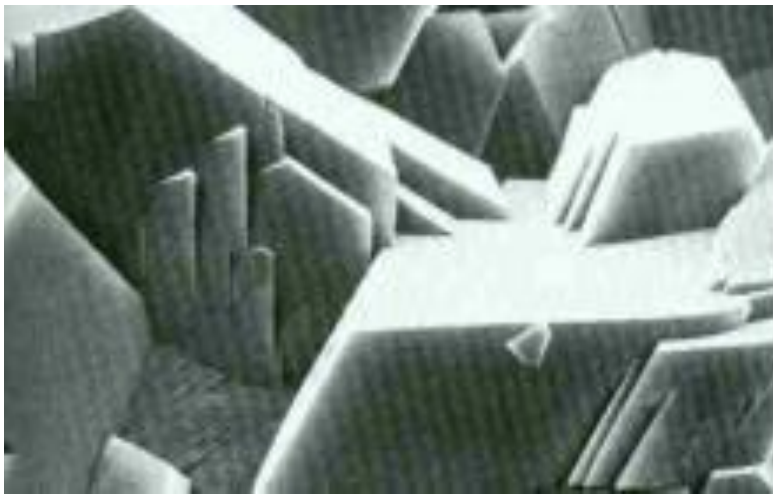
Technologie fosfátování

- Po fosfátování:
 - důkladný oplach, nejprve ve studené pak v horké vodě - předměty teplem oschnou
 - foukání teplého vzduchu, nebo sušení v sušárně při teplotě asi 110°C



Technologie fosfátování

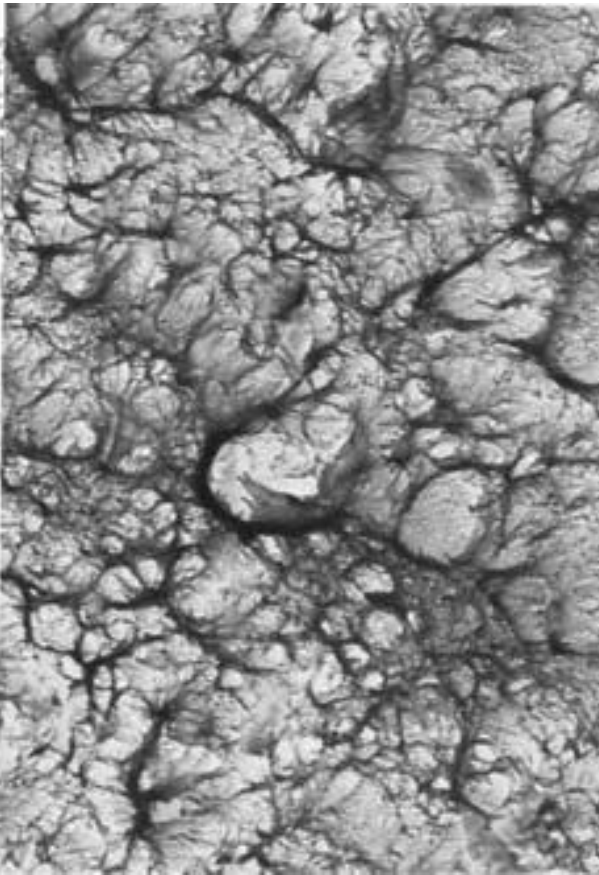
- fosfatizační přípravky:
 - PRAGOFOS 1900
- vícekationtový fosfatizační Zn
přípravek
bez urychlovače
tloušťka: 2 - 4 g/m² (0,1 - 1 μm)
málo kalu v lázni
snadno filtrovatelný



Fosfát Fe

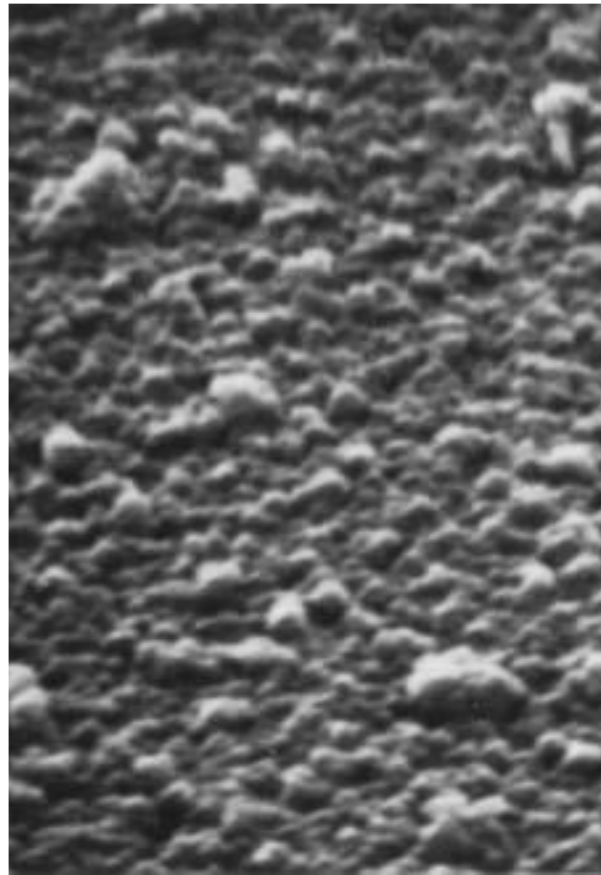
Tenkovrstvý Fe fosfát

Hmotnost vrstvy 0,3 g/m²
- pod NH



Silnovrstvý Fe fosfát

Hmotnost vrstvy 0,8 g/m²
+ impregnace



Vysoká korozní
odolnost

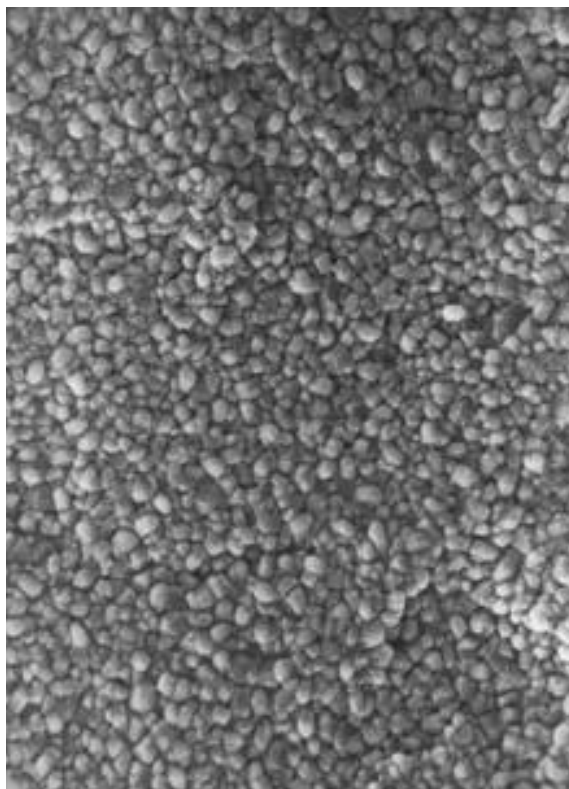
Silná amorfní
konverzní vrstva:

1 μm

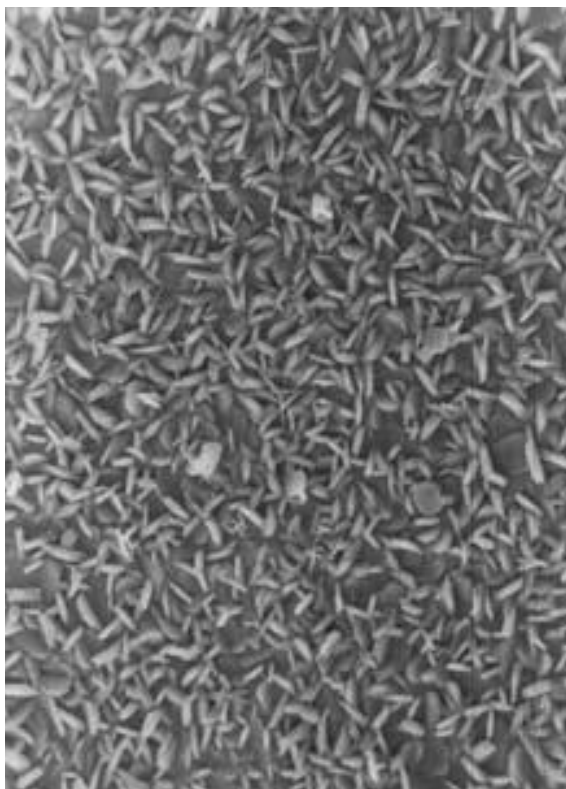
Dvojnásobné
náklady

Fosfát Zn

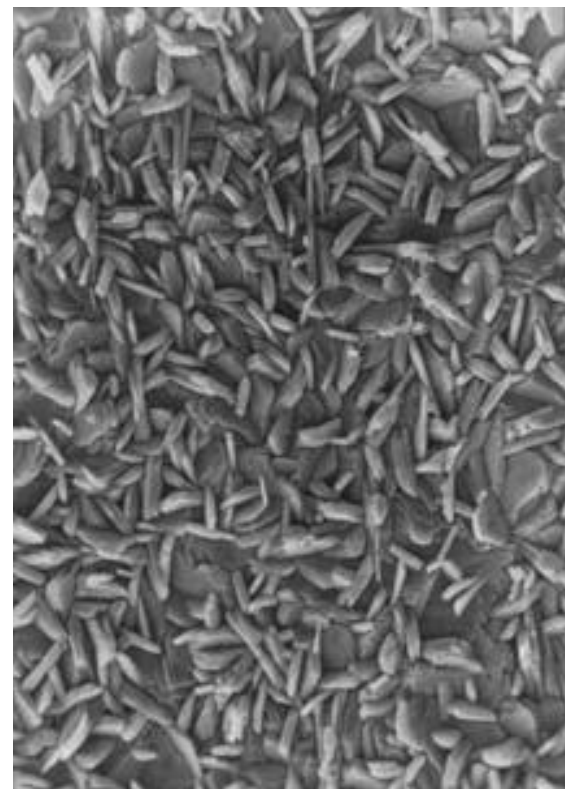
Ocel



Pozink



Pozink



Fosfátování

Materiály:

- Ocel
- Zinek a jeho slitiny
- Hliník a jeho slitiny
- Hořčíkové slitiny
- Obsah legujících prvků:
pod 5%

Fosfát zinku na
povrchu hliníku



Použití fosfátování

- levný a jednoduchý proces (+ další úpravy)
- **ochrana proti korozi** (mořská voda): Zn, Mn
 - silnější vrstvy + impregnace
- **podkladová vrstva** pro organické nátěry a jiné povlaky - zlepšení přilnavosti, zabránění podkorodování nátěrů: Zn, Ca-Zn
 - tenčí vrstvy
- **úprava před tvářením** za studena (tažení trubek, drátů ...) a před lisováním - zlepšení přilnavosti maziva k povrchu - snížení tření: Zn
 - mýdlování: ponoření fosfátovaných předmětů do horkého roztoku mýdla - mýdlo proniká do fosfátové vrstvy, současně vzniká nerozpustné zinečnaté mýdlo, při tváření se odstraní pouze část mýdla, zbytek se přemění na sklovitou vrstvičku snižující tření
- **zlepšení záběhu** - Mn - větší tvrdost, nasáklivost
 - zkrácení záběhu, snížení opotřebení a hlučnosti
- **izolační vrstvy** - trafoplechy: Zn

Ekologie fosfátování

- pravidelná údržba lázně:
- odkalování → prodloužení životnosti lázně
- použití tepelně izolovaných van → snížení spotřeby energie na ohřev lázní
- produkované znečišťující látky:
 - odpadní vody z oplachu fosfátovaných předmětů
 - kal fosforečnanu železitého
 - vzdušina - aerosol - složení jako lázeň



EVROPSKÁ UNIE
Evropské strukturální a investiční fondy
Operační program Výzkum, vývoj a vzdělávání

MŠMT
MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

Pasivace povrchu

Chemická nebo elektrochemická úprava povrchu

- snižuje reaktivitu základního kovu
- zvyšuje odolnost proti korozi

Princip:

- působení oxidačních látek na povrch kovu - tenká ochranná vrstva

Pracovní lázně:

- HNO_3
- směs H_2SO_4 a H_2O_2

Použití:

- mezioperační ochrana po dobu skladování a dopravy
- zlepšení vlastností povrchu pro nanášení nátěrových hmot

Materiály:

- uhlíkové oceli
- nerez oceli
- měď
- mosaz
- cín



EVROPSKÁ UNIE
Evropské strukturální a investiční fondy
Operační program Výzkum, vývoj a vzdělávání

MŠMT
MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

Chromátování

Nejrozšířenější způsob pasivace - levnější než fosfátování

- Zvýšení korozní odolnosti oceli i neželezných kovů:
Zn, Al, Cu, Sn, Ag, Cd a jejich slitiny

Postup: ponor do pracovní lázně

Pracovní lázně:

- alkalické, kyselé
- sloučeniny $\text{Cr}^{\text{VI}+}$ - omezování
- aktivátory
- kyseliny stabilizující hodnotu pH
- $1 - 2 \text{ g.dm}^{-3} \text{ CrO}_3$ - pro chromátování oceli

Nové postupy:

- pouze trojmocný chrom
- bezchromové vrstvy srovnatelných ochranných vlastností
např. polymerní sloučeniny chemicky kotvené do podkladu

Chromátování

Použití:

- sloučeniny troj- a šestimocného chrómu
- chromany: soli kyseliny chromové ($\text{Cr}^{\text{VI}+}$)
- gelovitý charakter
- dekorativní vzhled
- různé barevné odstíny dle tloušťky ($0,01 - 0,5 \mu\text{m}$)
- konečná dekorativní úprava pro mírnější korozní prostředí
- mezivrstva pro NH, žárové a galvanické povlaky (Al, Zn ...)
 - zvýšení přilnavosti
 - zamezení pronikání korozního media pod povlak
- úprava odlitků, výstřižků, výlisků ...



EVROPSKÁ UNIE
Evropské strukturální a investiční fondy
Operační program Výzkum, vývoj a vzdělávání



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

Chromátovací lázně alkalické

- Dnes méně používané
- Složení: chromany (soli kyseliny chromové),
alkálie, zásadité soli ...
- Reakce kovu s chromany →
hydroxid kovu (chromitý...),
sodné soli kovu, vodík...
- Tvorba povlaku
z hydroxidu chromitého



Chromátovací lázně kyselé

- Modernější
- Obsah: kyselina chromová
látky pro vázání kovových iontů ...
- pH 1 až 2,5
- Lázně stálé, lze regenerovat
- Vrstva složená ze směsi
sloučenin chromu
(šesti a tří mocný)
a základního kovu



Barvy chromátování

- Barva - dle interference barev (tloušťky vrstev) a přítomnosti sloučenin chromu ve vrstvě
- Čiré (tenké)
- Modré
- Žluté
- Zelené
- Olivové
- Hnědé
- Černé



Žluté chromátování

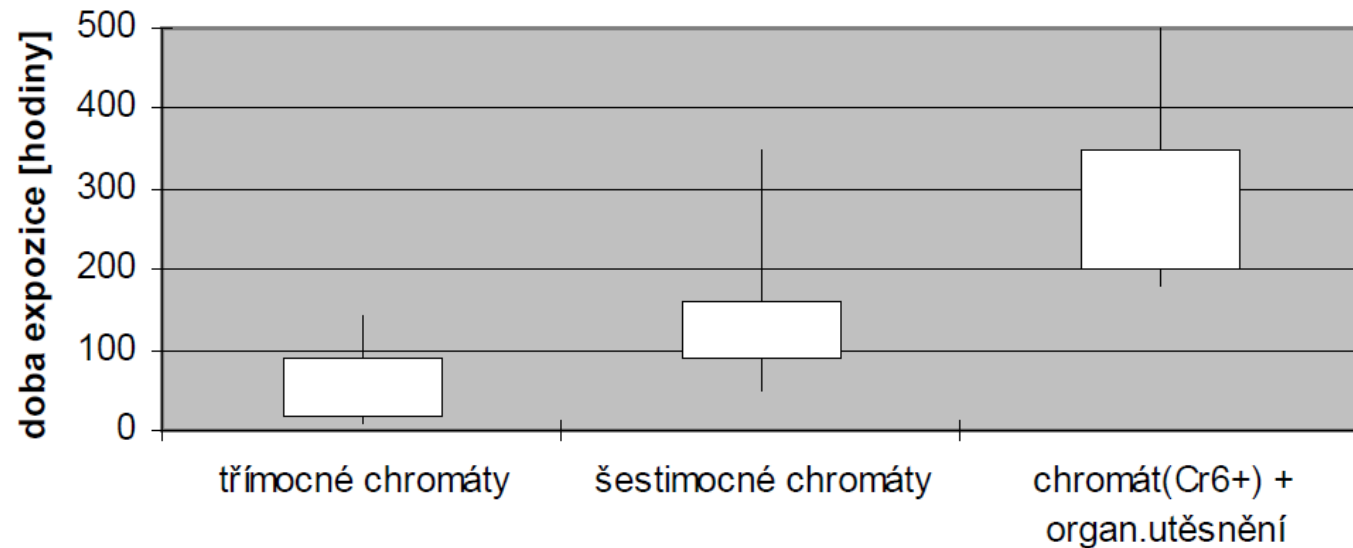
- **Lázně:** kyselý roztok (kyselina dusičná) obsahující $\text{Cr}^{\text{VI}+}$, fluorid a urychlovače reakce
- **Barva:** nažloutlá, zlatohnědá
- **Tloušťka:** 0,3 - 0,5 μm
- **Struktura:** hrubá - dobrá přilnavost pro NH
- **Efekt samohojitelnosti** - self-healing effect - schopnost molekul migrovat na lokálně poškozená místa, tam zakotvit a zabránit dalšímu koroznímu napadení
- **Kombinace:** s galvanickým zinkováním: výborná korozivzdornost
- **Náhrady:** - mikrolamelové povlaky se Zn
- modré Cr, utěsnění
(pečetění - sealing): Zn, NH



Modré chromátování

- Tloušťka cca $0,1 \mu\text{m}$
- Obsahuje $\text{Cr}^{\text{III}+}$ - náhrada žlutého chromátování
- Nejsou samohojitelné
- Zkouška v solné mlze:

Výskyt bílé koroze (ISO 9227 NSS)



Zelené chromátování

- Lázeň: kyselina fosforečná, urychlovače ...
- Vrstva:
 - krystalická
 - hydratovaný oxid fosforečnanu hlinitého obsahující $\text{Cr}^{\text{III}+}$
- Barva: zelená až silně duhově zelená
- Struktura: šupinovité, špatně rozpustné krystaly: silná, jemně zdrsňelá vrstva



EVROPSKÁ UNIE
Evropské strukturální a investiční fondy
Operační program Výzkum, vývoj a vzdělávání

MŠMT
MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

Bezbarvé chromátování

- Hliník: dobrá korozní ochrana
- Silně přilnavá vrstva pro následné lakování

Olivové chromátování

- Silné olivově zelené vrstvy
- Velmi dobrá korozní ochrana

Černé chromátování

- Otěruvzdorné, lesklé, stejnoměrně černé vrstvy
- Velmi dobrá korozní ochrana



Ekologie chemických procesů

Vodné oplachy:

- optimalizace spotřeby oplachových vod (měření koncentrace a spotřeby vody)
- vícestupňové protiproudé oplachové systémy (neutralizace)
- použití první oplachové vody pro doplňování pracovní lázně
- havarijní jímky

Kryty lázní: snížení nároků na odsávání

Znečišťující látky:

- $\text{Cr}^{\text{VI}+}$ - likvidace odděleně od ostatních nečistot
- náhrada lázněmi na bázi trojmocného chromu a lázněmi bezchromovými
- náhrada kvalitními nátěry (práškové nátěrové hmoty)

Ekologie chemických procesů

Výnos lázně:

- vynořování výrobků - výnos na povrchu - dle tvaru výrobků
- velikost výnosu: 0,05 - 0,1 l / m², u hromadného pokovování vyšší
- negativní vliv na koncentraci následné lázně nebo oplachové vody

Snížení výnosu:

- dostatečný čas pro odkapání lázně
- mlžný oplach (na úrovni výnosu)
- ofuk tlakovým vzduchem

→

- snížení spotřeby oplachových vod
- snížení spotřeby pracovních lázní
- prodloužení životnosti lázní



EVROPSKÁ UNIE
Evropské strukturální a investiční fondy
Operační program Výzkum, vývoj a vzdělávání

MŠMT
MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

Ekologie

Šestimocné sloučeniny Cr:

- Jedovaté, karcinogenní, způsobují alergie
- Reakce s nosní sliznicí - suchý zánět bez tvorby hlenu - proděravění nosní přepážky
- Přímý účinek na kůži - poleptání, hluboké defekty
- Chronické onemocnění - alergický kožní zánět, ekzémy
- Max. přípustné množství $\text{Cr}^{\text{VI}+}$ v pasivačních vrstvách: $0,1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$
- Žluté chromátování $\text{Cr}^{\text{VI}+}$: nejspolehlivější protikorozi ochrana kovů
- Zákaz používání v EU od roku 2007
- ALE používáno podniky exportujícími do zemí mimo EU
- Vývoj nových povlaků (Ti, Zr ...)



Titanování, zirkoniování

- Operace podobná chromátování
- Cr nahrazen Ti nebo Zr (dražší kovy)
- Kyselé roztoky - rozpuštěný komplex kovu + anorganická a organická aditiva



EVROPSKÁ UNIE
Evropské strukturální a investiční fondy
Operační program Výzkum, vývoj a vzdělávání

MŠMT
MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

Keramické smaltování

Vytvoření nerozpustné celistvé vrstvy natavené na podkladu
- přilnavé, neporézní

Frita: rozemletá sklovina

Smalt (email): skelný povlak (roztavení frity)

Složení:

■ **sklotvorné sloučeniny:**

kyselé: křemen, kyselina boritá...

neutrální: živec, kaolin, borax...

zásadité: uhličitan sodný, draselný, vápenatý...

■ **pomocné suroviny:**

■ přídržné oxidy: nikelnatý, kobaltnatý ...

■ kalidla: oxid cíničitý, titaničitý ...

■ barvítka: oxid chromitý, kobaltnatý, manganičitý, železitý...

■ oxidační látky: dusitan draselý, oxid manganičitý ...



Smalty pro ocel

- problém při obsahu C nad 0,1%:
při vypalování C reaguje s oxidy - vývin plynů CO ...
(bubliny, krátery ...)
co nejjemnější fáze s C

Jednovrstvé smalty: 40% SiO₂, 20% B₂O₃,
20% TiO₂, 15% alkalických oxidů,
málo fluoridů, MgO, Al₂O₃, P₂O₃

- ekonomicky výhodné
- složitější výroby (pnutí)

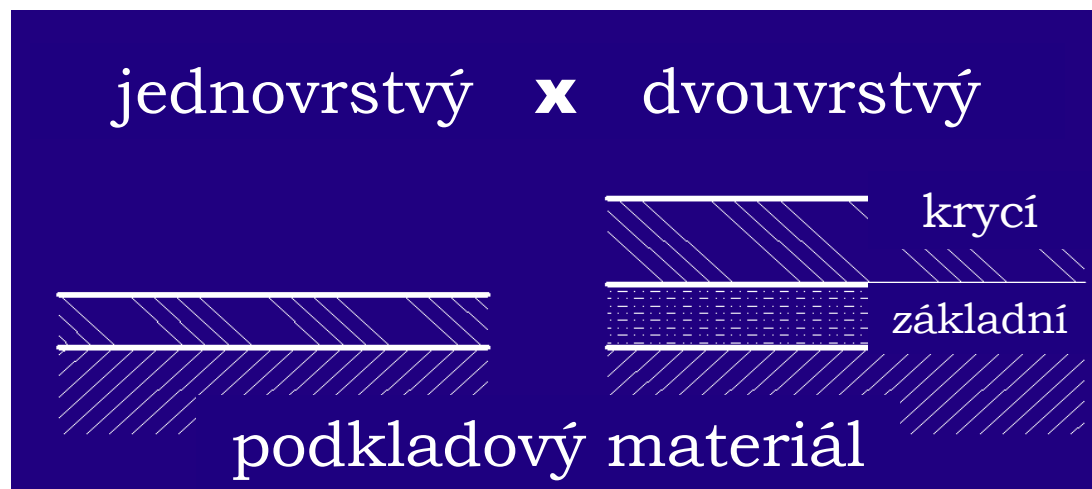
Dvouvrstvé smalty (výpal 800 až 840°C)

- **základní** (adhezní mezivrstva):

50% SiO₂, 16% B₂O₃, 15% Na₂O,
7% Al₂O₃, 5% K₂O, 5% fluoridů, 0,6% CaO

- **krycí:** 47% SiO₂, 11% B₂O₃, 8% Na₂O, 7% Al₂O₃, 8% K₂O, 20% fluoridů

- funkční vlastnosti
- zakalené - lze pastelově barvit
- transparentní - univerzálně barvitelné



EVROPSKÁ UNIE
Evropské strukturální a investiční fondy
Operační program Výzkum, vývoj a vzdělávání

MŠMT
MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

Smalty pro litinu



- Problém s volným cementitem, grafitem a P (steadit: $T_t = 950^{\circ}\text{C}$):
rovnoměrná, jemnozrnná, perlitická struktura vhodného složení
- Předúpravy: otryskání pískem či ocelovými broky:
mechanicky zajištěná adheze
- Smalty jako na ocelový plech - nižší viskozita
a koeficient teplotní roztažnosti
- Olovnaté smalty: vysoký obsah PbO ,
nízká teplota tavení
- Malé odlitky: ponoření do práškové frity
- Velké odlitky: poprášení
- Při výpalu vývin plynů →
nižší viskozita skloviny nebo nízká teplota



Smalty pro hliník

- vypalovací teplota nesmí překročit 550°C ($T_t = 660^{\circ}\text{C}$)
- vrstvička Al_2O_3 : dobrá adheze
- dříve: vodný roztok K_2CrO_4 a žíhání na cca 530°C
- olovnaté smalty: 10 až 40% PbO
- boritofosforečné smalty: dražší ale nejedovaté



Speciální smalty

Smalty na měď:

obsahuje P_2O_5 , bez B_2O_3 , na vodiče

Krystalické smalty:

lepší mechanické vlastnosti

(odolnost při nárazu)

horší chemická odolnost

Kyselinovzdorné smalty:

více SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , bez fluoridů

$\text{ZnO} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3$:

stabilita do 1100°C – izolace W a Mo topných článků



Technologie smaltování

VÝROBA FRIT (prášků)



ÚPRAVA FRIT

- mletí v kulových mlýnech - zrnitost cca 0,1 mm

PŘEDÚPRAVY:

- odmaštění - rozpouštědla, alkálie, žíhání na 750°C
- odstranění oxidů – zředěná HCl či H₂SO₄ + inhibitory

NANÁŠENÍ FRITY

Břečka = frit + voda + přísady

- | | |
|------------|-----------------------------------|
| ■ polévání | ■ poprášení - litina |
| ■ máčení | ■ v elektrickém poli (bez sušení) |
| ■ stříkání | ■ elektroforézní |

VYSUŠENÍ, VÝPAL:

800 - 950°C

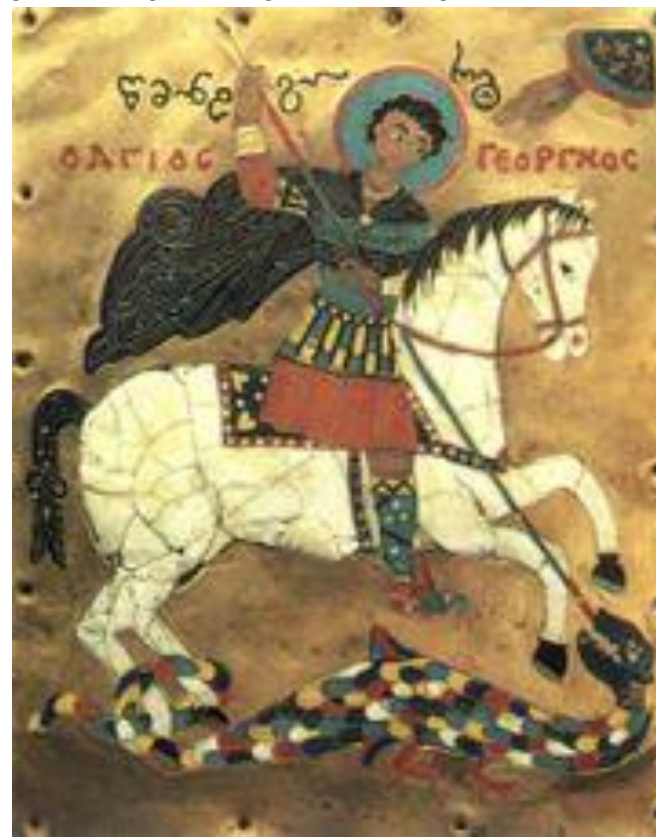
několik minut

Zpracování:

- za mokra
- za sucha
- hydrofobizované

Vlastnosti smaltů

- adheze: vznik Fe_3O_4 při vypalování, přídržné oxidy
- nepórovitost - dostatečná tloušťka: 0,1 až 1 mm
- korozivzdornost - dle složení frity:
 - příznivé: SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 ...
 - nepříznivé: Na_2O , PbO , CaO ...
 - neodolává: HF , horké silné kyseliny a hydroxidy
- odolnost proti otěru
- izolační schopnost
- dekorativní vzhled
- hygienicky nezávadné
- dlouhá životnost za vyšších T :
běžně 700°C , speciálně až 1100°C
- nízká tepelná vodivost a roztažnost →
možnost poškození při rychlých změnách T
- pevnost v tahu: 70 - 90 MPa
pevnost v tlaku: 700 - 1300 MPa
- tvrdost: 5. - 7. stupeň Mohsovy stupnice
- křehkost → možnost poškození při rázech,
při upevňování šrouby ...



Vlastnosti smaltů

■ Mohsova stupnice tvrdosti

Tvrdost	Minerál	Chemický vzorec
1	<u>Mastek</u>	$\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
2	<u>Sůl kamenná</u>	NaCl
3	<u>Kalcit</u> (vápenec)	CaCO_3
4	<u>Fluorit</u> (kazivec)	CaF_2
5	<u>Apatit</u>	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}^-, \text{Cl}^-, \text{F}^-)$
6	<u>Ortoklas</u> (živec)	KAlSi_3O_8
7	<u>Křemen</u>	SiO_2
8	<u>Topaz</u>	$\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{F}^-, \text{OH}^-)_2$
9	<u>Korund</u>	Al_2O_3
10	<u>Diamant</u>	C



■ Nehet:	1,5-2
■ Mince	3,4-4
■ Kapesní nůž	cca 5
■ Materiál trdší než sklo	> 5
■ Smalty	5 - 7
■ Lonsdaleit	> 10

materiál tvrdší než diamant
(uhlík se šesterečnou krystalovou strukturou):
v meteoritu z Finska i uměl vyroben

Odrůdy korundu:

- safír – modře zbarvený
- rubín – červeně zbarvený
- leukosafír – bezbarvý, průhledný
- smirek – šedočerný až černý



Použití smaltů

Chemický průmysl

- agresivní prostředí
kromě HF a koncentrovaných hydroxidů
- vysoké T a p

Potravinářský průmysl

Stavebnictví

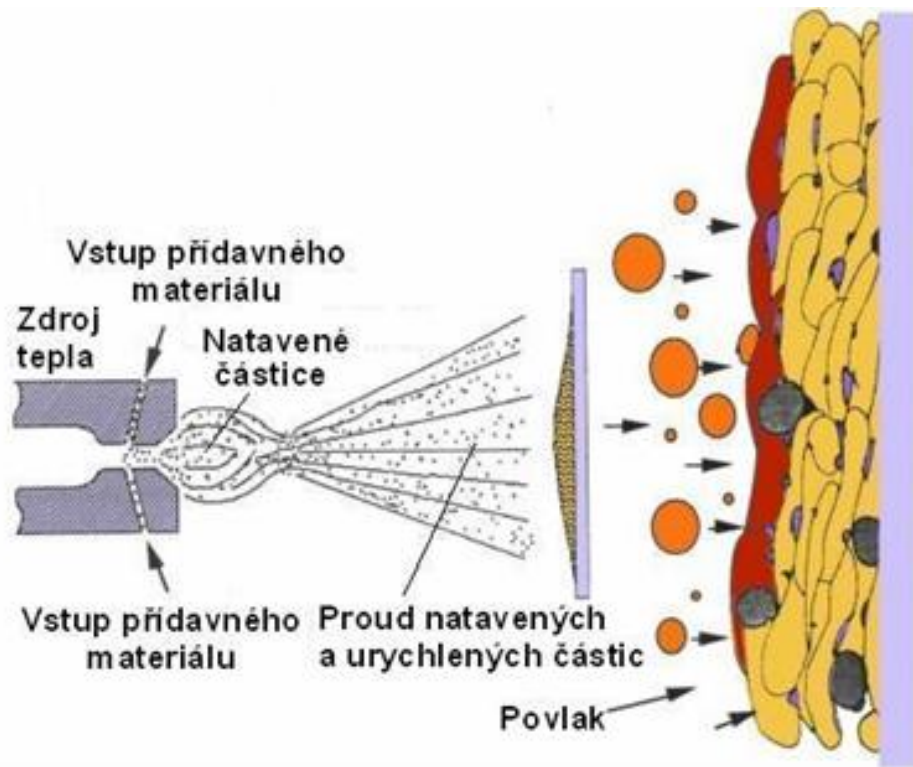
Dekorační a umělecké předměty



NH



Žárově stříkané povlaky (nástriky)



- Použití:
 - Zvýšení odolnosti proti opotřebení
 - Zvýšení odolnosti proti korozi
 - Renovace opotřebovaných výrobků
- Žárový nástriek je vytvářen postupným ukládáním jednotlivých deformovaných částic (splaty) nanášeného přídavného materiálu ve vrstvách
- Vytvoření povlaku s charakteristickou lamelární strukturou a specifickými vlastnostmi

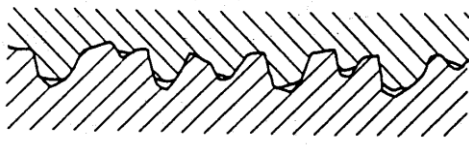
Schéma procesu vytváření žárových nástriků

Struktura žárových nástřiků

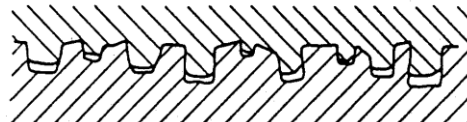
Rozprostření natavených částic (splaty):

Zakotvení povlaků:

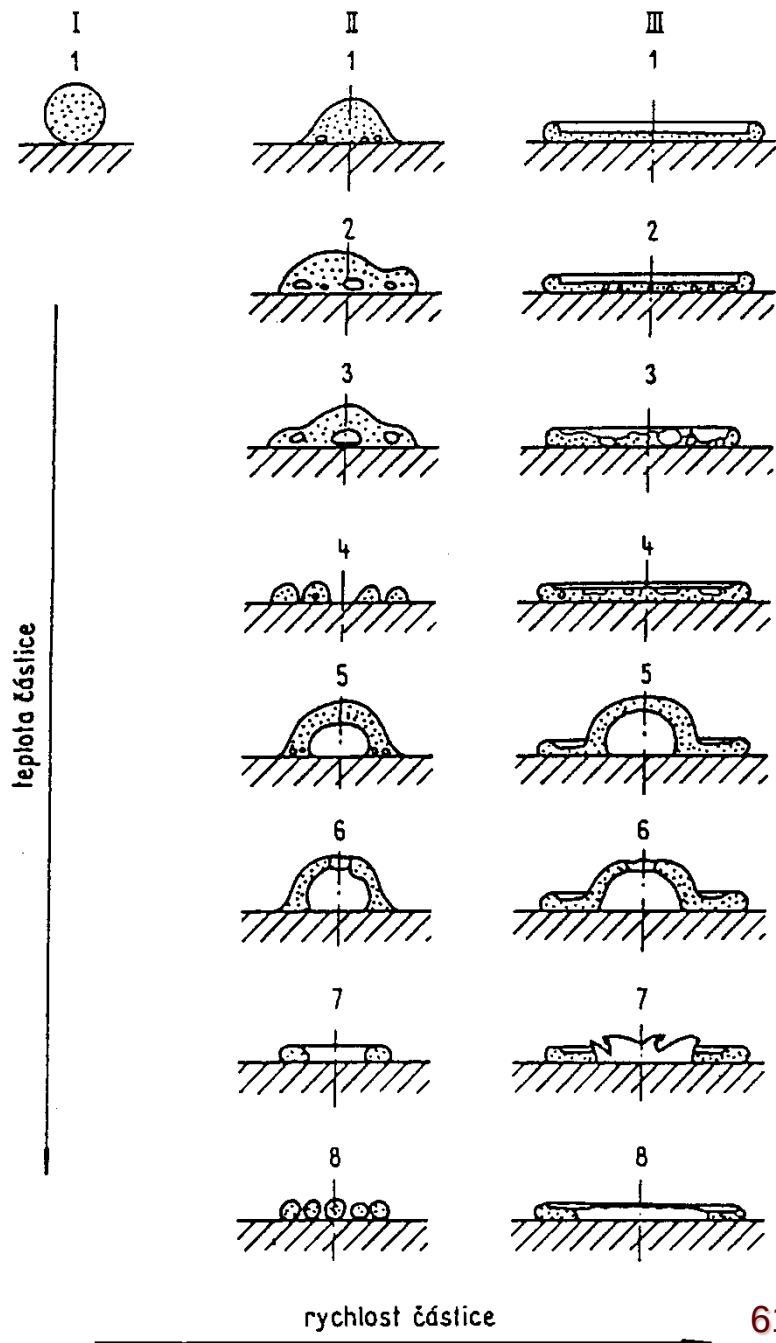
- Převážně mechanické
- Částečně fyzikální



a)

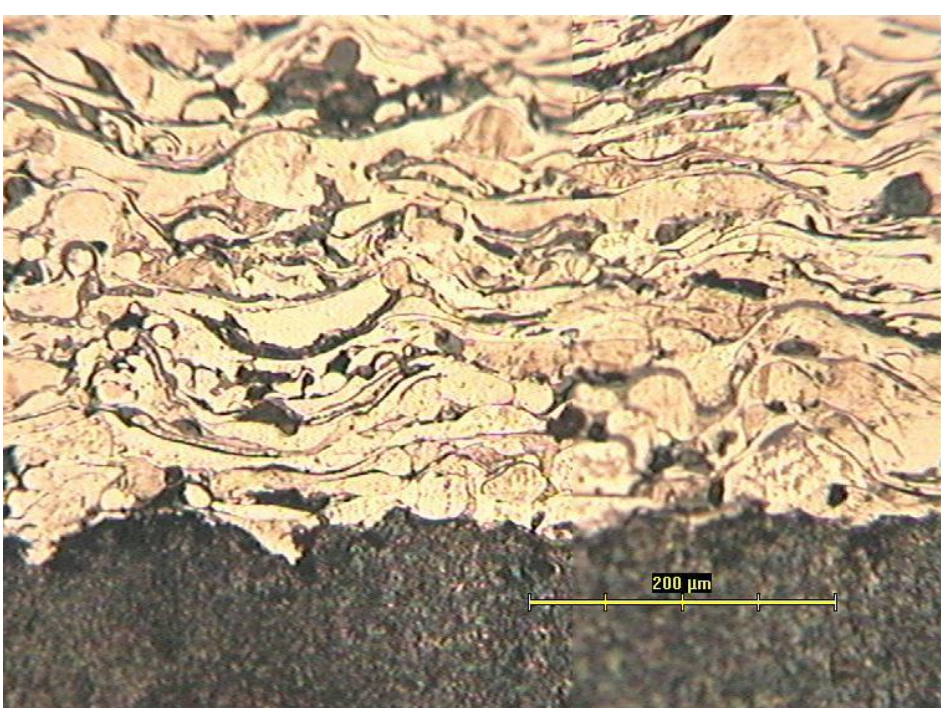


b)

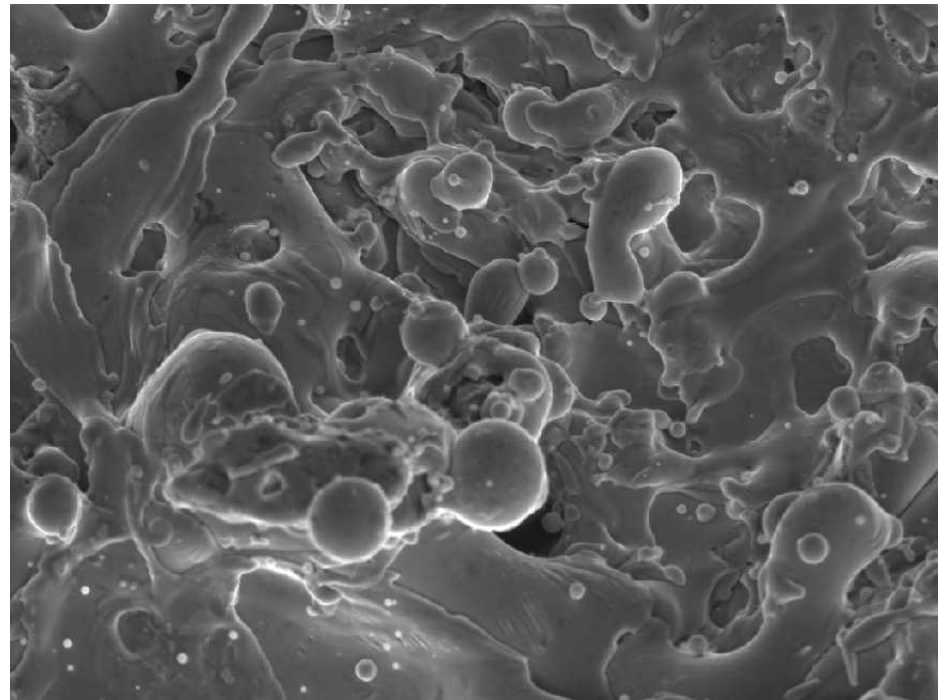


Struktura žárově stříkaného povlaku

■ Rozhraní (OM)



■ Povrch (SEM)



Vlastnosti žárových nástřiků

■ Vlastnosti nástřiků:

- Tvrdost povlaku
- **Tloušťka** povlaku
- (**min. 50 μm** až několik mm)
- Pevnost povlaku
- Přílnavost (adheze) povlaku k základnímu materiálu
- Odolnost proti korozi (oxidaci)
- Pórovitost povlaku
- Drsnost povrchu povlaku
- Tepelné vlastnosti
- Elektrické vlastnosti

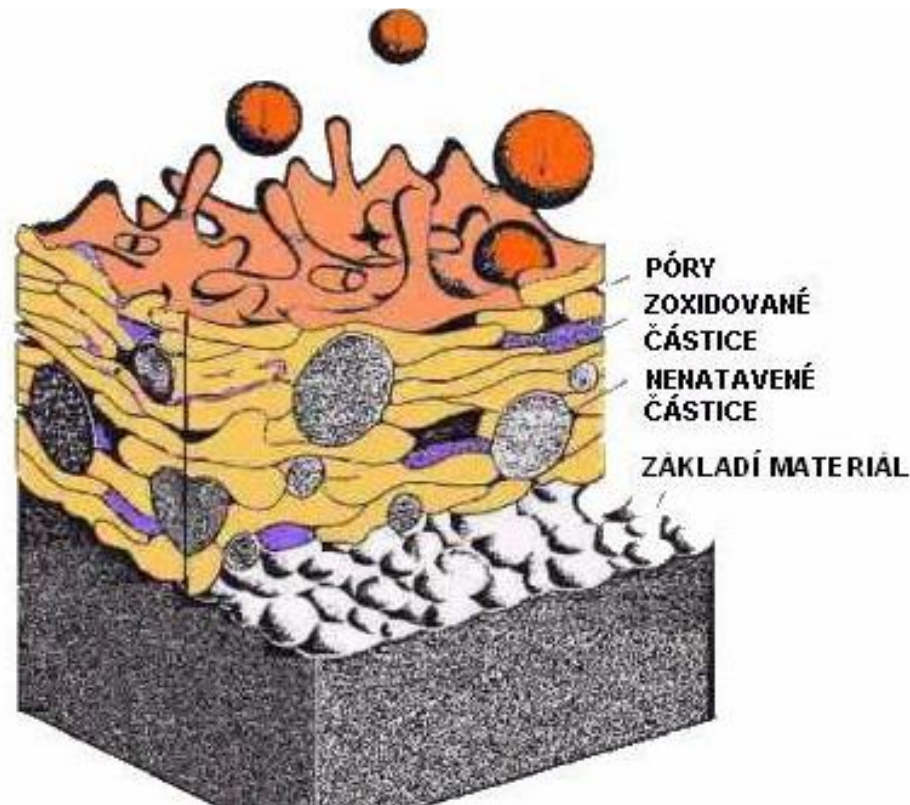


Schéma struktury žárového nástřiku

Technologie žárových nástřiků

- Tepelná energie z hoření směsi paliva a kyslíku
 - Nástřik plamenem
 - Detonační nástřik
 - Vysokorychlostní nástřik

- Tepelná energie z elektrického zdroje
 - Plazmatický nástřik
 - Nástřik elektrickým obloukem

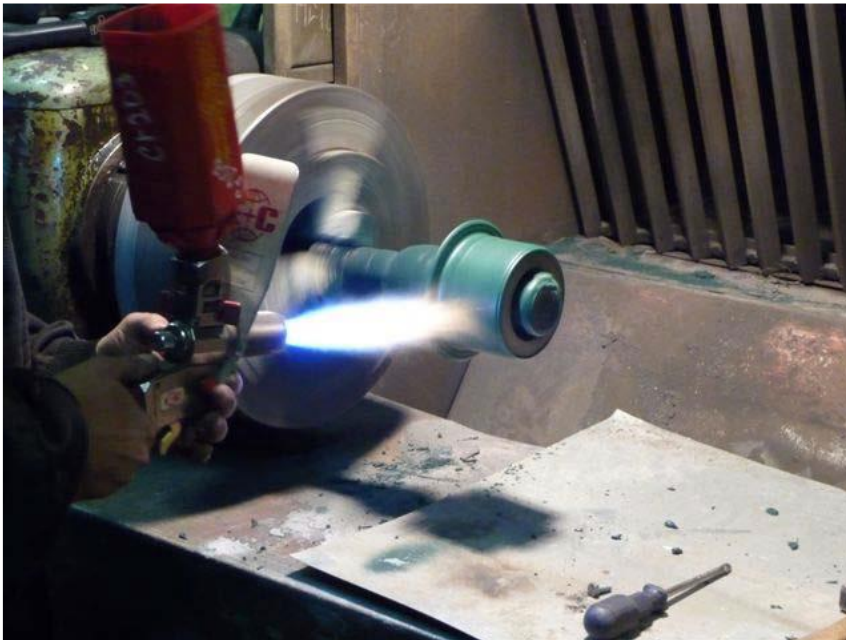


EVROPSKÁ UNIE
Evropské strukturální a investiční fondy
Operační program Výzkum, vývoj a vzdělávání

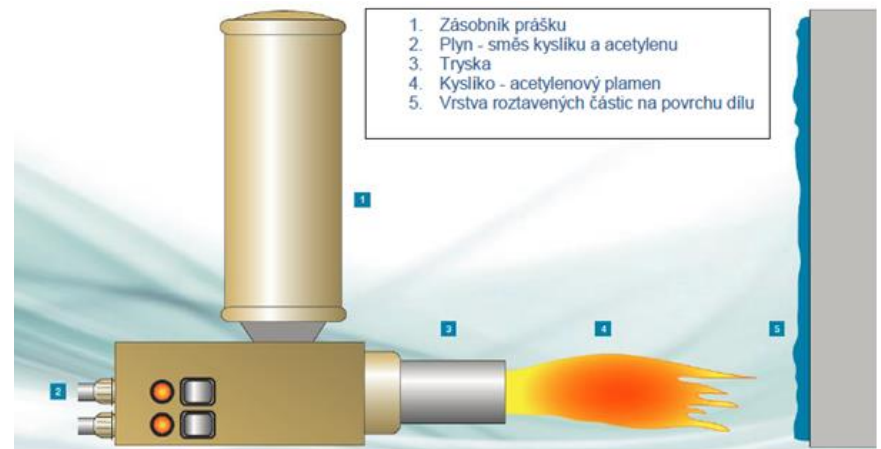
MŠMT
MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

Nástřik plamenem

- Tato metoda používá stlačený vzduch nebo kyslík společně s palivem
- Částice se taví v kyslíko-acetylenovém plameni a v jeho spalínách se zrychlují a jsou unášeny směrem k povrchu, kde ulpívají



Nástřik prášku plamenem



Zařízení pro nástřik plamenem

Detonační nástřik (D-Gun)

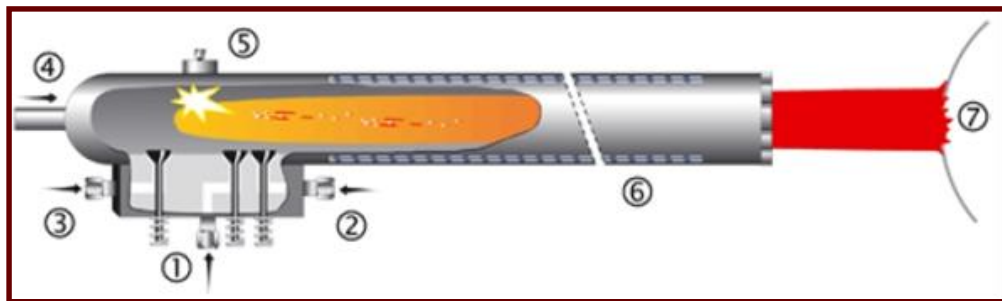


Schéma principu žárového nástřiku detonační vlnou

- 1 - přívod acetylenu
- 2 - přívod kyslíku
- 3 - přívod dusíku
- 4 - přívod přídavného materiálu (prášku)
- 5 - zapalovací svíčka
- 6 - hlaveň
- 7 - základní materiál

- U tohoto procesu jsou směřovány acetylen a kyslík jako reakční plyny s dusíkem jako transportním plynem a s nanášeným materiálem a zapálením přivedeny k detonaci
- Vzniklá exploze ohřívá a současně urychluje částice prášku v hořáku



EVROPSKÁ UNIE
Evropské strukturální a investiční fondy
Operační program Výzkum, vývoj a vzdělávání

MŠMT
MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

Vysokorychlostní nástřik

- Tato metoda je založena na speciálním designu hořáku, kde dochází k hoření směsi kyslík-palivo (kerosin, propylen, propan, acetylen, vodík)
- Spaliny jsou dále urychleny v konvergentně-divergentní trysce na supersonické hodnoty (až Mach 3)
- Materiál ve formě prášku je za pomoci nosného plynu přiváděn do supersonického plamene, kde dojde k jeho natavení a výraznému urychlení (až $1000 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$) směrem k povlakované součásti
- Tato metoda je nejmodernější technologií v oblasti žárových nástřiků

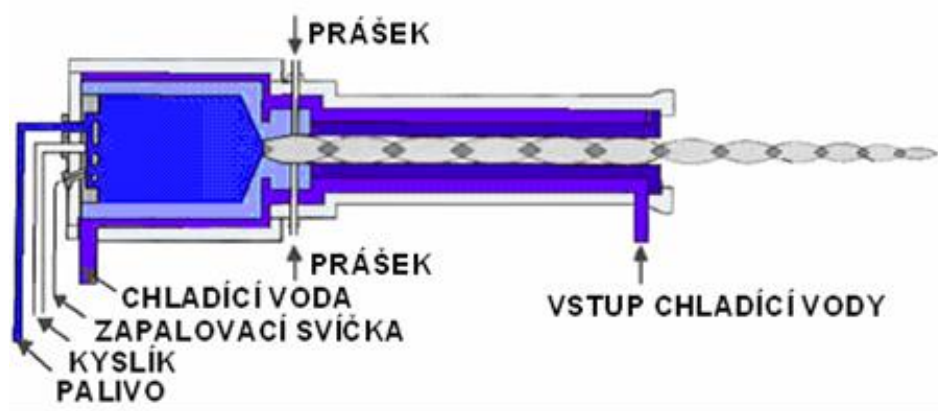


Schéma principu vysokorychlostního nástřiku plamenem – HVOF



EVROPSKÁ UNIE
Evropské strukturální a investiční fondy
Operační program Výzkum, vývoj a vzdělávání

MŠMT
MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

Plazmatický nástřik

- Při plazmatickém nástřiku hoří elektrický oblouk mezi vodou chlazenou wolframovou katodou a válcovou měděnou anodou, tvořící zároveň trysku plazmového hořáku
- Elektrický oblouk hoří v plazmovém plynu (obvykle argon nebo jiný inertní plyn s několika procenty plynu zvyšujícího entalpii plazmatu, např. H_2 , He, N_2)
- Plazmový plyn je napouštěn axiálně do hořáku, na jehož druhém konci vystupuje plazma s vysokou teplotou (až 20 000 K)
- Do něj se pomocí nosného plynu přivádí nanášený materiál ve formě prášku
- Plazmatický nástřik je na základě vysokého stupně automatizace jasně zaměřen na sériovou výrobu a nabízí zde zřetelné výhody :
 - vysoká reprodukovatelnost,
 - nízké promísení se základním materiálem,
 - malá tepelně ovlivněná oblast,
 - kombinace materiálů s tvrdými látkami

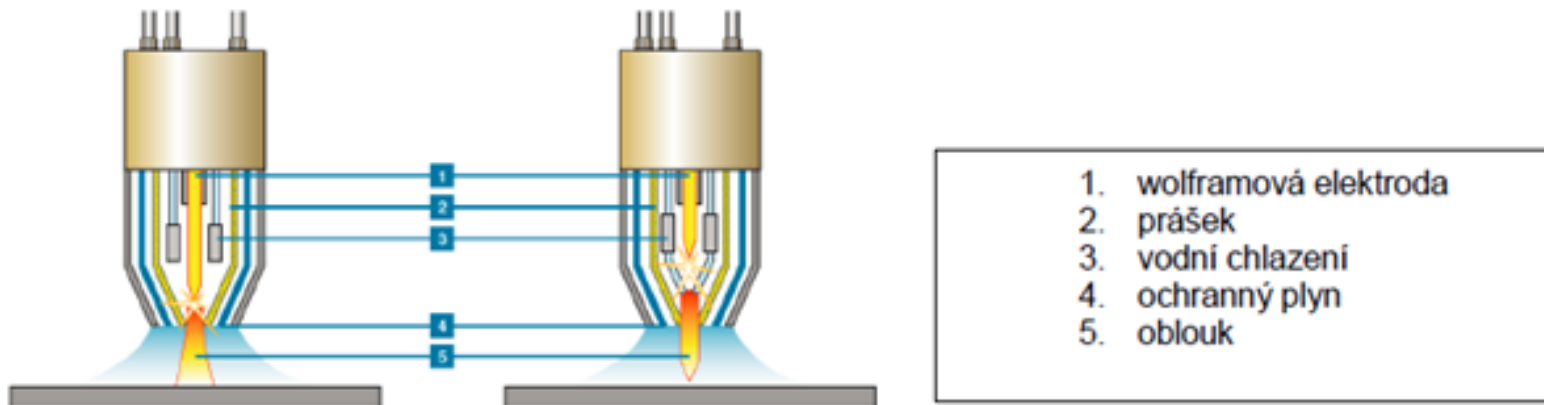


Schéma principu plazmatického nástřiku

Nástřik elektrickým obloukem

- Tato metoda používá přídavný materiál ve formě dvou drátů, mezi jejichž konci hoří elektrický oblouk
- Takto vzniklá tavenina je rozprašována stlačeným plynem, obvykle vzduchem
- Tím se vytvoří proud roztavených kapiček nanášeného materiálu dopadajících na povrch povlakované součásti

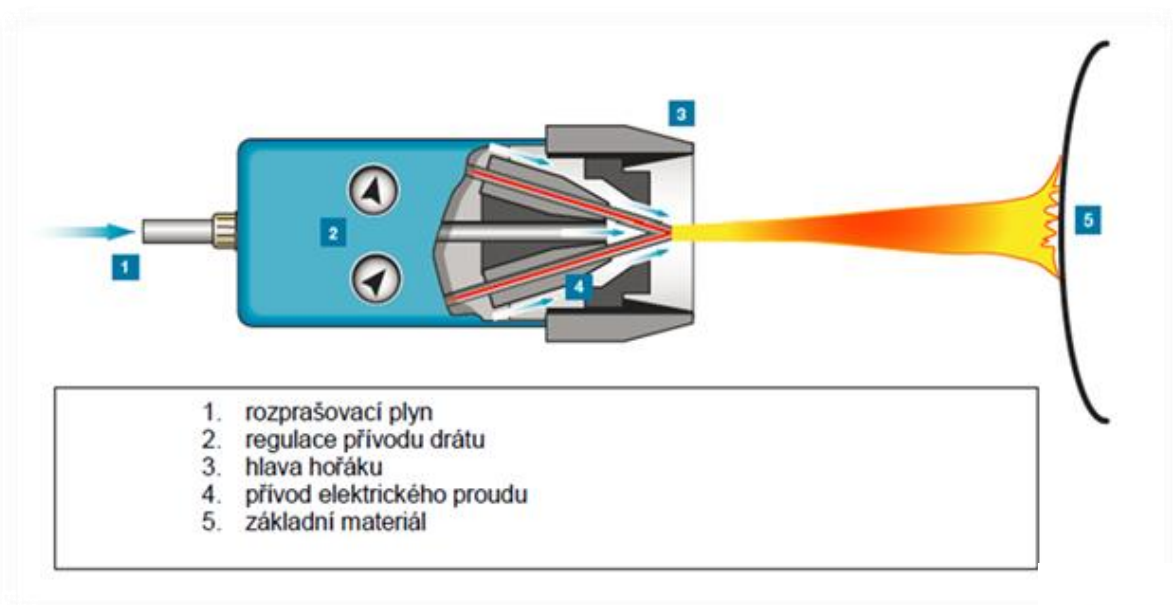


Schéma principu nástřiku elektrickým obloukem



EVROPSKÁ UNIE
Evropské strukturální a investiční fondy
Operační program Výzkum, vývoj a vzdělávání

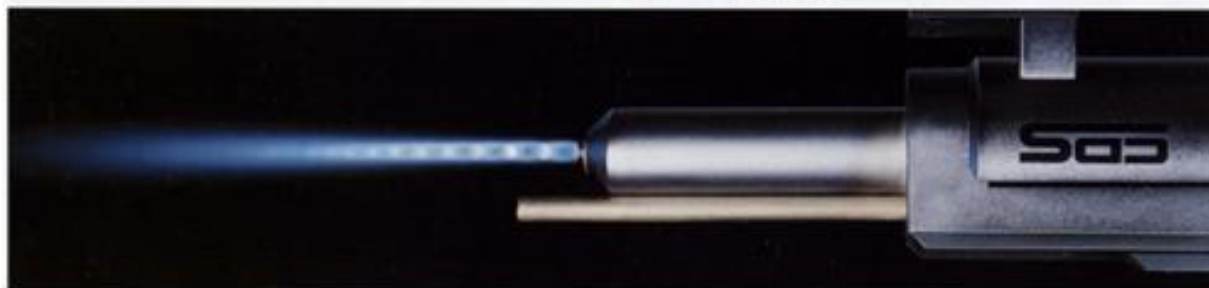


Porovnání pracujících hořáků

PLAZMA



DETONACE



PLAMEN



EVROPSKÁ UNIE
Evropské strukturální a investiční fondy
Operační program Výzkum, vývoj a vzdělávání

MŠMT
MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

Technologický postup vytváření žárových nástřiků

- Aby povlaky zhotovené technologií žárového nástřiku vykazovaly vlastnosti odpovídající provozním podmínkám jejich používání, je nutné dodržet určitý postup a některé zásady:
 - **Vstupní kontrola**
 - **Čištění**
 - **Krytování**
 - **Tryskání**
 - **Upnutí stříkané součásti**
 - **Nástřik**
 - **Odstranění krytování a očištění**
 - **Závěrečná inspekce a odeslání**



EVROPSKÁ UNIE
Evropské strukturální a investiční fondy
Operační program Výzkum, vývoj a vzdělávání

MŠMT
MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

Anorganické nátěry a obklady

Zinečnaté nátěry

- 90 - 95 % Zn
- pojivo: křemičitan olovnatý
- vytvrzování: fosforečnany
- natírání, stříkání
- katodická ochrana

Separační nátěry, pasty

- bariérový účinek
proti atmosféře při TZ a TChZ:
- cementace: Cu
- nitridace: Sn
- oxidace: kaolin, křemelina,
oxid boritý

Torkretizace

- protikorozi ochrana cementem
- prostředí vody, organických látek,
rozpouštědel, pohonných hmot ...

Obklady a vyzdívky

- ochrana nosných konstrukcí
- proti korozi, abrazi ...
dlaždice, cihly, tvarovky
hutné, bezpórovité
kameninové, porcelánové,
čedičové, skleněné,
kyselinotvorný beton
+ tmely
- tepelné bariéry
hutné, pórovité, práškové,
vláknité, tepelně izolační
kyselé, zásadité, neutrální
oxidy Al, Mg, Ca, Si, Zr ...
nižší teploty:
porézní materiály, čedičová,
skleněná vlákna, křemelina ...

ESF II projekt Západočeské univerzity v Plzni

reg. č. CZ.02.2.69/0.0/0.0/18_056/0013239



EVROPSKÁ UNIE
Evropské strukturální a investiční fondy
Operační program Výzkum, vývoj a vzdělávání



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY