

**Vysoké učení technické v Brně,
Fakulta chemická**

Ing. Jaromír Tulka, CSc.

POVRCHOVÉ ÚPRAVY MATERIÁLŮ

Brno 2005

© Vysoké učení technické v Brně 2005

Číslo ISBN:

Recenzent: Ing. Eva Molliková, PhD., Paed. IGIP

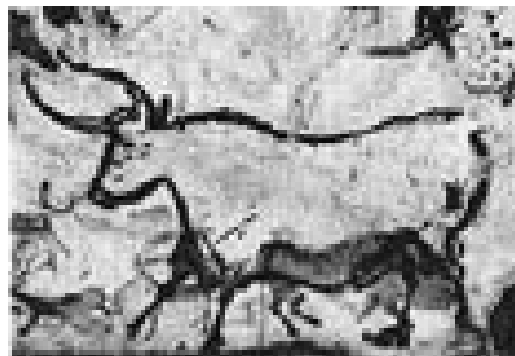
Titulní strana

1 POVRCHOVÉ ÚPRAVY JAKO SOUČÁST SYSTÉMU JAKOSTI	5
1.1 Vztah jakosti materiálu, povrchové úpravy a znehodnocujícího prostředí	6
1.1.1 Jakost výrobku	7
1.1.2 Odolnost výrobků proti vlivům prostředí	8
2 ZNEHODNOCOVÁNÍ MATERIÁLŮ VLIVEM PROSTŘEDÍ	9
2.1 Systém znehodnocování. Složky systému.	9
2.2 Druhy procesů znehodnocování	10
2.2.1 Koroze kovů	10
2.2.2 Koroze plastů	31
2.2.3 Rezivění	39
2.2.4 Stárnutí	41
2.2.5 Degradace	44
2.2.6 Hniloba	45
2.3 Základní činitelé procesů znehodnocování	48
2.3.1 Činitelé materiálu	49
2.3.2 Činitelé konstrukce	50
2.3.3 Činitelé prostředí	51
2.3.4 Vliv biotických škůdců	54
2.3.5 Časový činitel	54
2.4 Jevové formy znehodnocování materiálů	57
2.4.1 Rovnoměrné formy	57
2.4.2 Lokální formy	59
3 ZÁKLADNÍ POVRCHOVÉ ÚPRAVY MATERIÁLŮ	61
3.1 Druhy a funkce povrchových úprav materiálů	62
3.2 Volba povrchové úpravy	63
3.3 Předúpravy materiálů	64
3.3.1 Mechanické úpravy	66
3.3.2 Chemické a elektrochemické úpravy	70

3.4 Anorganické povrchové úpravy	73
3.4.1 Fosfátování	74
3.4.2 Chemická a elektrochemická oxidace	75
3.4.3 Silikátování	77
3.4.4 Pasivace	79
3.4.5 Modifikace rzi	80
3.4.6 Chemické barvení	81
3.5 Kovové, slitinové a kompozitní povlaky	82
3.5.1 Základy zhotovování a funkce povlaků	83
3.5.2 Kovové povlaky	88
3.5.3 Slitinové povlaky	98
3.5.4 Disperzní (kompozitní) povlaky	101
3.6 Organické povlaky (Nátěrové systémy)	105
3.6.1 Rozdělení a označování nátěrových hmot a nátěrových systémů	105
3.6.2 Nátěrové systémy na dřevo	111
3.6.3 Nátěrové systémy na kovy	113
3.6.4 Práškové nátěrové hmoty	114
3.6.5 Zhotovování nátěrových systémů z rozpouštědlových nátěrových hmot	119
3.6.6 Odstraňování nátěrů	123
3.7 Smalty	124
3.8 Napouštění, impregnace a konzervace	124
3.8.1 Napouštění	124
3.8.2 Impregnace	125
3.8.3 Konzervace	126
3.9 Úprava znehodnocujícího prostředí	126
3.9.1 Inhibice korozních procesů	127
3.9.2 Destimulace znehodnocujícího prostředí	131
Použitá literatura	134

1 POVRCHOVÉ ÚPRAVY JAKO SOUČÁST SYSTÉMU JAKOSTI

Vývoj povrchových úprav úzce souvisí s rostoucí schopností člověka ovládat přírodní procesy a způsobovat si životní prostředí svým potřebám. Jeho počátky zasahují až do starší doby kamenné, kdy prvotní člověk, zmaten záhadami přírodních jevů, si začínal vytvářet účelové umění, které sloužilo potřebám života obdobně jako primitivní nástroje a zbraně. Dokumentují to ojedinělé skalní malby převážně se zvířecími motivy - *obr. 1.1*. Roku 1940 byla objevena v současnosti snad nejslavnější jeskyně s nástěnnými malbami Lascaux v jihozápadní Francii. Na stěnách jeskyně se nachází několik set maleb a rytin z období magdalénia, tj. mladšího období paleolitu, jejichž stáří se odhaduje na 15 000 až 17 000 let. Ve Dvoraně býků jsou malby na stěnách zhotoveny výrazně cihlově červenými, okrově žlutými, hnědočernými a černými barevnými odstíny přírodních pigmentů.

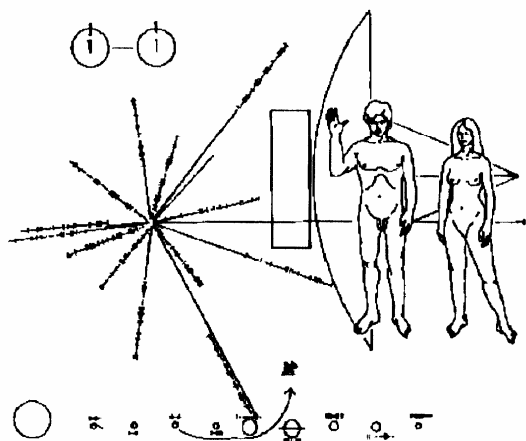


Obr. 1.1: Ukázka malby v jeskyni Lascaux

Další vývoj povrchových úprav byl výrazně ovlivněn obdobím, kdy člověk poznal možnost získání kovů tavením rud. Bezpochyby bylo lidstvo již v počátku používání kovových materiálů a výrobků postaveno před vážný problém jejich nízké odolnosti a samovolného znehodnocování, zejména ve vodě a na přímé povětrnosti. Člověk ale již dříve poznal, že proti znehodnocování je nutné se bránit. Dřevo, které dříve než kovy používal v širokém měřítku, podléhalo vlivem atmosférických vlivů, vody, půdy a jiných činitelů rychlému znehodnocení. Ale natírané smolou nebo jinými přírodními pryskyřicemi získanými z některých stromů bylo dřevo mnohem odolnější, neboť tato úprava zabraňovala pronikání vody do jeho povrchu. Člověk tak začal přírodních pryskyřic využívat k povrchové úpravě přístřeší, lodí, zbraní, válečné výstroje i jiných dřevěných a kovových výrobků proti účinkům atmosféry. Poznatky o možnostech dekorativních povrchových úprav se tak rozšířily o znalosti, že výrobky lze povrchově upravovat i proti znehodnocování.

V současné době jsou povrchové úpravy materiálů relativně samostatným, velmi významným interdisciplinárním oborem. Využitím moderních technologií účelově projektovaných povrchových úprav lze dosáhnout zcela netradičních a zcela ojedinělých vlastností povrchu klasických materiálů.

Ne vždy je však řešení optimální povrchové úpravy snadné, neboť nejsou vždy dostupné potřebné informace. Příkladem může být americká sonda Jupiter-Pioneer F, která odstartovala v roce 1972 z Kennedyho mysu na cestu dlouhou 10 000 miliard km mimo naši sluneční soustavu. Na palubě bylo poselství cizím inteligencím navržené astrofyziky C. Saganem a F. Drakem ve formě znakového kosmického písma a z hlediska nejvyšší předpokládané odolnosti řešeno destičkou z čistého hliníku, pokrytého povlakem zlata - *obr. 1.2*.



Obr. 1.2: Poselství cizím inteligencím na destičce z čistého hliníku pokrytého zlatem

roby: povrchové úpravy zpravidla tvoří závěrečnou etapu, principiálně odlišnou od hlavní nosné technologie. Tak se stává, že již vstupní materiálové řešení a konstrukce výrobku nejsou z hlediska potřeb ochrany proti znehodnocování a technologie zhotovování povrchové úpravy vyhovující, odolnost výrobku klesá pod požadovaný limit, zhotovená povrchová úprava je mnohdy nekvalitní nebo v krajním případě ji dokonce nelze kvalitně provést vůbec, případně je neschůdná její repase.

Z tohoto pohledu je úloha nově se tvořícího interdisciplinárního oboru povrchového inženýrství významná již v etapě projektování a přípravy výroby, dále v celém technologickém řetězci výroby, při skladování, přepravě, provozu i v procesu oprav a ošetřování povrchově upravených výrobků.

1.1 Vztah jakosti materiálu, povrchové úpravy a znehodnocujícího prostředí

Z hlediska potřeb dalšího výkladu bude předmětem sledování *materiál*, případně *výrobek*, jehož prvky nebo celá soustava jsou zhotoveny z jednoho nebo více materiálů. Výrobek může obsahovat některé dílčí prvky nebo povrchové úpravy z kovu, slitiny, plastu, dřeva aj. materiálů, přičemž tyto materiály samostatně nebo v kombinaci nemusí, ale mohou výrazně ovlivnit chování výrobku jako celku v znehodnocujícím prostředí.

Povrchová úprava je obecný termín označující úpravu, která modifikuje povrch. V užším slova smyslu se rozumí povrchovou úpravou především taková modifikace povrchu, která vede ke zlepšení vlastností materiálu nebo výrobku.

Materiál (resp. jeho povrch), na kterém je vytvářena ochranná, dekorativní nebo jinak funkční povrchová úprava, se obvykle označuje jako *podkladový materiál*, stručněji jako *podklad*.

Znehodnocujícím prostředím je takové okolní prostředí, které negativně působí na materiál (výrobek) a zhoršuje jeho některé vlastnosti (dílčí znehodnocování). Vliv znehodnocujícího prostředí však může vést, obvykle v delším časovém intervalu, k celkovému *znehodnocení*.

Řešení složitých vztahů mezi materiálem, znehodnocujícím prostředím a případnou povrchovou úpravou je v současnosti především vedeno snahou o dosažení požadované jakosti zhotoveného výrobku, zejména jeho spolehlivosti a estetické úrovně za daných podmínek a to z hlediska druhu materiálu a jeho zpracování, vlivů prostředí i z hlediska časového intervalu znehodnocování.

Ne vždy je však tomuto problému přikládán dostatečný význam. Je to dáno postavením problematiky znehodnocování materiálů a povrchových úprav v celém procesu technologie výroby.

Znehodnocující prostředí může mít velmi rozmanité formy. Nejrozšířenějším je atmosféra; mezi významné znehodnocující prostředí se řadí dále voda, půda, chemické roztoky, taveniny, ropné produkty, rozpouštědla aj. U dřeva vedle atmosférických vlivů dochází k významnému znehodnocování širokým spektrem biotických škůdců, u plastových materiálů navíc vlivem tepelného záření, ozonu apod. Znamená to, že činitelů způsobujících znehodnocování příslušného materiálu je obvykle více a dochází k jejich aditivnímu až synergickému účinku. Tím je problematika znehodnocování složitější.

Je zřejmé, že jedině maximální znalosti materiálové složky a znehodnocujícího prostředí dovolují řešit následně vhodnou povrchovou úpravu ve vztahu k požadované jakosti daného výrobku.

1.1.1 Jakost výrobku

V obecné rovině teorie spolehlivosti je *spolehlivost* definována jako souhrn vlastností výrobku, které mu umožňují plnit během požadované doby stanovené funkce, a to při zachování podmínek daných normativní dokumentací. Jako základní pojmy zde vystupují dílčí vlastnosti ovlivňující provozní spolehlivost, z nichž za rozhodující ve vztahu k znehodnocování prostředím se považuje zejména životnost, bezporuchovost, udržovatelnost a skladovatelnost - *tab. 1.1*.

Tab.1.1: Základní charakteristiky spolehlivosti ve vztahu k znehodnocování výrobků prostředím

<i>Životnost výrobku</i> →	Technický život	Morální život	Životnost povrchové úpravy
<i>Bezporuchovost</i> →	Pravděpodobnost poruch	Intenzita poruch	Rozsah poruch
<i>Opravitelnost</i> →	Střední doba oprav	Intenzita oprav	Rozsah oprav
<i>Udržovatelnost</i> →	Střední doba údržby	Rozsah údržby	Rozsah ochrany proti znehodnocování

Specifikace jednotlivých vlastností vyjadřujících způsobilost výrobku plnit funkce, pro které je určen, musí najít svůj odraz ve zhodnocení jeho souhrnné *užitné hodnoty*. Ta však není určována pouze provozní spolehlivostí. Užitná hodnota je u řady výrobků dána též např. estetickým vzhledem, u složitějších výrobků jeho vybavením příslušenstvím a náhradními díly a celou řadou dalších parametrů. Tato syntéza, souhrnné zhodnocení užitné hodnoty, představuje pojem "*jakost*". Jeho terminologické vymezení se ustálilo na formulaci, že jde o "souhrn funkčních, vzhledových a provozně spolehlivostních vlastností, hodnocených s ohledem na stupeň technického vývoje a ekonomiky výroby a služeb".

Znehodnocování materiálů (výrobků) vlivem prostředí má se souhrnnou jakostí výrobků úzkou souvislost. Znehodnocována může být technická úroveň funkce, spolehlivost výrobku i jeho estetický vzhled. Znehodnocování může též ovlivňovat ekonomii výroby, zvyšuje nároky na termíny a rozsah nutného servisu a oprav aj.

1.1.2 Odolnost výrobků proti vlivům prostředí

Odolnost výrobků proti vlivům prostředí sice není dílčí vlastností provozní spolehlivosti, může však mít bezprostřední vliv (často zásadní) na rozhodující i druhotné složky spolehlivosti. Aby tento negativní vliv znehodnocování byl v technicky významné míře eliminován, je nutné znehodnocování blíže kvantifikovat, vymezit znaky znehodnocení a pro konkrétní výrobek vymezené znaky znehodnocení dostatečně podrobně charakterizovat.

V širším slova smyslu se *odolnost proti vlivům prostředí* definuje jako vlastnost materiálu (výrobku) odolávat vlivům znehodnocujícího prostředí. Pokud se však vzhledem k mnohotvárnosti znehodnocujících procesů nerozumí materiálem konkrétní výrobek a odolnost není vztažena k jeho funkcím jednoznačného určení ve vymezených podmínkách výroby, provozu, skladování, přepravy nebo oprav, má specifikace odolnosti proti vlivům prostředí málo relevantní charakter.

Přiřazení odolnosti ke konkretizované funkci a účelu použití spočívá především ve vymezení zakázaných projevů znehodnocení, které ovlivňují jakost výrobku v technicky významné míře. Platí, že pokud není vymezen projev znehodnocení znakem znehodnocení, postrádá pojem odolnost proti vlivům prostředí smysl. To je zřejmé např. u estetické funkce, kdy projevem znehodnocení u povrchové úpravy je požadavek zabránit ztrátě lesku. Pokud tento projev znehodnocení není kvantifikován např. maximální možnou hodnotou snížení lesku z původní hodnoty o zcela určitou hodnotu, není znehodnocování dostatečně vymezeno. Základní vybrané znaky znehodnocení a jejich technický význam (ovlivnění funkce a estetiky výrobku) jsou uvedeny v *tab. 1.2*.

Tab. 1.2: Vybrané znaky znehodnocení výrobků a jejich technický význam

Znaky znehodnocení	Technický význam
průnik koroze rozměrové změny – bobtnání, resp. smrštění korozní vrstva oxidová vrstva mezikrystalové korozní praskání transkrystalové korozní praskání křídovatění nátěru puchýřovatění nátěru ztráta lesku kovového povlaku zšednutí plastu lokální trhliny plastové fólie hniloba dřeva hniloba dřeva	změna mechanických vlastností změna těsnosti systému změna teplo směnných vlastností změna elektrické vodivosti změna mechanických vlastností změna mechanických vlastností změna estetické úrovně vzhledu změna ochranné funkce změna optických vlastností změna estetické úrovně vzhledu změna mechanických vlastností změna mechanických vlastností změna estetické funkce

Situace je složitější v těch případech, kdy u výrobku není dostačující pouze jeden znak znehodnocení, ale od výrobku, resp. od povrchové úpravy se vyžaduje eliminování nežádoucích projevů, které jsou vymezeny několika znaky znehodnocení.

2 ZNEHODNOCOVÁNÍ MATERIÁLŮ VLIVEM PROSTŘEDÍ

Časově závislé interakce kovových, plastových, dřevěných a jiných konstrukčních materiálů s okolním prostředím, vedoucí k jejich znehodnocování, jsou značně mnohotvárné. Je to dáno jak rozmanitostí materiálové složky systému znehodnocování, tak i rozmanitostí činitelů vnějšího prostředí. Proto se sice každá složka posuzuje relativně samostatně, ale komplexní posouzení se provádí obvykle systémově.

2.1 Systém znehodnocování. Složky systému.

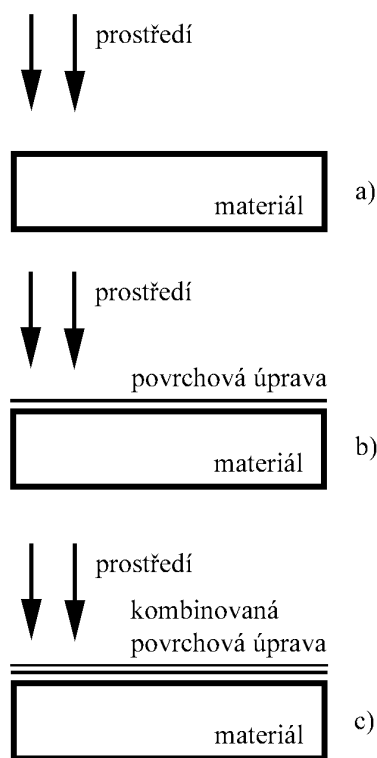
V širším slova smyslu se *znehodnocováním* rozumí proces, kterým se stává předmět znehodnocování méně hodnotným nebo dokonce bezcenným. Tak se hovoří zcela běžně o znehodnocování měny vlivem inflace, vlivem znehodnocování okolním prostředím se stávají často nepoživatelné potraviny apod.

U technicky významných materiálů dochází znehodnocováním vlivem okolního prostředí především ke snižování nebo ztrátě užitných vlastností. Druh a rozsah vznikající jevové formy znehodnocování je určován podmínkami a základními činiteli procesu znehodnocování:

- konstrukčním materiálem, resp. konstrukčním řešením výrobku,
- prostředím,
- podmínkami, za kterých interakce probíhá.

Řešení každého problému znehodnocování musí být proto založeno na analýze komplexního systému ve všech jeho složkách a vzájemných vazbách.

Systém znehodnocování vlivem prostředí je obvykle definován jako soustava dvou základních podsystémů a to výrobku a prostředí (obr. 2.1), ve které dochází k procesu znehodnocování v určitém časovém intervalu, přičemž v průběhu času mohou být podmínky interakce značně proměnlivé. Systém může zahrnovat pouze materiálovou složku bez jakékoliv úpravy (obr. 2.1 a); materiál však může být upraven též povrchovou



Obr. 2.1: Schéma systému znehodnocování vlivem vnějšího prostředí:
a) podkladového materiálu;
b) podkladového materiálu opatřeného povrchovou úpravou;
c) podkladového materiálu s kombinovanou povrchovou úpravou.

úpravou (*obr. 2.1 b*), kterou lze navíc zkvalitnit předběžnou povrchovou úpravou nebo po provedení povrchové úpravy dodatečně více dimenzovat (*obr. 2.1 c*). Při znehodnocování tak může docházet k řadě variant interakcí materiálu s prostředím. Navíc, u technického výrobku ovlivňuje znehodnocování druh použitých materiálů, resp. kombinací materiálů. Také prostředí je značně rozmanité: kapalně nebo plynně, vodné i nevodné, kyselé, neutrální a alkalické aj. V některých případech jsou podmínky interakce známy (teplota, tlak, hydrodynamika aj.), v jiných případech jsou podmínky proměnlivé bez možnosti jejich ovlivnění (atmosférické podmínky – teplota a vlhkost vzduchu, sluneční záření, srážky atd.).

2.2 Druhy procesů znehodnocování

Složitá je i terminologie procesů znehodnocování vlivem prostředí. U kovových, plastových a dřevěných materiálů (kterým bude věnována přednostně pozornost) se nejčastěji vyskytují procesy znehodnocování, označované jako „koroze“, „degradace“, „destrukce“, „stárnutí“, „hniloba“ aj. bez bližší specifikace. Proto je třeba podrobněji vymezit alespoň základní jednotlivé procesy a to nejen z pohledu terminologie, ale i z pohledu podsystémů – konstrukčních materiálů, př. jejich povrchových úprav a znehodnocujícího prostředí.

2.2.1 Koroze kovů

Koroze je chemický nebo chemickofyzikální proces interakce materiálu (výrobku) s prostředím, který zapříčiňuje tvorbu korozních produktů (zplodin) a důsledkem je ovlivnění spolehlivosti materiálu (výrobku) nebo prostředí na určité hladině pravděpodobnosti. Analyzuje-li se tato definice, lze dospět ke třem dílčím úrovním obsahu pojmu koroze:

- koroze jako chemickofyzikální proces,
- koroze jako jevová forma – výsledek (produkt, zplodina) korozního procesu,
- koroze jako ovlivnění spolehlivosti – důsledek procesu.

Označení „*koroze*“ se nejčastěji používá pro dva druhy procesů znehodnocování vlivem činitelů prostředí:

- koroze kovů jako proces znehodnocování kovů (slitin) v znehodnocujícím prostředí,
- koroze plastů jako proces znehodnocování plastů v znehodnocujícím chemickém prostředí.

U koroze kovů se obvykle znehodnocující prostředí rozlišuje pouze názvem. Tak např. koroze kovů v atmosféře se označuje atmosférická koroze, koroze v biologickém prostředí biologická koroze. Často je toto označení též používáno při kombinovaném namáhání, např. při současném chemickém a mechanickém namáhání. To platí pro kovové materiály i plasty. Koroze v atmosféře za současného mechanického namáhání se označuje jako „atmosférická koroze kovů nebo plastů za napětí“. Obdobně je označována koroze i v jiných prostředích.

Termodynamika korozních procesů kovů

Termodynamika poskytuje významné údaje o možnosti nebo nemožnosti samovolného průběhu korozního procesu, jichž je využíváno pro hodnocení hnací síly. Základní příčinou koroze většiny kovů je jejich termodynamická nestabilita v různých prostředích při daných podmínkách.

Obecně lze podmínky korozního procesu vyjádřit pomocí rovnice:

$$\text{rychlost koroze} = \frac{\text{hnací síla procesu}}{\text{zpomalování procesu}}$$

kde čítec pravé strany rovnice může být stanoven pomocí termodynamiky a charakterizován změnou energie systému: v případě záporné hodnoty (zmenšení) energie korozního systému tato odpovídá termodynamicky možnému průběhu koroze a opačně. Ačkoliv termodynamika poskytuje informace, nalik je studovaný systém odlišný od stavu rovnováhy, v převážné většině případů nedává odpověď na celkově velmi vážnou, teoreticky i prakticky významnou otázku: jakou rychlostí bude probíhat termodynamicky možný korozní proces. To proto, že stanovení úrovně zpomalování korozního procesu (jmenovatele pravé strany rovnice) je vzhledem k složitosti a mnohotvárnosti procesů obtížné.

Obvykle je korozní proces složen ze tří hlavních dějů:

- přenosu reagujících látek k povrchu fázového rozhraní materiál – prostředí (k reakční zóně),
- chemické, př. elektrochemické reakce na reakčním rozhraní s následnou sekundární reakcí mezi primárně vzniklými produkty a složkami prostředí,
- transportu reakčních produktů od reakčního rozhraní.

Každý z těchto hlavních dějů může být podle charakteru korozního procesu složen z dílčích dějů probíhajících souběžně nebo jeden po druhém. Sumární rychlost korozního procesu je pak dána hnací silou a zpomalováním dílčích dějů. Jestliže zpomalení jednoho z dějů probíhajících za sebou je výrazně větší než ostatních, pak výsledná rychlost procesu závisí hlavně na rychlosti tohoto nejvíce zpomaleného děje. Jestliže korozní proces je složen z řady současně probíhajících paralelních dějů a zpomalení jednoho z nich je výrazně menší než ostatních, pak výsledná rychlost procesu je dána především rychlostí děje nejrychlejšího. Ustavení konečné rychlosti korozního procesu za daných podmínek je ovlivněno nejčastěji:

- zpomalením difúze reagentů k povrchu materiálu nebo produktů reakce v obráceném směru (proces řízený difúzí),
- zpomalením reakce materiálu s korozním prostředím nebo složkami prostředí (proces řízený chemickou, resp. chemickofyzikální reakcí).

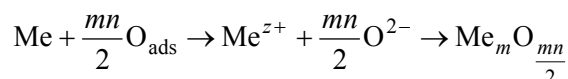
Podle druhu korozního procesu se obvykle rozlišuje koroze chemická (probíhající především v plynech) a koroze elektrochemická probíhající v kapalných elektrolytech nebo taveninách.

Chemická koroze kovů

Chemická koroze kovů je samovolná vzájemná interakce kovu s korozním prostředím, při které oxidace kovu a redukce oxidující složky prostředí probíhají současně.

Tento typ koroze se vyskytuje především při působení suchých plynů (vzduchu, produktů hoření aj.) na kovové materiály. Nejvíce rozšířená a technicky významná je chemická koroze kovů v plynech za vyšších teplot. K ní dochází nejen v prostředích obsahujících kyslík, vzduch, oxidy uhlíku, síry nebo dusíku, ale i účinkem jiných plynů (halogeny, dusík ap.).

Prvním stádiem vzájemné interakce kovu s prostředím obsahujícím kyslík je adsorpce oxidující složky na povrchu (obr. 2.2). Adsorbovaná vrstva přechází ve vrstvičku oxidu (obr. 2.3) v důsledku chemické reakce dle schématu



kde Me je označení kovu,

Me^{z+} označení iontu kovu,

O_{ads} adsorbovaná forma kyslíku,

O^{2-} iontová forma kyslíku,

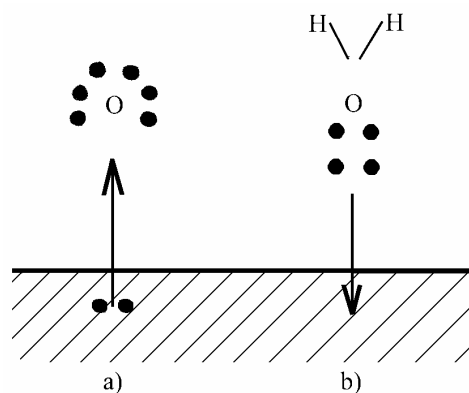
m, n počet nábojů,

z mocnoství kovu.

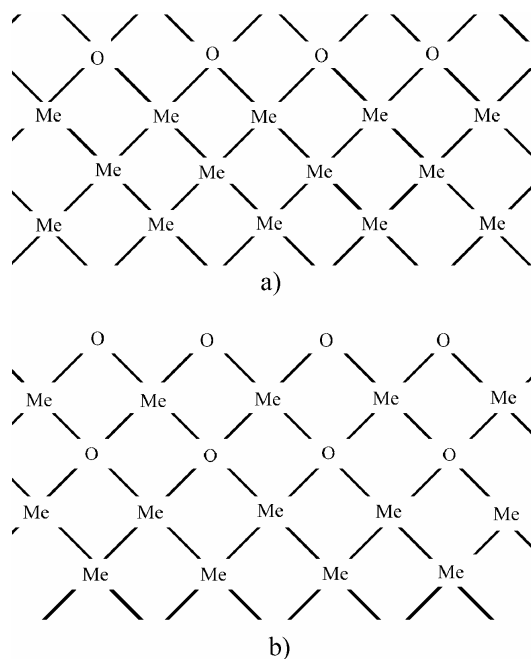
Vlastnosti vznikajících vrstev oxidů jsou určovány řadou činitelů, z nichž významná je tloušťka vrstvy. Podle tloušťky se vrstvy oxidů rozdělují na tři skupiny:

- tenké (neviditelné) tloušťky od 0,1 nm do 40 nm,
- střední (tvořící někdy barevné zabarvení), jejichž tloušťka je od 40 nm do 500 nm,
- tlusté (viditelné) s tloušťkou více jak 500 nm dosahující v mnoha případech technicky významných hodnot (např. okuje na oceli).

Ochrannými vlastnostmi se mohou vyznačovat pouze takové vrstvy, které rovnoměrně pokrývají celý povrch kovu. Možnost tvorby takových vrstev je dána *Pillingovým-Bedworthovým poměrem P-B*.



Obr. 2.2: Schema vzniku oxidové vrstvy na povrchu kovu v procesu interakce
a) atomu kyslíku
b) molekuly vody



Obr. 2.3: Schematické porovnání stavby vrstvy na povrchu kovu:
a) adsorbovaného kyslíku,
b) vrstvy oxidu

Pokud je poměr P-B menší než 1, nestačí vrstva dokonale pokrýt povrch kovu, reagující plynná složka má k povrchu trvalý přístup, vrstva praská a nemá ochranné vlastnosti. Je-li poměr P-B větší než 1, může vrstva vykazovat ochranné vlastnosti, často v ní však dochází k vnitřním pnutím. Pro poměr větší než 2,5 se oxidická vrstva odlupuje.

Tak obecně platí:

$$\text{a) } P - B = \frac{m_o \cdot \rho_M}{m_M \cdot \rho_o} < 1 \Rightarrow \text{vrstva nemá ochranné vlastnosti,}$$

$$\text{b) } P - B = \frac{m_o \cdot \rho_M}{m_M \cdot \rho_o} > 1 \Rightarrow \text{vrstva může být ochranná,}$$

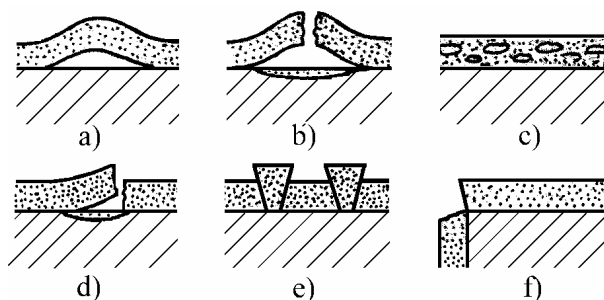
kde m_o, m_M je molekulová hmotnost oxidu, resp. atomová hmotnost materiálu,
 ρ_M, ρ_o je hustota materiálu, resp. hustota oxidu.

Podmínka b) však vždy neplatí, takže se zpřesňuje ve tvaru:

$$1 < \frac{m_o \cdot \rho_M}{V_{\text{mol, Me}}} < 2,5 \Rightarrow \text{vrstva může být ochranná,}$$

kde je $V_{\text{mol, Me}}$ molární objem kovu.

I přes toto zpřesnění je daný rozsah hodnot poměru P-B podmiňující, ne však zcela dostačující podmínkou dosažení ochranných vlastností, uváží-li se, že může docházet k odlupování (obr. 2.4 a) nebo praskání vrstvy (obr. 2.4 b), ve vrstvě mohou vznikat nehomogenity, vnitřní pnutí, lomy a jiné defekty (obr. 2.4 c až f). Pro bližší informaci je pro různé kovy poměr P-B uveden v tab. 2.1.



Obr. 2.4: Typy rozrušení oxidových vrstev během jejich růstu

Rychlost tvorby oxidových vrstev v závislosti na čase je ovlivněna řadou činitelů (druh oxidu a jeho ochranné vlastnosti, teplota ap.). Řídí se většinou lineární, parabolickou, kubickou, logaritmickou nebo recipročně logaritmickou závislostí. Pokud dochází v závislosti na čase k porušování kvality oxidové vrstvy, projevuje se to ve změně průběhu funkční závislosti skokovými změnami. Porušování vrstvy má nepříznivý vliv na její celistvost a tím i ochranné vlastnosti.

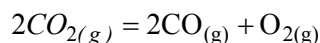
Na povrchu železa se v oxidujícím plynném prostředí (např. vzduchu, kyslíku) tvoří oxidové vrstvy a rychlost jejich tvorby stoupá se zvyšující se teplotou. Oxidové vrstvy se skládají ze tří základních sloučenin, ve kterých je oxidační číslo železa Fe^{II} a Fe^{III} . Při teplotách do 560°C se vrstva okují skládá hlavně z oxidu železnato-železitého (magnetitu Fe_3O_4), nad touto teplotou je tvořena převážně oxidem železnatým (wüstitem FeO). Přítomnost dalšího typu oxidu – oxidu železitého (hematitu $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a

maghemitu $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) je podmíněna vysokým parciálním tlakem kyslíku v systému. Hodnoty pro sledovaný systém lze stanovit podle rovnovážných diagramů.

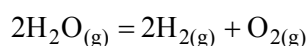
Tab. 2.1: Tabulka P-B poměrů pro vybrané kovy

Kov	Oxid	P-B poměr	Kov	Oxid	P-B poměr
Na	Na_2O	0,59	Ti	TiO_2	1,76
Mg	MgO	0,79	Sn	SnO_2	1,33
Ca	CaO	0,63	Pb	PbO	1,15
Sr	SrO	0,66	Cr	Cr_2O_3	2,02
Cu	Cu_2O	1,67	Mo	MoO_3	2,18
Cu	CuO	1,74	Fe	FeO	1,77
Ag	Ag_2O	1,58	Fe	Fe_3O_4	2,09
Zn	ZnO	1,58	Fe	Fe_2O_3	2,14
U	UO_2	1,96	Ni	NiO	1,52
Al	Al_2O_3	1,31	Pt	PtO	1,56

Kromě kyslíku a vzduchu do skupiny plynných prostředí patří i oxid uhličitý a vodní pára, jejichž tepelnou disociací typu



resp.



se uvolňuje dostatečné množství kyslíku k tvorbě oxidů.

Elektrochemická koroze kovů

Tento druh korozních procesů je představitelem procesů probíhajících v tak významných a rozšířených korozních prostředích jako je voda, roztoky kyselin, zásad, solí ap. Z toho vyplývá i velká pozornost, která se těmto procesům věnuje.

Jak již bylo uvedeno, základní příčinou koroze kovů je termodynamická nestabilita kovů v korozním prostředí při daných podmínkách. Ponoří-li se kov do vodného prostředí, stává se elektrodou. Potenciál E [V] této kovové elektrody má charakter termodynamické veličiny a je závislý na změně Gibbsovy energie ΔG [$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$] při průběhu elektrodové reakce:

$$\Delta G = z \cdot F \cdot E$$

kde z je oxidační číslo vznikajícího kovového iontu (počet nábojů vyměněných v reakci),

F je Faradayova konstanta, $F = 96\,494 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Pro každou rovnováhu elektrochemické reakce existuje její rovnovážný potenciál E_r [V]. Je-li hodnota potenciálu E rovna hodnotě potenciálu rovnovážného E_r , je reakce v rovnováze a probíhá oběma směry shodnou rychlostí. Rovnovážný potenciál E_r kovu závisí na jeho elektrochemické (termodynamické) ušlechtilosti, vyjádřené standardním potenciálem E^0 a na aktivitě iontů kovu přítomných v roztoku podle Nernstova vztahu:

$$E_r = E^0 + \frac{R \cdot T}{2,303 \cdot z \cdot F} \cdot \log a_{\text{Me}}^{z+}$$

kde R je molární plynová konstanta, $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$,

T teplota [K],

a_{Me}^{z+} aktivita kovových iontů v roztoku, $[\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}]$.

Je-li potenciál elektrody E rozdílný od hodnoty rovnovážného potenciálu E_r , pak jejich rozdíl

$$E - E_r = \eta$$

kde η je *přepětí* [V] určující směr reakce následovně:

je-li $\eta > 0 \rightarrow$ reakce probíhá ve směru oxidace,

$\eta < 0 \rightarrow$ reakce probíhá ve směru redukce.

Potenciálový rozdíl, vyjádřený hodnotou přepětí η , současně charakterizuje hnací sílu příslušné korozní reakce.

Rovnovážný potenciál oxidačně-redukční reakce je vyjádřen Nernstovým - Petersovým vztahem:

$$E_r = E^0 + \frac{R \cdot T}{2,303 \cdot z \cdot F} \cdot \log \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}}$$

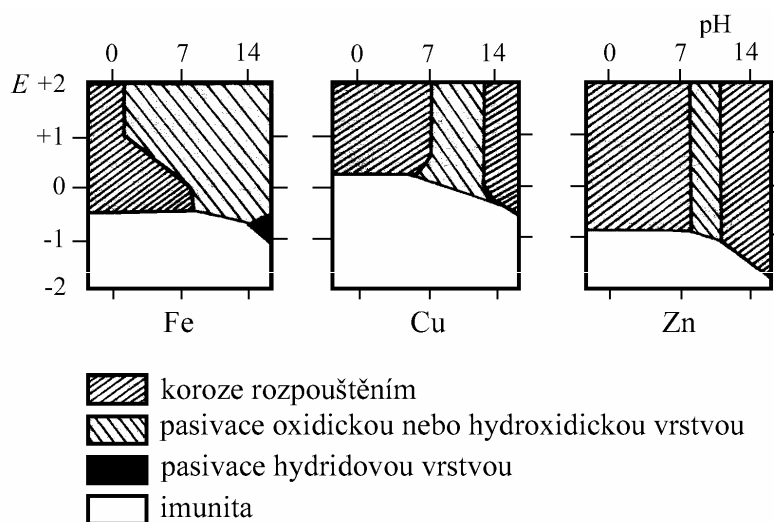
kde v logaritmickém členu je poměr aktivit oxidované (a_{ox}) a redukované (a_{red}) formy reagující látky. V tab. 2.2 jsou uvedeny hodnoty standardních potenciálů některých redox systémů teoreticky možných při korozi kovů ve vodném prostředí. Kovy mající elektrodový potenciál v rozmezí od -3,0 V do -0,4 V, jsou neušlechtilé a vyznačují se zvýšenou termodynamickou nestabilitou. S postupným vzrůstem hodnoty elektrodového potenciálu k pozitivním hodnotám jsou kovy více ušlechtilé a při hodnotách větších jak +1,5 V jsou příslušné kovy zcela termodynamicky stabilní.

Větší informace o termodynamické stabilitě různých kovů z hlediska elektrochemické koroze lze získat na základě analýzy diagramů potenciál E kovu - pH prostředí, formulovaných Pourbaixem. Na obr. 2.5 jsou uvedeny tyto diagramy pro tři technicky významné kovy. Diagramy sestávají z ohraničených oblastí, odpovídajících stavu termodynamické rovnováhy a to v oblastech *aktivního rozpouštění kovu* (koroze), dále *pasivity* (kov je termodynamicky nestabilní, ale díky tvorbě neroz-

pustných produktů reakce je jejich vlivem v řadě prostředí korozní proces prakticky zastaven) a oblasti *imunity* (kde průběh korozního procesu termodynamicky nemožný).

Tab. 2.2: Tabulka standardních potenciálů E^0 vybraných redox systémů

Kov	Elektrodová reakce	E^0 [V]
Mg	$\text{Mg} \rightarrow \text{Mg}^{2+} + 2 \text{e}^-$	-2,37
Al	$\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3 \text{e}^-$	-1,66
Ti	$\text{Ti} \rightarrow \text{Ti}^{3+} + 3 \text{e}^-$	-1,21
V	$\text{V} \rightarrow \text{V}^{2+} + 2 \text{e}^-$	-1,18
Zn	$\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^-$	-0,76
Cr	$\text{Cr} \rightarrow \text{Cr}^{3+} + 3 \text{e}^-$	-0,74
Fe	$\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2 \text{e}^-$	-0,44
Ni	$\text{Ni} \rightarrow \text{Ni}^{2+} + 2 \text{e}^-$	-0,25
Mo	$\text{Mo} \rightarrow \text{Mo}^{3+} + 3 \text{e}^-$	-0,20
Fe	$\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 3 \text{e}^-$	-0,04
Cu	$\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^-$	+0,34
Cu	$\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^+ + \text{e}^-$	+0,52
Ag	$\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}^+ + \text{e}^-$	+0,80
Pt	$\text{Pt} \rightarrow \text{Pt}^{3+} + 3 \text{e}^-$	+1,19
Au	$\text{Au} \rightarrow \text{Au}^+ + \text{e}^-$	+1,68



Obr. 2.5: Diagramy potenciál E – pH pro vybrané systémy voda – technické kovy

Je zřejmé, že vlivem sklonu některých kovů přecházet do pasivního stavu je sice jejich koroze teoreticky možná, ale přesto neodpovídá zařazení podle elektrochemické ušlechtilosti. Proto údaje o termo-

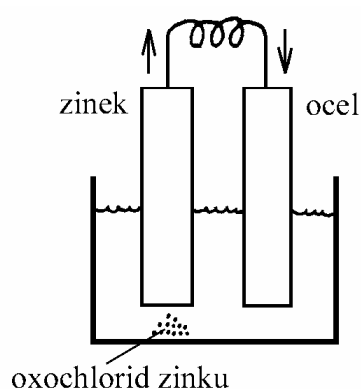
dynamické stabilitě kovů jsou významné především v těch případech, kdy je znám stupeň náklonnosti kovů se v korozním prostředí pasivovat – stát se v korozním prostředí stabilním.

To je jedna z klíčových charakteristik složitosti a mnohotvárnosti korozních procesů. Materiálová rozmanitost a široké spektrum korozních prostředí vytváří korozní systémy, u kterých tato předpověď je obtížná a v některých případech je nezbytné korozní chování kovů v těchto systémech posuzovat pouze experimentálně. Vzhledem k významnosti pasivity kovů je tento jev popsán v kapitole 3.4.4.

Korozní články

Ponoří-li se dva termodynamicky rozdílné kovy do vodivého prostředí, dochází u obou nezávisle ke koroznímu procesu za tvorby korozních produktů. Příkladem jsou destičky zinku a nízkouhlíkové oceli. Po jejich ponoru např. do vodného roztoku chloridu sodného je za krátkou dobu již pouhým okem pozorovatelný vznik korozních produktů. K podstatné změně dochází, jestliže se obě destičky kovů elektricky spojí vodičem. V tom případě elektronegativnější kov bude korodovat, ale druhý kov zůstane beze změny.

Jak je pro konkrétní případ zřejmé, budou-li spojeny destičky zinku a nízkouhlíkové oceli (*obr. 2.6*),



je zinek elektronegativnější a bude vzhledem ke své menší ušlechtilosti korodovat přednostně. Ve spojení téže oceli s mědí budou naopak vznikat korozní produkty železa, neboť měď je elektrochemicky (termodynamicky) ušlechtilejší.

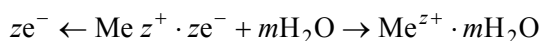
Přenesení se forma velkých elektrod - kovových destiček z makroměřítko do podstatně menších rozměrů různých heterogenit na povrchu kovů, lze analogicky popsat mechanismus elektrochemické koroze.

Obr. 2.6: Koroze elektronegativního zinku ve spojení s železem

Teorie lokálních článků, založená De la Rivem a dále rozpracovaná především Akimovem, objasňuje ve své současné podobě podstatu procesu elektrochemické koroze pomocí povrchové (včetně strukturní) heterogenity povrchu korodujících kovů. Ke korozi dochází lokalizací povrchu na různá anodická a katodická místa tvořící mikroskopické *korozní články* a to za přítomnosti elektrolytu. Přitom heterogenitou nemusí být jen odlišnost ušlechtilosti kovů, ale i jiné formy energetické rozdílnosti povrchu.

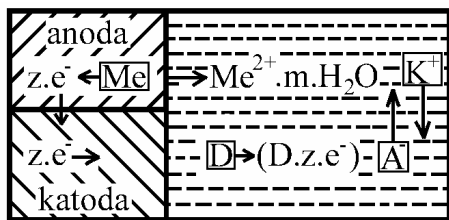
Elektrochemická koroze kovů je proces, skládající se zjednodušeně ze dvou základních elektrodo- vých dějů:

- *anodického děje* - tvorby hydratovaných iontů kovu v elektrolytu a volných elektronů na anodických místech podle schématu

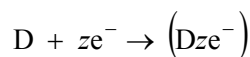


- *katodického děje* - asimilace elektronů ionty nebo molekulami roztoku (depolarizátory D), které se

redukuji na katodických místech dle reakce



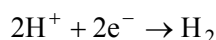
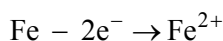
Obr. 2.7: Schéma elektrochemického korozního procesu.
Me - kov, *D* - depolarizátor,
e - elektron, *m*, *z* - počet



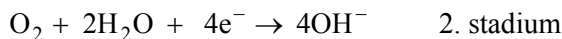
Katodickému ději předchází hromadění elektronů na anodě, čímž je elektrodě udílen zápornější potenciál - polarizuje se a pohyb těchto elektronů v kovu probíhá do katodické oblasti za současné odpovídající výměny kationtů K^+ a aniontů A^- v roztoku (obr. 2.7). Přitom obě reakce jsou vázány navzájem tím, že produkce a asimilace elektronů musí být shodná a materiálový efekt koroze je před-

nostně na anodických místech korodujícího kovu.

Jmenovitě v případě koroze železa ve vodném prostředí dochází na anodických místech k přechodu kovového železa na železnaté ionty za současné ztráty dvou elektronů. Pokud koroze probíhá v kyselém roztoku, je průběh koroze charakterizován na anodě *aktivním rozpouštěním železa* za současného přechodu vodíkových kationtů po asimilaci elektronů na vodík. Koroze probíhá s tzv. *vodíkovou depolarizací*



V neutrálním prostředí dochází po přechodu železa na železnaté ionty k jejich další reakci s hydroxylovými ionty na hydroxid železnatý a následnou reakcí s kyslíkem rozpuštěným ve vodě na korozní zplodiny. Katodickou reakcí je v tomto prostředí asimilace čtyř uvolněných elektronů, kdy reakcí kyslíku a vody vznikají podle podmínek např. hydroxylové ionty (tzv. *kyslíková depolarizace*)



Pro korozní proces je rozhodující, co je považováno za anodu a za katodu. Pokud se jedná o vzájemné posouzení dvou kovů, pak anodou je kov méně ušlechtilý, mající zápornější elektrodový potenciál, a to za podmínky, že se v daném prostředí nepasivuje.

Je třeba opět zdůraznit, že čím větší je rozdíl elektrodových potenciálů – přepětí η , tím větší je hnací síla korozního procesu. Tak ve spojení hliník - zinek je zinek anodou a koroduje pomaleji než ve spojení s mědí, kde hnací síla je větší. V obou případech dochází k tvorbě korozních produktů zinku.

Vedle termodynamické možnosti a míry hnací síly průběhu korozního procesu je významný i pohled na kinetiku elektrochemické koroze, jakou rychlostí bude korozní proces probíhat.

V elektrochemických úvahách odpovídá elektrický proud ve smyslu Faradayova zákona rychlosti reakce:

$$\frac{m}{\tau} = \frac{M}{z \cdot F} \cdot j$$

kde $\frac{m}{\tau}$ je rychlost reakce, tj. materiálový efekt zkorodovaného kovu m za čas τ , [kg.s⁻¹],

j proud [A],

M molární hmotnost atomu kovu [kg.mol⁻¹],

z počet elementárních nábojů nesených ionty kovu,

F Faradayova konstanta, 96 494 C. mol⁻¹.

Protože proud vztažený na jednotku plochy povrchu kovu je *proudová hustota* J (A.m⁻²), celková rychlost reakce je pak přímo úměrná procházejícímu proudu (proudové hustotě).

Jak již bylo uvedeno, přepětí η charakterizuje hnací sílu korozního procesu, ale současně s jeho vzrůstem se urychluje i elektrodová reakce v příslušném směru, a to podle exponenciálních funkcí:

Anodický děj:

$$J_A = J_0 \cdot \exp \left[\frac{\alpha \cdot z \cdot F}{2,3 \cdot R \cdot T} \cdot \eta \right]$$

Katodický děj:

$$J_K = -J_0 \cdot \exp \left[-\frac{(1-\alpha) \cdot z \cdot F}{2,3 \cdot R \cdot T} \cdot \eta \right]$$

kde

J_A, J_K jsou anodická, resp. katodická, proudová hustota [A.m⁻²],

J_0 je výměnná proudová hustota, charakterizující rychlost dílčího děje [A.m⁻²],

α je koeficient přenosu náboje,

η přepětí [V].

Oba hlavní dílčí děje korozního procesu - anodický a katodický probíhají rychlostí podle výše uvedených rovnic, musí však přitom být splněna podmínka elektroneutality tím, že součet dílčích proudových hustot je roven nule:

$$J_A + J_K = 0$$

Touto podmínkou jsou rychlosti obou dílčích dějů vzájemně vázány a označují se jako „*spřažené děje*“. Přitom potenciál E se samovolně posune na hodnotu, aby se obě rychlosti dílčích dějů vyrovnaly: ustaví se smíšený, tzv. *korozní potenciál* E_{kor} .

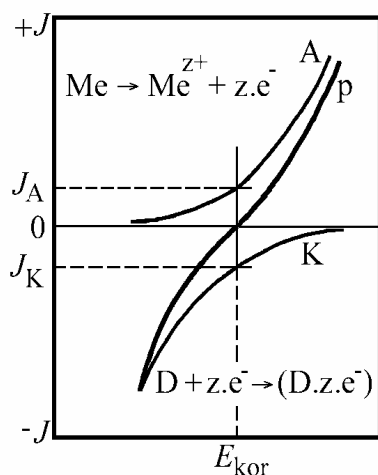
Vyjádřením potenciálu E ve formě přepětí η s použitím rovnic anodického děje a katodického děje se získá *Butlerova-Volmerova rovnice*, popisující rychlost elektrodové reakce vyjádřenou proudovou hustotou J v závislosti na hodnotě potenciálu E :

$$J = J_0 \cdot \left[\exp\left(\frac{\alpha \cdot z \cdot F}{2,3 \cdot R \cdot T} \cdot \eta\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha) \cdot z \cdot F}{2,3 \cdot R \cdot T} \cdot \eta\right) \right]$$

Grafickým vyjádřením vzájemných vztahů mezi potenciálem elektrody E a rychlostí koroze vyjádřené proudovou hustotou J je *polarizační křivka*. Na obr. 2.8 je znázorněno obecné vyjádření průběhu anodického dílčího děje - ionizace kovu (koroze) - křivka A a katodického dílčího děje - redukce depolarizátoru D - křivka K. Výsledná polarizační křivka p je v souladu s Butlerovou -Volmerovou rovnicí charakterizována vždy pro každou hodnotu potenciálu E určitou hodnotou proudové hustoty J . Korozní potenciál E_{kor} systému se ustaví na hodnotě, při které platí

$$J_a = -J_k = J_{kor}$$

tj. na hodnotě *korozní proudové hustoty* J_{kor} .



Obr. 2.8: Korozní diagram

V grafickém vyjádření závislosti $E = f(J_{kor})$, označovaném velmi často jako *korozní diagram*, je potenciál E mírou hnací síly a korozní proudová hustota J_{kor} mírou rychlosti korozního procesu.

Z uvedeného popisu základů teorie elektrochemické koroze kovů vyplývá i definice:

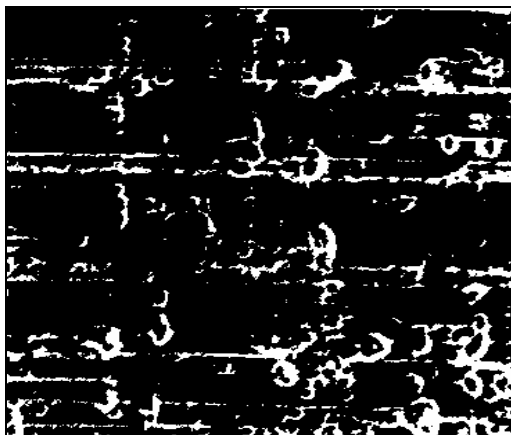
Elektrochemická koroze kovů je samovolný proces vzájemné interakce kovu s elektrolyticky vodivým prostředím, při kterém ionizace atomu kovu (oxidace kovu) a redukce oxidační složky korozního prostředí (depolarizátoru) probíhají současně a jejich rychlosti závisejí na hodnotě elektrodového potenciálu korodujícího kovu.

Korozní charakteristika významných konstrukčních kovů

Hliník a slitiny hliníku

Hliník je elektronegativní kov. Jeho standardní rovnovážný potenciál je roven -1,67 V. Nehledě na vysokou zápornou hodnotu potenciálu má hliník dostatečně vysokou korozní odolnost ve vodě, většině neutrálních a mnohých slabě kyselých roztocích a také v atmosféře následkem velké schopnosti pasivovat se. Po snadnost dosažení pasivního stavu v provzdušněných roztocích může být hliník spolu s titanem a chromem řazen k nejvíce pasivovatelným kovům.

Povrch hliníku v pasivním stavu je pokryt ochrannou vrstvou složenou z Al_2O_3 nebo $Al_2O_3 \cdot n H_2O$, mající v závislosti na podmínkách tvorby tloušťku od 5 nm do 100 nm. Ochranná vrstva má amfoterní charakter a rozpouští se dobře v neoxidujících silných kyselinách a zvláště snadno v alkáliích. Je to způsobeno tím, že v těchto prostředích se hliník aktivuje a rozpouští za tvorby rozpustných korozních



Obr. 2.9: Bodová koroze slitiny hliníku (zvětšeno 250 x)

zplodin a za současného vývoje vodíku. Pasivita hliníku je též lehko rozrušována vlivem chloridových iontů, zvláště v kyselých prostředích.

Následkem silně záporného potenciálu dochází při kontaktu hliníku s více pozitivními kovy (Fe, Ni, Cr aj.) k vzrůstu korozního znehodnocování. Z toho důvodu se i snižuje korozní odolnost hliníku se vzrůstem obsahu více ušlechtlejších příměsí v kovu.

Slitiny hliníku neobsahující měď mají prakticky stejnou chemickou odolnost jako čistý hliník. Slitiny AlMg5 a AlMg7 nelze používat v prostředích se zvýšenou tep-

lotou, neboť ohřevem dochází k precipitaci fáze Mg_2Al_3 , která způsobuje vážnou strukturní korozi.

Slitiny hliníku obsahující měď, např. AlCuMg a AlZnMgCu jsou méně odolné v agresivních prostředích obsahujících chloridy a též v znečištěné průmyslové atmosféře.

Nejobvyklejší formou koroze hliníku a slitin hliníku je bodová koroze (obr. 2.9). Dochází k ní i v přibližně neutrálních prostředích za přítomnosti jiných kovů, kovových iontů tvořících s hliníkem korozní články (ve kterých je hliník anodou) a druhý kov (např. ionty mědi po cementaci) dobrým katodickým depolarizátorem. Pro tvorbu bodové koroze jsou zvláště nebezpečná korozní prostředí obsahující chloridové ionty. V některých druzích vod, roztocích solí či organických kyselin je bodová koroze velmi nebezpečná, zvláště při nerovnoměrném provzdušňování. To platí i pro korozi hliníku probíhající v půdě.

Mezikrystalová koroze hliníkových slitin je iniciována v heterogenitách struktury slitiny. Např. slitiny AlCuMg obsahují na hranicích vyloučenou fázi $CuAl_2$, která je ušlechtlejší než základní hmota slitiny. Proto vyloučená fáze působí jako katoda a základní slitina se anodicky rozpouští, čímž dochází ke ztrátě mechanických vlastností. Též slitiny AlZnMg mohou při nevhodném složení podléhat mezikrystalové korozi. Korozně neodolné jsou i slitiny hliníku s mědí typu AlCuMg v agresivních prostředích obsahujících chloridy (mořská voda, přímořská atmosféra).

Měď a slitiny mědi

Měď je ušlechtilý kov, mající standardní elektrochemický potenciál +0,35 V až +0,52 V. Měď má malý sklon k pasivaci a její korozní odolnost je dána především její elektrochemickou ušlechtilostí.

Má malou afinitu ke kyslíku, její oxidy jsou málo rozpustné. V kyselých prostředích se měď rozpouští na měďnaté ionty, v mírně kyselé a alkalické oblasti se tvoří nerozpustné sloučeniny typu Cu_2O , CuO nebo $Cu(OH)_2$. V silně alkalické oblasti se měď rozpouští za vzniku hydrogendioxoměďnatých nebo dioxoměďnatých aniontů. Vliv chloridových iontů se uplatňuje především v kyselé oblasti, negativní účinek amonných iontů se projevuje v neutrální a alkalické oblasti.

U slitin mědi a zinku (mosaz) se projevuje vyšší elektronegativita zinku. Obdobný je vliv niklu ve slitinách mědi a niklu, avšak nikl uplatňuje svou schopnost pasivovat se.

Při působení čistého suchého vzduchu se měď a její slitiny pokrývají tenkou vrstvou oxidu a koroze je zanedbatelná. Rovnoměrná koroze mědi a slitin mědi v atmosféře je závislá především na době a intenzitě ovlhčení, obsahu oxidu siřičitého, oxidu uhličitého a chloridů ve vzduchu a na teplotě. Rychlost rovnoměrné koroze ve venkovní čisté atmosféře je nízká, přibližně desetiny μm za rok. Tato rychlost roste se znečištěním. V městské atmosféře, kde je obsah SO_2 podstatně vyšší, dochází k tvorbě především bázeického síranu měďnatého, který spolu s Cu_2O jsou základními složkami korozních produktů - patiny. Vzhledem k obsahu oxidu uhličitého ve vzduchu jsou součástí korozních produktů i hydroxyuhličitany. Rychlost rovnoměrné koroze ve znečištěné atmosféře dosahuje hodnot od 1 μm do 2 μm za rok, přičemž obsah chloridů tuto rychlost dále zvyšuje.

Rovnoměrná koroze mědi a slitin mědi ve vodě bez specifického znečištění je velmi nízká, je v rozmezí 5 μm až 15 μm za rok. Podmínkou je, že pH prostředí nepoklesne pod hodnotu, kdy je zneškodňována tvorba ochranné vrstvy Cu_2O a v prostředí není oxidující příměs. V silně kyselých vodách dochází k aktivnímu rozpouštění. Kyanidové roztoky jsou velice agresivní, u hliníkových bronzí vyvolávají korozi větší jak 1 mm za rok.

Důlková koroze mědi výrazně ovlivňuje životnost potrubí, nádrží a zařízení s vodním prostředím. Její vznik je závislý zejména na teplotě, pH, tvrdosti vody, obsahu iontů SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- . Předpokládá se, že v přítomnosti chloridů ve vodě vzniká v důlku chlorid měďný, pokrytý dobře vodivou porézní neochrannou vrstvou oxidu mědi tvořící membránu, ovlivňující anodickou a katodickou reakci korozního procesu. Důlková koroze se vyskytuje i u hliníkových mosazí.

Hloubka důlků při korozi mědi v půdě je velmi malá, max. 0,1 mm za rok, pokud se nejedná o půdy s vysokou koncentrací chloridů, sulfidů, organických kyselin a půdy málo provzdušněné.

U slitin mědi a zinku (mosaz) posouvá zinek jako elektronegativnější kov počátek anodického rozpouštění k zápornějším hodnotám. Rozdíl v elektrochemické ušlechtilosti je příčinou selektivního rozpouštění mosazí – *odzinkování*. Mosazí s obsahem mědi nad 85 % jsou odolné. K téže formě může dojít i při korozi mosazí ve znečištěných atmosférách (městská, průmyslová, mořská), a to u slitin obsahujících až 90 % mědi.

Analogicky u slitin mědi s hliníkem (hliníkové bronzy) zejména při obsahu hliníku nad 12 % dochází k selektivnímu napadení fází, přednostně koroduje fáze β a dochází k *odhliníkování*.

Ve slitinách mědi s niklem působí Ni svou schopností pasivovat se a povrchová vrstva produktů je velmi odolná. Přesto rozdíl v elektrochemické ušlechtilosti obou kovů je značný a může docházet k přednostnímu rozpouštění niklu – *odniklování*.

Vlivem synergie působení tahového napětí a elektrochemického působení v korozním prostředí dochází často u slitin mědi ke koroznímu praskání. U mosazí je vznik nejčastější v neutrálních prostře-

dích obsahujících amonné ionty, a to kdy na povrchu mosazi je vrstva oxidu měďného. Na citlivost ke koroznímu praskání má velký vliv složení slitiny, jak je zřejmé z *tab. 2.3*.

Tab. 2.3: Náhylnost slitin mědi ke koroznímu praskání

Nízká odolnost	mosaz (> 20 % Zn) admiraltní mosaz hliníková mosaz
Středně odolné	mosaz (< 20 % Zn) hliníkové bronzy
Odolné	křemíkové bronzy fosforová měď fosforové bronzy
Velmi odolné	mědinikly nizkokyslíkatá elektrolytická měď velmi čistá měď

Korozní praskání mosazi, probíhající v atmosférách s obsahem amonných iontů nebo amoniaku v jarních a podzimních měsících se označuje „*sezónní praskání*“. Jedná se o velmi nebezpečnou formu znehodnocování.

Nikl a slitiny niklu

Nikl a zejména jeho slitiny představují velmi výhodné technické konstrukční materiály. Jejich vhodnou kombinací s legujícími prvky se dosahuje korozní odolnosti proti řadě silně agresivních prostředí. Ekonomické důvody však snižují možnost širšího využití.

Korozivzdorné niklové slitiny jsou slitinami s vysokým obsahem chromu (> 15 % Cr), který zajišťuje schopnost pasivace, a dále molybden a měď.

Stálost niklu je dána jeho elektrochemickou ušlechtilostí. Ta je větší spíše v redukčních než v oxidačních podmínkách, kdy koroze podle podmínek může být naopak urychlována.

Slitiny niklu s molybdenem (20 % Mo, 20 % Fe) mají velkou odolnost v uvedených redukčních prostředích. Nejsou vhodné pro prostředí oxidační: HNO₃, H₂SO₄ za tepla, roztoky s obsahem železitých iontů aj. Slitiny niklu s molybdenem a chromem (16 % Mo, 16 % Cr, 4 % W) jsou v oxidačních prostředích odolnější. Molybden zabezpečuje odolnost v redukčních prostředích, obsah chromu podmiňuje schopnost pasivace slitiny v oxidačních prostředích. Slitiny niklu s měďí (obsah Ni 63 % až 68 %) typu monel mají vynikající korozní odolnost v celé řadě prostředí, zejména je významné prostředí redukční obsahující halogeny.

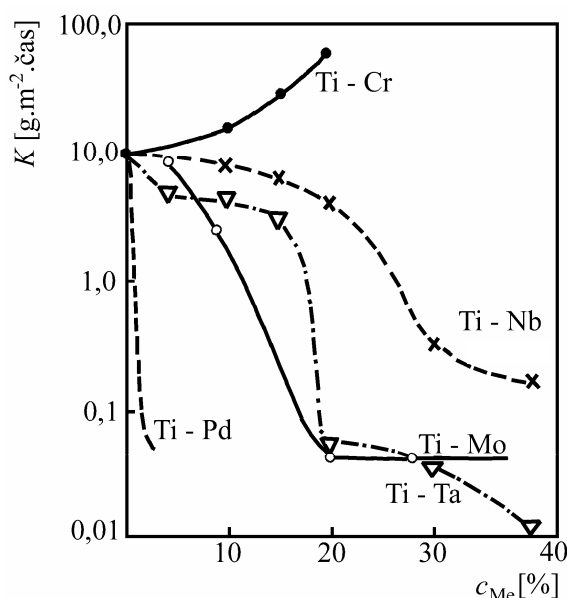
Mikroskopické nehomogenity na povrchu slitin niklu mohou zapříčínovat nebezpečnou bodovou korozi. Štěrbinová koroze se vyskytuje u niklových slitin vystavených zvláště přímořskému a mořskému

prostředí. Lokalizuje se do míst povrchových depozitů, kde nedochází k proudění korozního prostředí. Tento typ koroze je v první fázi evidentní jako nepatrné body, které mohou postupně růst do hloubky a šířky. Výsledkem je významný korozní úbytek kovu (slitiny), ovlivňující mechanické vlastnosti. Rozsah napadení závisí na chemickém složení slitiny.

Nebezpečné jevové formy jako je např. mezikrystalová koroze, se vyskytují u řady slitin niklu a závisí především na typu korozního prostředí. Niklové slitiny s chromem (obdobně jako austenitické korozivzdorné oceli) jsou ke koroznímu praskání náchylné v silně oxidačních prostředích. Náchylnost roste se stoupajícím obsahem niklu. Projevuje se i ve vodě vysoké čistoty. Vliv niklu na náklonnost k mezikrystalové korozi je významný. U slitin niklu s chromem a molybdenem vzniká náchylnost zeitlivěním v oblasti teplot od 600 °C do 1100 °C během velmi krátké doby. Proto nedostatečně rychle ochlazené žíhané slitiny a jejich svarové spoje podléhají tomuto typu koroze. Mezikrystalová koroze u slitin niklu s molybdenem bez obsahu chromu vzniká často ve svarových spojích po svaření při působení vroucích anorganických kyselin. Wolfram zpomaluje napadení a zužuje oblast náchylnosti.

Titan a slitiny titanu

Korozní odolnost titanu a jeho slitin je významná v širokém spektru agresivních prostředí. I když je



Obr. 2.10: Vliv obsahu kovových legur c_{Me} na rychlost koroze titanu v 5% HCl při 100 °C

teoreticky titan celkově aktivní kov (vzhledem k standardnímu elektrodovému potenciálu -1,21 V je elektronegativita titanu větší než např. u zinku a železa, což ukazuje na jeho vysokou termodynamickou nestabilitu). Avšak titan je podstatně odolnější než oba uvedené kovy. To závisí především na vysoké náklonnosti titanu k pasivaci. Pasivní vrstva je narušována intenzivně v prostředích obsahujících chloridové a fluoridové ionty.

Z praktického hlediska je titan a jeho slitiny korozně odolné ve všech přírodních prostředích: atmosféře, půdě, říční a mořské vodě. Některé slitiny titanu mají vysokou korozní odolnost v řadě agresivních prostředí. Rozdílnosti v odolnosti ovlivňují značně příměsi v titanu.

Pro zvýšení protikorozních vlastností titanu se tento kov leguje řadou prvků, především tantalem, niobem, chromem, molybdenem a zirkonem. Na obr. 2.10 je uveden vliv Cr, Nb, Mo, Ta a Pd na korozi titanu v kyselině chlorovodíkové.

V pasivním stavu je titan ušlechtilý kov. Když je spojován s hliníkem a zinkem v kyselých roztocích, titan netvoří rozpustné produkty, ale může naopak zrychlit aktivní rozpouštění hliníku a zinku. Titan přitom má funkci účinného katodického depolarizátoru. Vliv spojení některých kovů s titanem

na jejich korozi v chloridovém roztoku je uveden v *tabulce 2.4*. Odolnost titanu a jeho slitin ke kontaktní korozi má však určitá omezení. Se vzrůstem teploty se tloušťka ochranného pasivního filmu snižuje a usnadňuje se propustnost pro korozní složky. Tak je umožněna např. difúze kyslíku ke kovu, zapříčiňující korozní proces. To limituje použití titanu a jeho slitin za podmínek vysokých teplot.

Tab. 2.4: Vliv kontaktu titanu s vybranými kovy na jejich korozní rychlost

Kov	Rychlost koroze kovu [μm za rok]	
	bez spojení	při spojení
Hliník	0,2	5,0
Zinek	0,6	1,5
Uhlíková ocel	0,4	1,4
Nikl	0,01	0,01
Měď	0,1	0,3

Titan je významně odolný proti bodové a štěrbinové korozi. To platí zejména o kombinaci titan – korozivzdorné oceli a titan – slitiny CuNi.

V silně oxidačních prostředích obsahujících halogeny může u titanu při vysokých teplotách docházet ke koroznímu praskání za napětí. Praskání vzniká i při velmi malých napětích a projevuje se v prvním stádiu malými rozvětvenými trhlinkami.

Zinek a slitiny zinku

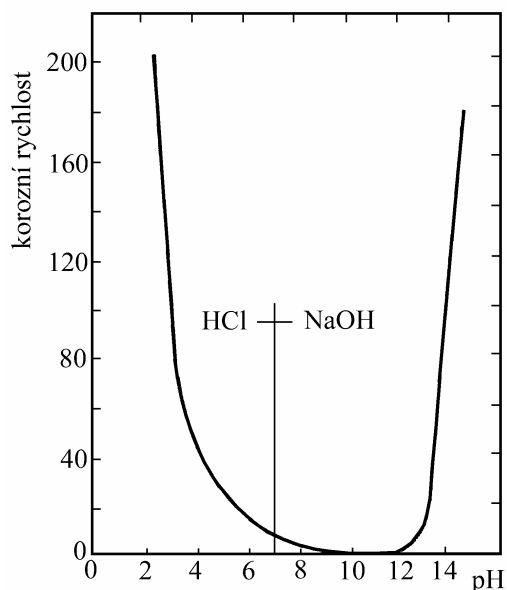
Zinek je mnohem více elektronegativním kovem než železo a další konstrukční kovy. Rovnovážný potenciál zinku je roven $-0,76\text{ V}$. Kov vykazuje v řadě korozních prostředí nízkou náklonnost k pasivitě (kromě roztoků s obsahem chromanových iontů). Zinek má proto význam jako materiál pro ochranný kovový povlak železných povrchů.

Korozní chování zinku se přitom posuzuje ze dvou základních hledisek:

- a) zinek je ve formě ochranného povlaku na kovu anodou a při elektrochemické korozi tak koroduje přednostně,
- b) v atmosféře a v jiných prostředích i přesto, že je neušlechtilým kovem (např. vůči nízkouhlíkové oceli), je jeho odolnost značně vyšší. Je to přisuzováno schopnosti tvořit s korozně aktivními látkami omezeně rozpustné korozní produkty ochranných vlastností. Tak rychlost koroze zinku ve venkovské atmosféře dosahuje hodnot max. $5\text{ }\mu\text{m}$ za rok, v průmyslové atmosféře asi dvojnásobek. To proto, že koroze zinku je silně závislá na pH korozního prostředí. Jak je zřejmé z *obr. 2.11*, dochází v oblasti $\text{pH} < 6$ a $\text{pH} > 12$ k aktivnímu rozpouštění zinku.

Mikroskopické nečistoty v zinku významně ovlivňují korozní proces. Např. čistý zinek je v prostředí zředěné kyseliny sírové atakován celkem pomalu. V přítomnosti nečistot - olovo, cín aj., je proces nej-

prve pomalý, po částečném rozpuštění zinku a obnažení nečistot se korozní rychlost zvyšuje za uvolňování vodíku. Naopak příměs hliníku vznik rozpustných produktů zpomaluje.



Obr. 2.11: Závislost rychlosti koroze zinku na pH vodního prostředí

Analogie procesu se projevuje i nad kritickou hodnotu alkality $\text{pH} = 12$. Obdobně jako v kyselém prostředí dochází v prostředí silně alkalickém k tvorbě rozpustných korozních produktů.

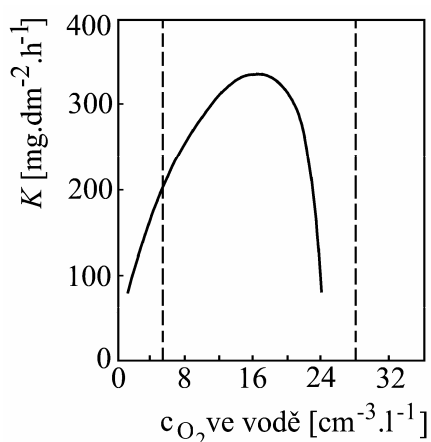
Zvláštní případ koroze zinku se vyskytuje v čistých vysoce vlhkých atmosférách s malou cirkulací vzduchu. Na čistém povrchu zinku vzniká pod kondenzovanými kapkami vody koroze, při níž se uplatňuje difference koncentrací provzdušnění mezi okrajem a středem kapek. Vzniklé sloučeniny na bázi oxidu a hydroxidu zinku se označují jako „bílá rez“. Tento druh napadení tvorbou „aeračního článku“ je značně nebezpečný.

Železo a slitiny železa

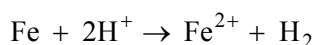
Železo a slitiny železa mají bezesporu největší význam pro technické účely. Toto dominující postavení je především dáno možností získávat v závislosti na složení a zpracování technické materiály s nejrůznějšími fyzikálně-chemickými a technologickými vlastnostmi. Je proto i významná znalost korozního znehodnocování.

Korozní charakteristika nelegovaných nebo nízkolegovaných ocelí

Elektrochemické vlastnosti železa je možné charakterizovat následujícími údaji: normální rovnovážný potenciál železa $-0,44 \text{ V}$ je vztažen k přechodu železa na železnaté ionty při aktivním rozpouštění dle schématu:



Obr. 2.12: Závislost koroze železa na koncentraci kyslíku ve vodě



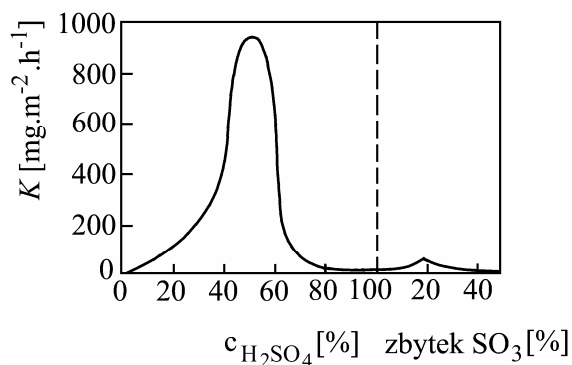
Rovnovážný potenciál procesu tvorby iontů Fe^{3+} je $-0,04 \text{ V}$, ve srovnání s předchozí formou podstatně elektropozitivnější.

Jmenovitě na železe byla již v 18. století poznána pasivita. Pasivní stav železa je však méně stabilní než u některých kovů, např. chromu, hliníku nebo titanu. K usnadnění pasivace dochází v případě přístupu kyslíku nebo jiných oxidačních částic k povrchu železa, ovšem za podmínek, že v roztoku nejsou aktivní složky narušující pasivní stav, zejména chloridy. Na obr. 2.12 je znázorněna závislost koroze železa na koncentraci kyslíku v destilované vodě. Při zvyšování obsahu kys-

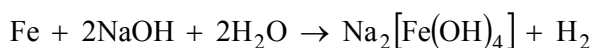
líku koroze roste, až při určitém maximu se koroze snižuje na nízké hodnoty. V první fázi působí kyslík jako katodický depolarizátor, v druhé se kyslík podílí na pasivaci povrchu.

V přírodních podmínkách vykazuje železo celkově nízkou odolnost (viz část 2.2.3). Vyšší odolnosti proti atmosférické korozi se vyznačují oceli se zvýšeným obsahem mědi, chromu, niklu a fosforu, jejichž obsah obvykle nepřesahuje 2 % (např. ocel Atmosfix).

V oxidačních elektrolytech (HNO_3 , H_2SO_4 aj.) přechází železo při vyšších koncentracích do pasivního stavu (obr. 2.13). Ale vzrůst teploty nebo přítomnost halogenidových iontů (chloridů, bromidů) může tuto pasivaci eliminovat. Při běžných teplotách jsou železo i oceli korozně celkem odolné v alkalických prostředcích, pokud pH nepřesáhne limitní hodnoty, kde dochází místo tvorby oxidů a hydroxidů železa k jejich rozpouštění za vzniku železnatanů a železitanů, např.:



Obr.2.13: Závislost rychlosti koroze železa na koncentraci kyseliny sírové



Korozní charakteristika korozivzdorných ocelí

Korozivzdorné oceli jsou vysoce chromové nebo chromniklové a chrommanganové slitiny železa, obsahující 12 % až 30 % chromu, až 30 % niklu nebo 24 % manganu a menší množství molybdenu, mědi, titanu, niobu, tantalu, uhlíku aj. Chrom zajišťuje pasivitu slitin a je proto rozhodujícím prvkem pro dosažení potřebné protikoroze odolnosti.

Kalitelné martenzitické oceli mají v porovnání s austenitickými ocelmi nízkou korozní odolnost a používají se pro méně agresivní prostředí (atmosféra, čistá voda aj.). Nejběžnější typy těchto ocelí obsahují 12 % chromu (bez niklu) nebo až 18 % chromu a do 4 % niklu. Kalitelné martenzitické oceli legované niklem vykazují nejlepší korozní odolnost, a to i pro prostředí chloridových iontů.

Ve feritických korozivzdorných ocelích je 12 % až 30 % chromu a nízký obsah uhlíku, což zvyšuje korozní odolnost, která je v oxidačních prostředích vyšší než u kalitelných ocelí martenzitických. Proto oceli nalézají uplatnění v petrochemickém průmyslu, v potravinářství, dopravě aj. Oceli dobře odolávají vodě, a to i mořské, nejsou-li přítomny organismy vyvolávající biologickou korozi.

Austenitické korozivzdorné oceli mají ze všech tří základních tříd obecně nejvyšší korozní odolnost. Nejvýznamnější typy obsahují 16 % až 26 % Cr a 6 % až 28 % Ni. Méně významné místo zaujímají austenitické oceli chrommanganové a chrommanganniklové, neboť vyžadují k udržení austenitické struktury snížení obsahu chromu, čímž se snižuje korozní odolnost.

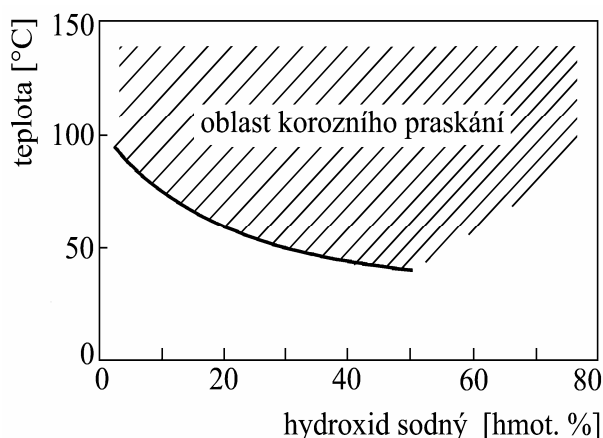
S rovnoměrnou korozi železa a slitin železa se v praxi setkáváme především u nízkouhlíkových nelegovaných ocelí, u kterých dochází k aktivnímu rozpouštění železa. Jedná se o případy:

- aktivního rozpouštění v kyselých roztocích, pokud železo nepřechází do pasivního stavu,
- aktivního rozpouštění v silně alkalických roztocích,
- aktivního rozpouštění ve vodných, přibližně neutrálních roztocích,
- atmosférické koroze v ustáleném stavu.

Lokální napadení bodovou nebo štěrbinovou korozi může být vyvoláno při výskytu porušení povrchu, štěrbin na povrchu, okují nebo jiných povrchových depozitů, vytvářejících diferenční články. Typické je toto napadení v prostředí chloridových iontů, tvořících iniciační korozní centra. U korozivzdorných ocelí dochází ke štěrbinové korozi též vlivem chybného konstrukčního řešení, usnadňujícího tvorbu aeračního článku – viz *obr. 2.33*.

Mezikrystalová koroze je velmi nebezpečnou formou koroze zejména u vysoce legovaných ocelí. Podstatou mezikrystalové koroze korozivzdorných ocelí je změna rozpustnosti uhlíku v tuhém roztoku v závislosti na teplotě. Nebezpečí vzniku mezikrystalové koroze se omezuje stabilizací, hlavně přidáváním titanu nebo niobu.

Korozní praskání oceli ve vodném prostředí hydroxidu sodného za zvýšené teploty a to především



v rozsahu od 50 °C do 150 °C je uvedeno na *obr. 2.14*.

Pro železo a jeho slitiny je korozní odolnost v daných prostředích většinou tabelována, přesto je vhodné v případech možností provést nejprve simulační testování pro získání nových poznatků nebo pro potvrzení údajů již dříve publikovaných.

Ušlechtilé kovy

Jako ušlechtilé nebo elektrochemicky pozitivní kovy se obvykle označují takové, jejichž ko-

Obr. 2.14: Oblast korozního praskání oceli podle koncentrace hydroxidu sodného a teploty korozního prostředí

rozní odolnost v korozních podmínkách je dána především termodynamickou stálostí. Na základě hodnot standardních potenciálů kovů se k ušlechtilým kovům řadí zlato, platina a částečně i stříbro. Charakter je silně závislý na druhu korozního prostředí a činitelích těchto prostředí.

Nehledě na označení „ušlechtilé“ je třeba zdůraznit, že tyto kovy jsou v řadě chemických prostředí termodynamicky nestabilní a koroze na nich může probíhat s technicky významnou rychlostí.

Korozní chování stříbra

Stříbro je nejvíce dostupným kovem ze skupiny drahých (ušlechtilých) kovů. Používá se v elektrotechnice, chemickém průmyslu a značné množství stříbra se využívá ve slitinách s ostatními ušlechtilými kovy.

Rovnovážný elektroodový potenciál stříbra je rovný +0,79 V. Z toho důvodu je stříbro korozně odolným kovem v neoxidačních prostředích, např. v kyselině chlorovodíkové a fosforečné nebo kyselině octové – tab. 2.5.

Celkově je stříbro odolné v řadě i jiných organických kyselin a v roztocích chloridů za chladu i při vyšších teplotách. Naopak lehce se rozpouští v oxidujících kyselinách, kyselině dusičné a konc. kyselině sírové. Významně je stříbro odolné v alkalických prostředích.

Komplexotvorné látky, např. amoniak a jeho sloučeniny působí na stříbro, přičemž intenzita působení se zvyšuje v přítomnosti kyslíku nebo oxidačních sloučenin.

Roztoky sirných sloučenin a sirovodík způsobují intenzivní ztmavnutí stříbra za tvorby sulfidů stříbra (tzv. „černání stříbra“).

Tab. 2.5: Koroze stříbra ve vybraných anorganických a organických kyselinách

Kyselina Koncentrace	Teplota [°C]	Korozní úbytek při ponoru [mg.m ⁻² .d ⁻¹]	Poznámka
Kyselina octová: 50 %	100	1	dobu testu 24 h
99 %	var	20	dobu testu 24 h
Kyselina octová: 15 %	100	0	dobu testu 24 h
Kyselina solná: 30 %	var	< 0,5	dobu testu 24 h
koncentrovaná	var	1	dobu testu 24 h
Kyselina fosforečná: 50 %	100	21	dobu testu 24 h
Kyselina sírová: 10 %	var	2,5	dobu testu 24 h
20 %	var	4	dobu testu 24 h
60 %	var	26	dobu testu 24 h
60 %	var	252	dobu testu 72 h

V čisté atmosféře je stříbro odolné a zůstává lesklé, ovšem malá množství sirovodíku nebo ozonu tvoří nejprve tmavé povlaky na stříbře za tvorby sulfidu, poté za tvorby směsi oxidu a sulfidu stříbrného. K ochraně se využívá především transparentních laků nebo destimulátorů koroze na vhodném nosiči – viz část 3.9.2.

V praxi je významné chování stříbra ve spojení s jinými technickými kovy. Stříbro je v makročlánku elektrochemicky ušlechtlejší a urychluje korozi druhého kovu. Současně však může docházet (zejména v prostředí chloridů) k redukci ochranné vrstvy na stříbře, čímž se tento kov stává méně korozně odolný.

Korozní chování zlata

Zlato je nejvíce elektrochemicky pozitivním kovem ze všech kovů. Jeho rovnovážný potenciál charakterizující proces $\text{Au} \rightarrow \text{Au}^{3+}$ je roven +1,49 V. Velká korozní odolnost zlata je dána jeho vysokou termodynamickou stabilitou. Ovšem i v řadě prostředí (obvykle směsi silného oxidovadla a komplexotvorných iontů) se termodynamická stabilita snižuje a dochází k významné korozi kovu.

Čisté zlato je odolné proti působení kyslíku a sirných sloučenin, ale koroduje ve směsi kyselin sírové a dusičné. Suché halogeny F, Cl, Br při normálních teplotách nemají žádný účinek, při zvýšených teplotách dochází ke koroznímu rozrušování (jodem, bromem při 50 °C, chlorem při 80 °C a fluorem při 300 °C). Vlhké halogeny jsou korozně aktivní již při běžných teplotách, koroze zlata probíhá zvláště významně při působení jodu v roztoku jodidu draselného.

Celkově se velmi aktivně rozpouští zlato ve směsi kyseliny dusičné a některé z kyselin halogenvodíkových. Velmi dlouho je známo rozpouštění zlata v „lučavce královské“. Kyselina chlorovodíková je ke zlatu inaktivní za normálních teplot, ale její působení za vyšších teplot v přítomnosti kyslíku je značně korozivní. Též v roztocích kyanidů v přítomnosti oxidovadel se zlato velmi rychle korozně rozrušuje aktivním rozpouštěním již při teplotě místnosti.

Zlato neztrácí lesk v atmosférických podmínkách, pouze za přítomnosti ozonu a sirovodíku. Dobrá korozní odolnost byla zjištěna i u „bílého zlata“ - kombinace zlata s niklem.

Pokud je zlato využíváno technicky, pak převážně ve velmi slabých vrstvách. Rychlost korozních procesů u této vrstvy je třeba posuzovat jinak než rychlosti koroze jiných materiálů malé tloušťky, např. ocelových plechů. Technické aplikace čistého zlata jsou však velmi omezené, převážně se využívají slitiny zlata s mědí, platinou, stříbrem nebo paladiem. Slitinové prvky obvykle snižují korozní odolnost.

Korozní chování platiny

Platina, obdobně jako zlato, má též vysoký stupeň korozní odolnosti. Rovnovážný potenciál platiny při elektrodovém procesu $\text{Pt} \rightarrow \text{Pt}^{2+}$ je blízký +1,2 V.

Platina je odolná v prostředí řady minerálních a organických kyselin a zásaditých látek. Čisté halogenvodíkové kyseliny při normálních teplotách na platinu nepůsobí, působení kyseliny bromovodíkové a jodovodíkové při vyšších teplotách je značně korozivní. Směsi HCl a HNO_3 nebo směsi HCl s jinými oxidačními látkami silně rozrušují platinu.

Platina je korozně odolná v alkalických prostředích při všech koncentracích a teplotách. Roztavené alkálie v přítomnosti okysličovadel platinu snadno rozrušují. Korozní odolnost platiny je vysoká v roztocích a taveninách chloridů, na vzduchu, v prostředí kyslíku a oxidu uhelnatého.

Podobné korozní chování jako platina mají další kovy skupiny platiny - iridium, osmium, rhodium, včetně slitin.

Jak bylo uvedeno, chování kovů a slitin kovů v různých korozních prostředích je značně odlišné a v některých případech je třeba korozní systém kov – prostředí podrobněji analyzovat, případně i ex-

primárně ověřovat modelováním předpokládaných podmínek, za kterých korozní proces bude v příslušném časovém horizontu probíhat.

2.2.2 Koroze plastů

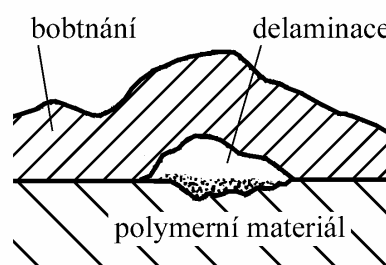
Pod pojmem „*koroze plastů*“ se obvykle rozumí znehodnocování plastových materiálů chemickým nebo fyzikálně chemickým působením okolního chemického prostředí. Tato definice klade důraz na znehodnocování těchto materiálů, tj. na nežádoucí změny užitných vlastností plastových výrobků, a má tedy úzký vztah k praktickým aplikacím.

Odolnost polymerů proti působení vlivů chemického prostředí je závislá především na základních složkách systému znehodnocování. Jako i v jiných případech znehodnocování materiálů, je u podsystemu materiál (plast) rozhodující chemické složení a struktura plastu, dále obsah změkčovadel, plniv, barviv, antioxidačních aj. přísad. U podsystemu chemické prostředí je též rozhodující chemické složení, dále je významná koncentrace aktivní složky, resp. více aktivních složek. Podle toho, jaké je výsledné znehodnocení, se znehodnocovací prostředí dělí na dvě základní skupiny.

Mechanismus interakce plastu s korozním prostředím

Na rozdíl od kovových materiálů může u polymerů vlivem prostředí docházet v průběhu interakce k vratným nebo nevratným změnám. Působení korozního prostředí na plasty probíhá především těmito pochody:

- adsorpce složek chemického prostředí na povrchu polymeru,
- difúze složek chemického prostředí polymerem,
- bobtnání až rozpouštění polymeru,
- chemická interakce prostředí s polymerem.



Obr. 2.15: Změny plastu

V praxi obvykle tyto pochody probíhají v různých kombinacích. Dochází-li vlivem prostředí pouze k difúzi (aniž nastává bobtnání nebo chemická reakce), vzhledové ani fyzikální vlastnosti plastového materiálu se nemění. Bobtnání se obvykle projevuje změnou objemu a změnou mechanických, elektrických, popř. estetických a optických vlastností. Při pokračující chemické reakci mezi plastem nebo jeho složkami a prostředím dochází delaminací k výraznějším změnám mechanických, optických aj. vlastností a ke změně vzhledu nebo i rozměrů výrobku (obr. 2.15). Nutno poznamenat, že v častých případech dochází současně i ke změně vzhledu a dalších vlastností u chemického prostředí.

Podle toho, jaké změny při interakci s plastem vznikají, se chemická prostředí dělí na dvě základní skupiny:

- fyzikálně aktivní,
- chemicky aktivní.

Koroze vlivem působení fyzikálně aktivního prostředí

Fyzikálně aktivní prostředí nevyvolává chemické reakce s polymerním materiálem a změny v polymeru jsou *vrátne*. Často ale toto chemické prostředí způsobuje bobtnání, které může přecházet v rozpouštění. Pokud plasty obsahují přísady, může fyzikálně aktivní prostředí rozpouštět nebo vymývat některé složky, což vede k nevratným změnám vlastností polymerního materiálu.

Odolnost polymeru proti působení fyzikálně aktivního prostředí lze přibližně odhadnout ze znalosti polarit obou podsystemů – polymeru a prostředí. Obecně platí, že nepolární polymery bobtnají v polárních látkách a odolávají sloučeninám nepolárním. Na velikosti polarit polymeru a chemického prostředí lze usuzovat z hodnot tzv. *parametru rozpustnosti* θ . Čím menší je rozdíl parametru θ polymeru a parametru θ prostředí, tím větší je bobtnání nebo rozpouštění. Tak např. porovnáním hodnot parametru θ uvedených v tab. 2.6 pro polyvinylalkohol a vodu lze zjistit, že parametr $\theta_{\text{polyvinylalkohol}} \approx$ parametru θ_{voda} .

Tab. 2.6: Hodnoty parametrů rozpustnosti θ vybraných polymerů a chemických látek (prostředí)

Parametr rozpustnosti θ polymeru		Parametr rozpustnosti θ chemického prostředí	
Polytetrafluorethylen	6,20	Hexan	7,25
Polyethylen	7,90	Diethylether	7,40
Přírodní kaučuk	8,10	Tetrachlormethan	8,60
Polypropylen	8,20	Xylen	8,80
Butadien-styren kaučuk	8,40	Toluen	8,94
Polystyren	8,70	Benzen	9,25
Polyvinylacetát	9,40	Aceton	9,89
Polyvinylchlorid	9,70	Kyselina octová	10,10
Epoxidová pryskyřice	10,90	Amoniak	11,90
Polyurethan	11,90	Ethanol	12,80
Polyamid	13,8	Methanol	14,48
Polyvinylalkohol	23,40	Voda	23,80

To vysvětluje dobrou rozpustnost polyvinylalkoholu ve vodě. Porovnáním hodnoty parametru θ pro polyvinylchlorid a dvě prostředí s odlišným parametrem θ lze odvodit, že polymer bude odolávat pů-

sobení např. alifatických uhlovodíků ($\theta_{\text{hexan}} \ll \theta_{\text{PVC}}$), ale bude bobtnat v ketonu, konkrétně dimethylketonu (acetonu), neboť $\theta_{\text{aceton}} \approx \theta_{\text{PVC}}$.

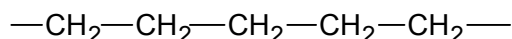
Vedle parametru rozpustnosti θ rozhoduje o odolnosti polymerů proti účinkům fyzikálně aktivního prostředí také fyzikální struktura polymeru, stupeň zesítnění, druh, koncentrace a teplota prostředí, čas interakce, hydrodynamické podmínky interakce aj.

Koroze vlivem působení chemicky aktivního prostředí

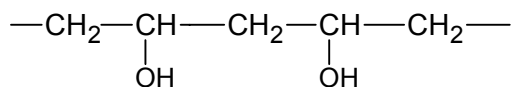
Chemicky aktivní prostředí reaguje s polymerem a na rozdíl od fyzikálně aktivního prostředí způsobuje *nevratné znehodnocování* polymeru. Při interakci dochází k závažným nežádoucím změnám polymerních materiálů, především ke změnám rozhodujících funkčních vlastností. Proces působení chemicky aktivního korozního prostředí na polymerní materiály se obvykle dělí na dílčí děje:

- adsorpce složek chemického prostředí na povrchu polymeru,
- difúze složek chemického prostředí polymerem,
- vzájemná interakce složek chemického prostředí s polymerem,
- difúze produktů interakce z vnitřku polymeru na povrch,
- difúze produktů interakce do okolního prostředí.

Do jaké míry proběhne interakce chemicky aktivního prostředí s polymerním materiálem závisí především na chemické struktuře materiálové složky systému. Vysokomolekulární materiály, jejichž makromolekula je tvořena pouze uhlíkovým řetězcem (např. polyethylen), jsou velmi odolné proti účinkům kyselin, zásad, roztokům solí i vůči účinkům některých oxidačních činidel

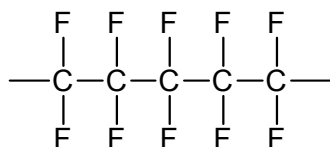


Zavedení substituentu do uhlíkového řetězce vede obvykle ke snižování odolnosti proti korozním vlivům. Tak např. vstup hydroxylové skupiny do odolného polyethylenového řetězce mění zásadně odolnost vzniklého polyvinylalkoholu nejen proti účinkům kyselina zásad, ale i proti účinkům vodního prostředí

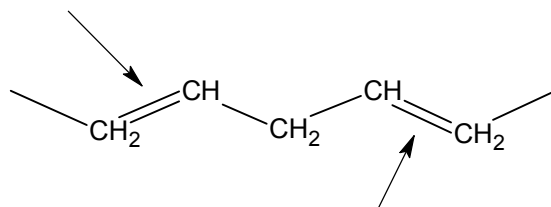


Obdobně zavedení jiných funkčních substituentů obvykle snižuje odolnost proti chemickému prostředí.

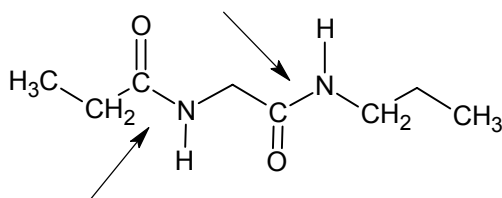
Odlišné je chování chlorovaných nebo fluorovaných derivátů polyethylenu, které jsou naopak velmi odolné. Známy fluoroderivát – polytetrafluorethylen patří mezi nejodolnější polymery. Jeho odolnost proti účinkům vody, kyselin a alkálií je dokonce vyšší než odolnost legovaných či jiných speciálních ocelí



Přítomnost dvojných vazeb v makromolekule polymeru snižuje odolnost a to zejména proti působení chemického prostředí oxidačního typu



Také polymery, u kterých jsou strukturní jednotky spojeny neuhlíkatým článkem, např. prostřednictvím dusíku nebo kyslíku, podléhají velmi snadno destruktivnímu působení chemického prostředí. Přitom iniciace znehodnocování probíhá přednostně v místech spojení neuhlíkatým článkem



Iniciace znehodnocování může také probíhat v lokalitách, u kterých se vyskytují nepravidelnosti polymerního řetězce, vzniklé v průběhu polymerace (vznik dvojných vazeb, přítomnost monomeru nebo polymeru s nižší molekulovou hmotností apod.). Příkladem může být proces fotolytického štěpení vazeb -CO-NH- polyamidu při působení ultrafialového záření o vlnové délce $\sim 30 \text{ nm}$. Procesy se projevují poklesem relativní molekulové hmotnosti, dochází ke vzniku nízkomolekulárních produktů, oxidu uhelnatého, vodíku, ethanu aj. Stárnutí polyamidového materiálu se projevuje změnou zbarvení, tvorbou trhlinek a výrazným zhoršením mechanických vlastností.

Významný vliv může mít druh a množství plniv, barviv, pigmentu aj. Též vliv koncentrace prostředí, teploty a současného mechanického namáhání nejsou nevýznamné. Při současném působení prostředí a tahového napětí vznikají v polymerním materiálu trhliny, které pronikají z povrchu do hloubky materiálu a mohou vést k porušení jeho celistvosti. Tento proces, který je jedním z nejnebezpečnějších důsledků působení prostředí na polymer, se nazývá *koroze za napětí*.

Korozní charakteristika vybraných plastů

Základní informativní přehled odolnosti polymerních materiálů proti působení chemického prostředí je uveden v *tab. 2.7*. U různých plastů však dochází v některých chemických prostředích k specifickým jevům, které je možné blíže konkretizovat, alespoň u hlavních typů polymerů.

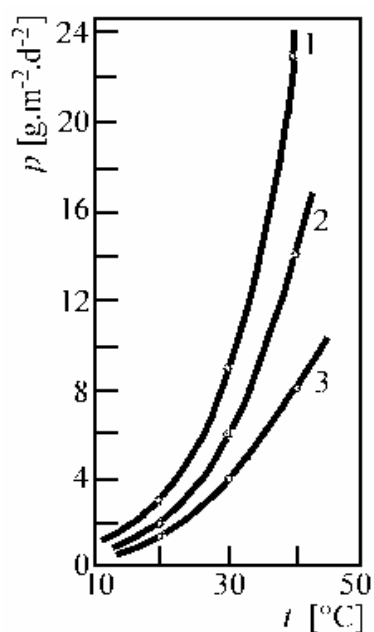
Polyethylen

Již bylo uvedeno, že polyethylen tvořený nasyceným uhlovodíkovým řetězcem, má vysokou odolnost proti chemickým prostředím.

Tab. 2.7: Odolnost polymerních materiálů proti působení chemických prostředí

Polymerní materiál	Odolnost polymerního materiálu proti účinkům chemického prostředí				
	voda	kyseliny	alkálie	oxidační prostředí	organická rozpouštědla
Polyethylen	1	1	1	2 až 3	1 až 2
Polypropylen	1	1	1	3	1 až 2
Polyisobutylen	1	1	1	2 až 3	3
Polystyren	1	1	1	2 až 3	3
Polytetrafluorethylen	1	1	1	1	1
Polytrifluorchlorethylen	1	1	1	1	2
PVC neměkčený	1	1	1	2	1 až 3
PVC měkčený	1	2	2	2 až 3	3
Polymethylmethakrylát	2	2	2	2 až 3	3
Epoxidové pryskyřice	2	2 až 3	2	3	1 až 3
Polyamidy	2	3	2	3	1 až 3
Polyurethany	2	3	2	3	1 až 3
Polyesterový skelný laminát	1 až 2	1 až 2	3	3	1 až 2
Aminoplasty	1 až 2	1 až 2	1 až 3	3	1 až 2
Silikony	1	2 až 3	2 až 3	3	1 až 3
Polykarbonát	1	2 až 3	3	3	2 až 3
Polyakrylonitril	1	2 až 3	2 až 3	2 až 3	1 až 2
Přírodní kaučuk	1	1 až 2	1	3	3
Butadien-styren kaučuk	1	1 až 2	1	3	3
Chloroprenový kaučuk	1	1 až 2	1	2	1 až 3

Legenda: 1 – vysoká odolnost; 2 – střední odolnost; 3 – nízká odolnost



Obr. 2.16: Vliv teploty na propustnost polyethylenu (PE) pro vodní páru

V důsledku svého nepolárního charakteru je polyethylen vysoce odolný proti působení vody. Množství vody adsorbované polyethylenem při 20 °C činí obvykle 0,2 %. Také propustnost tohoto polymeru pro vodu a vodní páru je velmi nízká. Např. propustnost polyethylenové fólie tl. 0,2 mm je při vlhkostním spádu 0 % a 100 % od 0,5 g·m⁻²·d⁻¹ do 2 g·m⁻²·d⁻¹. Propustnost polyethylenu pro vodní páru je ale silně závislá na teplotě a vlhkosti prostředí. Při tloušťce PE fólie 0,025 mm a vlhkostním spádu 0 % a 100 % (obr. 2.16, křivka 1) je nejvyšší, při vlhkostním spádu 0 % a 65 % podstatně klesá (obr. 2.16, křivka 2) a při vlhkostním spádu 0 % a 40 % je asi 2,5 krát nižší – obr. 2.16, křivka 3.

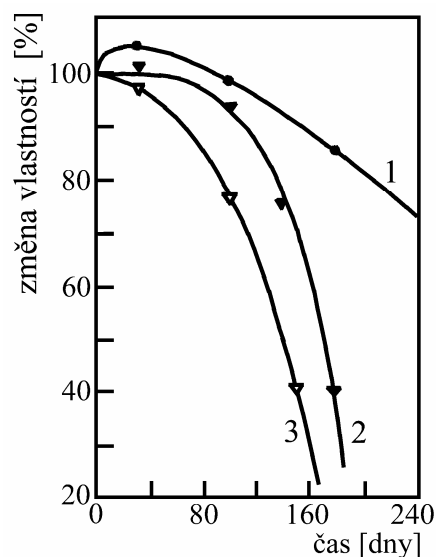
Při ponoru polyethylenu do vody nemění polymer svůj vzhled a ani nedochází k významnějším rozměrovým změnám. Může však při dlouhodobé expozici docházet ke změně některých mechanických vlastností.

Anorganické soli nejsou schopny v tuhém stavu difundovat do polymeru. Dochází většinou jen k povrchové interakci, při které nejsou ovlivněny podstatně mechanické vlastnosti. Také netěkavé anorganické kyseliny a jejich vodné roztoky do polyethylenu nedifundují, a pokud nemají oxidační vlastnosti, nevyvolávají ani výrazné změny jeho mechanických vlastností.

Kyselina sírová je málo těkavá a molekuly kyseliny mají velký objem, takže do polymeru prakticky nedifunduje. Obecně se považuje polyethylen za odolný v kyselině sírové do koncentrace 50 % a teplotě do 60 °C. Při koncentraci kyseliny nad 50 % se projevuje především oxidační charakter kyseliny: u polymeru dochází ke ztmavnutí, dochází ke vzniku trhlinek a následně i odlupování porušených vrstev.

Kyselina chlorovodíková snižuje podstatně vlastnosti polymeru. Je to dáno především snadnou difúzí chlorovodíku do polymeru a následnou změnou polymerních řetězců.

Kyselina dusičná jako silné oxidační činidlo reaguje s polyethylenem i zředěná. Nejprve dochází ke změně barvy, vzniku trhlinek, postupně dochází ke snižování tvrdosti polyethylenu a změnám reliéfu povrchu. Jak je zřejmé z obr. 2.17, dochází ke změně mechanických vlastností především při zvýšené teplotě kyseliny.



Obr. 2.17: Změny mechanických vlastností (pevnosti v tahu) rozvětveného polyethylenu v závislosti na době působení τ HNO_3 ; (1) původní stav, (2) teplota 30 °C, (3) teplota 60 °C.

Polyethylen odolává při normální teplotě *kyselině fosforečné* všech koncentrací. Při teplotách vyšších než 50 °C však dochází při interakci polymeru s koncentrovanou kyselinou ke změnám mechanických vlastností.

Kyselina mravenčí vyvolává u polyethylenu korozi za napětí, *kyselina octová* mírné bobtnání. Ke změnám mechanických vlastností dochází působením koncentrovanějších roztoků a při vyšších teplotách.

Hydroxid sodný, ani *hydroxid draselný*, nereagují s polyethylenem a nedochází k jejich difúzi do polymeru. Mechanické vlastnosti polymeru se nemění ani při dlouhodobém působení těchto alkálií. Také ve vodných roztocích *hydroxidu amonného* se při normální teplotě nemění vlastnosti polymeru, ale při teplotách nad 50 °C se odolnost polymeru snižuje.

Většina chlorovaných alifatických a aromatických uhlovodíků poměrně snadno difunduje polyethylenem a vyvolá korozi za napětí.

Nasycené i nenasycené uhlovodíky též velmi snadno difundují polyethylenem (*tab. 2.8*), přičemž dochází k bobtnání a ke změnám mechanických vlastností polymeru. Propustnost je silně závislá na teplotě, navíc může docházet i ke korozi za napětí.

Tab. 2.8: Propustnost polymerů pro vybraná organická rozpouštědla

Polymerní materiál	Prostředí	Propustnost [g.m ⁻² .d ⁻¹]
Lineární polyethylen	benzín	1,7
	petrolej	0,2
	benzen	0,1
	toluen	0,2
	1,4-xylen	1,5
Rozvětvený polyethylen	benzen	17,3
	toluen	2,3
	1,4-xylen	19,1

Polypropylen

Obdobně jako polyethylen, je i propylen tvořen nasyceným uhlovodíkovým řetězcem, a proto též vyniká velmi vysokou odolností proti chemickým látkám, pokud nemají oxidační charakter. To proto, že na rozdíl od polyethylenu, obsahuje polypropylen vodík vázaný na terciárním uhlíku, takže je méně odolný proti působení oxidačních činidel.

V důsledku svého nepolárního charakteru je též propylen (obdobně jako polyethylen) vysoce odolný proti *působení vody*. Propustnost tohoto polymeru pro vodu a vodní páru je velmi nízká. Absorpci vo-

dy dochází však k poklesu pevnosti v tahu. Hodnota propustnosti je značně ovlivňována druhem a množstvím plniva. Působením vody na mechanicky namáhaný polypropylen může docházet k tvorbě napětových trhlin, které se rychle rozšiřují.

Většina *anorganických solí neoxidačního typu* a jejich vodné roztoky s polypropylenem nereagují a neovlivňují jeho mechanické vlastnosti ani za zvýšených teplot. V některých případech dochází k barevným změnám polymeru. Roztoky *anorganických solí silně oxidačního typu* mají vliv na mechanické vlastnosti a mohou vyvolat korozi za napětí. Současně dochází k oxidační degradaci polymeru.

Polypropylen velmi dobře odolává kyselinám neoxidační povahy i při vyšších teplotách. Oxidační kyseliny, např. kyselina dusičná, jej rychle narušují. Navíc některé kyseliny mohou vyvolat korozi za napětí.

Polypropylen odolává při normální teplotě *kyselině fosforečné* všech koncentrací. Při teplotách nad 50 °C však dochází při interakci polymeru s koncentrovanou kyselinou ke změnám mechanických vlastností.

Kyselina sírová je málo těkavá a molekuly kyseliny mají velký objem, takže do polymeru prakticky nedifunduje. Obecně se považuje polypropylen za odolný v kyselině sírové do koncentrace 50 % a teplotě do 60 °C. Při koncentraci kyseliny nad 50 % se projevuje především oxidační charakter kyseliny.

Kyselina dusičná jako silné oxidační činidlo reaguje s polyethylenem i zředěná. Nejprve dochází ke změně barvy, vzniku trhlinek, postupně dochází ke snižování tvrdosti polyethylenu, změnám reliéfu povrchu. Jak je zřejmé z *tab. 2.9*, koncentrace kyseliny dusičné má výrazný vliv na mechanické vlastnosti.

Tab. 2.9: Změny mechanických vlastností polypropylenu vlivem kyseliny dusičné

HNO ₃ [%]	Teplota [°C]	Doba působení [d]	Pevnost v tahu [%]
1	100	100	72
5	100	100	45
10	100	100	39

Kyselina chlorovodíková snižuje podstatně vlastnosti polymeru. Je to dáno především snadnou difúzí chlorovodíku do polymeru a následnou změnou polymerních řetězců.

Kyselina fosforečná nevyvolává u polypropylenu v podstatě žádné změny.

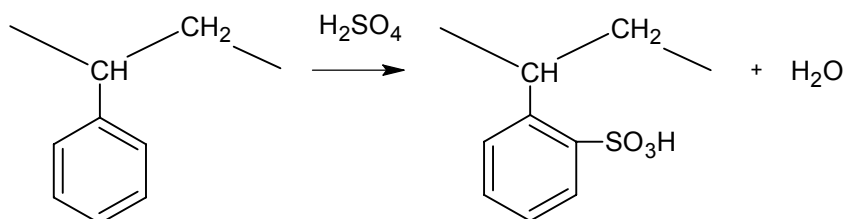
Hydroxid sodný, ani *hydroxid draselný*, nereagují s polypropylenem a nedochází k jejich difúzi do polymeru. Mechanické vlastnosti polymeru se nemění ani při dlouhodobém působení těchto alkálií. Také ve vodných roztocích *hydroxidu amonného* se při normální teplotě nemění vlastnosti polymeru, ale při teplotách nad 60 °C se odolnost polymeru snižuje.

Většina chlorovaných alifatických a aromatických uhlovodíků poměrně snadno difunduje polypropylenem a vyvolávají bobtnání.

Polystyren

Polystyren patří mezi polymery vyznačující se velmi malou absorpcí vody. Mechanické vlastnosti polystyrenu se účinkem vody prakticky nemění.

Kyselina sírová ve zředěných vodných roztocích na polystyren nepůsobí a nevyvolává změny jeho mechanických vlastností ani po dlouhodobé expozici. Při působení koncentrované kyseliny dochází k postupnému znehodnocování polymeru. Za vyšších teplot je znehodnocování polystyrenu účinkem konc. kyseliny sírové výraznější, neboť dochází k reakci



Kyselina dusičná jako silné oxidační činidlo nereaguje s polystyrenem do koncentrace 40 % při normální teplotě. Při vyšších teplotách a vyšších koncentracích kyseliny dusičné dochází k degradaci polystyrenu v důsledku oxidační a nitrační reakce.

Organické látky působí na polystyren většinou nepříznivě. U polymeru dochází k bobtnání a často ke korozi za napětí.

Polyamidy

Polyamidy patří mezi polymery vyznačující se nízkou korozní odolností. Je to dáno, jak již bylo uvedeno, především snadným štěpením vazby ---CO---NH--- .

Při dlouhodobém působení *vody* na polyamidy za vyšších teplot dochází postupně ke změně mechanických vlastností.

Kyseliny na polyamidy působí nepříznivě a korozní odolnost polymeru je malá, zejména při pH prostředí < 4 .

Polyvinylchlorid

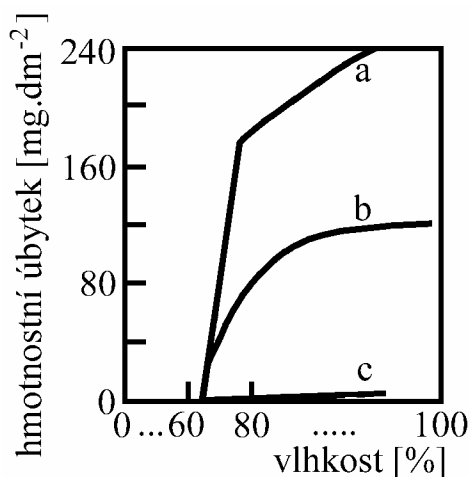
Polvinylchlorid patří mezi polymery vyznačující se velkou korozní odolností při teplotách do 60 °C. Odolává vodě, vodným roztokům solí, kyselinám i zásadám. Často dochází ke změnám vzhledu a vzniku mléčného zákalu.

2.2.3 Rezivění

Rezivění je zvláštním případem elektrochemické interakce materiálu (výrobku) s prostředím. Označení se užívá pouze v případech, kdy materiálovou složkou procesu znehodnocování - základním

kovem je železo a znehodnocujícím prostředím atmosféra. Rez je tedy výsledkem procesu *atmosférické koroze*, obvykle uhlíkových nelegovaných ocelí a litiny.

Pro vznik a průběh koroze kovů v atmosférických podmínkách je nezbytná, stejně jako ve vodném prostředí, existence základních složek korozního článku, tj. přítomnost elektrolytu na kovovém povrchu a rozdělení heterogenního povrchu na anodická a katodická místa.



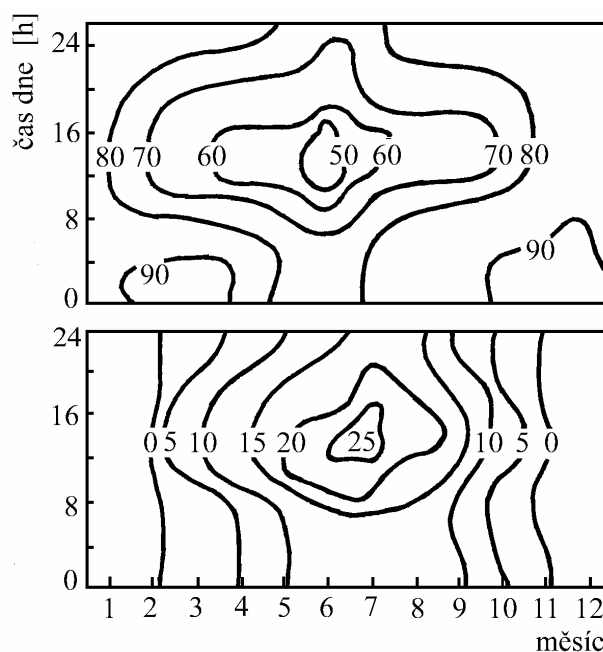
Obr. 2.18: Závislost koroze oceli na relativní vlhkosti vzduchu (VERNON)

Z obrázku je zřejmé, že podstatně významnou hodnotou relativní vlhkosti, kdy dochází na rozdíl od čisté atmosféry (obr. 2.18 c) k prudkému vzestupu korozní rychlosti v přítomnosti znečišťujících složek – oxidu siřičitého (obr. 2.18 b) a oxidu siřičitého v kombinaci s prachným depozitem (obr. 2.18 a), je-li hodnota vlhkosti ϕ v rozmezí od 60 % do 80 %, často označovaná jako „kritická relativní vlhkost vzduchu“.

Z dlouhodobých průběžných hodnocení vzájemných vztahů mezi rychlostí koroze technicky významných kovů a činiteli atmosféry vyplynulo, že rozhodující pro atmosférickou korozi oceli je především tzv. „doba ovlhčení τ “ a obsah oxidu siřičitého Z.

Základní charakteristiky atmosféry – teplota, relativní vlhkost vzduchu a jeho znečištění oxidem siřičitým - se obvykle odvozují ze zpracovaných grafů vyjadřujících četnosti výskytu těchto charakteristik v průběhu ročního nebo dlouhodobějšího období (obr. 2.19).

Elektrolytem mohou být depozity vodních srážek (děšť, mlha) nebo adsorpce vodní páry ze vzduchu. V něm jsou rozpuštěny nebo dispergovány látky, představující hlavní složky znečištění atmosféry, především prachné depozity a oxid siřičitý, řazené mezi významné korozní stimulatory. Závislost koroze nízkouhlíkové oceli na relativní vlhkosti vzduchu a druhu jeho znečištění byla publikována již v roce 1935 - obr. 2.18.



Obr. 2.19: Četnosti relativní vlhkosti (nahore) a teploty (dole) vzduchu v průběhu ročního období (lokalita Brno)

Velice zajímavý je dlouhodobý průběh atmosférické koroze: Korozní proces v prvních dvou až třech letech probíhá rychleji, exponenciálně a to po dobu tzv. *korozní počáteční* K_p . Po třech letech se rychlost koroze ustaluje, probíhá pomaleji a vykazuje lineární průběh. V tomto druhém období *korozní ustálené* K_u platí vztah zpracovaný Bartonem a Beránkem:

$$v_k = M \cdot \tau^n \cdot Z^m$$

kde v_k je ustálená korozní rychlost oceli, vyjadřovaná jako rozměrový úbytek koroze [μm za rok],

τ doba ovlhčení, definovaná jako počet hodin v roce, kdy RV vzduchu $\phi \geq 80\%$ při teplotě vzduchu vyšší než 0°C ,

Z obsah oxidu siřičitého v atmosféře, vyjádřený obvykle na jednotku objemu vzduchu nebo v hodnotách [$\text{mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$],

M , n , m jsou konstanty, charakteristické pro lokalitu dané atmosféry.

Doba ovlhčení τ se v atmosférických podmínkách České republiky pohybuje v rozmezí od 3800 h do 5000 h za rok. Znečištění atmosféry oxidem siřičitým pak charakterizuje směrnici přímky vyjadřující hodnotu ustálené korozní rychlosti.

Z hodnot ustálené korozní rychlosti kovů se určuje pro regionální podmínky stupeň korozní agresivity atmosféry. Jak je zřejmé z *tab. 2.10*, nejčastěji se uvádí 5 stupňů korozní agresivity.

Tab. 2.10: Stupně korozní agresivity atmosféry

Stupeň	Korozní agresivita	Ustálená rychlost koroze za 10 roků	
		Ocel [μm]	Zinek [μm]
C1	velmi nízká	< 1	< 1
C2	nízká	< 10	< 10
C3	střední	< 150	< 25
C4	vysoká	< 350	< 45
C5	velmi vysoká	< 600	> 45

2.2.4 Stárnutí

Analogie popsaného systému klasifikace korozní agresivity atmosféry pro kovy dosud pro stárnutí organických materiálů neexistuje, neboť současný stav poznatků o mechanismu a kinetice degradačních procesů není pro jeho tvorbu dostačující. Je to dáno především tím, že základní chemické složení a způsob zpracování kovových konstrukčních materiálů jsou v podstatě neměnné po dlouhou dobu a otázky korozních procesů jsou zkoumány již několik desetiletí systematicky, kdežto u řady organických materiálů tato základní jistota chemického složení, tradice zpracování a zkušebnictví je dosud ne tak rozsáhlá. To platí zejména u nově vyvíjených syntetických materiálů v rámci rozvoje makromolekulární chemie.

I přesto, že vlivem širokého spektra chemického složení a technologií výroby je mechanismus atmosférického stárnutí plastů rozmanitý, lze do jisté míry považovat za nejvýznamnější především kombi-

nace činitelů typu kyslík–světlo, kyslík–mechanické namáhání, kyslík–vlhkost–světelné záření, ozon–světelné záření–mechanické namáhání a kyslík–světelné záření–vlhkost–prašný spad.

Výsledek znehodnocení vlivem těchto kombinací však neodpovídá součtu znehodnocení dílčích, které by tyto činitele vyvolaly při izolovaném působení. V některých případech je vliv současně působících atmosférických činitelů i protichůdný, takže výsledné znehodnocení je dokonce i nižší. Převážná část organických materiálů je znehodnocována kombinacemi podstatně více. Proces znehodnocování se ale u různých druhů materiálů vyznačuje odlišným mechanismem i kinetikou podle typu kombinace činitelů.

Zatímco u kovových materiálů při interakci s prostředím se setkáváme výhradně s pojmem „koroze“, u plastových materiálů je situace složitější. Jak je uvedeno v části 2.2.2, pokud je znehodnocujícím prostředím chemické prostředí, pak se používá přednostně pojmu „koroze plastů“.

Na rozdíl od kovových materiálů je v případech atmosféry jako znehodnocujícího prostředí proces znehodnocování pro plasty a pryže označován častěji jako „stárnutí“. Je třeba poznamenat, že v biologii se stárnutím rozumí jednoznačně zhoršování vlastností organismu, vedoucí nakonec k jeho zániku, u polymerních materiálů tato jednoznačnost chybí. Při některých procesech může u polymerních materiálů docházet vlivem vnějšího prostředí v počáteční fázi naopak ke zlepšování vlastností (proces zrání) a teprve po překročení určitého limitu (času, formy expozice) může docházet k zhoršování vlastností.

Stárnutí je definováno jako souhrn nevratných změn vlastností plastů při působení atmosférického, resp. světelného, tepelného nebo ozonového prostředí. Podle typu převažujícího znehodnocujícího prostředí se stárnutí plastů dělí na:

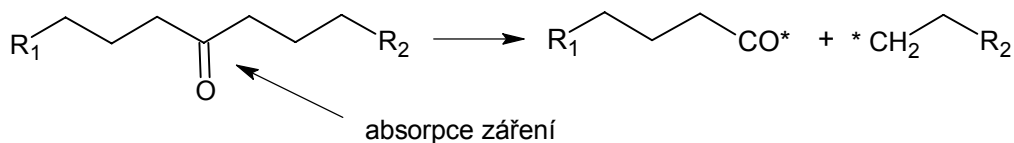
- *atmosférické stárnutí*, kdy rozhodujícím znehodnocujícím prostředím je atmosféra,
- *světelné stárnutí*, kdy rozhodujícím činitelem znehodnocujícího prostředí je především světlo,
- *tepelné stárnutí*, kdy rozhodujícím činitelem znehodnocujícího prostředí je teplo,
- *ozonové stárnutí*, kdy rozhodujícím činitelem znehodnocujícího prostředí je ozon.

V reálných případech je obvykle stárnutí procesem, při kterém se rozhodující účinky znehodnocujícího prostředí vyskytují v různých kombinacích a to nejen samotných činitelů atmosféry, ale i v různých kombinacích doby expozice účinku jednotlivých činitelů nebo jejich kombinace..

Fotooxidační stárnutí

Jedná se o významné znehodnocování polymerů především vlivem slunečního záření, jmenovitě zářením určité oblasti vlnové délky. Příkladem mohou být procesy stárnutí nestabilizovaných polymerů, kde základním znehodnocujícím procesem je fotooxidace v oblasti vlnových délek slunečního záření. Absorpce záření je zvláště silná v přítomnosti skupin C=O , přítomných v důsledku nepravidelnosti průběhu polymerace. Skupiny iniciují složité řetězové reakce, při kterých vzrůstá

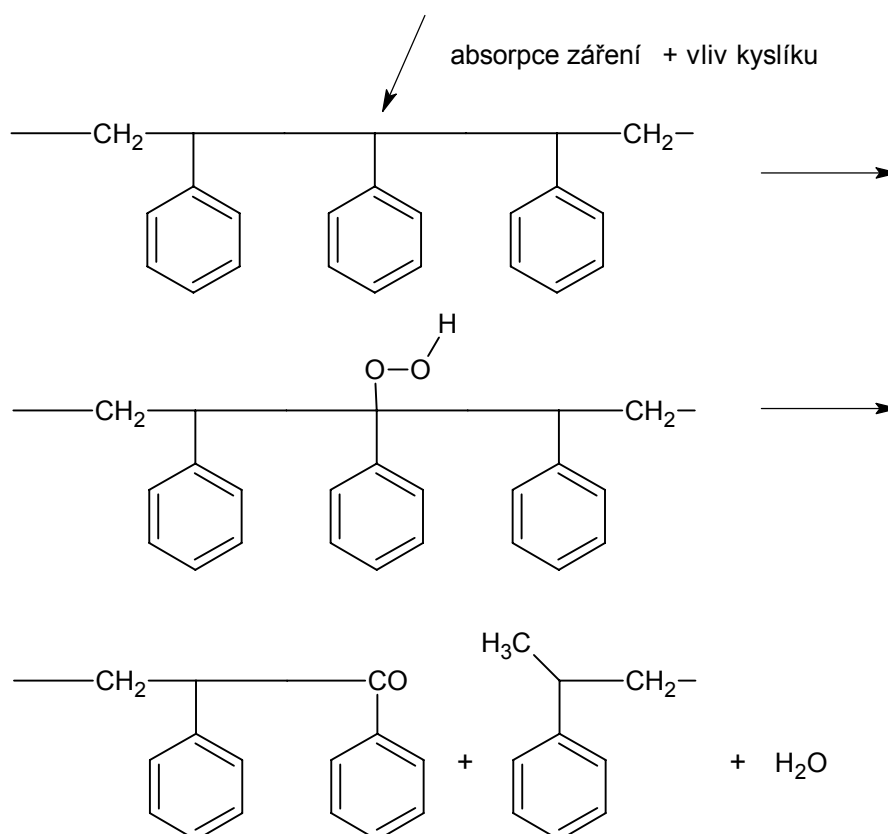
obsah produktů stárnutí. Příkladem počátku možných procesů vedoucích ke znehodnocování je aktivace stárnutí polyethylenu v přítomnosti karbonylové skupiny tzv. Norrishovou reakcí I. typu



kde R_1 , R_2 jsou části polymerního řetězce, CO^* a CH_2^* aktivované skupiny

Popsaná fotooxidace je základním znehodnocujícím procesem např. u nestabilizovaného polyethylenu. Vnější projev atmosférického stárnutí polyethylenu je ztráta lesku, zšednutí povrchu a jeho znečištění prášným depozitem. Charakteristickým projevem stárnutí je vznik drobných trhlinek, které se postupem času zvětšují a navzájem spojují, až dochází k destrukci. To se projevuje ve změně mechanických vlastností (křehnutí fóliových materiálů), změně tažnosti apod.

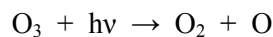
Mezi plasty málo odolné proti současnému působení slunečního záření a kyslíku patří např. nestabilizovaný polystyren. Příčinou změn vlastností polystyrenu je často štěpení polymerního řetězce za vzniku acetofenonové struktury, která je doprovázeno známým žloutnutím polymeru.



Žloutnutí polystyrenu lze zčásti zabránit přidáním vhodného stabilizačního aditiva k polystyrenu, změnou plniv, případně i změnou barevného odstínu.

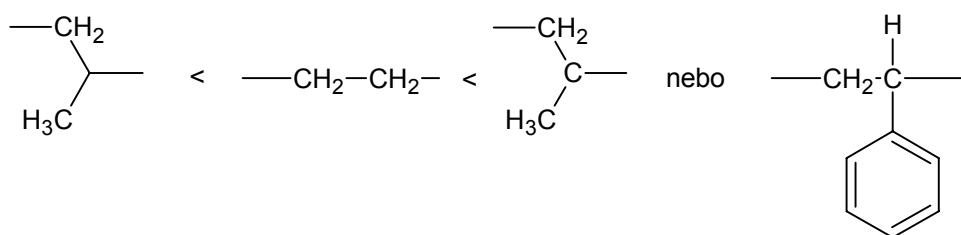
Vliv ozonu

Ozon má v procesu stárnutí plastů významnou úlohu. Nasycené uhlovodíkové polymery jsou proti účinkům ozonu poměrně odolné. U nenasyčených polymerů vyvolává ozon podobnou degradaci jako kyslík s tím rozdílem, že degradační procesy probíhají rychleji. Ozon zde může působit jako iniciátor oxidace. Vlivem slunečního záření dochází k fotochemickému rozkladu ozonu podle rovnice



Vznikající kyslík má v procesu atmosférického stárnutí velmi důležitou úlohu, neboť jeho účinkem dochází k oxidaci polymerů a již nepatrná oxidace může vést k značné destrukci polymerního řetězce.

Podle rostoucí odolnosti proti oxidaci lze polymery seřadit následovně



Polypropylen oxiduje rychleji než polyethylen, neboť vodík vázaný na terciárním uhlíku je snadněji odštěpitelný radikálovou reakcí než vodík vázaný na sekundárním uhlíku. Polystyren, který má stejný stupeň rozvětvení jako propylen, je odolnější proti oxidaci než propylen a dokonce i než polyethylen, jelikož terciárně vázaný vodík je stíněn fenylovou skupinou. Podobný stínící vliv mají methylové skupiny v polyisobutylenu.

Citlivost polymeru k oxidaci zvyšuje přítomnost aktivované vazby C–H např. v polyamidech. Nejméně odolné proti oxidaci jsou polymery obsahující dvojné vazby. Se stoupajícím počtem dvojných vazeb v polymeru výrazně vzrůstá jeho schopnost reagovat s kyslíkem. To lze dokumentovat v případě některých kaučuků a pryží, které obsahují větší počet dvojných vazeb a v případě, že neobsahují antioxydanty, velmi rychle podléhají oxidační destrukci i při normální teplotě.

2.2.5 Degradace

Zatímco u kovových materiálů se obvykle pojem degradace používá především pro případy znehodnocování kovů vlivem mechanických účinků, pro plastové materiály je tento pojem používán se zcela specifickým účelem.

Degradace je obvykle definována jako souhrn rozkladných reakcí polymerů. Pod tento pojem se zahrnují procesy, při nichž se makromolekuly štěpí na menší částice (*depolymerace*), jednak procesy spojené se změnou chemické struktury polymerního materiálu, doprovázené často odštěpováním nízkomolekulárních produktů (*destrukce*). Konkrétnější názvy blíže charakterizují podmínky, za kterých degradace probíhá. Např. pojem „fotodegradace“ platí pro degradaci polymerů účinkem světla apod.

Pojem „degradace“ polymerních materiálů nelze zcela jednoznačně ztotožnit s pojetím zhoršování užitných vlastností polymerů, neboť některé degradační pochody jsou naopak využívány ke zlepšení těchto vlastností.

Podle definice zahrnuje termín „degradace“ pouze část pochodů vedoucích ke znehodnocování plastových materiálů. Nelze pod něj totiž zařadit tak významné procesy vedoucí ke znehodnocování a výraznému zhoršení užitných vlastností polymerních materiálů, jako je např. bobtnání.

Na rozdíl od stárnutí, kde je pozornost zaměřena na změnu vlastností materiálu, je pro degradaci rozhodující především chemická stránka procesu. Pojem „degradace“ by proto neměl být zaměňován za pojem „koroze“ nebo „stárnutí“.

2.2.6 Hniloba

Hniloba je dominantním procesem znehodnocování u dřeva. Dřevo je od dávných dob mimořádně významný přírodní konstrukční materiál, především ve stavebnictví (*obr. 2.20*), při výrobě papíru, obalů, v dopravě aj. Důvodem je především jeho snadná opracovatelnost, dekorativnost i mechanické a tepelné vlastnosti v poměru k jeho hmotnosti. Z hlediska odolnosti proti znehodnocování je však dřevo vůči okolnímu prostředí málo odolné a tím je omezena jeho využitelnost.



Obr. 2.20: Typické použití dřeva při zhotovování stavebních konstrukcí

Přirozená trvanlivost a vlhkost dřeva

Přirozená trvanlivost je významná vlastnost dřeva uchovat si své původní mechanické aj. vlastnosti, včetně odolnosti proti znehodnocování. Mezi trvanlivé dřeviny se řadí např. dub, modřín, naopak mezi málo trvanlivé olše, lípa, topol aj.

Přirozená trvanlivost je dána anatomickou stavbou, chemickým složením a fyzikálními vlastnostmi dřeva. Významným činitelem je především obsah vlhkosti dřeva. Je známo, že vyšší trvanlivostí se vyznačují především zdravé rostoucí stromy. Čerstvé, „mokrý“ dřevo má asi 25 % vody vázané a 75 % vody volné. Při sušení dřeva se dřevo zbavuje vody volné a pokud je odstraněna veškerá, zůstává ve dřevě pouze voda vázaná. Tento jev se označuje jako „bod nasycení“ a nastává podle druhu dřeva obvykle při obsahu vlhkosti dřeva v rozmezí od 25 % do 33 %. Voda zde plní úlohu ochranného média a zabraňuje znehodnocování dřeva.

To potvrzuje i zkušenost, že dřevo pod vodou má vysokou trvanlivost. Pokud se snižuje obsah vody vázané ve dřevu, dochází jednak k jeho fyzikálním změnám (např. zmenšování objemu, tzv. „sesychání“), jednak u vysušeného dřeva je zabráněno tvorbě hniloby. Proto je hodnota vlhkosti dřeva významná i pro vývoj a působení biotických škůdců. Technicky významné pro rychlé znehodnocování dřeva je především kolísání vlhkosti (viz část 2.3.3).

Hnilobné procesy

V systémovém pojetí znehodnocování materiálů prostředím se jako „*hniloba*“ označuje proces znehodnocování dřevokaznými houbami, při kterém dochází k nežádoucím změnám vlastností, především k porušení pevnosti dřeva. Hnilobné procesy se posuzují podle řady hledisek, významné je hledisko znehodnocení (rozpadu) dřeva:

- *hniloba korozivní*, kdy vlivem znehodnocujícího prostředí dochází k vnitřnímu znehodnocování dřeva, aniž by dřevo ztrácelo podstatně na svém objemu,
- *hniloba destrukční*, kdy vlivem znehodnocujícího prostředí dochází ke změně hmotnosti, objemu a především pevnosti dřeva, které se samovolně rozpadá.

Obdobně jako u stárnutí je při posuzování hniloby pozornost zaměřena především na změnu vlastností materiálu.

Podle stupně vývoje se hniloba jako významný proces znehodnocování dřeva dělí na:

- počáteční stadium, obvykle dochází pouze k změně zbarvení dřeva,
- stadium znehodnocení I, kdy dochází ke změnám struktury dřeva a jeho mechanických vlastností, především pevnosti,
- stadium znehodnocení II s pokračujícími změnami struktury dřeva a jeho mechanických vlastností, kdy dřevo se vyznačuje vysokou křehkostí a dochází k jeho rozpadu.

Klasifikace tříd ohrožení dřeva

Ohrožení dřeva znehodnocováním hnilobou je závislé na podmínkách umístění. Podle tohoto hlediska se dělí ohrožení dřeva na 5 základních tříd:

Třída ohrožení 0 Kategorie umístění v klimatizovaném prostoru interiéru staveb

Dřevo je zcela chráněno před atmosférickými vlivy, je zabráněno možnému vyluhování vodou. Dřevo není v kontaktu s neizolovaným zdivem a se zemí. Vlhkost dřeva po dobu své předpokládané životnosti nepřesáhne ani dočasně hodnotu 12 %. Dřevo není zakryto a je možná jeho periodická kontrola. Nehrozí možnost výskytu napadení biotickými škůdci a není nutná jeho preventivní ochrana proti znehodnocení.

Třída ohrožení 1 Kategorie umístění v interiéru staveb.

Dřevo je zcela chráněno před atmosférickými vlivy, je zabráněno možnému vyluhování vodou. Dřevo není v kontaktu s neizolovaným zdivem a se zemí. Na rozdíl od třídy ohrožení 0 vlhkost dřeva po dobu své předpokládané životnosti nepřesáhne (ani dočasně) hodnotu 20 %. Existuje možnost výskytu napadení dřevokazným hmyzem. Riziko znehodnocování plísněmi a dřevokaznými houbami je zanedbatelné a technicky nevýznamné. Doporučená ochrana proti dřevokaznému hmyzu přípravky vyluhovatelnými vodou.

Třída ohrožení 2 Kategorie umístění v interiéru staveb.

Dřevo je zcela chráněno před atmosférickými vlivy, je zabráněno možnému vyluhování vodou. Dřevo není v kontaktu s neizolovaným zdivem a se zemí. Vzhledem k vysoké vlhkosti vzduchu přesáhne vlhkost dřeva po dobu své předpokládané životnosti v krátkých intervalech hodnotu 20 %. Existuje možnost výskytu napadení dřevokazným hmyzem, plísněmi a dřevokaznými houbami. Doporučená ochrana proti dřevokaznému hmyzu, houbám a plísním přípravky vyluhovatelnými vodou.

Třída ohrožení 3 Kategorie umístění v exteriéru staveb (nebo i interiéru staveb).

Dřevo je nechráněno nebo není zcela chráněno před atmosférickými vlivy a možnému vyluhování vodou. Dřevo není v kontaktu s neizolovaným zdivem a se sladkou vodou. Vlhkost dřeva po dobu své předpokládané životnosti v krátkých intervalech a opakovaně přesáhne hodnotu 20 %. Existuje značná pravděpodobnost napadení dřevokazným hmyzem, plísněmi a dřevokaznými houbami. Nutná ochrana proti dřevokaznému hmyzu, houbám a plísním přípravky nevyluhovatelnými vodou.

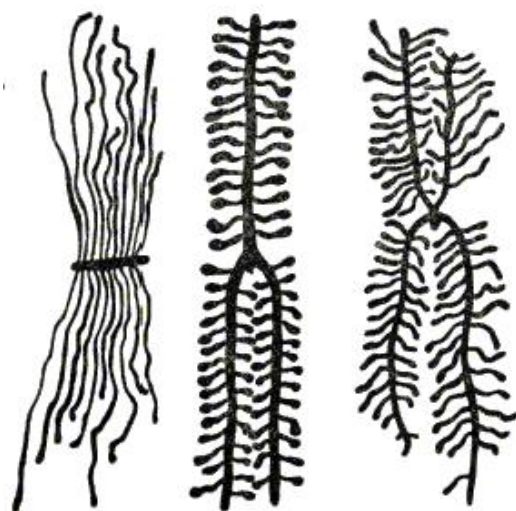
Třída ohrožení 4 Kategorie umístění v přímém a trvalém kontaktu se zemí a/nebo sladkou vodou.

Vlhkost dřeva po dobu své předpokládané životnosti trvale přesahuje hodnotu 20 %. Existuje vysoká pravděpodobnost napadení dřevokazným hmyzem, plísněmi a dřevokaznými houbami. Nutná ochrana proti dřevokaznému hmyzu, houbám a plísním přípravky nevyluhovatelnými vodou.

V mírné klimatické oblasti jsou nejdůležitějšími škůdci dřeva *dřevokazní brouci*. Škody působí převážně larvy brouků, které dřevo poškozují požerky a částečně ho stravují. Zanechávají charakteristické požerkové chodbičky (obr. 2.21). Když se po zakuklení vylíhnou brouci, opustí dřevo výletovými otvory, které jsou důkazem aktivního napadení.

Podle hloubky poškození dřeva chodbami rozlišujeme poškození hmyzem:

- *povrchové*, způsobené především larvami kůrovců a tesaříků. Poškození zasahující max. do hloubky 5 mm nemá vliv na mechanické a fyzikální vlastnosti dřeva,
- *mělké*, způsobené především dřevokazem čárkovým, tesaříky aj. Poškození zasahuje do hloubky až 50 mm a ovlivňuje mechanické a fyzikální vlastnosti dřeva,
- *hluboké*, způsobené červotoči, tesaříky, lýkožrouty aj. Poškození zasahuje do hloubky více jak 50 mm a je jim významně ovlivňována jakost dřeva od podstatné ztráty mechanické pevnosti až do stadia úplného znehodnocení.



Obr. 2.21: Schematické znázornění požerkových chodeb

2.3 Základní činitelé procesů znehodnocování

Soubor činitelů, který lze označit jako okolí systému znehodnocování materiál – prostředí, tvoří velmi rozmanitý komplex výrazně ovlivňující proces znehodnocování.

Již bylo uvedeno, že podmínky procesu znehodnocování tvoří především:

- soustava činitelů konstrukčního materiálu,
- soustava činitelů konstrukce výrobku,
- soustava činitelů znehodnocujícího prostředí,
- časový průběh procesu znehodnocování.

Přehled rozhodujících (dominantních) činitelů systému znehodnocování je uveden v *tab. 2.11*. Z tabulky vyplývá značná obtížnost komplexního posouzení významnosti jednotlivých činitelů a jejich vzájemných kombinací. Proces znehodnocování je mnohotvárný a časově proměnlivý a tím je kvantifikace znehodnocování obtížná. Pokud se má zabezpečit vhodná ochrana proti znehodnocování, nelze významnost vlivu činitelů systému (zejména kombinace vlivů) podceňovat, zjednodušovat, neboť nekomplexní přístup má za důsledek převážně ohrožení spolehlivosti a bezpečnosti technického výrobku. Při analýze systému je nutné činitele uvedené v *tab. 2.11* považovat především za výchozí, v průběhu procesu je řada činitelů konstantních, u řady činitelů dochází v průběhu času ke změnám jejich vlivu a to změny mohou účinek jak zesilovat, tak zeslabovat až eliminovat.

Tab. 2.11: Přehled základních činitelů systému znehodnocování

Činitelé materiálu	Činitelé konstrukce	Činitelé prostředí	Časový činitel
Chemické složení materiálu	Materiálová skladba	Chemické složení	Čas interakce
Struktura materiálu	Kombinace materiálů	Přítomnost stimulátorů	Četnost intervalů interakce
Nehomogenity struktury	Konstrukční uspořádání	Přítomnost inhibitorů	Čas a četnost bez interakce
Obsah příměsí	Spoje materiálů	Oxidačně-redukční vlastnosti	
Vnitřní pnutí	Povrchové úpravy materiálů	Teplota a teplotní změny	
Jakost povrchu	Opracování povrchu	Mechanické vlivy	
Čistota povrchu		Hydrodynamické podmínky	
		Hodnota pH a její změny.	

2.3.1 Činitelé materiálů

Chemické složení daného konstrukčního materiálu je dáno příslušnou normou nebo technickými podmínkami. Normativní údaje však nevystihují všechny vlastnosti materiálu, které o odolnosti materiálu proti vlivům prostředí rozhodují. Proto je nutné mít k dispozici vedle chemického složení materiálu a jeho odolnost v daném prostředí, případně i další údaje o podmínkách, za kterých byla odolnost hodnocena.

Struktura materiálu je další významný činitel, zejména z hlediska lokálních (strukturních) forem znehodnocování. Složení a struktura, př. jiné parametry jsou závislé na *výrobním zpracování*. Vznik nové fáze může u slitin být spojován se snížením nebo naopak zvýšením odolnosti. Též překročení obsahu jedné složky nad hranici rozpustnosti základních složek ovlivňuje odolnost. Např. zvýšení obsahu zinku v mosazi snižuje podstatně korozní odolnost této slitiny ve vodě.

U plastů a pryží je významná *molekulová hmotnost*, mající vliv např. na křehkost materiálu při nízkých teplotách a *stupeň polymerace*, ovlivňující mechanické vlastnosti. Významný je pro znehodnocování obsah nízkomolekulárních podílů, např. obsah monomerů.

Zavedení *substituentu* v polymerním řetězci vede často ke snížení odolnosti plastu v chemickém prostředí. Např. polyetylen je značně inertním materiálem ve vodě i v jiných chemických prostředích, zavedením hydroxylových skupin se odolnost proti vodě podstatně sníží. Naopak zavedení atomů fluoru vede ke zvýšení odolnosti v širokém spektru chemického prostředí (viz. část 2.2.2).

Přítomnost dalších *funkčních skupin* může vlivem zvýšené absorpce ultrafialového záření snížit odolnost proti atmosférickému stárnutí. Přítomnost *vícenásobných vazeb* v makromolekule značně ovlivňuje celkovou odolnost proti vlivům prostředí. Dvojně vazby snižují u přírodního kaučuku odolnost proti účinkům oxidačních činidel.

U dřeva je z hlediska odolnosti proti znehodnocování vedle *chemického složení* významný i *obsah vody*. *Přirozená trvanlivost*, jak již bylo uvedeno v části 2.2.6, je významná vlastnost dřeva uchovat si původní mechanické aj. vlastnosti, včetně odolnosti proti znehodnocování. Přirozená trvanlivost je dána anatomickou stavbou, chemickým složením a fyzikálními vlastnostmi dřeva.

Řada dalších *strukturních jevů*, např. orientace krystalů je většinou činitelem sekundárním. To však neplatí o vnitřních pnutí v kovech, které, zvláště jsou-li lokalizovány u povrchu, mění podstatně energetické podmínky iniciace korozního procesu.

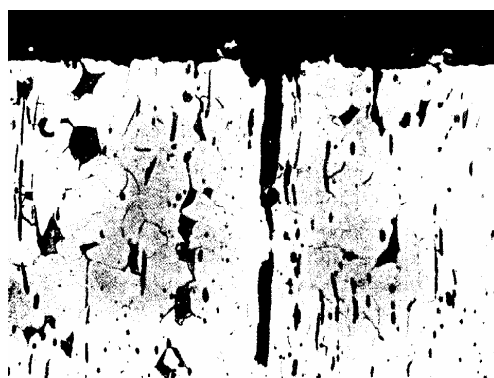
Nečistoty a nežádoucí příměsi. Obecně mohou urychlovat proces znehodnocování podstatně. Představují potenciální iniciační centra, které vytvářejí u kovů nebezpečné korozní články a to zvláště v počáteční fázi (lokalizace anodických míst nebo naopak jejich funkce katody). Za *nečistoty* se považují především složky netvořící legurující přísady k základnímu kovu, ale které nelze při výrobě materiálu zcela odstranit, např. síra v oceli. Nebezpečná je ale i skupina nečistot, která se dostává do povrchu kovového materiálu až při zpracování (povrchové vměstky, okuje, aj.). K nim patří i nečistoty, které se vyloučí na povrchu z korozního prostředí (cementace mědi na méně ušlechtilém železe nebo hliníku aj.) a usnadňují korozní proces jednak zrychlováním anodického rozpouštění kovu, jednak ne-

gativním ovlivňováním tvorby ochranných vrstev. Na *obr. 2.22* je znázorněn průběh bodové koroze nízkouhlíkové oceli, iniciovaný vměstkem sulfidu manganu. Na obrázku je patrné, že bodový průnik bude s velkou pravděpodobností pokračovat ve směru dalšího výskytu sulfidového vměstku.

U polymerních materiálů je obsah nečistot též velmi významný: obvykle výrobky nejsou čisté polymery, ale obsahují přísady a příměsi, které mohou odolnost proti vlivům prostředí ovlivnit v kladném i záporném smyslu. Přítomnost antioxidantu zvyšuje odolnost proti oxidačnímu stárnutí, plniva naopak ve většině případů snižují odolnost proti atmosférickým vlivům i chemickému prostředí.

Přítomnost různých látek uložených ve dřevě významně ovlivňuje jeho odolnost proti znehodnocování. Jako potrava dřevokazných hub podmiňují snížení odolnosti proti vlivům prostředí. Naopak přítomnost jiných složek, např. pryskyřic trvanlivost dřeva podstatně zvyšuje.

Jakost povrchu jako činitele procesu znehodnocování lze hodnotit ze dvou hledisek - mikrogeometrického a časového. Z hlediska mikrogeometrie se projevuje větší drsnost povrchu vyšší náchylností k počátečnímu znehodnocování, z hlediska času je však rozdíl mezi znehodnocováním drsných povrchů a povrchů hladkých významný v některých případech pouze v první fázi. Tak např. po zkorodování oceli s určitou jakostí povrchu je další průběh koroze v atmosféře na původní mikrogeometrii povrchu prakticky nezávislý. Iniciační centra se postupně spojují a rozšiřují po celé ploše povrchu materiálu.

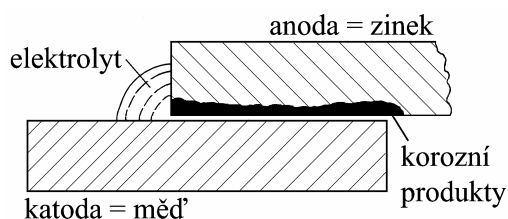


Obr. 2.22: Korozní napadení iniciované vměstkem sulfidu manganu

Čistota povrchu významně ovlivňuje proces znehodnocování. Předně mohou nečistoty způsobovat u materiálů tvorbu iniciačních center znehodnocování. V místech bezprostředního styku nečistoty s povrchem se mohou vytvářet články galvanické, aerační (rozdílnost obsahu kyslíku) nebo koncentrační (rozdílnost koncentrace složek prostředí v místě styku od okolního prostředí), což ve všech případech vede ke zrychlení nebo nerovnoměrnému průběhu znehodnocování.

2.3.2 Činitelé konstrukce

Vedle činitelů materiálu se uplatňují i činitelé, související s kombinací materiálů a konstrukčním uspořádáním jednotlivých součástí výrobku.

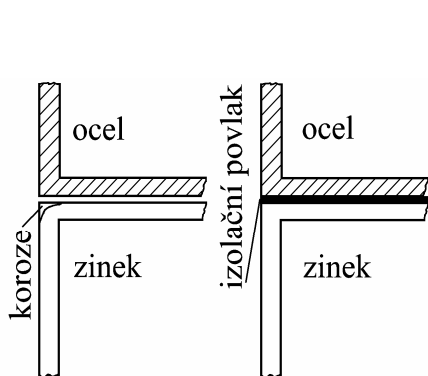


Obr. 2.23: Korozní článek nevhodné kombinace Zn-Cu

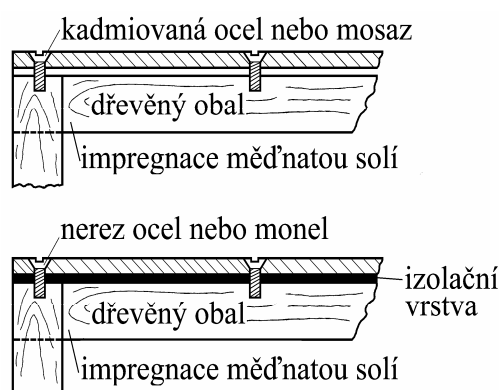
Kombinace materiálů. Pokud je nevhodná, vede u kovových materiálů v častých případech k tvorbě korozních článků, stimulujících korozi jednoho z materiálů (*obr.2.23*). Při rostoucím použití konstrukčních plastových dílů je vážným problémem posouzení vhodnosti jejich kombinací s kovovými materiály. Znehodnocová-

ní plastu v čase může vyvolat nebezpečí koroze kovů, stejně jako vysoká navlhavost některých nekovových materiálů. Obdobně je to u kombinací se dřevem.

Konstrukční uspořádání zvyšuje pravděpodobnost zvýšení nebezpečí znehodnocování, v převážné většině případů vytvořením podmínek pro diferenci teplotních, hydrodynamických a jiných podmínek. Nevhodné uspořádání zvyšuje čas existence korozního elektrolytu na povrchu nebo vytváří podmínky vzniku šterbinového typu korozního napadení. Obvykle nebezpečí korozního procesu lze ovlivnit vhodnou izolací (obr. 2.24 a obr. 2.25). U plastů a dřeva umožňuje nevhodná konstrukce intenzivnější vliv složek prostředí vedoucí k snižování především estetických a mechanických vlastností.



Obr.2.24: Příklad nevhodného konstrukčního uspořádání kombinace kov - kov a řešení izolace



Obr. 2.25: Příklad nevhodného konstrukčního uspořádání, kombinace kov – dřevo a řešení izolace

2.3.3 Činitelé prostředí

Znehodnocující prostředí se obvykle vyznačuje řadou významných činitelů, působících nejen aditivně, ale často i synergicky.

Chemické složení znehodnocujícího prostředí je dominantním činitelem procesu znehodnocování. Ovlivňuje mechanismus i kinetiku, neboť podle chemického složení může docházet u kovových materiálů k aktivnímu rozpouštění kovu, jeho pasivaci nebo kov může být vzhledem k prostředí zcela inaktivní. V oblasti pasivace je chemickým složením ovlivňována kvalita pasivní vrstvy nebo naopak může



Obr. 2.26: Řešení geometrie povrchu; nesprávně (vlevo), správně (vpravo)

docházet k jejímu rozpouštění. Odlišné chemické složení prostředí na různých lokalitách kovu s odlišnou geometrií povrchu vede obvykle k nerovnoměrné korozi (obr. 2.26).

Obdobně je tomu u polymerních materiálů. Chemické složení znehodnocujícího prostředí je dominantním činitelem znehodnocování a to zejména v případech, kdy dochází k účinku

kombinací činitelů znehodnocujícího prostředí, např. vody a kyslíku, ozonu a vody, vody, oxidů síry a dusíku apod.

Přítomnost stimulátorů nebo *inhibitorů procesu znehodnocování* úzce souvisí s předcházejícím složením. Zatímco chemické složení může být dáno sloučeninami, které podstatně neovlivňují znehodnocování, přítomnost stimulátorů nebo inhibitorů znehodnocování v znehodnocujícím prostředí mění kinetiku procesu znehodnocování již při velmi malých koncentracích.

Za stimulátory znehodnocování se považují takové součásti prostředí, které zvyšují rychlost procesu. Mezi velmi nebezpečné stimulátory koroze kovů ve vodném prostředí se řadí síranové a chloridové ionty (obecněji halogenidové ionty), tvořící tzv. „solná hnízda“. U plastů se jedná např. o stimulační vliv plyných a tuhých nečistot v atmosféře, stimulaci znehodnocování dřeva podmiňuje obsah bílkovin, cukrů a škrobů.

Významným činitelem jsou též *oxidačně - redukční vlastnosti* systému, bezprostředně ovlivňující, jak vyplývá z názvu, podmínky oxidačních a redukčních dějů znehodnocovacího procesu. Pokud oxidační děj vede k tvorbě ochranných produktů na povrchu materiálu, jsou oxidační vlastnosti prostředí vítány. V opačném případě aktivního rozpouštění materiálu je těmito látkami urychlován znehodnocovací proces.

Teplota a teplotní změny. Rozhodující činitel, obecně zásadně ovlivňující reakční kinetiku chemických reakcí. Též při reakcích vedoucích k znehodnocování je teplotou obvykle zvyšována rychlost procesu. Při korozi však může být vliv teploty i opačný, jak je zřejmé z *tab. 2.12*. Teplotní změny nemají na procesy znehodnocování jednoznačný vliv a je třeba posuzovat jejich účinek případ od případu.

Tab. 2.12: Vliv teploty na korozi zinku

Teplota [°C]	Korozní rychlost [mg.dm ⁻² .d ⁻¹]
20	4
50	14
55	76
65	577
75	460
95	59
100	25

U plastových materiálů má teplota vliv jednak na fyzikální, jednak chemické znehodnocování. Účinky teploty při chemickém znehodnocování se projevují větším podílem na rozrušení chemických vazeb. Obvykle platí, že se stoupající teplotou se zvyšuje i stupeň znehodnocování polymeru.

U dřeva je teplota významná z hlediska ovlivnění vlhkosti. Teplotní změny podmiňují i střídavé hodnoty vlhkosti dřeva, které jsou významnou simulací znehodnocování. Dřevo je hygroskopický materiál a pokud je obsah vlhkosti nižší než 20%, je nízká pravděpodobnost jeho znehodnocování.

Naopak, při vyšší vlhkosti dřeva dochází k rozvoji znehodnocujících procesů, především k rozvoji dřevokazného hmyzu, plísní a hub. Tak např. pro rozvoj známé dřevokazné houby dřevomorky domácí postačí podmínky při vlhkosti dřeva již 18 % až 20 % a teplotě 3 °C až 25 °C.

Při skladování se mezi nejvýznamnější atmosférické činitele, mající vliv na znehodnocování dřeva, považuje obsah kyslíku, teplota a vlhkost vzduchu, vodní srážky, znečištění vzduchu oxidem siřičitým, sluneční záření a jejich vzájemné kombinace.

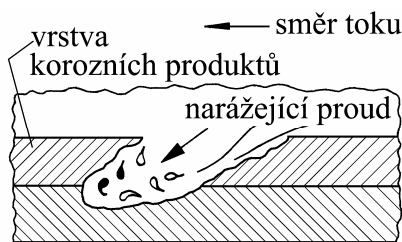
Přímý vliv *vodních srážek*, obdobně jako vysoká vlhkost vzduchu, patří mezi velmi významné činitele. U kovů podmiňuje tvorbu povrchového elektrolytu při $\phi > 80 \%$ jako podmínky korozního procesu, u dřeva zvýšení obsahu vázané vody ve dřevě na hodnoty vyšší jak 20 %, kdy existuje vysoká pravděpodobnost napadení dřevokazným hmyzem, plísněmi a dřevokaznými houbami. Vodní srážky ve formě deště navíc atakují povrch dřeva, dochází k vyluhování produktů štěpení ligninu a mění se vzhled povrchu dřeva. Povrch získává šedé až šedočerné zbarvení, které snižuje estetiku dřevěného povrchu, zejména určeného pro dekorativní lakování. Pokud je prováděna povrchová úprava aplikací nátěrového systému, je bez předchozího odstranění šedé vrstvy obvykle snížena přilnavost zhotovovaného nátěru.

Vodní srážky však mohou mít i příznivé účinky na znehodnocování materiálů. U kovů i plastů dochází k vymývání hygroskopického prашného depozitu s obsahem stimulačních složek a tím ke snižování znehodnocování. Jedná se především o odstranění vlivu prашných depozitů se sorpčními schopnostmi a vázaný oxid siřičitý ve formě síranů. Navíc se může jednat o nebezpečné chloridy, složky s oxidačními vlastnostmi apod.

Velmi významný vliv na znehodnocování kovů, plastů i dřeva má integrovaná forma atmosférických činitelů a to tzv. „kyselý déšť“, tedy kombinace deště s obsahem oxidu siřičitého aj. aerochemických nečistot, mající hodnotu pH výluhu nižší než 5,0.

Přímý vliv *slunečního záření* zapříčiňuje v kombinaci s kyslíkem oxidační procesy způsobující znehodnocování plastů a nežádoucí vzhledové změny dřeva, např. jeho tmavnutí. Rozhodující je UV složka záření, podílející se na uvedených oxidačních a fotooxidačních procesech. Na druhé straně sluneční záření u kovových povrchů usnadňuje vysychání vlhkosti a tím zkracuje dobu ovlhčení (dobu existence povrchového elektrolytu).

Hydrodynamické podmínky mají vliv na procesy znehodnocování. U kovů a polymerních materiálů



Obr.2.27: Schéma korozně-erozního napadení kovového povrchu při pohybu prostředí obsahujícího tuhou fázi

je ustavení konečné rychlosti znehodnocování nejčastěji ovlivňováno zpomalením difuze reagentů k povrchu materiálů nebo produktů znehodnocování od povrchu. Tyto transportní děje jsou významně ovlivňovány pohybem prostředí - zrychlení transportu reagujících složek i zplodin znehodnocování vede obvykle ke zvýšení rychlosti procesu.

Pohyb znehodnocujícího prostředí však může mít i jiný vliv. Při vysokých rychlostech proudění dochází u kovů často k tzv. *korozně-eroznímu napadení povrchu* (obr. 2.27), a to zvláště je-

li v prostředí přítomna tuhá fáze. Tuhé částice mohou iniciovat nerovnoměrné znehodnocování při nízkých rychlostech pohybu prostředí. Naopak v některých případech je pohyb prostředí příznivý. Jednak homogenizuje chemické složení po větší ploše povrchu a též tím, že odplavuje různé druhy nečistot z povrchu, mění nerovnoměrné znehodnocení na méně nebezpečné rovnoměrné. Také může zamezovat tvorbě iniciačních míst procesu znehodnocování.

2.3.4 Časový činitel

Dalším rozhodujícím činitelem interakce materiálu s vnějším prostředím je čas. S rostoucím časem se obecně celkové znehodnocení materiálu zvyšuje. Závislost však není vždy lineární. Složitost posuzování vyplývá z toho, že existuje řada případů, kdy znehodnocování zpočátku má rychlost malou, v další fázi se rychlost s časem zvyšuje. Vedle toho je známo mnoho procesů znehodnocování, kdy průběh v závislosti na čase je opačný: znehodnocování v první fázi probíhá rychle, pak se rychlost zpomaluje až zcela zastavuje podle druhu ochranných vlastností vzniklých produktů. U některých plastů dokonce v první fázi může docházet k zlepšení vlastností, neboť dochází, jak již bylo uvedeno, k procesu „zrání“. U dřeva s časem úzce souvisí tzv. „trvanlivost dřeva“. Ta je závislá vedle času na druhu dřeviny a vnějším prostředí, jak je zřejmé z *tab. 2.13*.

Při posuzování vlivu času nelze opomíjet periodičnost a četnost interakcí mezi materiálem a prostředím. Příkladem je střídavý ponor kovu nebo plastu v korozním prostředí a vysychání povrchu po vytahování nebo střídavé vysychání a ovlhčování dřeva v atmosférických podmínkách.

Tab. 2.13: Směrné hodnoty přirozené trvanlivosti dřeva [roky]

Dřevina	Suchý sklad	Přístřešek	Atmosféra	Pod vodou
Dub	300	100	50	300
Modřín	800	90	40	300
Borovice	120	90	40	250
Smrk	120	50	40	60
Bříza	300	20	20	10
Topol	60	20	20	20

Souhrnně lze považovat popis činitelů procesu znehodnocování za velmi složitý. Tentýž činitel je za určitých podmínek dominantní, za jiných podmínek je nevýznamný nebo málo významný. Za určitých podmínek znehodnocování materiálu urychluje, za jiných podmínek zpomaluje. A že při znehodnocování je obecně nezbytné považovat za dominantní kombinace činitelů, to vyúsťuje v závěr, že studium systému znehodnocování je velmi náročné a nelze jej zjednodušovat.

2.3.5 Vliv biotických škůdců

Mezi biotické škůdce dřeva patří především dřevokazné houby, dřevokazný hmyz a dřevokazné plísňe.

Dřevokazné houby jsou významnými škůdci dřeva. Dřevní hmota jim slouží jako zdroj výživy.

K znehodnocení dřeva může dojít dvěma způsoby:

- houby způsobují rozklad dřeva a dochází k úbytku jeho celkové hmotnosti,
- houby nezpůsobují rozklad dřeva, ale znehodnocují jeho vzhled převážně vylučováním různých pigmentů, způsobujících nežádoucí zbarvení.

Riziko napadení dřeva houbami se zvětšuje tehdy, když je vlhkost dřeva dlouhodobě nad 20%. K jejich rozvoji dochází při relativní vlhkosti vzduchu kolem 80 % až 90 % a teplotě od 2 °C do 40 °C (optimální teplota 20 °C až 30 °C). Napadení suchého dřeva houbami je teoreticky vyloučeno. Při úplné vlhkosti substrátu - dřeva (skladování ve vodě, užití ve vodě) je napadení dřevokaznými houbami rovněž vyloučeno, protože houby potřebují dýchat a vyžadují 5 % až 20 % objemu vzduchu v objemu dřeva. Houby vylučují vodou rozpustné enzymy, které katalyzují rozklad makromolekul dřeva, tj. celulózy, ligninu, případně minerálních látek.

Řada dřevokazných hub se specializuje na určité druhy dřeva. Nejvíce rozrušují bělové dřevo, jádrové dřevo je proti napadení zčásti chráněno extraktivními látkami typu tříslovin, flavonoidů, chinonů a terpenidů. Některé dřevokazné houby ale rozkládají i jádrové dřevo. Dřevokazné houby rozkládají dřevo pomocí svých enzymů. Celulózní houby rozkládají celulózu a hemicelulózy a způsobují hnědou hnilobu dřeva. Ligninovorní houby rozkládají lignin i celulózu a hemicelulózy (veškerou hmotu dřeva) a způsobují bílou hnilobu dřeva.

Mezi významné druhy dřevokazných hub patří dřevomorka domácí, trámovky aj.

Dřevomorka domácí je nebezpečná dřevokazná houba způsobující znehodnocování dřeva především ve starých budovách, kde napadá např. konstrukce podlah a rychle vytváří vatovité povrchové mycelium bílé barvy. Plodnice vytvářejí velké množství výtrusů, které znečišťují ovzduší v celém objektu. Rozkládající se staré plodnice produkují látky, které mohou způsobovat bolesti hlavy a různé nevolnosti, někdy i vážnější onemocnění. Ideální podmínky k znehodnocování jsou při vlhkosti dřeva od 18 % výše a teplotě od 3 °C do 25 °C.

Trámovky jsou další dřevokazné houby, které na rozdíl od dřevomorky domácí znehodnocují dřevo pomaleji. Atakují především střešní konstrukce a protože nevytvářejí pozorovatelná povrchová mycelia, patří mezi velmi nebezpečné biotické škůdce. Ideální podmínky k svému rozvoji potřebují trámovky při vlhkosti dřeva 30 % až 50 % a teplotu okolí 5 °C až 40 °C.

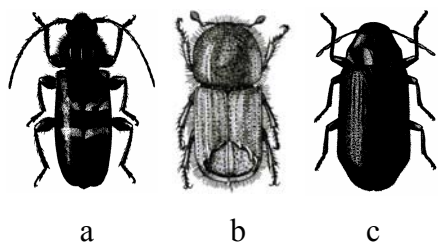
Koniofora sklepní znehodnocuje především dřevo v kontaktu s neizolovaným, vysoce vlhkým materiálem, např. se zemí, zdivem aj. Charakteristickým znakem znehodnocení dřeva je barevné (obvykle žluté až hnědé) mycelium a kostkovitý rozklad dřeva. Ideální podmínky k rozvoji trámovek jsou vlhkost dřeva 45 % až 90 % a teplota prostředí 3 °C až 35 °C. Za těchto podmínek může dosáhnout denní rychlost znehodnocování více jak 10 mm.

Dřevokazný hmyz je možné rozdělit na hmyz, který napadá čerstvé dřevo, a hmyz, který napadá dřevo již zpracované:

- hmyz napadající čerstvé dřevo, který potřebuje jako podmínku pro svůj vývoj vysokou vlhkost dřeva, a proto napadá především živící stromy a čerstvě poražené dřevo, a nikoliv dřevo vyschlé, již zabudované v klimatizovaných interiérech,
- hmyz napadající zpracované dřevo. Protože se vyvíjí i při nižší vlhkosti dřeva, napadá zabudované, na vzduchu vyschlé i znovu zvlhčené.

Nejčastěji se vyskytující dřevokazný hmyz jsou tesaříci, např. tesařík krovový a tesařík obrovský; dále dřevokazi, např. dřevokaz čárkovaný, dřevokaz bukový a dřevokaz dubový, dále piložravky, červotoče a lýkožrouti.

Tesaříci jsou nebezpeční škůdci dřeva. Tesařík krovový (*obr. 2.28 a*) již podle názvu znehodnocuje především konstrukce krovů, tesařík obrovský napadá i zcela zdravé stromy. Přitom povrch především dřeva zůstává obvykle nepoškozený, neboť bílé larvy tesaříka svými požerky zasahují hluboko do



Obr. 2.28: Příklady dřevokazného hmyzu
a) tesařík krovový; 8 – 20 mm
b) lýkožrout smrkový; 4 – 5 mm
c) červotoč proužkovaný; 3 – 4 mm

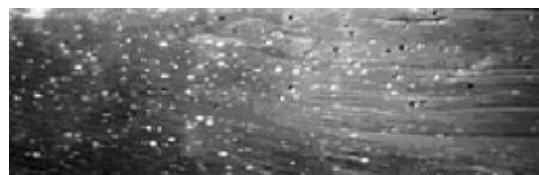
dřevní hmoty. Tesařík krovový potřebuje obvykle ke svému dvou- až čtyřletému rozvoji vlhkost dřeva 15 % až 60 % a teplotu prostředí 10 °C až 38 °C.

Dřevokaz čárkovaný (čeled' kůrovcovití) je velmi nebezpečný škůdce dřeva jehličnatých stromů. Do dřeva se dostává jako přezimující hmyz. Samička se zavrtá do hloubky až 5 cm, larvy pak tvoří chodby kolmo na osu chodby původní, čímž se dřevo velmi rychle znehodnocuje.

Čeled' piložravců znehodnocuje částečně opracované nebo opracované dřevo jehličnatých i listnatých stromů. Nebezpečím je i vysoká pravděpodobnost paralelního znehodnocování jiných materiálů, které jsou se znehodnocovaným dřevem v kontaktu, např. papíru, textilií, kovů, plastů aj.

Lýkožrout smrkový (*obr. 2.28 b*) je nebezpečným škůdcem čerstvě poraženého nebo polomového smrkového dřeva. Příznakem výskytu je hnědá drť mezi šupinami borky, závrťové otvory, ronění pryskyřice, šednutí a postupné žloutnutí korun, které se při jarním náletu projeví asi za 3 týdny. Při letním napadení zůstanou stromy i přes zimu zelené, opadávají z nich zelené jehlice a žloutnou až na jaře.

Červotoči patří spolu s tesaříky mezi největší škůdce opracovaného dřeva. Červotoč hnědý, proužkovaný (*obr. 2.28 c*) aj. znehodnocují dřevo listnatých i jehličnatých stromů používané ke konstrukcím podlah, krovů i zhotovování nábytku. Znehodnocované dřevo je porušeno velkým množstvím chodbiček vytvořených celými koloniemi červotočů a končících na povrchu



Obr. 2.29: Dřevo znehodnocené červotočem

malými otvory (*obr. 2.29*). Napadené dřevo postupně ztrácí mechanické vlastnosti, až v extrémních případech dochází k jeho úplnému rozpadu.

Dřevokazný hmyz napadá dřevo již v lese nebo zpracované jako stavební dřevo - stavební konstrukce, podlahy, krovy atd. Dřevo je znehodnocované všemi vývojovými stádii hmyzu – z vajíček se vylíhnou larvy, které vyhlodávají chodbičky pod povrchem dřeva, poté se larvy zakuklí. Vylíhnutí brouci se dostanou ven výletovými otvory a vše se opakuje, přičemž celý cyklus může trvat u některých druhů až několik let. Na povrchu dřeva pak lze pozorovat požerky jako výletové otvory různého tvaru nebo chodby.

Dřevokazné plísně jsou mikroskopické houby, tvořící na napadeném dřevě jemné povlaky, způsobující rozvláknění dřeva. Některé druhy produkují mykotoxiny a velké množství výtrusů, čímž mohou vyvolat u člověka onemocnění kůže a plic.

Ptáci (čeled' šplhavcovití) mohou dřevo poškozovat především vydlabáváním otvorů do dřeva k dosažení hmyzu jako potravy, jednak si práci mohou ve dřevě připravovat dutiny ke hnízdění.

Znehodnocování dřeva též způsobuje i *zvěř*, především ohryzáváním kůry s lýkem v zimním období. Vzniklá porušení jsou velmi náchylná k znehodnocování různými typy hniloby. Jako velmi známý původce škod na dřevu je *bobr*, který dokáže, jak je velmi dobře známo, nejen ohlodat i silné kmeny stromů a to tak, že dochází k jejich skácení.

Ze všech těchto důvodů je proto nutné, aby především stavební dřevo bylo před svým použitím ošetřeno vyhovujícím způsobem, aby bylo zabráněno v průběhu jeho skladování nebo užití jeho znehodnocování, především hnilobou.

2.4 Jevové formy znehodnocování materiálů

Při analýze pojmu znehodnocování byla uvedena jako dílčí úroveň obsahu tohoto pojmu (jako výsledek znehodnocovacího procesu) jevová forma. U konstrukčního materiálu dochází při procesu znehodnocování k postupné tvorbě nežádoucích projevů, jejichž klasifikace (základní členění) se provádí obvykle podle intenzity a formy pronikání složek prostředí do materiálu. V širším slova smyslu se jevové formy rozdělují podle plošného rozsahu napadení povrchu na rovnoměrné a nerovnoměrné.

2.4.1 Rovnoměrné formy

Rovnoměrné znehodnocování se projevuje u kovů, plastů i dřeva. Probíhá obvykle shodnou rychlostí na celém povrchu.

Rovnoměrná koroze kovů

Je to velmi rozšířená korozní forma, např. při působení atmosférických vlivů, vody, roztoků kyselin na železné i jiné kovy. Projevuje se *hmotnostním úbytkem* korodujícího kovu Δm_S , který se vztahuje na jednotku plochy (obvykle se vyjadřuje v g.m^{-2} za čas):

$$\Delta m_S = \frac{(m_0 - m_k)}{S}$$

kde m_0 je hmotnost kovu před korozní interakcí,

m_k hmotnost kovu po ukončení korozní interakce a odstranění korozních produktů,

S plocha povrchu korodujícího kovu.

Dalším ukazatelem kvantifikujícím plošně rovnoměrnou korozi je *úbytek rozměru* L_k (vyjadřovaný obvykle v μm):

$$L_k = \frac{\Delta m_S}{\rho}$$

kde Δm_S je hmotnostní úbytek kovu koroze,

ρ hustota kovu.

Rozpouštění plastů v chemickém prostředí

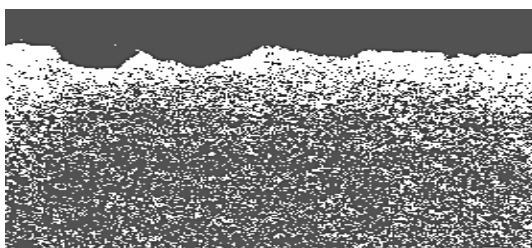
Probíhá na celém povrchu polymeru prakticky shodnou rychlostí, např. při působení některých chemických prostředí. Projevuje se *hmotnostním úbytkem* korodujícího polymeru Δm_S , který se vztahuje na jednotku plochy (obvykle se vyjadřuje v $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ za čas):

$$\Delta m_S = \frac{(m_0 - m_k)}{S}$$

kde m_0 je hmotnost polymeru před korozní interakcí,

m_k hmotnost polymeru po ukončení korozní interakce,

S plocha povrchu korodujícího polymeru.



Obr. 2.30: Rovnoměrná koroze nízkouhlíkové oceli

2.30).

Rovnoměrné formy znehodnocení vznikem oxidu na kovu nebo reakčního produktu na plastu se mohou vyznačovat celkovou změnou vzhledu – dochází ke ztrátě lesku, mění se zbarvení a často je po-

Úbytek rozměru vyjadřuje hodnotu penetrace korozního působení směrem od původního povrchu. Má technický význam především z hlediska zeslabování nosných průřezů kovových nebo plastových dílů technických zařízení, snižování mechanické pevnosti, elektrické, optické, případně estetické funkce materiálu. Jeho stanovení se provádí nejčastěji z hmotnostních úbytků koroze nebo metalografickou mikroskopií (*obr.*

vrch silně znečištěn depozity. Navíc dochází ke kombinacím těchto forem. V některých případech je tato změna žádoucí, např. při vytváření patiny.

2.4.2 Lokální formy

Důlková koroze (obr. 2.31) je významná jevová forma. Příčinou vzniku je lokální zvýšení korozní aktivity kovového nebo plastového povrchu, tvořící epicentra korozního procesu. Proto je touto formou napadána pouze malá část povrchu, ale na rozdíl od rovnoměrné koroze proniká při důlkové korozi napadení do větší hloubky.



Bodová koroze (obr. 2.32), často označovaná jako *pitting*, vzniká obdobně jako předcházející forma, odlišuje se však rozměrovými parametry. Významnou charakteristikou tohoto druhu napadení je tzv.



Obr. 2.32: Perforace ocelového plechu bodovou korozí (metalografický řez)

Obr. 2.31: Důlková koroze

činitel bodové koroze K_B , vyjádřený poměrem hloubky nejhlubšího bodu k průměrnému zeslabení vypočtenému z úbytku hmotnosti koroze:

$$K_B = \frac{P_{\max}}{L_K}$$

kde $P_{\max}$ je hloubka největšího průniku bodové koroze, L_K střední úbytek rozměru.

Rozlišení obou lokálních forem se provádí porovnáním hodnot hloubky průniku korozního napadení P a průměrem bodu nebo důlku D . Je-li průnik $P < D$, je korozní forma důlková, opačně koroze bodová. Se vzrůstem hodnoty průniku P se zvyšuje pravděpodobnost rychlé perforace kovového materiálu.

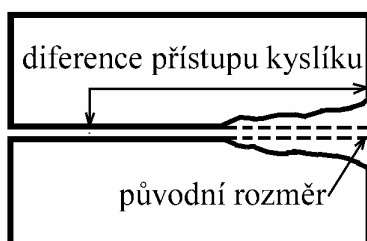
Štěrbinová koroze je zvláštním druhem nerovnoměrné koroze kovů, vznikající v případech, kdy mezi plochami dvou kovů je úzká štěrbina, jež je příčinou nerovnoměrného provzdušnění a vzniku korozního napadení pomocí aeračního článku (obr. 2.33)

Mezikrystalová koroze se vyskytuje nejčastěji u výrobků, u kterých došlo tepelným ovlivněním (zpracováním, svařováním ap.) ke změnám struktury na hranicích zrn. Jedná se zejména o korozivzdorné oceli, slitiny hliníku, slitiny niklu ap. Koroze probíhá výhradně podél rozhraní zrn do značné hloubky, čímž se porušuje soudržnost a slitina ztrácí mechanické vlastnosti, především pevnost (obr. 2.34). Při současném působení koroze a mechanických vlivů jde o tzv. *mekrystalové korozní praskání*.

Transkrystalová koroze na rozdíl od mezikrystalové probíhá u slitin napříč zrn (obr. 2.35). Známe je např. transkrystalové praskání mosazi v prostředích obsahujících amoniak (tzv. „sezónní praskání“) nebo chromniklových ocelí v prostředí chloridů. Pokud je korozní proces spojen s mechanickým namáháním tahovým napětím, vzniká *transkrystalové korozní praskání*. Nebezpečí korozního praskání spočívá především v tom, že současným působením korozního procesu a mechanických vlivů je poškození technického výrobku intenzivnější než poškození, ke kterému dochází při působení izolovaných vlivů.

Jevová forma, při které současným působením korozního a dynamického namáhání dochází k podstatnému snížení meze únavy oproti mezi únavy bez působení koroze, se označuje *korozní únava*.

Při určování jevové formy koroze je nutné přihlížet ke všem formám komplexně. Obvykle se vyskytují kombinace uvedených, případně i jiných specifických forem.



Obr. 2.33: Schéma štěrbinové koroze



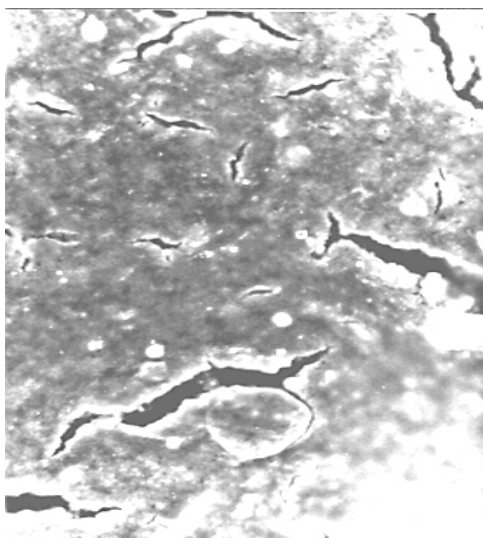
Obr. 2.35: Transkrystalová koroze oceli (zvětšeno 500 x)



Obr. 2.34: Mezikrystalová koroze oceli tř. 14 ve vodném prostředí s obsahem síranových iontů

Za dominantní je považována ta forma, která významnějším způsobem ovlivňuje požadované technické funkce výrobku a ne forma, které je z hlediska množství zkorodovaného kovu nejvíce. Obvykle je to ztráta mechanických vlastností materiálu vlivem jeho dílčí nebo úplné perforace. Z hlediska estetického je nežádoucí, mimo historických předmětů, jakákoliv jevová forma, včetně rovnoměrné koroze.

Různé typy mikroorganismů, bakterií, plísní a řas mohou ovlivňovat elektrochemické reakce zapříčínující *biologickou korozi* kovů. Jejich účinek je odlišný v různých korozních prostředích podle podmínek procesu. Velkou roli hrají při procesu sloučeniny síry, např. sulfidy železa, jiné sulfidy nebo sírany ap., je možný výskyt i čisté síry.



Obr. 2.36: Vznik trhlinek u polymerního materiálu

Korozní biologický proces je značně specifický a vyžaduje v případě jeho výskytu u kovů a plastů i zvláštní přístupy k řešení dílčích opatření systému ochrany proti korozi, např. úpravu korozního prostředí z hlediska hodnoty pH, obsahu inhibitorů koroze aj.

Vznik *trhlinek* (obr. 2.36) je významná jevová forma znehodnocování polymerních materiálů i dřeva. Tato forma znehodnocování se vyskytuje velmi často v případech fotochemické, termické a termooxidační degradace a atmosférického stárnutí. Důsledkem je obvykle pokles mechanických vlastností.

Změny rozměrů plastů a pryží jsou velmi časté. U těchto materiálů dochází k *bobtnání* (zvětšování rozměrů) nebo *smršťování* (zmenšování rozměrů). Změny rozměrů jsou

typické při korozi plastů v chemickém prostředí.

Barevné změny jsou velmi časté u všech druhů materiálů. Vlivem prostředí dochází k žloutnutí, ztmavnutí, zšednutí, zčernání aj. změnám, obvykle spojených s jinou lokální formou znehodnocení. Pro znehodnocení dřeva houbami je typické tzv. „modrání dřeva“.

Houbové povlaky jsou velmi významnou lokální formou znehodnocování dřeva. Povlaky se při vysoké vlhkosti rychle rozšiřují a mohou přecházet k totální destrukci dřeva.

Povlaky vyluhovaných složek materiálu jsou velmi časté. U plastů a pryží dochází k tvorbě povlaků vyluhovaných zvláčňovadel aj. přísad, u dřeva dochází k místnímu nadměrnému výronu pryskyřic apod.

3 ZÁKLADNÍ POVRCHOVÉ ÚPRAVY MATERIÁLŮ

V případě, že konkretizovaná složka jakosti výrobku v určitém prostředí nevyhovuje předpokládaným požadavkům, řeší se zlepšení vlastností výrobku pro daný případ třemi základními způsoby:

- nevyhovující konstrukční materiál se zamění za materiál vhodnější,
- nevyhovující konstrukční řešení výrobku se změní za vhodnější,
- vlastnosti výrobku se zlepší povrchovou úpravou konstrukčního materiálu.

Je zřejmé, že první dvě varianty záměny materiálů, resp. konstrukce jsou možné, jejich použití však obvykle limituje hodnota zvýšených nákladů. Ve většině případů se zvýšení vlastností nevyhovujícího materiálu dosahuje vhodnou povrchovou úpravou.

Jak už bylo uvedeno, jako *povrchové úpravy* se označují všechny druhy úprav, prováděné na povrchu nejrozličnějších konstrukčních materiálů za účelem změny, vedoucí obvykle ke zkvalitnění jejich

vlastností. Při volbě povrchové úpravy se především přihlíží k účelu použití výrobku, jeho materiálové skladbě, konstrukčnímu řešení, technologickému režimu výroby a následně k účelu povrchové úpravy ve vztahu k celkové charakteristice požadavků.

3.1 Druhy a funkce povrchových úprav materiálů

Podle *účelu použití* se povrchové úpravy rozdělují na tři základní skupiny, které se však mohou vzájemně prolínat:

- *povrchové úpravy ochranné*, určené především k ochraně podkladu proti škodlivým vlivům:
 - ❖ klimatických činitelů (teplota, vlhkost, sluneční záření, aerochemické znečištění aj.),
 - ❖ chemických a elektrochemických korozních prostředí (roztoky, taveniny),
 - ❖ biotických činitelů (houby, plísňe, hmyz aj.),
 - ❖ mechanických účinků,
 - ❖ jiných (speciálních) činitelů.
- *povrchové úpravy dekorativní*, určené k zabezpečení především složek estetického vzhledu:
 - ❖ barevného odstínu,
 - ❖ lesku,
 - ❖ dekorativních vzorů,
 - ❖ ostatních estetických požadavků.
- *povrchové úpravy speciální*, jimiž se dosahuje u podkladu především zvýšení:
 - ❖ tvrdosti povrchu,
 - ❖ odolnosti povrchu proti opotřebení,
 - ❖ odolnosti proti vysokým teplotám,
 - ❖ odolnosti proti ohni,
 - ❖ požadované elektrické vodivosti,
 - ❖ požadované výměny tepla nebo chladu,
 - ❖ pájitelnosti,
 - ❖ jiných speciálních vlastností.

Pokud povrchová úprava plní více funkcí, lze použít kombinovaného označení. Tak např. povrchová úprava vytvářená za účelem ochrany proti znehodnocování prostředím a současně zabezpečující požadovaný estetický vzhled výrobku podle designu výrobku, se označuje jako *ochranně-dekorativní*. Příkladem takového typu může být povrchová úprava karoserie automobilů Škoda stříbrnou metalízou, kde nátěrový systém svou estetickou složkou významně přispívá nejen k prodejnosti, ale též svou odolností proti vlivům prostředí až na 10 let ke spokojenosti zákazníka.

Podle *funkce* se povrchové úpravy materiálů rozdělují na čtyři základní skupiny, které se opět mohou vzájemně prolínat:

- povrchové úpravy izolující málo odolný podklad od znehodnocujícího prostředí,
- povrchové úpravy chránící málo odolný podklad elektrochemickým účinkem,
- povrchové úpravy chránící málo odolný podklad proti mechanickým vlivům,
- povrchové úpravy se specifickou funkcí, např. signalizační, protipožární aj.

Povrchové úpravy se velmi často rozlišují podle *materiálové nebo technologické podstaty*:

- podle materiálové podstaty (mědění, oxidování, smaltování apod.),
- podle technologické podstaty zhotovování (galvanické pokovování, plasmatické nástřiky, anodická oxidace aj.).

Je zřejmé, že toto rozdělení tvoří pouze základní informativní přehled, v praxi se povrchové úpravy obvykle pro konkrétní výrobek blíže specifikují, např. chemicky vytvářený niklový povlak odolný proti účinkům chemických a mechanických vlivů. Navíc, časté je integrované používání dvou a více povrchových úprav.

3.2 Volba povrchové úpravy

Volbu povrchové úpravy lze provést, je-li znám účel a podmínky použití výrobku a mechanismus funkce úpravy v předpokládaném systému výrobek - prostředí. Přesné vymezení jednotlivých funkcí a druhů povrchových ochranných se vyskytuje velice zřídka. Ve většině případů lze vytvořit povrchové úpravy, mající integrované vlastnosti, pouze pro určitý druh podkladového materiálu (kov, slitina, plast, dřevo aj.) a předpokládané podmínky znehodnocování.

Volba jednotné povrchové úpravy je složitější v případech, kdy výrobek se vyznačuje větší mnohostvorností použitých konstrukčních materiálů. Povrchové úpravy vhodné pro kovové podklady nejsou obvykle ideální pro podklady dřevěné nebo podklady z plastů. Navíc, předběžná úprava rozdílných podkladů má sice některé společné znaky, ale vzhledem k celkově odlišné charakteristice se u různých konstrukčních podkladů provádí často odlišně. To vyplývá např. z pórovitosti některých materiálů, tepelné nestability, nízké odolnosti proti určitým druhům čisticích médií apod.

Jak již bylo uvedeno, obvykle se při volbě zvažuje i možnost vhodných kombinací povrchových úprav. Při výběru povrchové úpravy výrobků lze vycházet z normativní dokumentace, z technických podkladů předkládaných výrobcem nebo distributorem při nabídkovém řízení a z referencí a zkušeností při zhotovování povrchových úprav. V řadě případů je volba povrchové úpravy závislá i na výsledcích zkušebních testů v laboratorních nebo provozních podmínkách. Z hlediska korozní odolnosti musí povrchová úprava kovů vyhovovat předpokládané korozní agresivitě prostředí. Estetické vlastnosti se volí podle charakteru požadavku, např. barevný odstín podle stupnice barevných odstínů RAL.

Výběr povrchové úpravy výrobků se provádí na základě posouzení rozhodujících činitelů uvedených v *tab. 3.1*. K nim přistupují některá další specifika pro skupiny konstrukčních materiálů: požadavky na zachování mechanických, tepelných a elektrických vlastností, koeficient roztažnosti, větší či menší pó-

rovitost podle jejich chemické struktury, fyziologická nezávadnost, odolnost proti UV záření, možnost dodatečné povrchové úpravy, nasákivost, odolnost proti škůdcům, odolnost proti ohni aj.

Tab. 3.1: Rozhodující činitelé při volbě povrchové úpravy výrobků

Činitel	Rozhodující hledisko
Druh výrobku	Určení výrobku, rozměrové parametry, nutnost povrchové úpravy
Druhy materiálů	Druh, fyzikálně-chemické, mechanické aj. vlastnosti materiálů
Konstrukční řešení	Kombinace materiálů, tvarové uspořádání, proveditelnost úprav
Funkční požadavky	Rozhodující funkce, integrita funkčních požadavků
Ochranné požadavky	Technický život výrobku, technický život povrchové úpravy
Estetické požadavky	Vzhled a životnost estetické povrchové úpravy
Speciální požadavky	Druh a vliv požadavků na vlastnosti povrchové úpravy
Kontrola jakosti	Rozsah a druh kontrolní činnosti; Metodické a experimentální vybavení.
Ekonomie úpravy	Náklady na zhotovení povrchové úpravy.
Ochrana životního prostředí	Nebezpečnost zhotovování pro životní prostředí; Odpadové hospodářství.
Ochrana zdraví člověka	Nebezpečnost zhotovování pro zdraví člověka.
Negativní důsledky	Zhoršení vlastností výrobku; Mechanické deformace; Rozměrové změny; jiné negativní důsledky.

Volba povrchové úpravy dřeva má řadu specifík, ale je stejně významná jako povrchová úprava kovů a plastů. Kombinace činitelů znehodnocujícího prostředí, především změn teploty a vlhkosti, a rostlinných či živočišných škůdců představují vysoké nebezpečí znehodnocování dřeva. Dřevo již jednou znehodnocené nelze učinit „zdravé“ žádnou povrchovou úpravou. Proto je významné řešení preventivních opatření. Velký význam se v současné době přikládá i ochraně proti znehodnocování dřeva ohněm.

3.3 Předúpravy materiálů

Hlavním cílem mechanických, chemických nebo elektrochemických předběžných úprav je dosažení požadovaných vlastností zhotovované povrchové úpravy, např. dobré přilnavosti, korozní odolnosti, tvrdosti aj. Během výrobního procesu a skladování totiž dochází na povrchu výrobků k řadě změn, vzniku nepravidelností a poruch, k znečištění povrchu provozními médii, prашným depozitem apod., což významně ovlivňuje kvalitu konečné povrchové úpravy.

V tab. 3.2 je uveden přehled nejvýznamnějších typů možného znečištění povrchu podrobněji. Z tabulky je zřejmé, že rozdílnost se neprojevuje pouze v charakteru nečistot, ale též v jejich vazbě k povrchu materiálů.

Tab. 3.2: Přehled základních druhů nečistot vyskytujících se na povrchu materiálů

Druh nečistoty	Původ nečistoty	Příklad
částice kovů	mechanické opracování	ocel, mosaz, hliník
částice nekovů	složka brusiv, složky maziv	grafit, teflon
oxidy kovů	tepelné úpravy	okuje
oxidy nekovů	mechanické úpravy	oxid křemičitý
karbidy kovů	mechanické úpravy	karbid křemíku
hydroxidy kovů	korozní proces	Zn(OH)_2
oxohydroxidy	korozní proces	FeO(OH)
sulfidy kovů	složka maziv, složka slitin	MoS_2 , $(\text{FeMn})\text{S}$
soli kovů	chemické úpravy	síran železnatý
alkalické látky	odmašťování	křemičitan sodný
alkoholy	odrezování	butanol
mastné kyseliny	konzervace	kyselina olejová
amorfni uhlík	znečištění atmosféry	uhelný prach
polymery	nátěrové hmoty	pryskyřice
aktivní látky	odmašťování	alkylsulfonany, polyfosfáty

Jedním z dalších cílů technologií předúpravy povrchu je úprava mikrogeometrie a mikrostruktury povrchu, neboť povrch výrobku nemá před zhotovováním povlaku obvykle vyhovující jakost. Vedle nečistot je třeba odstranit i všechny nežádoucí změny, vzniklé během výroby v důsledku výrobního procesu, a tím vytvořit předpoklady pro dosažení dostatečné přilnavosti, celistvosti a tloušťky povlaku, jeho vyhovujícího vzhledu aj.

K dosažení tohoto cíle se využívá obvykle tří základních skupin metod, prostředků a technologií:

- mechanických úprav,
- chemických a elektrochemických úprav,
- kombinací mechanických a chemických, resp. elektrochemických úprav,

Z hlediska obsahového vymezení je třeba připomenout, že mezi mechanickými a chemickými způsoby přípravy povrchu není ostré rozhraní. Jak bude uvedeno dále, u mechanických způsobů se často používá chemických prostředků a naopak, u chemických úprav je současně využíváno mechanického

účinku. Označení toho či onoho způsobu přípravy povrchu značí, že je způsob dominantní nad druhým doplňujícím a zvyšujícím celkový efekt prováděné přípravy povrchu způsobem prvním.

Při výběru metod, prostředků a technologií přípravy povrchu je třeba přihlížet k řadě činitelů, především k:

- druhu výrobku, zejména z hlediska použitých výchozích materiálů a jejich chemického složení,
- stavu povrchu výrobku, kde je nutné vzít v úvahu všechny technologické operace zpracování, druh a stupeň znečištění povrchu a jeho vazbu ke kovovému povrchu,
- rozměrům a konstrukci výrobku, zejména k použitým kombinacím materiálů, druhu spoje, počtu a rozměrům dutin, spár ap. Konstrukční uspořádání ovlivňuje výběr prostředků, rozměry limitují možnost použití technologických postupů a zařízení,
- množství výrobků, které hraje významnou roli z hlediska výběru technologie a zařízení i ekonomie provádění povrchových úprav (kusové nebo hromadné),
- jiným požadavkům.

3.3.1 Mechanické předúpravy

Během výrobního procesu, skladování a provozu dochází na povrchu výrobků k řadě změn, vzniku nepravidelností a poruch, z nichž nejvýznamnější jsou:

- pravidelné nebo nepravidelné stopy po obrobení,
- plastické deformace povrchu výrobku v důsledku mechanického a tepelného účinku,
- rekrytalizace, resp. fázové transformace,
- změna tvrdosti povrchové vrstvy,
- vznik makro- a mikrotrhlin,
- vznik různých typů lomů,
- vznik zbytkových napětí v povrchové vrstvě,
- existence vměstků (karbidy, sulfidy, cizí částice),
- existence oxidových vrstev a rzi,
- přítomnost zbytků starých povrchových úprav různého typu.

Uvedenými existujícími nepravidelnostmi a poruchami povrchu mohou být negativně ovlivňovány tak významné vlastnosti povlaků jako jsou přilnavost, tloušťka a pórovitost. Každá nerovnost povrchu vyžaduje pro získání minimální místní tloušťky tvorbu povlaku souhrnně větší tloušťky a na nerovném podkladu lze vytvořit celistvý povlak velmi obtížně. U jiných povlaků, např. žárově stříkaných nebo práškových nátěrových hmot, je kvalitních povlaků dosaženo pouze za předpokladu jejich dobrého zakotvení k podkladovému kovu. Na přilnavost povlaku mají vliv adhezní síly na rozhraní s podkladovým kovem, které se zvyšují s růstem členitosti a aktivity povrchu. Toho se dosáhne např. při otryskávání.

Požadované drsnosti povrchu se dosahuje především otryskáváním, broušením, kartáčováním, leštěním a omíláním. Rozdíly v drsnosti povrchu u jednotlivých metod jsou značně velké a je třeba volbu technologie předúpravy provádět se zřetelem k následným operacím. Ve sporných případech je nutné analýzu drsnosti provést podrobněji s použitím dalších normalizovaných nebo i nenormalizovaných charakteristik. Jde zejména o případy, má-li se posuzovat např. tvar profilu z hlediska jeho otevřenosti, resp. uzavřenosti, neboť i tato hlediska ovlivňují přilnavost a jiné vlastnosti povlaku, včetně způsobu jeho zhotovování.

Otryskávání

Otryskáváním se označuje druh mechanického opracování povrchu výrobků proudem tryskacího prostředku, který je vrhán určitou vyhovující rychlostí na povrch otryskávaného výrobku. Účinek tryskacích prostředků je závislý především na jejich kinetické energii, na jejich tvaru, druhu materiálu (tvrdosti a houževnatosti).

Při kvalitním otryskání je otryskaný povrch kovově čistý a pokrytý drobnými kráterky, jejichž velikost a tvar závisí na použité technologii a nastavených technologických parametrech.

Podle *účelu* se otryskávání rozděluje na:

- čisticí, odstraňování povrchových nečistot (např. okují, korozních zplodin, zbytků nataveného písku na odlitcích, zbytků nátěrů nebo jiných povlaků apod.),
- pro úpravu povrchu před nanesením kovových povlaků žárovými nástřiky nebo nekovových povlaků (např. nátěrů),
- pro zpevnění povrchu materiálu zvýšením únavové pevnosti,
- zdrsňování před lepením,
- estetické (matování povrchu).

Kvalita otryskaného povrchu je závislá na celé řadě činitelů, z nichž nejvýznamnější jsou:

- druh otryskávaného výrobku, jeho materiálové složení, tvar, charakter povrchových vrstev,
- druh, materiálové složení, zpracování, tvar a velikost použitého tryskacího prostředku,
- rychlost a množství tryskacího prostředku,
- doba otryskávání,
- úhel dopadu tryskacího prostředku na otryskávaný povrch,
- stupeň pokrytí jednotky povrchu určitým množstvím tryskacího prostředku za čas,
- vzdálenost výstupu tryskacího zařízení od povrchu výrobku.

Tryskací prostředky se volí podle materiálu a tloušťky stěn otryskávaného výrobku, výchozího stavu povrchu a požadovaného výsledku otryskávání. Mezi používané tryskací prostředky patří:

- ocelové a litinové granuláty (ostrohranné drtě),
- ocelový sekaný drát,

- ocelové broky (kuličky),
- křemičitý písek,
- drcené hutní strusky,
- brusiva (syntetický korund, karbid křemíku),
- balotina (skleněné kuličky),
- jiné.

Směrné hodnoty drsnosti povrchu, dosažené tryskacími prostředky, jsou uvedeny v *tab. 3.3*.

Tab. 3.3: Směrné hodnoty drsnosti povrchu v závislosti na druhu tryskacího prostředku

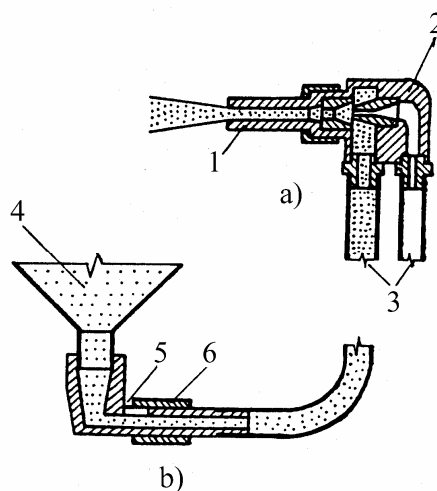
Tryskací prostředek	Interval drsnosti
ocelová drť č. 4	25 až 50 μm
korund 0,5 mm	40 až 55 μm
křemičitý písek 1,0 mm	40 až 65 μm
sekaný drát 0.8 mm	45 až 70 μm

Podle *způsobu urychlování tryskacího prostředku* se otryskávání rozděluje na:

- pneumatické, kde tryskací prostředek je urychlován stlačeným vzduchem a vzducho-kapalinové, kde tryskací prostředek je urychlován kapalinou rozptýlenou stlačeným vzduchem,
- tlakovou kapalinou, kde je obvykle vodní paprsek o velké výtokové rychlosti vrhán s tryskacím prostředkem nebo bez něho na upravovaný povrch,
- metacímí koly, kdy tryskací prostředek je urychlován metacímí kolem nebo metacímí lopatkami.

Často využívané nosné médium - vzduch musí

být pro otryskávání i pro ofukování suchý, bez stop vlhkosti nebo olejovitých látek. Schéma sacího způsobu otryskávání je na *obr. 3.1*. Při otryskávání *za mokra* jsou abraziva míchána s vodou v tlakové nádobě a směs, obvykle namíchaná v poměru 80 % písku a 20 % vody, je unášena proudem stlačeného



Obr.3.1: Schéma sacího způsobu otryskávání

a) směšovací tryska

1 – tryska, 2 – směšovací hlava,
3 – hadice.

b) doprava tryskacího prostředku

4 – nádrž, 5 – přísávání vzduchu,
6 – regulace přísávání

vzduchu proti otryskávané ploše, což podstatně snižuje prašnost. U zařízení je možné regulovat množství vycházející směsi a pracovní tlak, takže lze otryskávat materiály různé tvrdosti (ocel, nátěr ze dřeva, matování plastu aj.).

Broušení

Broušení patří mezi nejstarší technologie obrábění. Jako mechanická předúprava povrchu před další povrchovou technologií má poněkud jiný charakter. Při broušení sice dochází k úběru tenké vrstvy materiálu brousicím nástrojem přitlačovaným k povrchu, ale na rozdíl od obrábění je tento úběr veden snahou odstranit nepravidelnosti povrchu, oxidové vrstvy, rez ap. a upravit vyhovujícím způsobem drsnost povrchu – *obr. 3.2*.

Pro broušení jsou používány různé typy plstěných rotačních kotoučů na jejichž obvodu je nalepeno brusivo s rozdílnou zrnitostí, podle typu prováděné operace:

- hrubování,
- hlazení,
- jemné hlazení,
- předleštění.



Obr. 3.2: Povrch plastu mechanicky zdrsňený

Pro broušení jsou používány papírové nebo plátěné brusné pásy a lístkové kotouče s odstupňovanou zrnitostí nalepeného brusiva. Pro operace jemné hlazení a předleštění jsou používány tuhé tukové pasty s obsahem brusiva, které se nanášejí na brousící část nástroje aj.

Kartáčování

Kartáčování je technologie předběžné úpravy, při které lze z povrchu výrobků odstraňovat hrubé nečistoty (zejména vrstvy oxidů a rzi nebo zbytky brusiva po broušení) a snižovat drsnost povrchu po broušení. Kartáčování bývá konečnou operací před zhotovováním povlaků elektrolyticky. Provádí se rotačními kartáči z přírodních i uměle vyrobených vláken s nanesenými brusnými pastami s obsahem brusiva. Většinou se tak upravují povrchy určené pro galvanické pokovení, případně pro konečné leštění.

Leštění

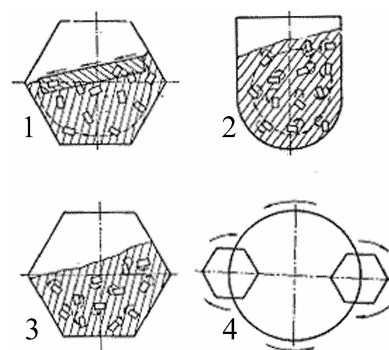
Při klasickém *leštění* se používají rozličně tvarované rotační kotouče sestavené z různých, povětšinou textilních nebo plastových materiálů s nanesenými lešticími tukovými pastami. Pro operace leštění jsou používány tuhé tukové pasty s brusivem o velmi jemné zrnitosti brusiva (amorfni kysličníky kovů), které se nanášejí na obvodovou část nástroje. Pro leštění různých materiálů jsou používány rozdílné typy lešticích kotoučů a lešticích past. Touto operací se upravují povrchy zejména pro konečnou úpravu vzhledu hotového výrobku.

Omílání

Omílání je mechanická nebo mechanicko-chemická předúprava povrchu především drobných a malých kovových součástí prováděná hromadným způsobem v omílacích zařízeních pomocí různých typů a tvarů omílacích tělísek. Omílání může být též konečnou úpravou, např. výrobků z neželezných kovů nebo plastů. Je to jeden ze způsobů mechanických úprav, při kterém dochází k:

- hrubování, odjehlování, odhroťování (výrobky se zbavují rzi a oxidových vrstev, obrušují a zarovnávají na drsnost povrchu R_a 2,5 μm až 3 μm),
- jemnější obrušování a zaoblování hran (dosahuje se drsnosti povrchu R_a 1 μm až 2 μm),
- leštění a vyhlazování (lešticími prostředky se dosahuje drsnosti povrchu R_a 0,5 μm až 1 μm),
- čištění, resp. odmašťování.

Při používání hrubších typů dochází spíše k brusnému efektu, používání jemnějších typů způsobuje vyleštění. Omílání se provádí suché a mokré. V případě mokrých technologií jsou využívány suspenze (převážně vodné), často za přítomnosti chemických přísad pro urychlení procesu a zlepšení jakosti povrchu. Technologie omílání probíhá v omílacích zařízeních využívajících různé principy působení (obr. 3.3). Je značně rozšířena zejména u firem s hromadným charakterem výroby (automobilky, výrobci bižuterie a galanterie, přesné strojírenství, atd.).



Obr. 3.3: Schéma omílacích zařízení

- 1 – rotační omílání
- 2 – vibrační omílání
- 3 – rotačně vibrační omílání
- 4 – odstředivé omílání

3.3.2 Chemické a elektrochemické předúpravy

Tyto předúpravy lze charakterizovat z hlediska tvorby povlaků jako souhrn chemických a chemicko-fyzikálních interakcí mezi chemickým činidlem a znečištěným povrchem výrobku, jejichž účelem je upravit jakost povrchu na úroveň vyhovující pro daný druh povlaku, který se předpokládá následně zhotovit. I když je přesné vymezení obtížné, lze v prvním přiblížení pro potřeby popisu metod a prostředků chemických a elektrochemických úprav rozdělit nečistoty na dvě základní skupiny:

- nečistoty, které nejsou chemicky vázány k podkladovému kovu. Do této skupiny se řadí všechny druhy mastnot typu olej, vazelína, vosk, bitumen, apod., dále zbytky volného brusiva uvolněného z brousicích, lešticích, příp. jiných prostředků, a to včetně zbytků nosných médií. Tento druh nečistot se na povrchu vyskytuje v různých variantách, často v kombinaci s prašným depozitem,
- nečistoty, které na povrchu vznikly chemickou nebo chemicko-fyzikální přeměnou povrchové vrstvy kovového výrobku při interakci s okolním prostředím. Jedná se především o okuje, korozní produkty, případně povrchové vrstvy dočasné funkce, např. vrstvy stabilizované rzi.

Ze skladby obou skupin nečistot lze odvodit, že se chemická nebo elektrochemická předúprava povrchu neřeší pouze odstraněním mastnoty. Vedle *odmašťování*, definovaného jako proces, kterým se kovový povrch zbavuje ulpívajících nečistot (a to především mastnoty), jsou dalšími chemickými a elektrochemickými úpravami moření a odrezování k odstranění okují a rzi. Odmaštěný, příp. mořený nebo odrezaný povrch je však velmi náchylný ke koroznímu napadení. Proto se po těchto operacích často zařazují úpravy další - neutralizační oplach a pasivace. Pokud jsou výrobky předurčeny k vytváření kovových povlaků elektrolyticky, je nezbytná předchozí aktivace a zkvalitnění smáčivosti povrchu dekapováním.

V moderních prostředcích pro chemické a elektrochemické úpravy se některé z těchto operací sdružují, např. odmašťování s mořením.

Podle *základní složky* se čisticí prostředky rozdělují na:

- rozpouštědlové,
- alkalické,
- kyselé,
- sdružené,
- ostatní.

Použití rozpouštědlových a alkalických prostředků je využíváno přednostně při odmašťování a leptání plastů, kyselých prostředků při moření a odrezování.

Účinek jednotlivých prostředků pro chemické a elektrochemické úpravy závisí především na chemickém složení výrobku a případné povrchové úpravy, tvaru, konstrukčním uspořádání a morfologii povrchu, druhu nečistot na povrchu, chemickém složení čisticího prostředku a technologických podmínkách předúpravy.

Alkalické odmašťování

Široké uplatnění tohoto způsobu odstraňování mastnoty a ostatních nečistot fyzikálně ulpívajících na kovovém povrchu je dáno vedle dostatečné surovinové báze klasických anorganických látek - hydroxidu sodného, uhličitánů, křemičitanů a fosforečnanů alkalických kovů i dostupností kvalitních a vysoce účinných povrchově aktivních látek.

Ponorové odmašťování ve vodní lázni alkalického odmašťovacího přípravku je relativně málo účinný proces. Účinnost se zvyšuje intenzivním mícháním a zvyšováním teploty. Nevýhodou je nutnost časté výměny lázně.

Postřikové odmašťování je účinnější proces. Účinnost se zvyšuje tlakovým postřikem roztoku odmašťovacího přípravku. O rychlosti děje dále rozhodují vedle chemického složení odmašťovacího přípravku především teplota a tlak lázně a členitost povrchu odmašťovaného výrobku.

Ze strojových zařízení se pro ponorové a postřikové alkalické odmašťování využívá vanových zařízení a strojů. Jedná se o ocelové vany (někdy se speciálním obkladem) s roztokem odmašťovacího

přípravku, vyhříváním a topným registrem, přestřikem hladiny pro odstranění pěny a odsáváním. Odmašťované výrobky se vkládají do vany jednotlivě na kovových závěsech nebo hromadně v koších, příp. bubnech.

Zařízení pro postřikové odmašťování jsou navíc vybavená soustavou trysek, kterými je kapalný odmašťovací roztok vrhán na znečištěný povrch pod tlakem. Průběžný postřikový stroj se používá pro střední a velké výrobky a velké kapacity provozu.

Ultrazvukové odmašťování je založeno na kavitačních dějích, při nichž jsou v kapalině generátorem vyvolány tlakové a podtlakové vlny řádově 10^8 Pa. Kavitační děje rozrušují a odstraňují mastnoty ze všech míst povrchu, včetně otvorů minimálních rozměrů. Proces je vhodný především pro drobné a jednotlivé výrobky.

Odmašťování organickými rozpouštědly

Při tomto druhu odmašťování se využívá vlastností převážné většiny mastnoty (tuky, oleje, vosky apod.), že jsou rozpustné v řadě organických rozpouštědel. Rozpustnost je závislá na typu mastnoty, typu rozpouštědla, teplotě a dalších podmínkách. Z ekologického hlediska je snaha tyto technologie omezovat nebo ekologicky nevýhodná rozpouštědla (zejména halogenovaná) nahrazovat ekologicky výhodnějšími typy.

Elektrochemické odmašťování

Elektrochemické odmašťování je zvláště významné před galvanickým pokovováním. Je to v podstatě ponorové odmašťování, při kterém se využívá účinku elektrického proudu na tvorbu plynného vodíku a kyslíku pro zvýšení mechanického účinku na nečistoty vyskytující se na kovovém povrchu a jejich emulgaci.

Moření

Moření je proces, jímž se povrch výrobků zbavuje především těch nečistot, které jsou s povrchem chemicky vázány. Jedná se o okuje a oxidové vrstvy vytvářené vlivem okolního prostředí nebo vlivem mechanického, tepelného a chemického zpracování.

Z podmínek moření je významná doba moření, tj. čas, po který je mořený materiál vystaven vlivu mořicího prostředí. Pokud je vliv mořicího prostředí delší, dochází k tzv. *přemoření*, projevujícím se nadměrným rozpouštěním podkladového kovu, případně vodíkovou křehkostí.

Z anorganických kyselin se k moření používá přednostně kyselina sírová a kyselina chlorovodíková. Z hlediska odstranění nebezpečí přemoření je výhodné moření v kyselině fosforečné (obsah 40 g/l až 50 g/l), které se obvykle provádí v teplé lázni při teplotě do 80 °C, obsahující též inhibitor koroze, např. oxid chromový (200 g/l až 250 g/l).

Elektrochemické moření

V těch případech, kdy chemické moření nevykazuje uspokojivé výsledky, se využívá *elektrochemického moření* jak v alkalickém, tak kyselém prostředí. Vlivem elektrochemického účinku se dosahuje

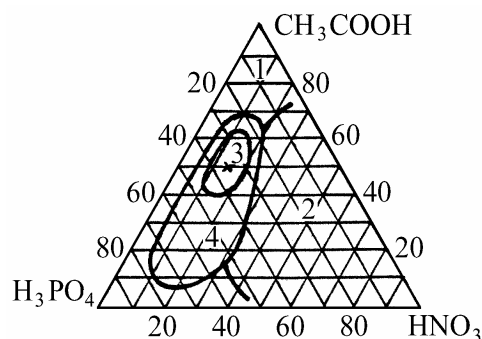
zkrácení doby moření, nedochází k rozpouštění podkladového kovu a následně zhotovované galvanické povlaky vykazují větší přilnavost.

Zvláštním typem moření oceli je tzv. *EK proces*, který se využívá při kontinuálním moření válcovaných, protlačovaných nebo žíhaných hutních materiálů. Označení EK je odvozeno od názvu činitelů procesu, a to elektrolytu a kavitace. Proces probíhá v elektrolytu, který tvoří běžné mořicí lázně kyseliny solné nebo kyseliny sírové. Při procesu se využívá vysoké proudové hustoty a proudění elektrolytu velkou rychlostí, čímž dochází k hydrodynamickým změnám tlaku, které vytvářejí kavitační složku. Vlivem vysoké proudové hustoty a kavitace probíhá moření v sekundových intervalech.

Pro odstraňování korozních zplodin atmosférické koroze železných a ocelových výrobků - rzi se používá *odrezovačů*, založených převážně na bázi anorganických kyselin s obsahem inhibitoru koroze a redukčního činidla.

Chemické leštění

Chemické leštění se zpravidla využívá při úpravě výrobků z hliníku, mědi, případně z jejich slitin. Při leštění hliníku má být minimální obsah Al 99,8 %. Obsah křemíku, hořčíku a jiných prvků ve slitinách zapříčiňuje snížení kvality lesku. Hlavní složky leštících lázní pro měď jsou kyselina fosforečná, dusičná a ledová kyselina octová. Pro stanovení oblastí vysokého lesku slouží tzv. trojúhelníkové diagramy (obr.3.4).



Obr. 3.4: Diagram k určení složení leštící lázně pro měď

1 – málo rozpouští, 2 – leptá,
3 – vysoký lesk, 4 – nízký lesk

Elektrochemické leštění

Elektrochemické leštění kovových výrobků je zvláštním druhem elektrochemického moření. Na rozdíl od moření, při kterém dochází k rozpouštění kovu a zvyšuje se drsnost povrchu, leštěním dochází k odstraňování povrchové vrstvy a odstranění poruch povrchu.

Stále častěji se technologie přípravy povrchu integrují. Umožňují to tzv. *sdrúžené operace*, např. odmašťování a moření, odmašťování a fosfátování.

3.4 Anorganické povrchové úpravy

Kovy a slitiny mohou být upravovány vhodnými chemickými roztoky za podmínek umožňujících tvorbu vrstev a povlaků na povrchu s požadovanými vlastnostmi. Často se tyto povrchové úpravy označují jako *konverzní*, neboť kov je na povrchu měněn na sloučeninu, kterou obvykle tvoří oxid, fosforečnan, chroman, případně kombinace nebo komplexy těchto látek a sloučenin kovu se složkami roztoku použitého ke konverzi.

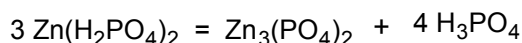
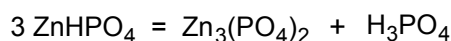
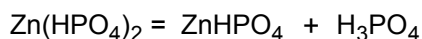
Vytváření konverzních povlaků se provádí chemickými nebo elektrochemickými postupy. Často používané konverzní povlaky jsou např. chromátové vrstvy na zinku nebo oxidové a fosfátové povlaky

na oceli. Anodická oxidace hliníku a hořčíku se obvykle neoznačuje jako vytváření konverzních povlaků, ačkoli definici vyhovuje. Konverzní povlaky se vytvářejí k následujícím účelům:

- zvyšování korozní odolnosti kovu,
- zlepšování vzhledu,
- zajištění přilnavosti nátěrových systémů nebo povlaků práškových plastů,
- usnadnění hlubokého tváření tažením, protlačováním a lisováním,
- usnadnění záběhu povrchu pohyblivých strojních součástí namáhaných třením,
- vytváření patinovaných povrchů,
- vytváření isolačních vrstev.

3.4.1 Fosfátování

Fosfátování je chemický proces povrchové technologie, při němž se na povrchu železa, oceli a též zinku, hliníku a jejich slitin vytváří z roztoků kyseliny fosforečné a rozpustných solí této kyseliny - fosforečnanů vrstva nerozpustných nebo obtížně rozpustných fosforečnanů kovů plošné hmotnosti až do 50 g.m^{-2} . Nejrozšířenější je použití fosfatizačních prostředků na bázi zinku. Tyto prostředky pro fosfátování obsahují dihydrogenfosforečnan zinečnatý a volnou kyselinu fosforečnou v takovém množství, aby docházelo k přeměně na fosforečnan, který je prakticky nerozpustný a ne ke vzniku rozpustnějšího ZnHPO_4 a dobře rozpustného $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$:



Zkvalitnění povlaku se dosahuje přidáním urychlovačů (zejména oxidačních látek), které zkracují fosfatizaci na několik minut.

Vznikající fosfátové vrstvy lze rozlišovat podle jejich charakteru:

- *vrstvy hrubě krystalické*, silně pórovité a velmi nasákavé. Jejich hmotnost se pohybuje nejčastěji v rozmezí $7,5 \text{ g.m}^{-2}$ až 50 g.m^{-2} . Vrstvy se vytvářejí z roztoků na bázi fosforečnanu manganu nebo směsi fosforečnanů železa a manganu,
- *vrstvy krystalické*, silně pórovité a nasákavé (obr. 3.5). Hmotnost od 7 g.m^{-2} do 40 g.m^{-2} . Vrstvy se vytvářejí z roztoků na bázi fosforečnanu zinku, obvykle obsahujících urychlovače,



Obr. 3.5: Struktura fosfátové vrstvy

- *vrstvy velmi jemné krystalické struktury*, hmotnosti od 1 g.m^{-2} do $4,5 \text{ g.m}^{-2}$. Zhotovují se z roztoků na bázi fosforečnanu zinku nebo fosforečnanů vápníku a zinku, obsahujících urychlovače,
- *vrstvy nemající krystalickou strukturu*, pouze interferenční zabarvení; jejich hmotnost se pohybuje obvykle od $0,1 \text{ g.m}^{-2}$ do 1 g.m^{-2} . Vrstvy se připravují z roztoků alkalických nebo amonných fosforečnanů, obsahujících urychlovače a povrchově aktivní látky.

Fosfátování se rozděluje hlavně podle funkce a cíle použití:

- *Fosfatizační procesy sloužící k ochraně proti korozi*

Procesy se vytvářejí vrstvy nerozpustné ve vodě, silně pórovité, nasákové o hmotnosti od 10 g.m^{-2} do 40 g.m^{-2} . Nejčastěji se využívá fosfatizačních prostředků na bázi zinku. V neupraveném stavu chrání vrstva kovový povrch proti účinkům koroze velmi omezeně. Protikorozní ochranu je možné zvýšit impregnací vrstvy konzervačními prostředky nebo ochrannými laky,

- *Fosfatizační procesy jako příprava povrchu před nanášením nátěrových hmot*

Pro zvýšení životnosti nátěrového systému na oceli nebo žárově pozinkované oceli jsou vhodné fosfatizační procesy, zaručující vytvoření velmi jemné, celistvé krystalické fosfátové vrstvy, která má při minimální tloušťce $0,2 \text{ g.m}^{-2}$ až 6 g.m^{-2} maximální korozní odolnost. Vytvářené vrstvy zvyšují přilnavost nátěru k podkladovému kovu a zabraňují podrezivění,

- *Fosfatizační procesy ke zlepšení tvářecích technologií*

Fosfátové vrstvy v tažirenské technologii hrají důležitou roli tím, že tvoří nosnou vrstvu pro mazivo a zamezují bezprostřednímu styku povrchu tvářeného kovu s nástrojem. Fosfátové vrstvy tak pomáhají zvýšit životnost nástrojů, zlepšit jakost povrchu výrobků, snižovat tření ap. Pro vytváření těchto povlaků se nejčastěji používají zinečnaté fosfatovací prostředky, které poskytují povlaky střední tloušťky, tj. hmotnosti od 3 g.m^{-2} do 15 g.m^{-2} ,

- *Fosfatizační procesy k záběhu pohyblivých strojních součástí*

K usnadnění záběhu pohyblivých strojních součástí slouží fosfátové vrstvy na bázi manganu. Vrstvy mají odlišné vlastnosti od zinkových fosfátových vrstev (jiná krystalická soustava, větší tvrdost, vyšší nasáklivost pro oleje). Tyto vlastnosti zaručují rychlejší záběh, zmenšují kluzné tření a snižují hlučnost chodu motoru. Hmotnost těchto vrstev je od 15 g.m^{-2} do 30 g.m^{-2} podle obsahu iontů Mn^{2+} a Fe^{2+} .

- *Fosfatizační procesy k tvorbě izolačních vrstev.*

3.4.2 Chemická a elektrochemická oxidace

Chemickou a elektrochemickou oxidací mohou být vytvářeny povlaky na výrobcích z různých kovů a slitin, např. oceli a litiny (černění, hnědění), z hliníku a jeho slitin (chromátování, böhmitování, černění, eloxování), z mědi a mosazi (pasivace, patinování) a ze stříbra (pasivace). Povlaky se zhotovují ponorem do horkých, vysoce alkalických roztoků s obsahem oxidačních látek. U podkladové vrstvy

dochází k tvorbě povrchové vrstvy oxidačních zplodin, např. oxidu železitého Fe_3O_4 , oxidu mědnatého CuO aj.

Černění

Černé oxidové povlaky jsou velmi rozšířené. Černění (označované často jako "brynýrování") je nejčastěji používáno u ocelí. Vyznačuje se ochrannou funkcí. Vzhlednější vrstvy vznikají na mechanicky opracovaném, např. leštěném povrchu. Často je černěním vytvářen matný povrch neodrážející světlo. Oxidové povlaky na oceli se vytvářejí ponorem ve vodné alkalické lázni, obsahující oxidační činidlo při teplotě od 100 °C do 150 °C za vzniku oxidů Fe_2O_3 a Fe_3O_4 vytvářejících slabé vrstvy (tl. cca 2 μm).

Chromátování

Chromátování je oxidačně-redukční proces chemické, resp. elektrochemické úpravy neželezných kovů, při kterém se na povrchu vytváří působením speciálně formulovaných prostředků s obsahem sloučenin chromu, anorganická amorfni vrstva. Chromátováním hliníku a jeho slitin vznikají podle druhu použitého chromátovacího prostředku vrstvy světlolžluté až hnědé, tl. 0,5 μm až 1,5 μm , zelené nebo jinak zbarvené o tloušťce 1 μm až 3 μm .

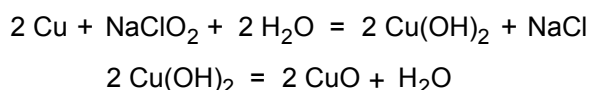
Podle funkce a využití chromátových vrstev jsou procesy rozděleny na:

- procesy sloužící k ochraně proti korozi,
- procesy k vytvoření podkladu před nanášením nátěrových hmot,
- procesy ke zvýšení estetického vztahu; vrstvy se vyznačují širokou škálou zbarvení počínaje bezbarvými, průhlednými vrstvami až po tmavé. Zbarvení je závislé na druhu podkladového kovu, druhu chromátovacího prostředku a podmínkách procesu,
- procesy pro dodatečnou úpravu kovových povlaků, především zinkových,
- procesy pro zvyšování odolnosti proti vysokoteplotní oxidaci speciálních výrobků.

Hliníkové díly lze upravovat též oxidací vyvařením ve vodě nebo účinkem vodní páry ("böhmitování"). Vzniklé vrstvy jsou bezbarvé a oddalují tvorbu nežádoucích vzhledových změn.

Alkalický způsob MBV dovoluje vytvářet chemické vrstvy na hliníku a hořčíku. Z lázně obsahující oxid chromový se získávají vrstvy zlatožluté s duhovým zabarvením; vrstvy zelené, zelenomodré až zelenošedé se získávají z lázni obsahujících oxid chromový, kyselinu fosforečnou a povrchově aktivní látky.

Zhotovování tmavohnědých až černých vrstev na mědi a slitinách mědi je *proces alkalicko-oxidační*, založený na ponoru výrobků do roztoku chloritanu nebo chlorečnanu alkalického kovu. Základ tvorby černé vrstvy tvoří reakce typu



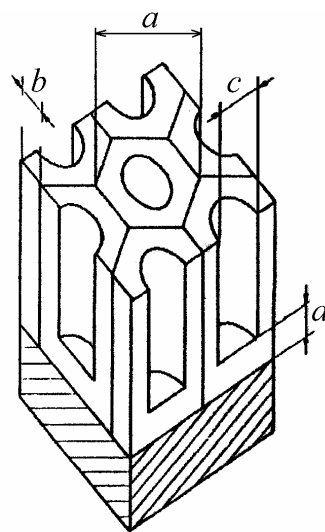
Vrstvy vytvářené na různých kovech a slitinách *elektrochemickou oxidací* jsou obvykle kvalitnější než chemické typy. Navíc jejich tloušťka a další ukazatele jakosti se mohou regulovat v značně širokých mezích podle typu procesu a podmínek zhotovování. Vrstvy vytvářené elektrochemickou oxidací jsou hutnější, tvrdší a korozně odolnější, zvyšují přilnavost nátěru a tím životnost nátěrového systému, mají větší tepelnou odolnost, jsou odolnější proti abrazi a vykazují velký elektrický odpor. Oproti vrstvám zhotovovaných chemickou cestou mají kvalitnější a stálejší zbarvení a vyznačují se krystalickou hexagonální strukturou – *obr. 3.6*.

Elektrochemické vrstvy na hliníku a slitinách hliníku patří mezi nejrozšířenější povrchové úpravy, a proto jim je věnována větší pozornost. Jsou obecně známé jako *anodické vrstvy*. Jiné označení "*eloxování*" vychází ze zkratky elox (*e*lektrochemická *o*xidace). Zhotovují se přednostně následujícími základními typy technologií:

- GS proces pro tvorbu dekorativních vrstev v kyselém elektrolytu,
- WS proces pro tvorbu vrstev za použití střídavého proudu,
- GX proces pro tvorbu tvrdých vrstev větší tloušťky s vynikající odolností proti otěru,
- GSX proces pro tvorbu vrstev jemnější pórovitostí, vyšší tvrdostí a odolností proti mechanickým vlivům,
- GBK proces pro vytváření neprůhledných žlutých až hnědých ochranně-dekorativních vrstev se zvýšenou korozní odolností, vysokou tvrdostí a dobrou adhezí k podkladovému kovu pomocí stejnosměrného proudu z elektrolytu na bázi kyseliny chromové.

Základem elektrolytu bývá kyselina sírová, chromová, šťavelová aj., které ovlivňují strukturu a tloušťku vrstvy. Ochranný účinek vrstev spočívá v bariérovém efektu a též inhibičním účinku složek, navíc se zvyšuje ještě utěsněním pórů vrstvy např. roztokem křemičitanu sodného. Není zanedbatelná ani estetická funkce takto upravených povrchů.

Tloušťka a další vlastnosti elektrochemicky vytvářených oxidových vrstev jsou závislé nejen na čistotě podkladového kovu, ale i na podmínkách oxidace, především na složení lázně, teplotě a charakteristikám použitého proudu (*tab. 3.4*).



Obr. 3.6: Schéma buňky oxidové vrstvy na hliníku

*a – průměr buňky
b – tloušťka stěny
c – průměr pórů
d – tloušťka závěrné vrstvy*

3.4.3 Silikátování

Konverzní silikátové povlaky se využívají především při povrchové úpravě zinkových nebo hliníkových podkladů. Tvorba povlaku je podmíněna reaktivitou těchto kovů, především schopností vytvá-

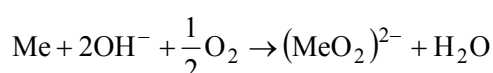
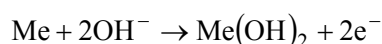
řet hydroxidové a oxidové sloučeniny v oblasti vysokých hodnot pH . Vznik žádoucího povlaku umožňuje anion $(SiO_3)^{2-}$, resp. (alkyl) silikátové sloučeniny, např. ethylsilikáty.

Tab. 3.4: Základní typy procesů elektrochemické oxidace

Druh a podmínky procesu			Napětí	Proudová hustota	Teplota
<i>Druh</i>	Proud	Lázeň			[°C]
GS	ss	H ₂ SO ₄	10 až 15	1 až 2	15 až 20
WS	s	H ₂ SO ₄	10 až 15	1 až 3	18 až 25
GSX	ss	H ₂ SO ₄ + (COOH) ₂	10 až 15	1,5 až 2	18 až 25
GX	ss	(COOH) ₂	10 až 15	1 až 2	18 až 22
GBK	ss	CrO ₃	10 až 15	1,2	20 až 40

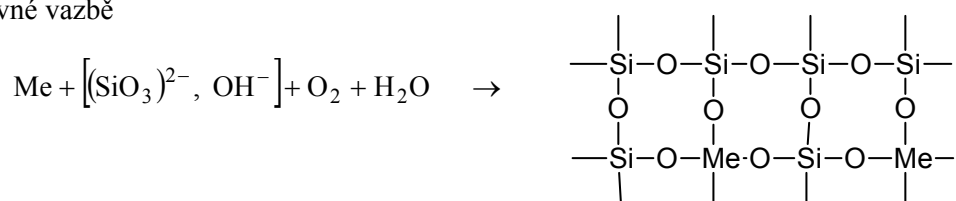
V reakčním systému se tyto sloučeniny jednak podílejí na vytváření povlaku, jednak upravují podmínky na rozhraní roztok-kov tak, že brání vzniku nežádoucích sloučenin.

Obsahuje-li alkalické prostředí ionty $(SiO_3)^{2-}$, vzniká silikátový povlak reakcemi, které lze pro obecný kov Me s oxidačním číslem II (Me^{2+}), např. zinek, vyjádřit následovně:



Vazby typu $-O-Me-O-$ v povlaku jsou podstatné pro jeho přilnavost a stabilitu. Vzdálenější část povlaku od rozhraní obsahuje převážně xerogel kyseliny křemičité, charakterizovaný trojrozměrnou siloxanovou vazbou. Mikropórovitá struktura této reakční části povlaku zabezpečuje její smáčivost pro nátěry na bázi organických rozpouštědel i vody a tím jejich dobré zakotvení do podkladu. Tloušťka vzniklého transparentního povlaku je v rozmezí od 50 μm do 0,1 mm.

Lze předpokládat, že na rozhraní fází vzniká v systému prostorový xerogel, obsahující příslušný kov v chemicky pevné vazbě



Silikátové vrstvy jsou určeny:

- k ochraně proti korozi, kdy povlak obsahuje reaktivní pigment, např. práškový zinek,
- k zvyšování přilnavosti následně zhotovovaných nátěrů.

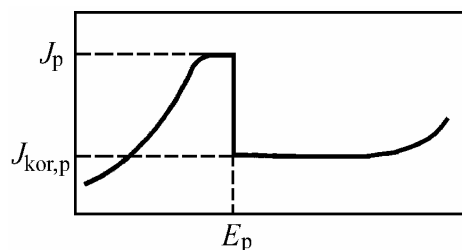
Prostředky pro vytváření povlaků jsou doplňovány reaktivními pigmenty nebo chelátotvornými činidly. V kombinaci s reaktivním pigmentem, obvykle práškovým zinkem, mají vytvářené povlaky nejen odolnost proti korozi, ale i odolnost proti vysokým teplotám.

3.4.4 Pasivace povrchu

Jev pasivity kovů a slitin byl objeven před více než 200 lety, je však intenzivně zkoumán i v současnosti. To vysvětluje nejen složitost tohoto jevu, ale i jeho velký význam pro praktické řešení problémů souvisejících se zvyšováním korozní odolnosti kovů a slitin.

Pasivita je jev, při kterém dochází k výraznému zpomalování anodického děje (koroze) u daného kovu, a to za podmínek, kdy podle hodnoty termodynamické ušlechtilosti by kov měl být v korozně aktivním stavu – obr. 3.7.

V závislosti na podmínkách procesu (teplota, typ korozního prostředí, přítomnost iontů vyvolávajících pasivní stav kovu nebo naopak porušujících pasivitu aj.) se postavení kovů v řadě podle zvyšování jejich pasivního stavu může významně odlišovat od postavení v řadě elektrochemické (termodynamické) ušlechtilosti.



Obr. 3.7: Polarizační anodická křivka kovu v pasivním stavu

J_p – kritická pasivační proudová hustota

$J_{kor, p}$ – korozní proudová hustota v pasivním stavu

E_p – pasivační potenciál

Teorie pasivního stavu

Nejvíce teoreticky podložená a současně odpovídající i vyskytujícím se projevům pasivity kovů je teorie pasivity *adsorpčně-bariérová*. Ta vychází z důkazů experimentálních prací, že podstatné zpomalení anodického děje rozpouštění kovu v řadě případů vzniká už při adsorpci méně než jedné vrstvy atomů kyslíku na povrchu kovu.

Vysvětluje se to tím, že dochází k blokování aktivních center povrchu. Ovšem v řadě případů bylo prokázáno, že pasivita je způsobena tvorbou ne pouze adsorbovaných filmů kyslíku, ale i vrstev oxidů, případně jiných chemických sloučenin, jejichž tloušťka se pohybuje v rozmezí od 1 nm do 10 nm. Zvláštností těchto vrstev je, že mají amfoterní nebo ne zcela jednoznačně krystalický charakter a množství kyslíku v těchto vrstvách neodpovídá stechiometrii stavby oxidu, což jim dává polovodičové vlastnosti.

Mnohé případy pasivity železa, chromu, niklu, korozivzdorných ocelí, titanu a jeho slitin vznikají právě působením takových tzv. bariérově-pasivačních vrstev.

V oxidačních prostředích však může docházet k tvorbě vrstev podstatně větší tloušťky. Např. při anodické oxidaci („anodické pasivaci“) hliníku uvedené v části 3.4.2 dosahuje tloušťka pasivní vrstvy

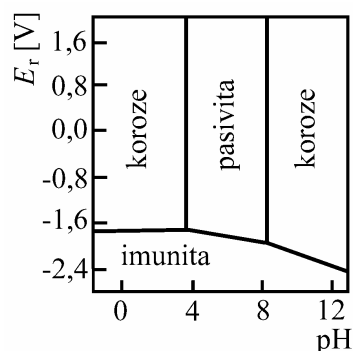
až 200 μm . Zvyšování tloušťky pasivní vrstvy je způsobováno tvorbou povrchových sloučenin kovu s anionty korozního prostředí, které podstatně zamezují anodickému rozpouštění kovu, ovšem za podmínky, že v korozním prostředí není vedle pasivačních aniontů (např. chromanových) též chemická sloučenina porušující pasivní stav nebo že dochází k porušení vzniklé pasivní vrstvy mechanicky.

Podmínky stability pasivního stavu

Charakter a stabilita pasivního stavu je značně rozdílná podle podmínek korozního procesu. Využitelnou oblastí pasivity se vyznačují jen některé kovy jako chrom a jeho slitiny nebo hliník (obr. 3.8) a titan. Jiné kovy jsou pasivní jen v omezené oblasti pH . K nim patří zejména nelegované železo, nikl, cín, zinek. U uvedených kovů má pasivní vrstva vesměs oxidický charakter a proto podmínky korozního procesu nesmí ovlivňovat jejich vlastnosti (např. přítomností redukující složky).

Obdobně nesmí docházet ke zvyšování rozpustnosti pasivní vrstvy, např. vznikem špatně rozpustných síranů (tzv. „solné vrstvy“), vznikajících obvykle na ocelích v koncentrované kyselině sírové.

Využití odolnosti kovu v pasivní oblasti je též podmíněno přítomností elektrochemicky ušlechtilějších prvků ve slitinách, u korozivzdorných ocelí zejména přítomností niklu, molybdenu a mědi. Naopak



Obr. 3.8: Teoretické podmínky pro oblast koroze, imunity a pasivity hliníku vrstvou oxidu $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ při 25°C

přítomnost některých látek v prostředí, zejména halogenidů (chloridů, fluoridů), vytváří velké nebezpečí porušení pasivního stavu a tvorby důlků a typických bodových napadení - pittingu již při malých koncentracích. V jiných případech dochází k porušení struktury vrstvy.

Z hlediska povrchových úprav je *pasivace* chemická nebo elektrochemická úprava, která obecně modifikuje (snižuje) reaktivitu základního kovu a zvyšuje tak odolnost kovového povrchu proti korozi.

Pasivační vrstva je velmi slabá, často neviditelná a též její ochranná účinnost je omezená. Protože je pasivace určena především pro mezioperační ochranu při přepravě a skladování před následnou úpravou, patří mezi technologie předúpravy povrchu.

Pasivují se povrchy uhlíkových ocelí a legovaných ocelí jako ochranná opatření proti korozi. Pasivace mědi a mosazi zabraňuje vzhledovým změnám, zejména v kombinaci s transparentními laky, které na pasivovaném povrchu mají lepší přilnavost. Pasivace stříbra zabraňuje ztrátě lesku, tmavnutí až černání tohoto kovu vlivem sirných sloučenin a ozonu přítomných v ovzduší. Pasivaci lze využít i při úpravě znehodnocujícího prostředí.

3.4.5 Modifikace rzi

Proměnlivost klimatických podmínek a znečištění ovzduší se výrazně projevuje z hlediska chemického složení vznikající rzi:

- v relativně čisté atmosféře je hlavní složkou rzi krystalická gama modifikace oxohydroxidu železa $\gamma\text{-FeO(OH)}$, naopak v silně znečištěné atmosféře vzrůstá obsah alfa formy s odlišnými vlastnostmi,
- rez je složena minimálně ze tří základních vrstev (obr. 3.9): vrchní část rzi ("rychlá" rez) tvoří asi 30 % hmotnosti rzi, je nepřilnavá, neochranná a snadno se odstraňuje. Naopak vrstva přiléhající k podkladovému kovu s vysokou adhezi se odstraňuje velice obtížně.

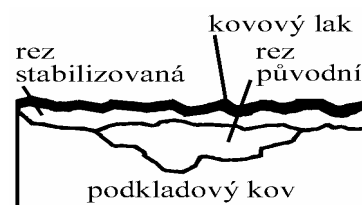


Pod pojmem *modifikace rzi* se rozumí tři základní procesy:

Obr. 3.9: Skladba rzi na ocelovém podkladu po pěti letech expozice

- přeměna rzi s neochrannými vlastnostmi na vrstvu odolnější,
- odstranění nebo přeměna stimulujících iontů přítomných ve rzi (zejména chloridů a síranů) na inaktivní látky,
- zvýšení přilnavosti neupravené rzi k podkladovému kovu.

Ze stabilizačních prostředků jsou nejčastěji využívány typy s obsahem látek polymerního polyfenolového typu, které se složkami rzi vytváří složité komplexní sloučeniny polymerního charakteru, tzv. "*kovové laky*" - obr. 3.10. Známe je *tanátování*, tj. tvorba komplexních tanátů železa s dobrou ochrannou účinností. Pro zvýšení mechanických a korozně ochranných vlastností je do roztoků taninu přidávána i polymerní látka. Vytvořený povlak se vyznačuje typickou modročernou barvou a může tvořit podklad pro zhotovování nátěrů nebo ochranného povlaku konzervačního prostředku, především konzervačních vosků. Obdobně se využívá i kombinace se silikátováním - viz kap. 3.4.3.



Obr. 3. 10: Skladba rzi stabilizované pomocí „kovového laku“

Podmínkou je především odstranění málo přilnavé, vrchní vrstvy rzi. Navíc je tanátování podmíněno přítomností dostatečného množství kyslíku a dostatečnou dobou reakce mezi rzí a tanátovacím stabilizačním prostředkem. Proto se nedoporučuje provádět stabilizaci rzi na přímém slunečním záření za nízké vlhkosti vzduchu. Naopak se doporučuje proces aplikace prostředku opakovat.

3.4.6 Chemické barvení

Chemické barvení je chemická nebo elektrochemická úprava, při které se chemickou nebo elektrochemickou interakcí chemické lázně s kovovým povrchem vytváří přeměnou kovu na jeho sloučeniny nebo vyloučením sloučenin kovů z roztoku barevné povrchové vrstvy.

Barvení se používá především pro dekorativní účely (umělecká řemesla, výroba bižuterie aj.) a v optickém průmyslu (lesklé, pololesklé nebo matové povrchy). Často se také pomocí barvení vytváří

vrstvy patiny, např. na mědi a mosazi pomocí lázní s obsahem solí měďnatých a zinečnatých v kombinaci např. s amoniakem.

3.5 Kovové, slitinové a disperzní povlaky

Pro využití kovových ochranných povlaků v průmyslovém měřítku měly nesmírný význam technické objevy z 18. století a počátku 19. století. Když v roce 1803 byly objeveny procesy elektrolytického vylučování kovů, byl vytvořen základ jedné z nejvýznamnějších povrchových technologií – elektrolytického (galvanického) pokovování.

Kovové povlaky se u technických výrobků používají v širokém rozsahu. Jejich hlavní poslání spočívá v tom, že pozměňují charakteristiky kovového povrchu, takže je dosaženo požadované:

- vyšší korozní odolnosti proti agresivním prostředím,
- požadované úrovně estetického vzhledu,
- požadované hodnoty mechanických vlastností,
- jiné specifické vlastnosti.

Obecná charakteristika korozního chování kovů využívaných pro tvorbu povlaků nejčastěji, je uvedena v *tab. 3.5*. Tabulka vychází z dlouhodobých poznatků použití kovových povlaků jak z hlediska protikorozní ochrany, tak i dekorativních vlastností.

Tab. 3.5: Korozní charakteristika vybraných kovů vhodných pro vytváření ochranných povlaků

Kov	Korozní charakteristika
Zinek	Koroze je urychlována zejména vlhkostí, znečištěním atmosféry chloridovými ionty a některými produkty rozkladu organických látek. Korozní forma má rovnoměrný charakter, zplodiny jsou bělošedé, při vyšší vlhkosti objemné.
Chrom	Dobře odolává účinkům běžných atmosfér.
Nikl	Dobře odolává atmosférické korozi. V přítomnosti oxidu siřičitého a sulfanu vznikají na povlaku tmavé zplodiny, v přítomnosti chloridů zplodiny zelenošedé.
Stříbro	Přítomnost sulfanu v atmosféře způsobuje tvorbu tmavých zplodin s vysokým elektrickým odporem.
Zlato	Dostatečně odolné povlaky.

Podle funkce kovového povlaku v protikorozní ochraně se obvykle uvádějí tři skupiny:

- povlaky mající funkci „obětované anody“, především povlaky Zn,
- povlaky poskytující ochranu proti korozi tvorbou bariéry, především povlaky Ni a Cr,
- povlaky, jejichž použitím se dosahuje specializovaných vlastností povrchu,
- povlaky jednoúčelové.

3.5.1 Základy zhotovování a funkce povlaků

Procesy zhotovování kovových povlaků (metalizace) jsou v současné době poměrně dobře zpracovanou technickou disciplinou. Nanášení kovového povlaku na povrch kovových i nekovových materiálů se realizuje v technickém měřítku širokou paletou procesů, jejichž realizačním výstupem jsou kovové povlaky požadovaných vlastností. Velmi významnou skupinou procesů je zvláště elektrochemické zhotovování povlaků se svojí specifickou terminologií, sortimentem elektrolytů a zařízeními pro pokovování i se závažnou problematikou zneškodňování odpadních produktů.

Teoretické základy procesů zhotovování kovových povlaků se stávají též rozhodujícím zázemím při formulaci, teoretickém zdůvodnění i zhotovování slitinových povlaků, př. povlaků disperzních s kovovou maticí.

Kovové povlaky mohou být vytvářeny chemicky, elektrochemicky, ponorem do roztaveného kovu, žárovým stříkáním, vakuově, difúzním způsobem ap. Každý ze způsobů představuje významnou oblast v povrchových úpravách.

Dnes elektrochemické procesy zhotovování kovových povlaků tvoří významnou součást nejen ochrany proti korozi ve strojírenství, ale i v jiných oblastech vědy a techniky, např. v elektronice, výrobě desek plošných spojů, informačních médií ap. Rozšířené je i zhotovování povlaků vytvářené bezproudovým pokovováním z lázní bez využití vnějšího zdroje. Specifické použití má selektivní pokovování v mikroelektronice a to vytvářením povlaků mědi, stříbra a jiných kovů nebo slitin, př. kovů a slitin s obsahem vhodně dispergovaných částic.

Významnými procesy zhotovování povlaků jsou dále dva druhy tepelných povrchových úprav - povlakování z tavenin kovů a žárové stříkání. Tvorbu protikorozních povlaků na železe ponorem do roztaveného zinku přihlásil k patentování francouzský inženýr Sorel již v roce 1837. Dnes je tato metoda průmyslově značně rozšířená a představuje, zvláště v kombinaci s dodatečnou povrchovou úpravou, vysoce kvalitní ochranu proti korozi u automobilů a jiných technických výrobků.

Žárově stříkané povlaky, především zinkové a hliníkové, se vyznačují vysokou protikorozní účinností výrobků exponovaných na volné atmosféře, ve vodě nebo chemickém průmyslu.

Relativně samostatnou oblastí je *galvanoplastické pokovování*, zhotovování nebo reprodukce předmětů elektrolytickým vylučováním na jádru nebo formě, která se následně oddělí od vyloučeného kovu.

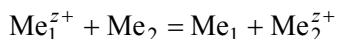
Chemické pokovování

Chemické pokovování je vylučování kovového povlaku chemickými způsoby bez použití elektrického proudu. V technické praxi se využívá nejčastěji tři základních principů tohoto pokovování:

- princip iontové výměny,
- princip kontaktu s pomocným elektronegativním kovem,

- princip redukce.

Pokovování na principu iontové výměny (imersní pokovování) je založeno na teoretickém poznání chování dvou kovů z rozdílným elektrodovým potenciálem. Podstata spočívá v tom, že kov s kladnější hodnotou elektrodového potenciálu se vylučuje ve formě povlaku na kov, jehož elektrodový potenciál je zápornější. Je-li Me_1 vylučovaný kov (např. měď) a Me_2 kov podkladový (jehož potenciál je zápornější než potenciál kovu Me_1 , např. železo), pak zhotovování je založeno na reakci probíhající dle schématu:



Významný je rozdíl potenciálů kovu Me_1 a Me_2 . Čím je rozdíl větší, tím je větší hnací síla procesu. Hnací sílu přednostně ovlivňuje prostředí, ve kterém k výměně dochází. Zpomalování procesu je vyvoláváno i postupným nárůstem vrstvy povlaku kovu Me_1 . Při větších tloušťkách se proces výrazně zpomalí, a proto je tento způsob vhodný zejména pro zhotovování tenkých vrstev.

Určitou principiální analogií iontové výměny je *kontaktní pokovování* s pomocným elektronegativním kovem. Princip je využíván zejména v těch případech, kdy elektrodové potenciály podkladového kovu Me_2 a kovu, z něhož se vytváří povlak Me_1 , mají blízkou hodnotu potenciálu a jejich rozdíl není dostatečnou hnací silou procesu. Je založen na poznatku, že při kontaktu podkladového kovu Me_2 s pomocným kovem Me_3 , vyznačujícím se vysoce záporným elektrodovým potenciálem, vzniká větší potenciálový rozdíl a dochází k vylučování kovu Me_1 na obou kovech – podkladovém Me_2 i pomocném Me_3 dle schématu :



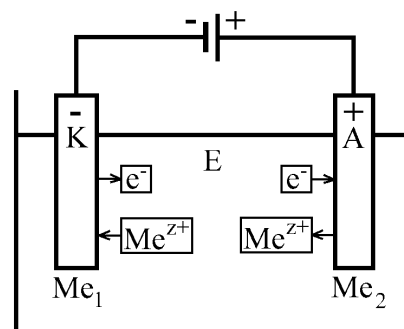
kde součet počtu nábojů $x + y = z$.

Nejrozšířenější princip zhotovování povlaků bezproudově je princip redukce. Jeho mechanismu i kinetice je věnována mimořádná pozornost. Redukovanou složkou je vylučovaný kov Me_1 ve formě komplexu, redukčním činidlem řada chemických látek (např. formaldehyd). Základní podmínkou procesu je selektivní vylučování kovu Me_1 na aktivním, katalyticky působícím povrchu. Princip je využíván zejména při vylučování niklových, měděných a stříbrných povlaků.

Elektrolytické vylučování

Elektrochemické zhotovování kovových povlaků, označované často jako *galvanické pokovování*, tvoří bezesporu jednu z nejvýznamnějších oblastí povrchových technologií.

Elektrochemický článek, ve kterém dochází k elektrolýze, se nazývá *elektrolýzátor* (obr. 3.11). Na jeho anodě (kladné zna-



Obr. 3.11: Schéma elektrolyzátoru

A – anoda, K – katoda,
 Me – kov, E – elektrolyt,
 Me^{z+} – ionty kovu Me ,
 e^- – elektron

ménko) dochází k rozpouštění kovu, na katodě (záporné znaménko) se vylučuje kovový povlak redukcí kovu z kovových solí. Při elektrolýze je proud přiváděn do elektrolytu katodou a přenos v elektrolytu se uskutečňuje pomocí disociovaných iontů směrem k anodě. Obdobně jako u korozního procesu, jsou při elektrolýze významné hodnoty anodické proudové hustoty J_a a katodické proudové hustoty J_k , jejichž rozměr se obvykle uvádí v $\text{A} \cdot \text{dm}^{-2}$.

Faradayovy zákony

Faradayovy zákony elektrolýzy, považované za zákony patřící v galvanotechnice k nejvýznamnějším, lze souhrnně vyjádřit rovnicí

$$\frac{m}{M} = \frac{I \cdot \tau}{z \cdot F}$$

kde m je hmotnost prvku vyloučeného na elektrodě proudem I prošlým elektrolytem za dobu τ ,

M je molární hmotnost atomů tohoto prvku,

z je počet elementárních nábojů nesených jeho ionty v elektrolytu,

F je Faradayova konstanta [$96484 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$].

Podle prvního Faradayova zákona je hmotnost látky chemicky přeměněné při elektrolýze úměrná prošlému celkovému náboji Q :

$$m = A \cdot Q = A \cdot I \cdot \tau$$

kde Q je v podstatě součin proudu I a času τ , A je konstanta úměrnosti, nazývaná *elektrochemický ekvivalent* [$\text{kg} \cdot \text{A}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$]. Hodnoty elektrochemických ekvivalentů jsou pro různé kovy a odpovídající elektrolyty tabelovány, obvykle v technické praxi v $\text{g} \cdot \text{A}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$.

Podle druhého Faradayova zákona je k přeměně ekvivalentního množství látky (1 gramekvivalentu) zapotřebí stejného elektrického náboje:

$$F = 96\,494,5 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} \div 96\,500 \text{ A} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1} \div 26,8 \text{ A} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Pomocí obou Faradayových zákonů lze provádět výpočty hmotnosti povlaku, resp. jeho tloušťky za určitý čas pokovování nebo naopak pro určitou tloušťku povlaku stanovit dobu pokovování za předpokládané hustoty proudu ap.

Často se však při výpočtu hmotnosti povlaku dochází k hodnotám odlišným od skutečnosti. Je to dáno tím, že v elektrochemickém systému nedochází pouze k hlavní reakci, tj. vylučování kovu, ale i k soustavě vedlejších reakcí, které výtěžek (označovaný jako proudový výtěžek) ovlivňují. *Proudový výtěžek* je obvykle definován jako poměr hmotností skutečně vyloučeného kovu a kovu, který by se měl teoreticky vyloučit prošlým nábojem podle Faradayova zákona. Vysokého proudového výtěžku se dosahuje zpravidla z jednoduchých kyselých elektrolytů, v řadě případů je však proudový výtěžek podstatně nižší.

Velmi významná je při elektrolýze tzv. *krycí schopnost* charakterizující schopnost elektrolytu vylučovat souvislý povlak. Touto schopností se označuje taková hodnota proudové hustoty, při které se ko-

vový povlak začíná, resp. přestává na podkladovém kovu vylučovat. Je zřejmé, že krycí schopnost závisí na dalších činitelích, např. na druhu podkladového kovu a elektrolytu, pracovních podmínkách ap.

Vyrovňovací schopnosti elektrolytu označujeme schopnost vylučovat povlaky s menšími nerovnostmi než vykazuje základní povrch.

Při některých procesech pokovování dochází ke značné tvorbě plynného vodíku, který difunduje jednak do tvořícího se povlaku, jednak do podkladového kovu. Tento jev může vést ke křehkým lomům a poruchám při tvorbě povlaku. Označuje se jako *vodíkové křehnutí*. Největší nebezpečí vodíkového křehnutí vzniká při tvrdém chromování a kyanidovém komplexním zinkování. Permeaci vodíku se zabráňuje řadou přísad do elektrolytu nebo v některých případech tepelnou úpravou.

Vodíkové přepětí

Pro galvanické pokovování je charakteristické, že elektrolyzérem prochází proud, kterým elektrody nabývají odlišných hodnot potenciálů. Tento jev se označuje jako *polarizace elektrod*. Za předpokladu, že při konstantní proudové hustotě lze uvažovat pouze průběh jedné reakce na elektrodě, lze hodnotu polarizace definovat přepětím.

Oba jevy, polarizace elektrod i přepětí mají při galvanickém pokovování význam zejména při posuzování vylučování kovu nebo více kovů jako žádoucí základní reakce a naopak při vylučování vodíku jako nežádoucí reakce. Jevy mají též vliv na rozpustnost anod, na charakteristiky povlaku apod. Zvláštní místo zaujímá mezi jevy probíhajícími při elektrolýze vodíkové přepětí.

Přepětí vodíku je rozdíl mezi potenciálem elektrody, na kterém probíhá vylučování vodíku při dané proudové hustotě a rovnovážným potenciálem vodíkové elektrody, vypočítaným pomocí Nernstova vztahu pro tentýž roztok. Přepětí má zásadní význam: podle řady standardních elektrodových potenciálů by se totiž v záporné oblasti potenciálů měl přednostně vylučovat vodík. Právě vlivem přepětí vodíku však lze vylučovat tak významné povlaky jako jsou zinkové, niklové aj.

Polarizační jevy mají zásadní význam i na *hloubkovou účinnost lázně*, která charakterizuje rovnoměrnost rozložení hmotnosti (tloušťky) kovového povlaku na různě vzdálených místech od anody. Obecně lze říci, že pokud je přepětí při vylučování kovu vysoké, mají elektrolyty dobrou hloubkovou účinnost a opačně.

Základní složky elektrolytů

Jak již bylo uvedeno, elektrolytem se označuje kapalina nebo tuhá fáze s iontovou vodivostí. V širším slova smyslu lze však za elektrolyt považovat roztok, taveninu, disperzi apod., obsahující vedle základních složek s iontovou vodivostí i další složky s určitou funkcí při elektrolýze.

Podle vodivosti (konduktance) G se obvykle rozlišují dva základní druhy elektrolytů:

- silné, tvořené obvykle anorganickými kyselinami, hydroxidy a jejich příslušnou solí,
- slabé, tvořené některými organickými kyselinami, vodným roztokem amoniaku, apod.

Podle obsahu složek s požadovanými vlastnostmi lze hovořit o elektrolytech obsahujících:

- sloučeniny vylučovaného kovu,
- látky upravující parametry elektrolytu (vodivost, pH apod.),
- látky komplexotvorné,
- látky povrchově aktivní,
- látky ovlivňující kvalitu vylučování povlaku.

Jako sloučeniny vylučovaného kovu se nejčastěji používají soli (sírany, chloridy aj.) a oxidy (zejména ZnO , SnO_2 , CrO_3).

Látky ovlivňující kvalitu vylučování povlaku se označují jako *leskotvorné přísady*. Jsou to ve většině případů látky organické povahy, které svým vlivem umožňují vylučování kvalitnějších povlaků. *Vyrovňovací přísady* zabezpečují přednostní vylučování povlaků v nepravidelnostech povrchu a tím vyrovnávají tloušťku povlaku.

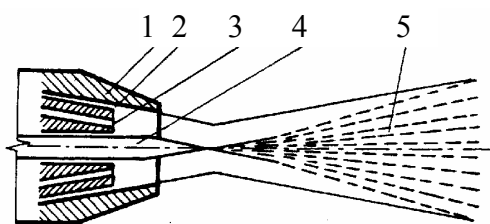
Zhotovování povlaků žárovým ponorem

Žárové pokovování ponorem je proces zhotovování kovového povlaku ponořením předmětu do lázně roztaveného kovu.

Princip *ponorového pokovování* je založen na tvorbě slitinové vrstvy, vytvářené ponořením kovové součásti určené k vytvoření povlaku do taveniny kovu, z něhož je povlak vytvářen. Tato slitinová vrstva tvoří základ pro povlak. Vrstva však vzniká jen za určitých podmínek – teploty a koncentrace složek. Proto je třeba dodržení podmínek vzniku odvozovat z rovnovážných diagramů. Před vytvářením povlaku je nutné upravit povrch pomocí tzv. tavidel. Jako tavidla se používají různé přípravky na bázi $ZnCl_2$, NH_4Cl , event. $Na_2B_4O_7$.

Technologie žárových nástřiků

Obdobně jako při zhotovování povlaků ponorem do taveniny kovu se i při tomto způsobu využívá roztaveného kovu.



Obr. 3.12: Schéma funkce částí plynové metalizační pistole

- 1 - tryska
- 2 - přívod vzduchu
- 3 - přívod plynu
- 4 - přísun drátu a jeho tavení
- 5 - stříkaný roztavený kov

Technologie *žárových nástřiků* lze charakterizovat jako postupné nanášení roztavených (nebo natavených) částic přídavného materiálu na vhodným způsobem připravený povrch podkladového materiálu s cílem vytvořit povlak požadovaných nebo definovaných vlastností.

Základním principem vytváření povlaků žárovým stříkáním je stříkání částic taveniny kovu na vhodně upravený povrch pomocí speciálních metalizačních pistolí - obr. 3.12.

Charakteristické pro technologie žárových nástřiků je, že v místě nanášení je teplota podkladového materiálu hluboko pod teplotou jeho tavení. To dovo-

luje provádět povlakování výrobků jak s tepelným zpracováním, tak výrobků u nichž musí docházet k minimálnímu tepelnému ovlivnění, minimální deformaci tvaru a rozměru.

Povlaky zhotovované technologiemi žárových nástřiků mohou mít u technických výrobků podle typu přídavného materiálu a technologie značně rozdílné aplikace a možnosti využití:

- odolnost proti opotřebení,
- odolnost proti korozi při různém korozním namáhání,
- vhodné kluzné vlastnosti,
- vhodné elektroizolační, resp. elektrovedivé vlastnosti,
- vhodné tepelně izolační vlastnosti,
- speciální vlastnosti, např. dekorativní.

Plátování

Plátování kovem je technologie nanášení kovového povlaku na jiný kov válcováním nebo výbuchem. Příslušná technologie je dána typem povlaku a požadavky na jejich vlastnosti.

Mechanické pokovování

Mechanické pokovování je nanášení kovové vrstvy nárazy kulových částic (např. skleněných kuliček) na předmět za přítomnosti prášku povlakového kovu a vhodných chemikálií. Tato technologie má své opodstatnění u vybraných typů výrobků a zhotovovaných povlaků.

Teoretické základy všech procesů zhotovování kovových povlaků se stávají též rozhodujícím záležitím při formulaci, teoretickém zdůvodnění i zhotovování slitinových povlaků, př. povlaků disperzních (kompozitních) s kovovou maticí a jiných speciálních povlaků.

3.5.2 Kovové povlaky

Klasické povlaky vylučované jako čisté kovy zaznamenaly převážně do sedmdesátých let minulého století svůj historický vývoj a široké uplatnění – od lázní vylučujících matné povlaky, které bylo nutno ručně leštit, až po lázně leskle pracující s velkou vylučovací rychlostí a vyrovnávacím účinkem. Ve velké míře lázně pracující na kyanidové bázi byly nahrazovány lázněmi nekyanidovými. Převážně to byly typy lázní pro elektrolytické vylučování ochranných zinkových povlaků, dekorativních měděných, niklových povlaků, povlaků mléčného chromu, povlaků ušlechtilých kovů a bezproudově vylučovaných povlaků niklu.

Mědění

Vytváření měděných povlaků na železe znali již alchymisté ve středověku. Pokovování s externím zdrojem se datuje na období 1836 až 1838, tedy po objevu Daniellova článku. Povlaky mědi byly vytvářeny z roztoku síranu měďnatého. V roce 1840 birminghamský chirurg J. Wright objevil první kya-

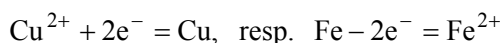
nidovou pokovovací lázeň pro vylučování mědi a stříbra a galvanické vylučování mědi se stalo základem galvanického vylučování v devatenáctém století. Samotný proces mědění se po dlouhá období přidržoval základního složení pokovovacích lázní. Teprve v posledních několika desetiletích docházelo ke zvýšení koncentrace složek, zejména mědi v lázních, použití organických přísad a formovaných proudů pro zvýšení lesku a zlepšení dalších vlastností povlaků. Dnes je měděných povlaků využíváno jako mezivrstvy při dekorativním povlakování a jako funkčních povlaků. U povlaků se využívá především plastičnosti, tepelné a elektrické vodivosti, snadné leštitelnosti a vzhledu. Pro různé technologické účely jsou uváděny tloušťky povlaků:

- mezivrstva pod nikl (resp. chrom) 3 μm až 30 μm ,
- ochrana před nauhličením při cementaci 15 μm až 20 μm ,
- povlaky zlepšující pájení 15 μm až 20 μm ,
- renovace opotřebovaných dílů do 3000 μm .

Z hlediska protikorozní ochrany je nutné posuzovat korozní odolnost v různých agresivních prostředích případ od případu. V atmosférických podmínkách se měď snadno oxiduje a pokrývá ochrannými vrstvami. Ve znečištěných atmosférách se vlivem účinku sloučenin síry tvoří na povrchu temné vrstvy sulfidů, v přítomnosti oxidu uhličitého zelené, zelenomodré až zelenošedé produkty s obsahem solí, zejména uhličitů mědi. Tyto korozní produkty mají malou elektrickou vodivost, čímž negativně ovlivňují elektrické charakteristiky.

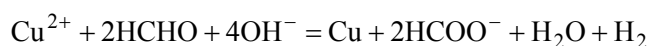
Ocel je chráněna měděným povlakem pouze tehdy, je-li bezpórovitý, neboť se vůči železu chová katodicky, tj. dochází ke korozi podkladového kovu v místech pórů povlaku. Ochranné vlastnosti povlaku lze v určitých případech zvýšit pasivací, př. transparentním lakem.

Vylučování měděných povlaků bez použití vnějšího zdroje proudu se obvykle provádí z vodných roztoků síranu měďnatého $\text{CuSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$. Vylučování iontovou výměnou na oceli je jeden z nejstarších a nejznámějších způsobů pokovování. Zhotovování měděného povlaku se provádí ponorem kovového výrobku do lázně obsahující síran měďnatý, kyselinu sírovou a organické přísady. Při ponoru se měď s pozitivnějším potenciálem vylučuje na železe podle schématu:

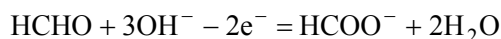


Zhotovené povlaky jsou poměrně měkké, bez lesku a využívají se ve formě dále neupravované v tažné technologii.

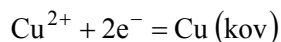
Chemické vylučování měděných povlaků malé tloušťky redukčním pokovováním dosáhlo značného významu s rozvojem mikroelektronických systémů a výroby desek tištěných spojů. Povlaky se vytvářejí chemickou redukcí měďnatých iontů z roztoků obsahujících redukční složku, komplexotvorné látky a látky upravující *pH*. Jako redukčního činidla se využívá formaldehydu nebo fosforanových iontů. Chemická redukce měďnaté soli současně s oxidací formaldehydu probíhá podle souhrnné reakce v alkalickém prostředí:



Na anodě probíhá oxidace:



na katodě (podkladový kov) redukce:



Niklování

Niklové povlaky mají nejrozšířenější použití u ocelových drobných výrobků. Povlaky se však vytvářejí i na povrchu výrobků z jiných kovů - hliníku, mosazi, mědi, zinku a slitinách zinku. Patří do skupiny bariérově-ochranných povlaků. Vůči oceli se chovají katodicky, a proto je nutná jejich dostatečná tloušťka zabezpečující nepórovitost povlaku od 10 μm do 45 μm podle druhu prostředí.

V atmosférických podmínkách, vodě a neutrálních roztocích i v alkalických prostředích jsou povlaky odolné. Kyselé prostředí obsahující oxidační složky působí na povlaky značně agresivně.

Nikl je široce využíván při galvanickém pokovování. Technologie niklování prošla několika stadii, ve kterých docházelo k modifikaci niklovacích lázní, především nejrozšířenější známé Wattsovy lázně – *tab.3.6*.

Tab. 3.6: Složení a pracovní podmínky použití základní a modifikované Wattsovy lázně

Složka lázně Činitelé	Obsah složky [g/l] - Pracovní podmínky	
	Wattsova základní lázeň	Wattsova modifikovaná lázeň
Síran nikelnatý $\text{NiSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	250 až 450	250 až 450
Chlorid nikelnatý $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	35 až 100	45 až 90
Kyselina boritá H_3BO_3	30 až 50	35 až 50
Teplota [°C]	40 až 70	40 až 70
Proudová hustota [A/dm^2]	1 až 10	1 až 12
Hodnota <i>pH</i>	1,5 až 6	2,5 až 4,5

U elektrolytických povlaků je odolnost závislá na chemickém složení, struktuře, vnitřním pnutí a obsahu síry.

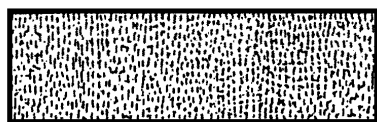
Vlastnosti niklových povlaků jsou závislé především na podmínkách zhotovování, tj. na druhu a složení použité niklovací lázně, teplotě, době pokovování. Tyto podmínky zásadně ovlivňují strukturu a pórovitost povlaku, jeho tloušťku a přilnavost k podkladu. Dvouvrstvý povlak je odolnější než povlak jednovrstvý, u něhož dochází k častému porušení (*obr. 3.13*). Struktura matných, pololesklých a lesk-

lých niklových povlaků je uvedena na *obr. 3.14*. Zhotovované povlaky se využívají jako ochranné, dekorativně-ochranné a funkční povlaky.

Dekorativně-ochranné povlaky samotného niklu jsou vhodné pouze pro málo znečištěné atmosféry. Ve znečištěných atmosférách dochází u povlaku ke vzhledovým změnám a je vhodnější využít niklový povlak jako mezivrstvu pro systémy nikl – chrom, resp. měď - nikl - chrom.



Ni matný



Ni pololesklý



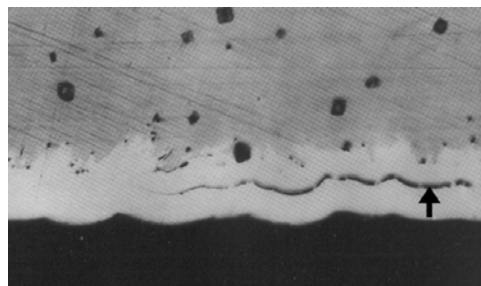
Ni lesklý

Obr. 3.14: Struktura niklových povlaků

mědi, který snižuje negativní vliv heterogenity povrchu na jakost povlaku.

Povlaky zhotovované bezproudově se používají buď v případech, že nelze využít galvanické pokovování nebo kde se požadují specifické, často integrované vlastnosti povlaků. Hlavní použití bezproudově vylučovaných povlaků je:

- jako ochranné povlaky na konstrukčních uhlíkových ocelích pro prostředí, v nichž korozní rychlost ochranného povlaku je nižší než 2,5 μm za rok. V těchto případech mohou tvořit náhrady korozivzdorných ocelí např. v potravinářském, chemickém a jiném průmyslu,
- jako ochranné povlaky proti mechanickému opotřebení výrobků, zejména jsou-li povlaky tepelně zpracovány,
- pro pokovení velmi členitých povrchů výrobků, vnitřních dutin a složitých profilovaných výrobků,
- jako povlaky při opravách a renovacích výrobků s rozměry pod předepsanou toleranční mezí,
- pro zvýšení přilnavosti keramických smaltů na oceli,
- při pájení hliníku a nerezavějících ocelí,
- pro získání povlaků s vysokou reflektivitou,
- pro funkční povlaky záznamových zařízení.



Obr. 3.13: Detail porušení niklového povlaku

Niklových povlaků jako funkčních se využívá v elektrotechnice a elek-

tronice, při renovaci opotřebovaných výrobků k obnově požadovaných rozměrů. Velmi časté je jejich použití u mechanicky a tepelně namáhaných součástí. U vysoce legovaných ocelí, užívaných např. v letectví a kosmonautice, se povlaků používá jako mezivrstvy před aplikací úprav proti korozi za vysokých teplot. U ochranných povlaků je nutné vzít v úvahu, že vůči oceli je niklový povlak katodický, a proto musí mít dostatečnou tloušťku, aby nebyl pórovitý.

Na železe a oceli se vytváří vrstva v rozmezí 10 μm až 50 μm tloušťky. Jak bylo uvedeno, často se jako mezivrstva vytváří povlak

Povlaky lze vytvořit na kovových výrobcích z oceli, litiny, mědi, mosazi, stříbra, hliníku, kobaltu, př. slitinách těchto kovů. Povlaky nelze vytvořit na zinku, kadmiu, olovu, cínu nebo povrchu s obsahem těchto kovů. V některých případech toto může být řešeno vytvořením mezivrstvy mědi. Bezproudové vylučování niklových povlaků je proces katalytického vylučování niklu z vodných roztoků obsahujících niklové ionty, komplexotvorné a redukční činidlo, především fosfornan alkalických kovů. Ionty niklu a redukční činidlo spolu za normálních podmínek nereagují, vylučování začíná přidáním katalyzátoru, jehož vlastnosti má obvykle výrobek, který má být pokovován. Mechanismus je analogický jako při bezproudovém vylučování mědi.

Niklové povlaky lze vylučovat z různých elektrolytů. Jejich rozdělování se provádí obvykle podle účelu užití zhotovovaných povlaků: pro vylučování matných až pololesklých, lesklých a lesklých vyrovnávacích povlaků i pro černé niklové povlaky.

Dvouvrstvé (duplexní) niklové povlaky jsou složeny ze základní vrstvy pololesklého niklu s vyrovnávací schopností a minimálním obsahem síry a vrstvy lesklého niklu. Poměr pololesklé ku lesklé vrstvě je 50 % až 80 % ku 50 % až 20 %.

Trojvrstvé (triplexní) niklové povlaky jsou složeny ze základní vrstvy pololesklého niklu s vyrovnávací schopností, tenké vrstvy se zvýšeným obsahem síry a vrstvy lesklého niklu s nižším obsahem síry.

Černé niklové povlaky se využívají u výrobků optického průmyslu, zdravotní techniky, různých oborů strojírenství, vojenské techniky, apod. V některých případech mají povlaky dekorativní charakter. Povlaky nemají vysokou korozní odolnost, vyznačují se nízkou tažností. Pokud je třeba zvýšit přilnavost povlaku k podkladovému kovu, nikluje se na mezivrstvu mědi. Povlaky jsou hladké a lesklé. Černého vzhledu se dosahuje obsahem zinku v elektrolytu.

Chromování

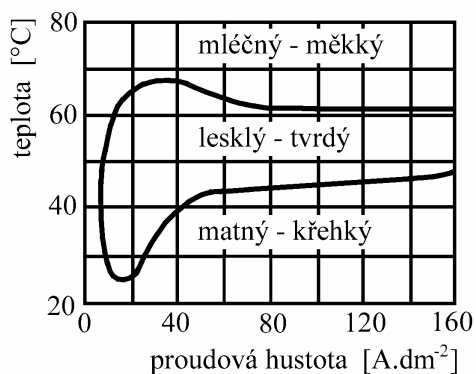
Chrom je prvek významný tím, že se vyznačuje vysokou kujností, odolností proti mechanickému opotřebení, protikorozní odolností i stříbrolesklým vzhledem. Také chromové povlaky se vyznačují velmi dobrými chemickými a fyzikálními vlastnostmi, především značnou tvrdostí, jsou odolné mechanickým vlivům a využívají se pro tyto vlastnosti v širokém měřítku jako povlaky funkční. Chromové povlaky jsou vhodné pro výrobky z oceli, mědi, hliníku, zinku a slitin těchto kovů.

Tvrdé chromování je využíváno ve zbrojním, automobilovém průmyslu, opravárenství aj. Dekorativní povlaky se používají v automobilovém průmyslu, při výrobě jízdních kol, ve spotřebním průmyslu, i když mnohdy ustupují aplikacím vhodných plastů.

Chromové povlaky jsou však velmi významné i z hlediska ochrany proti korozi. Hodnota elektrodového potenciálu chromu je srovnatelná s hodnotou elektrodového potenciálu železa, tudíž oba kovy jsou zařazovány mezi ušlechtilé kovy. Díky tomu, že chromové povlaky se velmi snadno pasivují a pasivní vrstva mění hodnotu elektrodového potenciálu na hodnotu pozitivnější, lze chrom řadit mezi ušlechtilé kovy, odolné proti účinkům řady korozních prostředí, včetně znečištěné atmosféry.

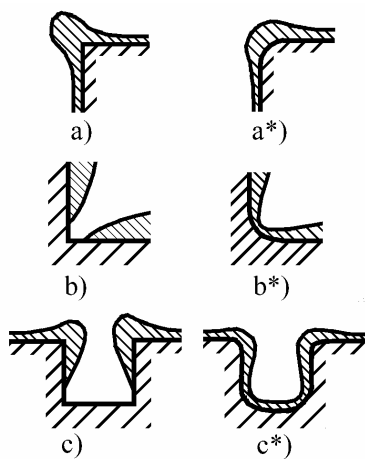
Při nedostatečné tloušťce a celistvosti povlaku dochází k bodovému napadení (pittingu) podkladu – obr. 3.15.

Z hlediska protikorozi ochrany železných výrobků jsou významné povlaky, vytvářené multiplexními povlaky niklu v kombinaci s mikrotrhlinkovým nebo mikropórovitým povlakem chromu.



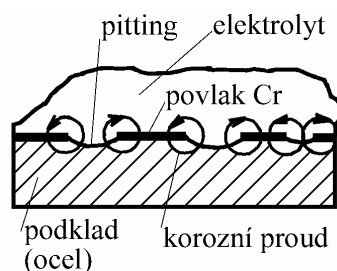
Obr. 3.16: Oblasti vylučování mléčných, lesklých a matných povlaků chromu

(obr. 3.16). V oblasti nižších teplot se vylučují převážně matné, nekvalitní křehké povlaky s omezeným použitím. V oblasti středních teplot se vylučují lesklé tvrdé povlaky odolné proti opotře-



Obr. 3.17: Rozložení povlaku na povrchu součásti

- a) – a*) ostrá a oblá vnější hrana,
- b) – b*) ostrý a oblý roh
- c) – c*) ostrá a oblá vnitřní hrana



Obr. 3.15: Schéma vzniku pittingové koroze podkladového kovu pod povlakem chromu

Při zhotovování chromových povlaků elektrolyticky

je základní složkou elektrolytů, ze kterých se vylučuje chromový povlak, oxid chromový CrO_3 jako nositel kovu. Optimální vylučování chromu z roztoku uvedeného oxidu je však možné pouze za určitých podmínek. Podle použité teploty a proudové hustoty se z elektrolytu s obsahem 200 g/l až 450 g/l CrO_3 a cca 1 % katalyzujících aniontů vylučují tři základní druhy chromových povlaků

bení. Při vyšších teplotách nad 60 °C se vylučují mléčné povlaky, které jsou měkké, tažné a málo pórovité. Je zřejmé, že zabezpečení optimálních podmínek chromování vyžaduje kvalitní a komplexní ověřování všech ukazatelů technologického procesu. Při elektrolytickém vylučování dochází zvláště u členitých a tvarovaných površích k vytváření povlaků s nerovnoměrnou tloušťkou – obr. 3.17.

K rovnoměrnému vylučování dochází, analogicky jako u jiných procesů, při bezproudovém zhotovování chromových povlaků. Obecně se chromová vrstva vylučuje lépe na neželezných kovech než na oceli. Proto se ocelové výrobky před chromováním poměďují.

Ozdobně-ochranné povlaky systému (Cu-Ni-Cr) využívají chromových povlaků ve třech formách: normální chromový povlak, mikrotrhlinkový chromový povlak a mikroporézní chromový povlak.

Normální chromové povlaky se vylučují ze síranového elektrolytu. Musí vykazovat minimální tloušťku 0,3 μm .

Mikrotrhlinkové povlaky se vytvářejí na niklové vrstvě. Nejprve se vytvoří vrstva lesklého niklu, na této vrstvě tenká vrstva (2 μm) niklového povlaku obsahující přísady pro zvýšení vnitřního pnutí. Po následném chromování způsobí vytvořená tenká vrstva chromu (0,3 μm) roztrhání niklového povlaku na hustou síť. Vytváří se tak velké množství mikročlánků Ni-Cr s nízkou korozní rychlostí.

Mikroporézní povlaky se vylučují z klasické chromové lázně na povlak niklu. Nejprve se vyloučí vrstva lesklého niklu, na ní tenká vrstva (do 2 μm) niklového povlaku s mechanickými částicemi o velikosti 0,01 μm až 0,5 μm . Chromový povlak se vylučuje pouze na niklu, v místech inertní částice se na povrchu vytvářejí póry. V takto vytvořené husté síti pórů probíhá koroze malou rychlostí.

Tvrdé chromové povlaky jsou funkční povlaky, vyznačující se vysokou tvrdostí a odolností proti opotřebení. Jsou vhodné zejména pro výrobky z uhlíkové nebo nízkolegované konstrukční oceli, nevhodnými podkladovými kovy jsou měď, hliník a jejich slitiny. Pro zabezpečení dobré přilnavosti povlaku k podkladovému kovu se povrch před povlakováním anodicky naleptává. Tvrdé povlaky s nízkým vnitřním pnutím se získávají pulzním pokovováním.

Pórovité povlaky patří mezi funkční povlaky pro zlepšení adheze maziva na povrchu. Lesklé chromové povlaky jsou totiž pro dostatečnou adhezi maziva naprosto nevyhovující a vzájemný pohyb součástí probíhá za suchého tření, které zvyšuje neúměrně opotřebení a často porušuje dokonce funkci součástí. Zvýšení pórovitosti chromového povlaku lze dosáhnout buď předúpravou před chromováním nebo dodatečným leptáním chromového povlaku. Předúprava spočívá ve zvýšení původní drsnosti, např. broušením. Při chromování pak povlak drsnost kopíruje. Leptání je nejvýhodnější buď anodické v chromovací lázni při vysoké proudové hustotě nebo katodické v H_2SO_4 nebo NaOH .

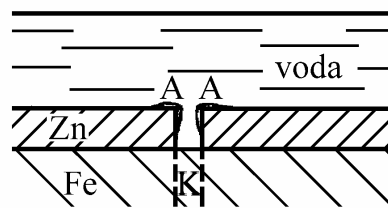
Černé chromové povlaky se v širokém měřítku používají jako dekorativní nebo dekorativně-ochranné povlaky. Jsou vhodné pro povrchovou úpravu řady strojírenských výrobků, přístrojovou techniku, zařízení ve zdravotnictví, bižuterii ap. Povlaky se vyznačují celkově dobrou protikorozní odolností, která je nejvyšší mezi černými kovovými povlaky. Pro svou vysokou pohltivost a nízkou termální emisivitu v infračervené oblasti jsou povlaky využívány při výrobě solárních kolektorů. Povlaky se vylučují z elektrolytů obsahujících oxid chromový, avšak za nepřítomnosti kyseliny sírové. Černého zbarvení se dosahuje přidávkou vhodných látek, např. fluorokřemičitanů, fluorohlinitanů, fluoridů aj. Kvalitních výsledků je dosahováno přidávkou alifatických karboxylových kyselin nebo jejich solí, např. kyseliny octové, kyseliny propionové apod.

Zinkování

Široký aplikační rozsah zinkových ochranných povlaků, zejména na oceli, je důsledkem dlouholetých znalostí o dobré korozní odolnosti zinku, která je v řadě exploatačních prostředí významně lepší než odolnost oceli v týchž podmínkách.

Vlastnosti zinkových povlaků jsou závislé na způsobu zhotovování. Největší pozornost se věnuje povlakům s určením k protikorozi ochraně. Často se uvádí, že zinek chrání ocel elektrochemicky jako "obětovaná anoda". Je-li povlak zinku a podkladová ocel v kontaktu s vodivým elektrolytem, tvoří zinek jako elektronegovnější kov anodu (obr. 3.18).

Ochrana je však doplňována i druhým způsobem. Při působení korozního prostředí na pozinkované výrobky se na povrchu povlaku tvoří ochranné vrstvy, které jsou (pokud není atmosféra silně znečištěná) značně stabilní. Tato vrstva se následkem povětrnostních vlivů postupně rozrušuje („odprašuje“), ale současně vytváří nová. Tak z hlediska času postupně klesá tloušťka povlaku. Přitom korozní rychlost je podstatně nižší než koroze podkladové oceli.



Obr. 3.18: Anodická funkce zinkového povlaku na železe

Významné je poznání, že úbytek zinkových povlaků je přímo úměrný času a tak lze predikovat pro dané podmínky dobu života povlaku určité tloušťky nebo obráceně, pro dané podmínky a předpokládaný čas životnosti možno volit tloušťku povlaku. To platí především pro povlaky v atmosférických podmínkách bez extrémního znečištění. Pro tyto případy se využívá vhodných kombinací zinkových povlaků s nátěry. Jinak se zinkových povlaků k ochraně oceli užívá u prostředků námořní dopravy, podzemních potrubních systémů, hydrotechnických zařízení, vojenské techniky a výbroje. aj.

Koroze zinku při vysokých teplotách a vysoké vlhkosti (např. v tropech) je rychlá a vyúsťuje v tvorbu objemných korozních bílých povlaků obvykle bazického uhličitane zinečnatého. Jedna z nejlepších metod, zpomalující tuto korozi, je chromátování. Pro tato prostředí byly povlaky zinku nahrazovány dříve povlaky kadmia, které jsou však z ekologického hlediska omezovány.

Zinkové povlaky jsou obvykle vytvářeny elektrolyticky, ponorem v tavenině nebo stříkáním roztaveného zinku. Pro náročnější podmínky s vyšší agresivitou se zinkové povlaky upravují konverzní vrstvou a opatřují vhodným nátěrem.

Proces zhotovování zinkových povlaků ponorem v tavenině kovu se označuje jako žárové zinkování ponorem. *Žárové zinkování* se využívá k tvorbě povlaků především na nízkouhlíkových ocelích (tř. 10, 11, 12) a litině, jejichž povrch byl připraven otryskáním.

Zinkový povlak, zhotovovaný ponorem výrobku do taveniny zinku při teplotě 420 °C až 450 °C, neobsahuje jen čistý kov. Podle podmínek zinkování se vytvářejí povlaky zinek-železo s rozdílnou strukturou. Pro odstranění nežádoucích vlastností, zejména křehkosti povlaku, se přidávají legující přísady, např. hliník. Dnes se obsah hliníku podstatně zvyšuje, využívají se slitinové povlaky, jejichž popis je uveden v části 3.5.3 .

Výrobky se před ponorem výrobku do lázně roztaveného kovu ponořují do lázně tavidla, čímž se stává povrch aktivnější.

Žárovým nástřikem kovu lze vytvářet povlaky odolné proti opotřebení nebo k ochraně proti korozi. Povlaky jsou určeny zejména pro dlouhodobou ochranu těch výrobků, u nichž se požaduje životnost

větší jak 10 roků. Pro podmínky vyšší agresivity prostředí se povlak kombinuje s vhodnými typy nátěrových systémů. Podmínkou je zabezpečení dobrého zakotvení nátěru k zinkovému povlaku, např. silikátováním. Opačně pro krátkodobou ochranu není žárové stříkání účelné.

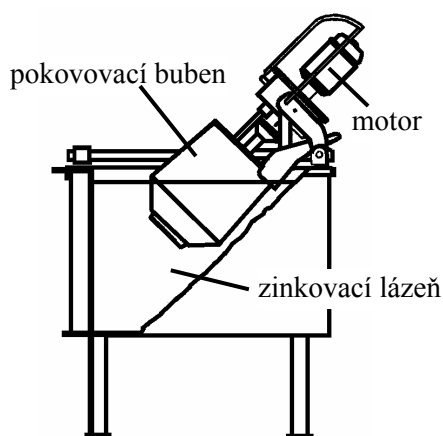
Proces žárového stříkání je složen ze čtyř základních fází:

- roztavení zinku,
- urychlení a rozprašování částic roztaveného kovu,
- let částic na povrch,
- tvorba povlaku.

Tavení zinku se provádí buď pomocí plamene kyslíkoplynového (resp. vzduchoplynového) nebo obloukovým (resp. odporovým či indukčním) elektrickým ohřevem. Podle toho se rozeznává žárový nástřik obvykle označovaný jako metalizace plynová a metalizace elektrická.

Zinek se k tavení dodává buď ve formě drátu nebo prášku. Roztavení zinku i další fáze metalizačního procesu se provádí v metalizačních pistolích různé konstrukce a různého principu – viz *obr. 3.12*.

Elektrolytické zinkování je procesem vhodným zejména k ochraně ocelových výrobků proti korozi. Vhodné jsou výrobky menších rozměrů, kterým svým tvarem umožňují vyloučit povlak požadované jakosti a oplachem odstranit zbytky lázně. Výrobky se pokovují na závěsech nebo hromadně v bubnech či zvonech. Samostatnou oblastí zhotovování je kontinuální pokovování pásů a drátů.



Obr. 3.19: Schéma zhotovování zinkového povlaku v pokovovacím zvonu

Vylučování zinkových povlaků je umožněno vysokou hodnotou přepětí vodíku na zinku. K obvyklým silně kyselým elektrolytům patří elektrolyty síranové, chloridové a fluoroboritanové. Základní složkou – nositelem kovu jsou zinečnaté soli: síran zinečnatý ZnSO_4 , chlorid zinečnatý ZnCl_2 a fluoroboritan zinečnatý $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2$. Slabě kyselé elektrolyty se používají pro vylučování ochranných i dekorativních zinkových povlaků při závěsovém i hromadném pokovování (*obr. 3.19*). Pokud se povlaky dodatečně upraví chromátováním, je jejich vzhled obdobný povlakům Ni-Cr.

Povlaky získané z alkalických kyanidových elektrolytů se vyznačují jemnou strukturou a vysokou hloubkovou účinností.

Některé elektrolyticky vyloučené zinkové povlaky ale nevyhovují vzhledovým požadavkům a proto se dodatečně provádí jejich úprava vyjasňováním, chromátováním, př. fosfátováním.

Při *vyjasňování* se nestejně vybarvené a pololesklé povlaky ponořují do 1 %ního roztoku kyseliny dusičné. Povlaky dosahují vyjasňováním vysokého lesku a stříbřitého vzhledu.

Chromátováním vznikají na zinkových povlacích buď bezbarvé vrstvy slabě irizující nebo v různých barvách. Bližší popis chromátování je uveden v části 3.4.2.

Obdobně jako chromátováním lze *fosfátováním* vytvářet vhodný podklad pod nátěr nebo zvyšovat protikorozi odolnost. Dodatečným nátěrem se podstatně zvyšuje životnost zinkového povlaku, jak je zřejmé z tab. 3.7.

Tab. 3.7: Směrné hodnoty životnosti zinkových povlaků

Typ zinkového povlaku	Dodatečná úprava povlaku	Životnost [roky]
Metalizovaný zinek 160 μm	-	30 (středně agresivní atmosféra)
Metalizovaný zinek 160 μm	Dvouvrstvý nátěr	10 (silně agresivní atmosféra)
Metalizovaný zinek 200 μm	Dvouvrstvý nátěr	30 (silně agresivní atmosféra)

Stříbření

Povlaky ze stříbra se uplatňují jako dekorativní i funkční povlaky na bižuterii, špercích a jiných ozdobných předmětech, hudebních nástrojích, z technických výrobků u součástí chemických aparatur a především v širokém sortimentu elektrosoučástí a elektronických prvků.

Stříbrné povlaky se zhotovují téměř výhradně z kyanidových elektrolytů. Povlaky vyloučené ze standardních stříbrících lázní jsou převážně matné a drsné. Výrazné změny nejen dekorativní, ale i funkční, se dosahují náhradním elektrolytickým rhodiováním.

V některých případech se využívá bezproudového stříbření. Povlaky se vylučují na výrobcích z mědi nebo slitin mědi. Stříbření je třeba provádět kontaktním způsobem, tj. v kontaktu povlakovaného výrobku s hliníkem. Ocelové, zinkové, hliníkové aj. výrobky se před pokovováním upravují povlakem mědi, resp. povlakem niklu.

Nevýhodou stříbrných povlaků je jejich tmavnutí vlivem atmosféry znečištěné zejména sirnými sloučeninami. Pro zvýšení odolnosti povlaků proti těmto účinkům se povlaky buď dodatečně upravují chromátováním nebo opatřují transparentními laky.

Zlacení

Zlato bylo od dávných dob považováno za kov s nejlepšími vzhledovými vlastnostmi. Tento kov se však vyznačuje též nejvyšší chemickou odolností. Jeho nevýhodou je, že je měkké a málo odolné proti otěru.

Zlaté povlaky se vylučují bezproudově nebo elektrolyticky. Podkladovým kovem bývá zpravidla nikl, měď a slitiny mědi, stříbro, kovár, ve speciálnějších případech slitiny hliníku.

Zlaté povlaky se využívají hlavně pro dekorativní účely (zlatnictví, hodinářský průmysl, optika, aj.) a technické účely, přednostně v mikroelektronice. Pro zlacené vývody elektronických zařízení jsou zlaté povlaky ale málo vhodné. Při tvarování vývodů dochází po provedeném ohybu k mechanickým napětím, které mohou iniciovat mezikrystalovou korozi. Tam, kde je požadována maximální spolehlivost, se používá povlaků slitinových vyznačujících se vyšší mechanickou odolností.

Rhodiumování

Povlaky, získané rhodiumáním, jsou vysoce lesklé, tvrdé (tvrdostí se řadí hned za chromové) a na atmosféře nemění vzhled ani za přítomnosti sirných sloučenin. Vylučují se na stříbrné, postříbřené, poniklované nebo pozlacené výrobky v tloušťce 0,5 μm až 1 μm , výjimečně při požadavku dlouhodobé spolehlivosti v těžkých korozních podmínkách i větší (např. v dolech a chemickém průmyslu).

3.5.3 Slitinové povlaky

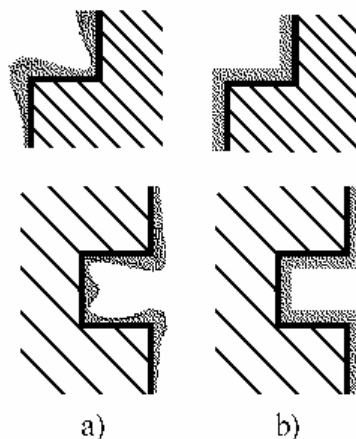
Orientace na nové druhy povrchových úprav, kterými je dosahováno zcela nových, kvalitativně dokonalejších vlastností (zejména funkčních), vyústilo k nebývalé intenzitě prací v oblasti slitinových povlaků. Slitinové povlaky jsou kovové depozity, které vhodnou volbou legujících prvků, jejich optimálním obsahem a způsobem zhotovování, dosahují po nanesení na povrch zcela nových, kvalitativně dokonalejších vlastností. Jsou schopny zabezpečit náročné, zvyšující se požadavky na protikorozi ochranu i na fyzikální vlastnosti (povrchovou tvrdost, kluznost, otěr a další).

Slitinové povlaky na bázi niklu

Ve srovnání s niklováním je zhotovování slitinových povlaků na bázi niklu značně ekonomičtější a současně umožňuje dosáhnout větší variability funkčních vlastností i korozní odolnosti.

Velká pozornost je věnována povlakům *nikl-fosfor* (Ni-P). Autorství se přisuzuje Brennerovi a Ridellimu, kteří zprávu o povlacích Ni-P publikovali již v roce 1946. U chemicky vylučovaných povlaků Ni-P je především ceněna rovnoměrnost pokovovaného povlaku na tvarově složitých součástech, což povlaky elektrochemického niklu nelze dosáhnout – obr. 3.20.

Významná je též u povlaků Ni-P jejich možnost dodatečného tepelného zpracování vedoucí ke zvýšení jejich tvrdosti. Porovnání tvrdosti povlaků elektrochemického a chemického niklování je v tab. 3.8.



Obr. 3. 20: Rovnoměrnost Ni povlaku zhotoveného elektrochemicky (a) a Ni-P povlaku zhotoveného chemicky bezproudově (b)

Tab. 3.8: Tvrdost chemicky a elektrochemicky vylučovaných povlaků niklu

Typ niklového povlaku	Tepelné zpracování	Tvrdost [HV]
Elektrochemický nikl standard	neprovedeno	150 až 200
Elektrochemický nikl tvrdý	neprovedeno	380 až 480
Chemický slitinový nikl Ni-P	neprovedeno	500 až 700
Chemický slitinový nikl Ni-P	provedeno	850 až 950

Kvalitních protikoročních vlastností dosahuje povlak při obsahu fosforu v rozmezí 10 % až 13 %, přičemž korozní odolnost je podmíněna minimálním obsahem fosforu 8,5 hmot. %.

Charakteristické pro povlak Ni-P jsou jeho magnetické vlastnosti. Pokud je obsah fosforu v povlaku pod 8,5 %, je povlak ferromagnetický, při vyšším obsahu fosforu se stává povlak nemagnetickým.

Slitinové povlaky nikl-železo (Ni-Fe) se využívají jako mezivrstvy při použití niklových povlaků nebo jako antikoroční a dekorativní povlaky. Pokud povlaky obsahují méně než 40 % železa, jsou povlaky vhodné pro své magnetické vlastnosti u elektrochemických a mikroelektronických systémů, např. paměťových prvků počítačů. Elektrolytické vylučování těchto slitinových povlaků lze provádět z modifikované Wattsovy lázně.

Od roku 1973 se využívá ke zhotovování těchto slitinových povlaků i ultrazvuk, kterým se přispívá ke zvýšení obsahu železa v povlaku a tvrdosti slitinového povlaku.

Slitinové povlaky nikl-kobalt (Ni-Co) se využívají velice často jako ochranně-dekorativní povlaky a jako povlaky s vysokou korozní odolností, tvrdostí a odolností proti opotřebení. Povlaků se využívá především pro součásti prostředků přenosu informací.

Slitinové povlaky nikl-cín (Ni-Sn) obsahují 65 % niklu a 35 % cínu. Mohou být vytvářeny na oceli, mědi, mosazi a niklu. Povlaky se používají jako dekorativní, lze jimi nahradit povlaky dekorativního chromu. Povlaky mají výtečnou odolnost proti korozi, tvrdost 650 VHN, jsou lesklé a rovnoměrné.

Slitinové povlaky nikl-fosfor-cín (Ni-P-Sn) mají obvykle složení Ni 89 %, P 9 %, Sn 2 %. Vyloučené povlaky jsou lesklé a mají vysokou korozní odolnost. Dosahují tvrdosti 550 HV. Odolnost vůči otěru je podobná povlaku Ni-P10. Korozní odolnost povlaku o tloušťce 20 µm dosahuje až 4 000 hodin v solné mlze dle DIN 50 021 SS; ve srovnání s povlakem Ni-P10 je korozní odolnost mnohem vyšší.

Slitinové povlaky na bázi zinku

Použití slitinových povlaků na bázi zinku dovoluje, ve srovnání s povlaky klasického zinku, řešit vyšší korozní odolnost podkladového kovu a lepší vzhled, u hutních materiálů pak zlepšit tvářecí schopnosti. Z legujících prvků, které se využívají nejčastěji, se pro zinkové slitinové povlaky používá nikl, železo, kobalt, mangan, hliník. Konečnou úpravou bývá chromátování nebo nátěrový systém.

Slitinové povlaky zinek-nikl (Zn-Ni) jsou představiteli povlaků se zvýšenou korozní odolností a dekorativním vzhledem. Povlaky obsahují od 1 % do 28 % niklu a mají oproti povlakům zinku korozní odolnost vyšší. Ta významně stoupá v rozmezí 3 hmot. % až 12 hmot. % Ni, při obsahu nad oblast hranici 14 hmot. % Ni odolnost klesá.

Slitinové povlaky zinek-hliník (Zn-Al) se dělí na dvě základní skupiny povlaků průmyslově využitelných v širokém měřítku:

- povlaky s vysokým obsahem hliníku se používají na pokovování ocelových pásů. Povlaky mají složení: 55 % Al, 43 % až 44 % Zn, zbytek křemík a další kovy. Dosahují tloušťky cca 20 μm a mají minimálně dvojnásobnou ochrannou účinnost než klasické zinkové povlaky,
- povlaky s nízkým obsahem hliníku se vyznačují vysokou přilnavostí a tažností. Protikorozní odolnost je vyšší než u povlaků zinku. Povlaky lze kombinovat s vhodným nátěrovým systémem.

Slitinové povlaky zinek-kobalt (Zn-Co) mají při obsahu cca 1 hmot. % kobaltu přibližně třikrát vyšší korozní odolnost než klasický zinkový povlak. Slitinové povlaky zinku vysoce legované kobaltem (obsah Co $\approx$ 15 hmot.%) jsou používány jako náhrada dekorativního chromování při hromadném pokovování drobných dílců.

Slitinové povlaky zinek-železo (Zn-Fe) se vyznačují dobrou korozní odolností. Používá se kombinace primárního povlaku Zn-Fe s obsahem cca 20 % železa (tloušťka povlaku Zn-Fe₂₀ $\sim$ 3 μm) a sekundárního povlaku tl. $\sim$ 0,8 μm obsahujícího až 85 % železa (Zn-Fe₈₅). Tato kombinace po vhodné konverzní úpravě (např. organickými silikáty – viz část 3.4.3) zabezpečuje dokonalou přilnavost nátěrů.

Oproti klasickému zinkovému povlaku s nátěrem se použitím slitinového povlaku zinku s nátěrem zvyšuje korozní odolnost až trojnásobně. Pro další zvýšení korozní odolnosti a zvýšení přilnavosti nátěrů je používána vedle kombinace slitinových povlaků Zn-Fe s různým obsahem železa, také vzájemná kombinace slitinových povlaků Zn-Ni a Zn-Fe₈₅.

Slitinové povlaky na bázi chromu

Slitinové povlaky na bázi chromu se zhotovují jako:

- ochranně-dekorativní,
- odolné proti opotřebení,
- povlaky s jinými funkčními vlastnostmi.

Pro *slitinové povlaky chrom-molybden (Cr-Mo)* je charakteristická vysoká odolnost proti opotřebení, a to zejména v podmínkách zvýšené agresivity prostředí. Povlaky mají mimořádnou schopnost pasivace. Obsah molybdenu se pohybuje v rozmezí od 0,5 % do 1,5 %.

Slitinové povlaky chrom-titan (Cr-Ti) umožňují oproti chromování podstatně snížit navodíkování základního kovu. Obsah titanu ve slitině se pohybuje od setin procent do 0,5 %.

Slitinové povlaky na bázi železa

Slitinové povlaky železo-nikl (Fe-Ni) jsou významné pro mnoho průmyslových aplikací, zejména pak v leteckém průmyslu, kde jsou vysoké nároky na rozměrovou stabilitu použitých materiálů při změnách teploty.

Nejznámější binární slitinou je slitina obsahující 64 % Fe a 36 % Ni (invar). Obsah železa v povlaku se pohybuje od 55 % do 65 %. Slitinový povlak je určen pro náročná korozní prostředí, kde vykazuje

vysokou korozní odolnost. Povlak současně zabezpečuje i jiné funkce. Získané povlaky jsou lesklé až pololesklé a mají dobrou přilnavost k podkladovému kovu.

Slitinové povlaky na bázi mědi

Mezi nejznámější slitiny mědi patří mosaz (slitina Cu-Zn) a bronz (slitina Cu-Sn). Povlaky těchto slitin se používají hlavně jako dekorativní a ochranné povlaky na oceli.

Slitinové povlaky měď-zinek (Cu-Zn) jsou určeny pro dekorativní mosazení. Zhotovený povlak je jednofázovým tuhým roztokem zinku v mědi s obsahem mědi 5 % až 30 % (bílá mosaz), do obsahu 72 % (žlutá mosaz) nebo nad 80 % Cu (červeně žluté mosazi). Povlaky jsou velmi kompaktní, jemně krystalické a patří k oblíbeným dekorativním povrchovým úpravám.

Slitinové povlaky měď-cín (Cu-Sn) se zhotovují převážně ve dvou variantách. Povlaky obsahující 10 % až 20 % cínu se využívají při nitridaci oceli nebo jako antifrikční materiály. Mohou i nahrazovat měď nebo nikl v dekorativně-ochranných povlakových systémech. Pokud slitinový povlak obsahuje 40 % až 45 % cínu, vyznačuje se stříbrným leskem, má odolnost proti tmavnutí a vysokou tvrdost. Povlaky se využívají k povlakování souprav ke stolování jako náhrada stříbrných povlaků a k jiným technickým i dekorativním účelům. Povlaky lze též využít jako mezivrstvy v povlakových systémech mosaz-zinek-chrom nebo mosaz-chrom, případně pod slitinové povlaky.

Slitinové povlaky na bázi stříbra

Ve srovnání s klasickými povlaky stříbra mají slitinové povlaky větší odolnost proti korozi, zejména proti černání v atmosférách obsahujících sírné sloučeniny, větší odolnost proti oděru a lepší některé další mechanické vlastnosti. U některých typů povlaků klesá oproti povlakům stříbra elektrická a tepelná vodivost. Ze slitinových povlaků stříbra se nejvíce rozšířilo využití povlaků typu Ag-Sb, Ag-Pd a Ag-In.

Slitinové povlaky na bázi zlata

Slitinové povlaky se vyznačují několikanásobně větší odolností proti opotřebení a proti korozi než klasické povlaky zlata. Prakticky bezpórovitých povlaků se dosahuje při tloušťce 3 μm . Nejčastěji se využívá slitinových povlaků Au-Co, Au-Ni, Au-Ag, Au-Cu, Au-In.

3.5.4 Disperzní (kompozitní) povlaky

Stoupající požadavky na technickou spolehlivost výrobků jsou hnací silou hledání nových materiálů netradičních vlastností. Jednou z možností jsou materiály, které obsahují další dispergovanou fázi, často označované jako kompozity. Analogicky dochází i k řešení jedné z aplikačních forem – kompozitních povlaků.

Disperzní (kompozitní) povlaky jsou v podstatě klasické povlaky kovů nebo slitin, ve kterých jsou zabudovány jedna nebo více nekovových fází, které se vylučují při elektrochemickém nebo chemic-

kém zhotovování současně s povlakem. Vkládané částice musí mít fyzikálně-chemické vlastnosti kompatibilní s vlastnostmi kovového nebo slitinového povlaku.

Obecný popis a charakteristika

V nejobecnějším slova smyslu se za *kompozit* považuje takový materiál, který není čistá látka a obsahuje více než jednu dispergovanou složku. Tato starší definice má dvě zásadní nevýhody. Předně se jedná o nesmírnou šíři sortimentu možných kompozitů (přírodních látek, betonu, nátěrových hmot aj.). Za druhé, definice nezdůrazňuje vícefunkčnost kompozitů. Proto je výhodnější kompozit definovat jako materiálový systém, který je složen nejméně ze dvou fází, z nichž alespoň jedna je pevná, s makroskopicky rozeznatelným rozhraním mezi fázemi. Systémem se dosahuje takových vlastností, které nemohou být dosaženy kteroukoli složkou samostatně nebo jejich prostou sumací.

Velmi významné pro povrchové úpravy je rozdělení kompozitních materiálů, a to ze dvou základních pohledů:

- podle základní (spojité) fáze, tzv. *matrice*, se kompozity rozdělují na:
 - ❖ kovové (např. slitiny, kovy s obsahem dispergované složky, kovy vyztužené vlákny ap.),
 - ❖ polymerní (např. termoplasty s obsahem plniv ap.),
 - ❖ anorganické, zejména keramické a silikátové.
- podle struktury nebo geometrické charakteristiky vložené (dispergované) fáze do matrice:
 - ❖ disperzní kompozity (disperzní zpevněné kovy nebo slitiny),
 - ❖ částicové kompozity s obsahem částic pravidelných či nepravidelných tvarů,
 - ❖ vláknové kompozity s obsahem neuspořádaných nebo orientovaných vláken.

Z hlediska tvorby ochranných povlaků jsou nejvýznamnější ty kompozitní materiály, které jako základní fázi povlaku obsahují kov, tedy především tzv. *kovovou matici*. Mezi kovové kompozity však patří též významná skupina slitin. Rozlišení mezi slitinou a kovovým kompozitem se často definuje následovně: od slitin se kompozit liší tím, že jednotlivé složky si ponechávají své charakteristiky, u nichž se v systému uplatní pouze jejich přednosti a potlačí nedostatky.

Analogicky lze proto provést definici kovových kompozitních povlaků (a to za předpokladu, že slitinový povlak bude považován za homogenní):

Kovový kompozitní povlak, vytvářený na podkladovém kovu je povlakový systém složený z více fází, z nichž základní matrice tvořená kovem (slitinou) a fáze vložená do kovové matrice si ponechávají své charakteristiky, z nichž se v povlaku uplatňují především charakteristiky pozitivní a to nejlépe synergicky.

Jako každá definice má i tato definice kovového kompozitního povlaku značná úskalí. Zejména se jedná o zmíněnou synergii. Ne vždy je dosahováno lepších výsledků než pouhou aditivností jednotlivých fází. Podstatné je, že použitím kompozitních povlaků dochází k řízené (návrhové) formulaci

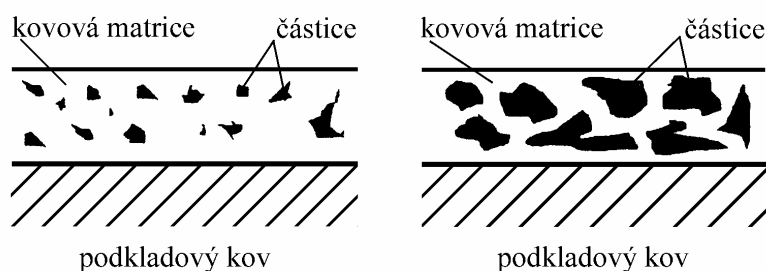
vlastností, které jsou požadovány. Jde zejména o návrh povlaku s vysokou tvrdostí, odolností proti opotřebení, vysokým teplotám ap.

Jako kovových matic je nejčastěji využíváno:

- matrice vylučované elektrochemicky – kovy: Ni, Cr, Cu, Mo, Co,
- matrice vylučované elektrochemicky – slitiny: Ni-Co, Fe-Ni, Ni-Fe-Cr,
- matrice vylučované chemicky – slitiny: Ni-P, Ni-Co, Ni-Zn.

Vkládanou fází bývají oxidy kovů, karbidy křemíku, chromu nebo wolframu, nitridy (např. boru) a značně užívaná je vhodná aplikace uhlíku, skla a plastů. Vkládané částice musí být vyhovujících rozměrů jak z hlediska možnosti zhotovování povlaků, tak z hlediska dosažení požadovaných vlastností.

Podle druhu se velikost částic pohybuje od setin mikrometru až do desítek mikrometrů. Je-li velikost částic menší než $0,1\ \mu\text{m}$ a kompozitní povlak jich neobsahuje více jak 15 obj. %, označují se kompozitní povlaky *disperzně zpevněné*. Opačně, jsou-li dispergované částice větší než $0,1\ \mu\text{m}$ a objemově je jich více jak 15 %, označují se kompozitní povlaky jako *částicové* - obr. 3.21. Požadavkem je kompatibilita částic se základní kovovou maticí za tvorby kovového disperzního či částicového (nebo vláknitého) kompozitního povlaku.

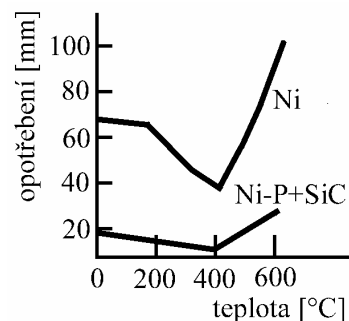


Obr. 3.21: Kompozitní povlak disperzně zpevněný (vlevo) a částicový (vpravo)

V další části jsou uvedeny některé příklady kovových (slitinových) disperzních povlaků.

Kompozitní povlaky na bázi niklu

Jak vyplývá z obr. 3.22, kompozitní povlaky na bázi niklu, resp. na bázi nikl-fosfor se vyznačují vysokou tvrdostí, odolností proti opotřebení za současné vysoké protikorozní odolnosti. Povlaky se připravují galvanicky, obvykle za mechanického míchání pro lepší dispergaci vkládané fáze.



Obr. 3.22: Závislost opotřebení povlaků niklu a kompozitu Ni-P-SiC na teplotě tepelné úpravy

Kompozitní povlaky nikl-fosfor-karbid křemíku

Uplatnění těchto kompozitních povlaků je pro jejich vysokou tvrdost a odolnost proti opotřebení u vysoce namáhaných částí letecké techniky, námořních lodí a v automobilovém průmyslu.

Povlakem se opatřují i řezné nástroje. Povlaky tloušťky 50 µm obsahující 3,5 % P a 2,2 % SiC lze připravit např. z elektrolytu a za podmínek uvedených v tab. 3.9 nebo povlak lze zhotovit i bezproudově.

Tab.3.9: Směrné složení elektrolytu a podmínky jeho použití při zhotovování povlaku Ni-P-SiC

Složka	Obsah složky [g/l]
Ni(H ₂ NSO ₃) ₂	400 až 600
NiCl ₂ .6 H ₂ O	3 až 8
H ₃ BO ₃	30 až 40
NaH ₂ PO ₂	3 až 6
SiC Ø 1 µm až 3 µm	120 až 180
Povrchově aktivní látka	0,2 až 0,4
<i>Pracovní podmínky:</i>	
Teplota [°C]	55 až 60
pH	4,5
Proudová hustota [A.dm ⁻²]	10 až 20

Zhotovené kompozitní povlaky, pokud nejsou tepelně upravené, mají tvrdost HV 500 až 800, tepelnou úpravou mění tvrdost své hodnoty dle použité teploty. Tepelnou úpravou při 400 °C se u povlaku dosahuje nejvyšší odolnosti proti opotřebení - obr. 3.22.

K obdobným povlakům patří kompozity s niklovou nebo kobaltovou matricí se zabudovanou pevnou fází obsahující např. chrom, hliník a yttrium.

Kompozitní povlaky Ni-SiC

Povlaky se vytvářejí obdobně jako kompozitní povlaky Ni-P-SiC, pouze elektrolyt neobsahuje fosforan sodný. Na rozdíl od povlaku Ni-P-SiC klesá u povlaku Ni-SiC tvrdost tepelnou úpravou.

Kompozitní povlaky nikl - kobalt - karbid křemíku

Povlaky lze získat z elektrolytů určených pro zhotovování slitinových povlaků Ni-Co po přidání částic SiC velikosti jeden až pět mikronů v množství 100 až 150 g.l⁻¹ elektrolytu. Povlaky obvykle obsahují 29 ± 3 % Co, obsah SiC závisí na proudové hustotě. Povlaky se vyznačují vysokou tvrdostí (HV > 800), dobrou frikční schopností bez použití maziv a výtečnou odolností vůči opotřebení (závislou na teplotě). Maxima tvrdosti povlaku se dosahuje při obsahu 40 % Co a 3 % SiC.

Kompozitní povlaky Ni-polytetrafluorethylen

V období let 1984 až 1985 byla v USA ověřována možnost bezproudového vylučování těchto povlaků pro potřeby leteckého průmyslu, elektroniky a pro zbraňové systémy.

Povlaky se vylučují z fosforanových lázní obsahujících ionty Ni^{2+} (6 g.l^{-1}) a 5 g.l^{-1} částic polytetrafluorethylenu (PTFE) velikosti $0,1 \text{ }\mu\text{m}$ až $10 \text{ }\mu\text{m}$. Vylučování se provádí při teplotě $87 \text{ }^{\circ}\text{C}$ až $92 \text{ }^{\circ}\text{C}$, pH lázně se pohybuje od 4,7 do 5,0. Povlaky obsahují 15 obj.% až 28 obj.% (8 hmot.%) PTFE a 5 % až 10% P. Zhotovené povlaky se vyznačují rovnoměrnou tloušťkou (obvykle až $10 \text{ }\mu\text{m}$), dobrou korozní odolností a odolností proti opotřebení. Mají nízký koeficient tření.

Kompozitní povlaky na bázi stříbra

Kompozitní povlaky stříbro - karbid křemíku (titan, zirkon) snižují oproti stříbrným povlakům opotřebení posuvných kontaktů a eliminují přenos částic mezi povrchy kontaktu až o 80 %. Jejich použití je rozšířeno též v radiotechnice a elektronice. Při zhotovování se vychází ze standardní kyanidové lázně pro stříbření, k níž se přidává dispergovaná složka.

Kompozitní povlaky na bázi mědi

Kompozitní povlaky s měděnou matricí a dispergovanou složkou na bázi grafitu, sulfidu molybdenu nebo baria se vyznačují samomaznými vlastnostmi.

Kompozitní povlaky na bázi chromu

Kompozitní povlaky s chromovou matricí a dispergovanou složkou se vyznačují vysokou tvrdostí, odolností proti korozi a oteruvzdorností.

3.6 Organické povlaky (nátěrové systémy)

Organické povlaky patří mezi nejvýznamnější a nejrozšířenější povrchové úpravy. Podíl technologií zhotovování organických povlaků na celkovém vytváření povlaků a povlakových systémů povrchových úprav je odhadován na 90 %.

Organické povlaky se zhotovují podle typu podkladu a účelu použití aplikací nátěrových hmot a jejich vzájemných kombinací tvořících nátěrové systémy.

3.6.1 Rozdělení a označování nátěrových hmot a nátěrových systémů

Základní pojmy

Pod pojmem "*nátěrová hmota*" se rozumí takový chemický přípravek, který utvoří po nanesení v tenké vrstvě na podkladu pevný, soudržný (souvislý) a přilnavý povlak – "*nátěr*".

Nátěrové hmoty (NH) jsou značně složité materiálové systémy, které obsahují:

- *Pojivo*, filmotvornou složku, která pojí pigment a spolu s ním vytváří nátěr. Rozhodujícím způsobem ovlivňuje vlastnosti nátěrových hmot a zhotovených nátěrů. Pojivo a rozpouštědlo se dohromady někdy označují jako *pojídlo*,
- *Pigment*, který dává nátěrové hmotě barevný odstín a krycí schopnost; pigment bývá kombinován s *plnidlem*,

- *Rozpouštědlo (směs rozpouštědel)* použité k rozpouštění pojiva, aby se dosáhlo vhodných reologických parametrů nátěrové hmoty a jiných aplikačních vlastností; rozpouštědlo při tvorbě nátěru obvykle vytéká.
- *Aditiva* k dalšímu zlepšení vlastností nátěrové hmoty, např. smáčedla, odpěňovače, aj.

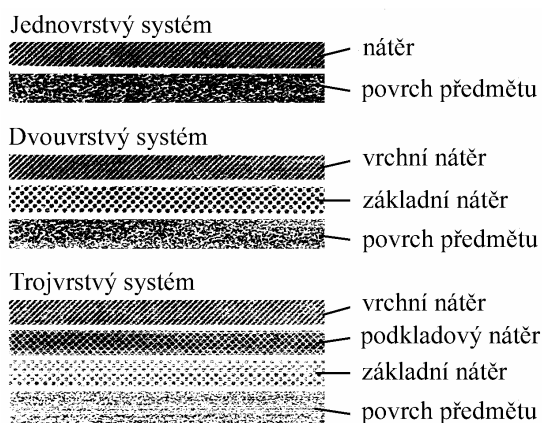
Protože se málokdy používá jednovrstvého nátěru, zavádí se pojem "*nátěrový systém*", který definuje vytvoření vzájemných kombinací jednovrstvých nátěrů (*obr. 3.23*), např.:

- kombinace nátěrů: základní – podkladový – vrchní,
- kombinace nátěrů: napouštědlo – základní – email.

Podle obsahu pigmentů se nátěrové hmoty dělí na:

- transparentní: fermeže a napouštědla, laky a politury, emulze,
- pigmentované: základní, emaily, plniče pórů a tmely.

Napouštědla jsou bezbarvé kapaliny zpravidla s nízkým obsahem netěkavých složek. Výjimkou je *na-*



pouštěcí fermež, která obsahuje více než 60 % oleje.

Napouštědla jsou určena k napouštění dřeva před dalším nátěrem. Speciální napouštědla na dřevo obsahují i biocidní látku, která chrání dřevo proti dřevokazným houbám, plísním a dalším škůdcům.

Laky jsou bezbarvé, případně transparentní nátěrové hmoty různého složení a určení. Zvláštní modifikací jsou *lazurovací laky*.

Základní barvy jsou pigmentované nátěrové hmoty, které zpravidla obsahují vyšší podíl netěkavých

Obr. 3.23: Typy nátěrových systémů

složek. Barvy určené k nátěrům kovů obsahují antikorozi pigmenty. Základní barvy jsou většinou matné. Liší se stejně jako laky složením a určením. Volba základní nátěrové hmoty je závislá na druhu emailu, který je obvykle na základní nátěr aplikován.

Emaily jsou pigmentované nátěrové hmoty, které obsahují nižší podíl pigmentu a plnidla. Emaily jsou obvykle lesklé, určené ke konečnému nátěru (poslední nátěr v nátěrovém systému). Liší se stejně jako laky a základní barvy složením a určením.

Tmely jsou nátěrové hmoty, které obsahují vysoký podíl netěkavých složek. Jsou to pastovité hmoty různého složení, používané zejména k vyrovnání nerovností podkladu před zhotovováním nátěru. Tmely jsou obvykle matné, liší se složením a určením.

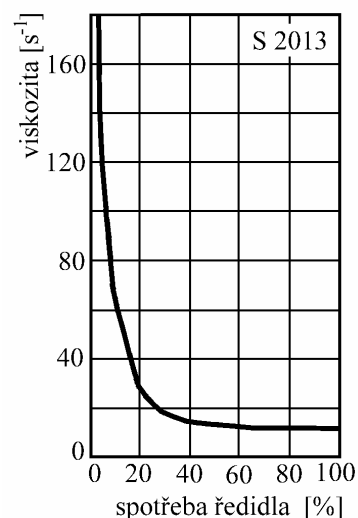
Ředidla jsou směsi organických rozpouštědel, které se používají k ředění nátěrových hmot na konzistenci vhodnou pro příslušnou technologii nanášení nátěrové hmoty na podklad. Liší se složením a určením. Příkladem je vliv ředidla na konzistenci nátěrové hmoty S 2013 – *obr. 3.24*.

Tužidla a katalyzátory jsou specifické chemické přípravky, nezbytné k chemické reakci probíhající při tvorbě nátěru z dvousložkových nátěrových hmot. Poměr nátěrové hmoty, tužidla (katalyzátoru) je určen výrobcem.

Rozdělení nátěrových hmot

Podle základní filmotvorné složky je ustálené rozdělení nátěrových hmot na několik skupin:

- A – *asfaltové*, vyráběné z přírodních asfaltů, nebo z asfaltů vznikajících destilací ropy. Použití k ochranným nátěrům kovů,
- B – *polyesterové*, vyráběné z nenasyčených polyesterových pryskyřic. Vytvrzují se pomocí iniciátoru a urychlovače nebo ultrafialovým zářením. Používají se především v nábytkářském průmyslu,
- C – *celulóзовé*, vyráběné z roztoků nitrocelulózy a syntetických pryskyřic. Hlavní výhodou je jejich rychlé schnutí, nevýhodou poměrně nízká životnost a rychlé žloutnutí,
- E – *práškové*, vyráběné ze směsi syntetických pryskyřic, pigmentů a plniv. Neobsahují žádná rozpouštědla a jejich popis je uveden v části 3.6.3,
- H – *chlorkaučukové*, na bázi chlorkaučuku. Jsou odolné proti chemickým vlivům, nejsou odolné proti ropným produktům a teplotám nad 50 °C,
- K – *silikonové*, vyráběné ze silikonových pryskyřic; odolávají vysokým teplotám,
- L – *lihové*, roztoky přírodních nebo syntetických pryskyřic v alkoholu,
- O – *olejové*, vyráběné na bázi přírodních olejů, kombinovaných s různými druhy pryskyřic.
Do této skupiny patří fermeže, fermežové barvy, olejové laky a emaily,
- S – *syntetické*, které se dále dělí na několik skupin:
 - ❖ Alkydové na vzduchu schnoucí pro vnitřní i venkovní nátěry kovů a dřeva,
 - ❖ Alkydové vypalovací k povrchové úpravě automobilů,
 - ❖ Epoxidové dvousložkové s vysokou tvrdostí a odolností proti mechanickému namáhání,
 - ❖ Epoxyesterové dvousložkové s určením pro nátěry strojních zařízení,
 - ❖ Kyselinotvrditelné dvousložkové, používané pro povrchovou úpravu nábytku,
 - ❖ Akrylátové na vzduchu schnoucí nebo vypalovací i dvousložkové,
 - ❖ Polystyrenové emaily, odolné vodě a vysoké vlhkosti,
- U – *polyuretanové*, jednosložkové nebo dvousložkové odolné laky, emaily a pružné tmely,
- V – *vodou ředitelné*, disperzní (akrylátové) k nátěrům dřeva a stavebních hmot nebo emulzní k nátěrům dřeva a kovů,



Obr. 3.24: Vliv ředidla na viskozitu syntetické barvy S 2013

- P – *pomocné prostředky*.

Podle *určení* se nátěrové hmoty rozdělují na:

- *venkovní*, určené k nátěrům výrobků umístěných v exteriérech na přímé povětrnosti,
- *vnitřní*, určené k nátěrům výrobků v interiérech,
- *kovové podklady*,
- *dřevěné podklady*,
- *jiné podklady (plasty, stavební hmoty aj.)*.

Podle *způsobu zasychání* se nátěrové hmoty rozdělují na dvě základní skupiny:

- *na vzduchu schnoucí*, zasychající při pokojové teplotě kolem 20 °C. Při nižších teplotách je zasychání pomalejší. Limitní teplota je u syntetických nátěrových hmot +5 °C, u vodou ředitelných a dvousložkových nátěrových hmot +10 °C,
- *vypalovací*, k dokonalému vytvoření nátěru potřebují vyšší teplotu. Podle teploty se rozlišují:
 - ❖ *nízko vypalovací*, potřebují teplotu 85 °C až 110 °C,
 - ❖ *vypalovací*, potřebují teplotu 125 °C až 150 °C,
 - ❖ *vysoko vypalovací*, vyžadují k vytvrzení nátěru teplotu kolem 200 °C.

Podle *počtu složek (komponent)* se nátěrové hmoty rozdělují na dvě základní skupiny:

- *jednosložkové (jednokomponentní 1K)*, nepotřebují k zasychání nebo vytvrzení další složku,
- *dvousložkové (dvoukomponentní 2K)*, potřebují k zasychání nebo vytvrzení další složku, která se podle typu nátěrové hmoty označuje jako tužidlo, katalyzátor nebo iniciátor. Předepsaný poměr obou složek a předepsanou dobu zpracovatelnosti je nutno dodržet. Jakmile začne připravená směs houstnout, nelze již naředit a dále používat.

Rozdělení nátěrových hmot se provádí i podle stupně dosaženého lesku:

- *matné*, především tmely a základní barvy,
- *pololesklé*,
- *lesklé*, určené v nátěrovém systému především jako vrchní nátěry, obvykle emaily.

Základní označování nátěrových hmot

Značení nátěrových hmot se provádí pomocí systému, který zahrnuje:

- písmenné označení nátěrové hmoty,
- za písmenem čtyřmístné číslo, jehož první číslice udává druh nátěrové hmoty,
- lomítkem,
- za lomítkem čtyřmístné číslo označující barevný odstín.

Druh významných nátěrových hmot udává čtyřmístné číslo:

- 1000 laky, fermeže, napouštědla,
- 2000 nátěrové hmoty pigmentované,
- 5000 tmely,
- 6000 ředidla,
- 7000 tužidla, katalyzátory, iniciátory,
- 8000 pomocné přípravky,

Při značení barevných odstínů podle české normy udává první číslice barevný tón, další číslice sytost odstínu:

- 0000 až 0999 bezbarvé,
- 1000 až 1999 šedé (bílé až černé),
- 2000 až 2999 hnědé,
- 3000 až 3999 fialové,
- 4000 až 4999 modré,
- 5000 až 5999 zelené,
- 6000 až 6999 žluté a okrové,
- 7000 až 7999 oranžové,
- 8000 až 8999 červené,
- 9000 až 9999 ostatní (hliníkové).

Označování barevných odstínů podle značně rozšířené vzorkovnice RAL je od českého systému odlišné a představuje několikanásobně větší množství barevných odstínů než vzorkovnice podle ČSN:

- 1000 až 1999 žluté, okrové,
- 2000 až 2999 oranžové,
- 3000 až 3999 červené,
- 4000 až 4999 fialové,
- 5000 až 5999 modré,
- 6000 až 6999 zelené,
- 7000 až 7999 šedé,
- 8000 až 8999 hnědé,
- 9000 až 9999 bílé, černé.

Je prakticky nemožné přiřadit k sobě čísla barevných odstínů mezi těmito vzorkovnicemi, přesto existují rámcové (směrné) tabulky převodu barevných odstínů, jak je uvedeno v *tab. 3.10*.

Tab. 3.10: Informativní tabulka převodu barevných odstínů podle vzorkovnic ČSN a RAL

ČSN	RAL		ČSN	RAL		ČSN	RAL		ČSN	RAL
1004	9010		2260	8023		4895	5004		6379	1022

1009	1013	2261	8002	5006	1020	6380	1033
1011	7038	2296	8008	5018	6019	6446	1007
1014	7035	2299	6013	5040	1000	6500	1017
1020	7032	2330	8024	5085	6021	6510	1034
1023	9018	2332	8025	5115	6000	6517	1024
1027	9003	2342	8007	5150	6011	6519	9014
1060	9016	2369	8026	5184	6018	6556	1006
1067	7040	2370	8028	5189	6017	7037	2007
1077	7004	2472	8015	5226	6025	7215	2005
1084	7030	2477	8011	5250	6024	7227	2003
1089	7044	2478	8012	5252	6010	7230	2000
1093	7003	2552	8017	5300	6001	7480	2011
1111	9002	2553	8016	5327	6016	7530	2008
1112	7023	2907	8022	5335	6032	7531	2006
1120	7005	2910	8014	5355	6029	7540	2010
1125	7000	3110	4009	5420	6028	7550	2009
1142	7042	3140	4005	5447	1027	7620	2004
1157	7033	3190	4001	5455	6003	7855	2001
1163	7036	3240	4002	5480	6015	8010	3015
1178	7037	3300	4003	5511	6023	8030	3012
1181	7006	3350	4008	5525	6026	8056	3022
1186	7008	3443	4006	5555	6002	8060	2012
1194	7039	3800	4007	5660	6006	8091	3014
1327	7010	4105	5023	5665	6004	8092	3017
1331	7031	4114	5024	5698	6020	8097	3018
1335	7009	4149	7001	5700	6005	8110	3031
1340	7011	4212	5012	5705	6022	8112	3027
1349	7043	4224	6027	5712	6007	8114	3026
1351	7013	4230	6033	5716	6008	8115	3024
1353	7012	4244	5009	5840	6014	8142	3020
1384	7015	4260	6034	5905	6009	8146	3019
1399	5014	4321	5019	5914	6012	8160	2002
1441	7022	4335	5018	6002	9001	8184	3000
1485	7021	4367	5021	6006	1015	8305	3004
1550	7016	4395	5015	6060	1014	8320	3002
1846	7024	4410	5017	6080	1002	8330	3001
1849	7026	4461	5000	6105	1001	8350	3003
1881	8019	4465	5001	6130	1026	8390	3005
1991	9004	4527	5016	6140	1032	8400	3016
1994	9017	4545	5007	6161	1019	8405	3013
1995	9011	4558	5005	6166	1021	8450	3009

1996	9005		4560	5010		6170	1023		8490	3011
2112	1011		4578	5020		6202	1016		8525	4004
2121	7034		4626	5022		6220	1004		8885	3007
2141	7002		4627	5002		6226	1018		9104	9006
2173	8001		4630	5003		6240	1012		9105	9007
2209	8000		4664	5013		6250	1005		9121	9019
2214	8004		4712	5011		6333	1028			
2232	8003		4800	5008		6336	1003			

Výpočet teoretické vydatnosti nátěrových hmot

Jedna z možností posouzení různých nátěrových hmot se často provádí z hlediska teoretické vydatnosti hmotnostního množství nátěrové hmoty na jednotku plochy. Pro toto porovnání jsou nutné především údaje:

- měrná hmotnost,
- obsah sušiny, vyjádřený v obj.%,
- tloušťka suché vrstvy.

Výpočet teoretické vydatnosti M se provádí podle vzorce: $M = \frac{L \cdot \rho_{nh}}{\xi_0} \cdot 100$

kde M je vydatnost ($\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$),

L je minimální tloušťka (μm),

ρ_{nh} je měrná hmotnost nátěrové hmoty ($\text{kg} \cdot \text{l}^{-1}$),

ξ_0 je obsah sušiny objemové (%), který lze vypočítat z obsahu sušiny hmotnostní ξ_m (%) podle vzorce

$$\xi_0 = 100 - \frac{(100 - \xi_m) \cdot \rho_{nh}}{\rho_{nh}}$$

Při výpočtu lze použít orientačních údajů pro měrnou hmotnost:

- rozpouštědlové nátěrové hmoty $\sim 0,85 \text{ kg} \cdot \text{l}^{-1}$,
- vodou ředitelné nátěrové hmoty $\sim 1,00 \text{ kg} \cdot \text{l}^{-1}$.

3.6.2 Nátěrové systémy na dřevo

Dřevo je třeba chránit vhodnými nátěrovými systémy, přičemž nátěr musí splňovat dva základní požadavky:

- musí chránit dřevo proti vlivům prostředí,
- musí vhodným způsobem zvýraznit jeho přírodní krásu.

Dřevěné materiály se i přes svou velkou různorodost vyznačují některými charakteristickými vlastnostmi, které je třeba respektovat pro dosažení co nejvyšší kvality výsledného nátěru. K nejtypičtějším

projevům patří schopnost dřeva absorbovat vlhkost a tedy při nátěrech nedostatečně vyschlého dřeva je možno očekávat vznik různých defektů nátěrového filmu v důsledku objemových změn dřevěného podkladu, nebo i přímou reakcí vlhkosti s vybranými složkami použitých nátěrových hmot.

Předúprava povrchu dřeva

Základní požadavek dosažení kvalitní povrchové úpravy dřeva nátěrem je mít dobře vyschlý materiál s maximálním obsahem vlhkosti do 12 %. Pryskyřičná místa je nutno odstranit vyškrabáním nebo vymytím účinným rozpouštědlem. Rovněž je třeba odstranit z povrchu případné mastnoty, zbytky po předchozí chemické předúpravě a porušené povrchové úpravy dřeva. Při opravách starých nátěrů je nejdůležitější odstranit nátěr, který nedrží, příp. i poškozené (nezdravé) dřevo. Venkovní plochy dřeva a plochy v místech s vysokou vlhkostí je nutno před vlastním nátěrem upravit fungicidním napouštědlem na ochranu proti houbám, plísním a dřevokaznému hmyzu. Ve většině případů se dřevěné povrchy vyrovnávají a jejich mechanická poškození a trhliny se opravují stěrkovými tmely. Konečné vyhlazení těchto materiálů se provádí brusnými papíry o různé zrnitosti. Přebrusy mezi jednotlivými vrstvami se provádí nejen pro vyhlazení povrchu (např. pro sražení postavených vláken), ale i ke zvýšení přilnavosti jednotlivých vrstev nátěrového systému k podkladu i mezi sebou a ke zvýšení estetické úrovně.

Bezbarvé (transparentní) nátěry dřeva

Pro povrchovou úpravu zachovávající strukturu a vzhled dřeva je k ochraně možné použít bezbarvý nebo lazurovací lak v jedné nebo lépe ve více vrstvách, čímž se dosahuje větší sytosti odstínu.

Tam, kde není povrch dřeva mechanicky namáhán, nebo není vystaven působení vyšší vlhkosti, je možné použít nitrocelulózové laky. Jejich výhodou je rychlé zasychání a vysoká transparentnost. Naopak velkou nevýhodou je nízká odolnost a sklon k žloutnutí laků vlivem UV záření. Aplikace laku se provádí především stříkáním, zhotovováním štětcem se nedosáhne rovnoměrného a lesklého povlaku.

Ani použitím vodou ředitelných laků se nedosahuje vysoké odolnosti, zejména proti vlivům povětrnosti. Vyšší odolností se vyznačují syntetické a olejové laky. Jejich nevýhodou je oproti nitrocelulózovým lakům delší zasychání a podle typu laku částečné žluté až žlutohnědé zbarvení. Dřevo se před aplikací laků napouští fermeží.

K nátěrům vyžadujícím vyšší odolnost nebo k nátěrům namáhaných ploch dřevěných výrobků (podlahy, pracovní desky aj.) se používá dvousložkových epoxidových a polyuretanových laků.

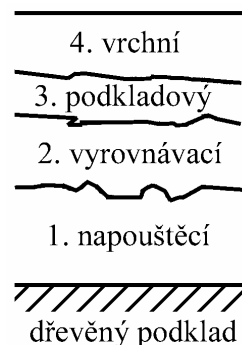
Barevné (pigmentované) nátěry dřeva

Pro povrchovou úpravu určitého barevného odstínu je nutné dřevěné plochy po napuštění nejprve vyrovnat pomocí základní barvy a tmelu a pak aplikovat vrchní email – *obr. 3.25*. Několik vrstev vrchního emailu je pro venkovní plochy lépe nanést ve více slabších vrstvách než v jedné vrstvě velké tloušťky.

Podle účelu se volí jednosložkové na vzduchu zasychající olejové, syntetické a nitrocelulózkové nátěry nebo dvoukomponentní epoxidové a polyuretanové nátěry.

V těch případech, kdy není žádoucí použití nátěrových hmot s obsahem organických rozpouštědel, jsou využívány nátěrové hmoty vodou ředitelné.

Dnes je k dispozici široký sortiment pigmentovaných nátěrových hmot různých vlastností v rozsáhlém spektru barevných odstínů, jejich vzájemná kombinace by však měla být provedena pouze podle doporučení výrobce, případně podle výsledků orientačních aplikačních zkoušek.



Obr. 3.25: Schéma nátěrového systému dřeva

3.6.3 Nátěrové systémy na kovy

Před volbou nátěrového systému na kovové povrchy je třeba dostatečně podrobně provést rozbor účelu nátěrového systému a konfrontovat požadavky na nátěrový systém s možnostmi nátěrové hmoty, resp. celého nátěrového systému. To platí i pro požadovanou předúpravu povrchu.

Předúprava povrchu

Pro předúpravu kovového povrchu pod nátěrový systém platí zásady uvedené v části 3.3.1. Je třeba odstranit mechanické nečistoty, korozní produkty, mastnotu, případně upravit geometrii povrchu k dosažení požadovaných vlastností nátěrového systému.

Bezbarvé (transparentní) nátěry

Na rozdíl od transparentních nátěrů dřeva není rozsah použití bezbarvých nátěrů kovů tak častý. Zejména pro dekorativní účely je zhotovován transparentní nátěrový systém u výrobků z mosazi, mědi, stříbra, chránící povrch kovů proti účinkům znehodnocujícího vlivu složek atmosféry (vlhkosti, kyslíku, oxidu uhličitého, sirných sloučenin). Transparentní nátěry mohou pro náročnější podmínky obsahovat vhodné inhibitory koroze.

Použití bezbarvých laků může též doplňovat pigmentovaný nátěrový systém formou konečného vrchního nátěru.

Barevné (pigmentované) nátěry

Pro povrchovou úpravu určitého barevného odstínu s ochranným účinkem je nutné kovové plochy především opatřit antikorozním nátěrem, obsahujícím *antikorozní pigment*. Na zaschlý nátěr základní barvy se nanáší obvykle podkladová barva nebo tmel, a nakonec vrchní email – *obr. 3.26*. Vrchní email je lépe, stejně jako u nátěrů dřeva, nanést ve více slabších vrstvách než v jedné velké tloušťce.

Podle účelu se volí jednosložkové na vzduchu zasychající olejové, syntetické a nitrocelulózoové nátěry nebo dvoukomponentní epoxidové a polyuretanové nátěry.

V těch případech, kdy jsou vyžadovány vyšší mechanické vlastnosti a dlouhodobá životnost nátěrového systému se používá vypalovacích nátěrových hmot.

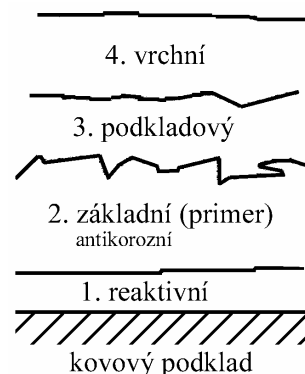
Pro nátěrové systémy odolné kyselinám se používají chlorkaučkové nátěrové hmoty. Pokud nátěrový systém má odolávat chemickému prostředí, ropným produktům, přípravkům osobní hygieny, biocidům aj., využívá se k povrchové úpravě kovů epoxidových a polyuretanových nátěrových hmot.

Ze speciálních nátěrových systémů přicházejí v úvahu nátěrové systémy na bázi silikonů odolné teplotám až 800 °C a reaktivní základové barvy pro předpravu neoxidovaných pozinkovaných a hliníkových podkladů zabezpečující přilnavost celého nátěrového systému.

Pro vysoce lesklé vrchní emaily se často používají ke konečné úpravě přeleštěním *poliše*, lešticí média na bázi přírodních a syntetických vosků, v některých případech s obsahem silikonů.

Dnes je k dispozici pro nátěry kovů široký sortiment pigmentovaných nátěrových hmot různých vlastností v rozsáhlém spektru barevných odstínů, jejich vzájemná kombinace by však měla být provedena pouze podle doporučení výrobce, případně podle výsledků orientačních aplikačních zkoušek, stejně jako v případě povrchové úpravy dřeva.

Požadovaného barevného odstínu se dosahuje mícháním v automatických zařízeních podle standardů pomocí speciálního software. Specifickou skupinou nátěrových hmot s atraktivním vzhledem jsou „*metalízy*“, nátěrové hmoty s obsahem kovových pigmentů, široce využívané např. v automobilním průmyslu.



Obr. 3.26: Schéma ochranného nátěrového systému kovového podkladu

3.6.4 Práškové nátěrové hmoty

Práškové plasty tvoří zvláštní skupinu povrchových úprav. Svou charakteristikou a způsobem nanášení se sice řadí do skupiny tzv. průmyslových nátěrových hmot, ale od nátěrových hmot se významně liší. Protože jsou svým složením a vlastnostmi blíží více k plastům než klasickým nátěrovým hmotám,

místo názvu *práškové nátěrové hmoty* (odtud známá zkratka PNH) se často používá názvu *práškové plasty*.

Původně byly práškové nátěrové hmoty určeny především k povrchové úpravě kovových materiálů, snášejících vytvrzovací teploty min. 150 °C. I dnes tyto materiály, především železo, hliník a měď u povrchové úpravy práškovými plasty převažují, i když rychle se rozvíjející vývoj v současné době už začíná nabízet speciální typy pro povrchovou úpravu např. dřeva, plastů, některých druhů keramiky, skla a teplotně málo odolných slitin, např. duralu. „Práškuje“ se výrobky tzv. bílého programu (pračky, ledničky, sporáky, mikrovlnné trouby), kovový nábytek a bytové doplňky, trezory, kryty spotřební elektroniky a výpočetní techniky, jízdní kola, sportovní nářadí a posilovací stroje, kancelářské a studijní pomůcky, díly pro automobilní průmysl, radiátory, hasící přístroje, osvětlovací tělesa a některé druhy dekorativních předmětů. Práškové nátěrové hmoty nelze použít pouze na ty výrobky, které nedolávají vytvrzovací teplotám (plasty), obsahují vlhkost (dřevo) nebo jsou silně pórovité, takže nelze dosáhnout slitého povrchu nátěru.

Konečná povrchová úprava výrobků práškovými nátěrovými hmotami je nejen významná pro svůj estetický vzhled, ale také dokáže díky svým ochranným vlastnostem podstatně zvýšit jejich životnost, pozitivně ovlivnit jejich funkčnost a rozšířit jejich použitelnost i v extrémních podmínkách, kde by bez vhodné povrchové úpravy použity být nemohly, anebo by mohly být použity jen po velmi omezenou dobu.

Výhody práškového lakování oproti klasickým povrchovým úpravám rozpouštědlovými nátěrovými hmotami spočívají především ve čtyřech skutečnostech:

- při zhotovování povlaku se nepoužívají žádná rozpouštědla,
- povlakování lze označit za prakticky bezodpadovou technologii. Dokonce práškovou nátěrovou hmotu, která neulpí na výrobcích, lze recyklovat a tím ztráty obvykle představují pouze 2 až 3 %,
- srovnatelné nebo lepší ochranné vlastnosti,
- pro většinu aplikací postačuje jednovrstvý nátěr s tloušťkou povlaku až 200 µm (u běžně dodávaných prášků).

Rozdělení práškových nátěrových hmot

Práškové nátěrové hmoty jsou tuhé formy nátěrové hmoty ve formě částic velikosti od 10 µm do 500 µm, které se po nanesení na podklad a po roztavení spojí a vytváří souvislý povlak.

Práškový plast je zpravidla tvořen syntetickou pryskyřicí, plnidlem, pigmentem a složkami pro úpravu rozlivu a vytvrzování. Na rozdíl od nátěrů neobsahují povlaky z práškových plastů antikorozi pigmenty a proto jsou kombinovány v případě povrchových úprav kovových podkladů s anorganickými nekovovými povlaky.

Povlaky práškového plastu jsou jednovrstvým nátěrovým systémem bez použití základních nátěrů. Funkční práškový povlak se zpravidla vytváří nanesením jedné vrstvy vytvrzeného práškového plastu tloušťky od 60 µm do 100 µm na předem upravený podklad. Pokud se požaduje pouze dekorativní

povlak, klesá tloušťka práškového povlaku pod 60 µm, naopak při požadavku dostatečného bariérového efektu proti vlivům prostředí se tloušťka povlaku zvyšuje na 150 µm až 200 µm. Nejrozšířenější typy práškových plastů se vyrábějí v mnoha vzhledových typech a široké paletě barevných odstínů (zpravidla podle stupnice RAL) v různých verzích – lesk, pololesk, polomat, mat, případně v provedení jemné a hrubé struktury. Tuto škálu doplňují práškové nátěrové hmoty metalizované (včetně strukturních metalíz), kladívkové, antiky, čeřínkové, fluorescentní a glitry. Velmi rozsáhlá je nabídka bezbarvých i barevných transparentních laků v lesklém i matném provedení. Práškovými nátěrovými hmotami lze vytvářet dekorativní povlaky imitující chrom, stříbro, zlato apod.

Zcela speciální použití mají barvy silnovrstvé, barvy se zvýšenou elektrickou vodivostí a zvýšenou tepelnou nebo chemickou odolností.

V současné době se ve formě práškových plastů používají termoplasty a termosety. Termoplasty se používají velmi omezeně. Využívá se především práškových plastů na bázi:

- polyethylenu, které však mají velmi nízké mechanické vlastnosti,
- polyamidů, vyžadující speciální předběžné úpravy a určené především pro speciální prostředí, např. do chemického průmyslu nebo do styku s horkou vodou,
- fluoroplastů, vhodných do extrémních podmínek od -200 °C až +200 °C.

Mnohem rozšířenější jsou práškové plasty na bázi termosetů. Dělí se na tři základní typy:

- epoxidové (EP), určené výhradně pro použití do interiéru, protože nesnášejí UV záření, jehož vlivem pozvolna degradují – ztrácejí lesk, křídovatí a postupně mění odstín. Velmi dobře odolávají korozi a některým chemickým látkám,
- epoxypolyesterové (EP+PES), tzv. *hybridní*, jsou dnes nejvíce používanými práškovými plasty. Jsou určeny především do vnitřního prostředí, ale vzhledem k tomu, že jsou oproti epoxidovým typům odolnější vůči UV záření, lze je používat i na výrobky krátkodobě vystavované povětrnosti. Mají vyšší tepelnou odolnost než epoxidy a lépe odolávají při styku s teplou vodou,
- polyesterové práškové plasty (PES) jsou vyráběny především k použití do exteriéru. Mají vysokou odolnost proti UV záření a proto jsou používány především k práškování výrobků určených k trvalému vystavení povětrnostním vlivům. Mají též relativně vysokou tepelnou odolnost, čehož se využívá např. při povrchové úpravě sporáků. Tento typ práškových nátěrových hmot je nejdražším ze všech tří výše popsaných typů. Odhad životnosti kvalitně provedených PES povlaků na povětrnosti bez oprav a údržby je odhadován na dobu až 30 let,
- práškové plasty na bázi polyuretanů jsou velmi odolné na povětrnosti, ale vzhledem k jejich vyšší ceně se používají v omezeném měřítku.

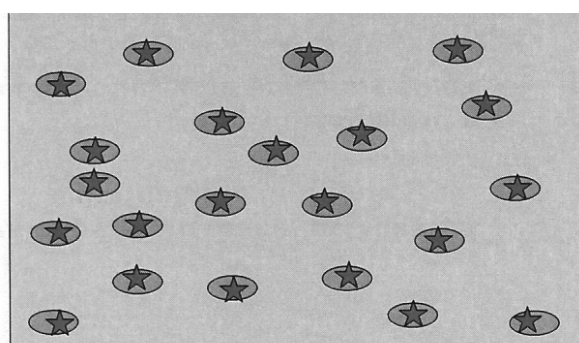
Podle *lesku* se práškové plasty dělí na:

- lesklé s hodnotou lesku nad 80 jednotek lesku,
- pololesklé s hodnotami lesku mezi 60 a 80 jednotkami,

- polomatné s hodnotou lesku 20 až 50 jednotek,
- matné s leskem pod 20 jednotek,
- hluboce matné s leskem pod 10 jednotek,

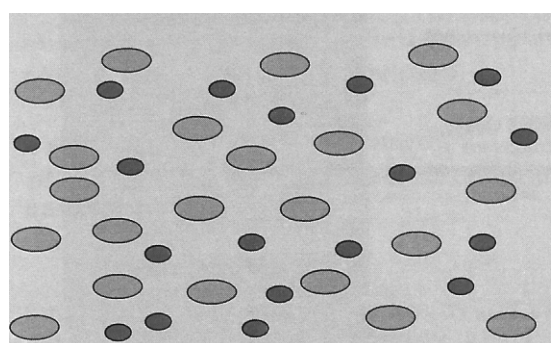
Podle *struktury povrchu* se práškové plasty dělí na:

- práškové plasty s hladkým povrchem,
- práškové plasty s jemně strukturním povrchem,
- práškové plasty s hrubě strukturním povrchem,
- práškové plasty se speciálními efekty, např. metalické typy, imitace zlata aj. – viz. *obr. 3.27* a *obr. 3.28*.



částice práškového laku efektní pigment

Obr. 3.27: Schéma (metalického) efektu extrudovaného typu práškového plasty



částice práškového laku efektní pigment

Obr. 3.28: Schéma efektního práškového plasty typu „dry blend“

Podle *způsobu nanášení* se dělí práškové plasty na:

- práškové plasty pro nanášení stříkáním,
- fluidní práškové plasty, nanášené na předehřátý předmět v mraku fluidního vznosu práškového plasty. Tento způsob nanášení se používá u malých výrobků a v případech, kdy je potřeba docílit silných vrstev práškového povlaku, např. u tzv. funkčních elektroizolačních povlaků.

Podle *rychlosti vytvrzování* se práškové plasty dělí na:

- standardní práškové plasty, nanášené přímo na kovový povrch stříkáním a vypalováním při teplotě 150 °C až 200 °C,
- „rychlé“ prášky, které se vytvrzují už od cca 130 °C nebo vyžadují velmi krátkou dobu k vytvrzování (do 5 minut).

Mezi nejznámější typy práškových barev patří výrobky PULVERLAC (Itálie) a MORTON POWDER COATINGS (USA), které úzce spolupracují při vzájemné výměně technologií. Příklady značení českých práškových nátěrových hmot KOMAXIT jsou uvedeny v *tab. 3.11*.

Tab. 3. 11: Označení práškových nátěrových hmot KOMAXIT

Označení PNH	Prášková nátěrová hmota KOMAXIT lesklá
E 2110	Epoxidová s lesklým hladkým povrchem
E 2220	Polyesterová s lesklým hladkým povrchem
E 2225	Polyesterová s lesklým hrubě strukturním povrchem
E 2310	Epoxypolyesterový s lesklým hladkým povrchem
E 2311	Epoxypolyesterový s lesklým hladkým povrchem
E 2320	Epoxypolyesterová rychlá s lesklým hladkým povrchem
E 2325	Epoxypolyesterová s lesklým hrubě strukturním povrchem
E 2350	Epoxypolyesterová s lesklým hladkým povrchem (lepší rozliv)

Rozmezí vytvrzovacích teplot pro běžné typy práškových nátěrových hmot je 140 °C až 200 °C, přičemž nižší vytvrzovací teploty 140 °C až 180 °C lze použít pouze u barev na bázi epoxidu a epoxypolyesteru. Pro polyesterové a polyuretanové barvy jsou nutné vytvrzovací teploty v rozmezí 180 °C až 200 °C, stejně tak pro barvy matné, bez ohledu na jejich provedení.

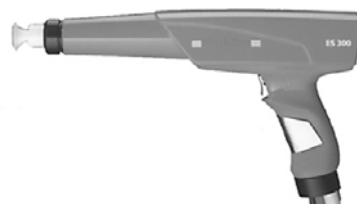
Příprava podkladu před aplikací práškových nátěrových hmot

Mezi nevýhody aplikace práškových plastů patří vysoké nároky na kvalitní předběžnou úpravu povrchu. Před nanášením práškových plastů musí být povrch výrobku naprosto suchý a zbavený všech nečistot a mastnoty. Právě zde předúprava hraje spolu s vytvrzením zásadní roli v konečné přilnavosti práškového povlaku. Pro zvýšení protikorozní odolnosti kovových podkladů se zvyšuje účinek předběžnou úpravou vytvářením konverzních povlaků, nejčastěji fosfátováním nebo chromátováním (viz. část 3.4.1 až 3.4.2).

Zhotovování povlaků z práškových nátěrových hmot

Aby mohla být prášková nátěrová hmota použita k aplikaci na výrobek, který má být povrchově upraven, je potřeba ji převést do tekutého stavu. V aplikačním zařízení je prášková NH smíšená s tlakovým vzduchem a hnána ze zásobníku tlakovými hadicemi do aplikačních pistolí (obr. 3.29) a z nich stříkána na výrobek. Aby nanesený prášek na výrobku ulpěl a nespádl z něj dříve, než dojde k jeho zakotvení na povrchu výrobku ve vytvrzovací peci, je mu v aplikačním zařízení dodána elektrostatická energie, která způsobuje přitahování jeho částic ke stříkanému výrobku a jejich ulpění na něm.

Toto „nabití“ je zajišťováno v principu dvěma základními způsoby: třením o vnitřní stěny aplikačních pistolí, případně i tlakových hadic a dalších pomocných dílů, vyráběných zpravidla z teflonu, nebo



Obr. 3.29: Stříkácí pistole pro aplikaci práškových nátěrových hmot

získáním náboje pomocí elektrody vysokého napětí umístěné u výstupové části aplikační pistole. První způsob nabíjení částic plastu se nazývá *elektrokinetické nabíjení*, druhý způsob se nazývá *elektrostatické nabíjení*.

Následné vytvrzení ve vytvrzovací peci uzavírá celý proces aplikace. Většina běžně na trhu užívaných práškových plastů se chová jako termosety, tj. za určité teploty, která se liší podle druhu práškového plastu a konkrétních technologických podmínek, dochází v peci k roztečení práškových částic, práškový plast se na určitou dobu stává tekutým, během této doby dochází k jeho rozlití na povrchu výrobku a vytvoření práškového povlaku. Vzápětí následuje polymerační reakce, kdy práškový povlak tuhne a postupně získává své charakteristické vlastnosti. Po přesně určené době je výrobek z pece vyjmut a po zchladnutí připraven k montáži, kompletaci, případně k zabalení a expedici. který po nanesení nevyžaduje žádné následné schnutí.

3.6.5 Zhotovování nátěrových systémů z rozpouštědlových nátěrových hmot.

Povrchová úprava organickými povlaky, vytvářenými pomocí nátěrových hmot s obsahem rozpouštědel, se skládá z několika základních operací, které vedou ke zhotovení konečného organického povlaku. Jedná se o tyto základní operace:

- příprava povrchu (předběžná příprava povrchu), především odmaštění,
- odstranění korozních produktů, případně okují,
- vytvoření tenké anorganické vrstvy na kovovém povrchu, např. fosfátováním nebo u neželezných kovů chromátováním,
- nanesení první základní vrstvy nátěrové hmoty,
- sušení nanesené nátěrové hmoty (mokrého nátěrového filmu), kdy dochází k přeměně nátěrové hmoty v nátěrový film (nátěr),
- po zhotovení prvního nátěru následuje druhý nátěr, případně třetí a někdy i další.

Využití jednotlivých technologií nanášení NH je podmíněno zejména kvalitativními požadavky na povlak nebo povlakový systém. Dále je podmíněno:

- typem a velikostí výrobku,
- tvarovou členitostí výrobku,
- typem NH,
- kvalitou předběžné přípravy povrchu,
- celkovými možnostmi využití nanášecí technologie,
- ekonomikou povrchové úpravy,
- sériovostí výroby,
- dalšími technickými a technologickými podmínkami.

Technický odhad využití základních typů nátěrových hmot v technické praxi je uveden v *tab. 3.12*.

Tab. 3.12: Směrné hodnoty využívání vybraných druhů nátěrových hmot

Základní typy NH	Obsah rozpouštědel [%]	Využití NH [%]
Rozpouštědlové (konvenční)	40 až 60	~ 28
Dvousložkové	30 až 40	~ 10
Vodou ředitelné	2 až 10	~ 40
Práškové	Neobsahují rozpouštědla	~ 8
Ostatní		~ 14

Pro výběr aplikační technologie je významná i hodnota ztrát, kterých je při aplikaci dosahováno. Směrné hodnoty ztrát jsou uvedeny v tab. 3.13.

Tab. 3.13: Směrné hodnoty ztrát při nanášení nátěrových hmot

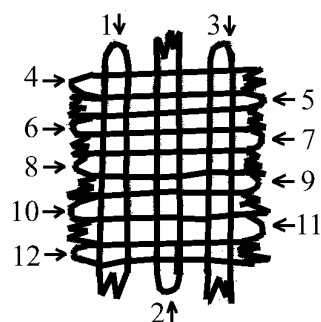
Technologie nanášení NH	Ztráty NH při nanášení [%]
Natírání (štětec)	3 až 5
Válečkování (ruční)	3 až 5
Pneumatické stříkání	20 až 70
Vysokotlaké stříkání	20 až 70
Elektrostatické stříkání	10 až 40
Clonování	10 až 20
Polévání	10 až 20
Máčení	10 až 20
Navalování	5 až 10

Natírání

Nanášení nátěrových hmot *natíráním* štětcem (obr. 3.30) je způsob velmi pracný a málo produktivní. Používá se zejména při povrchové úpravě menších výrobků v malosériové výrobě a při zhotovování údržbových nátěrů, případně pro povrchové úpravy málo přístupných míst.

Natírání je také vhodnější než jiné aplikační techniky při zhotovování antikoroziho základního nátěru na mírně zkorodovaném povrchu

Používané štětce se liší velikostí, šířkou, druhem materiálu a uspořádáním štětín.



Obr. 3.30: Postup natírání štětcem

Válečkování

Totéž se v podstatě týká nanášení nátěrových hmot *válečkováním* s tím rozdílem, že se použití válečků hodí hlavně pro rovinné plochy a některé specifické výrobky, jako např. drátěné pletivo.

Válečky se liší jednak velikostí (délkou a průměrem), jednak použitým materiálem, který se volí podle druhu použitých nátěrových hmot.

K válečkům patří i *mřížka* pro odstraňování přebytečné barvy a vhodná vyměnitelná *rukojeť*. Při použití teleskopické rukojeti lze provádět válečkování i ve velkých výškách. Pro vytváření plastických vzorů se používají *válečky strukturovací* a to např. při linkrustování. Válečkování patří v současnosti pro svou jednoduchost a dobrou kompaktnost nátěru k značně rozšířeným technologiím zhotovování nátěrů u drobných spotřebitelů i v průmyslovém měřítku.

Linkrustování

Pod pojem *linkrustový nátěr* se zahrnují všechny nátěry a malby, jejichž povrch je více nebo méně plastický a reliéfní. Účelem vytváření těchto nátěrů je optické rozčlenění povrchů, zvýšení pevnosti a trvanlivosti nebo zakrytí povrchových vad.

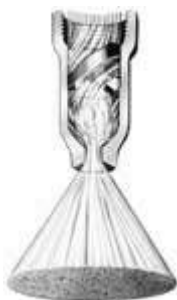
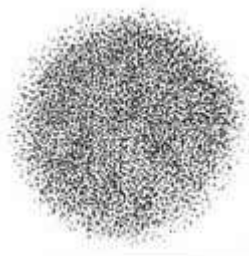
Linkrustový nátěr je v podstatě tlustá vrstva nátěru, zhotovená z rostlinných nebo syntetických pojidel, olejových přísad a minerálních plniv, do které se provádí s použitím strukturovacích válečků požadované plastické úpravy. Proto linkrustování můžeme považovat za zvláštní případ válečkování.

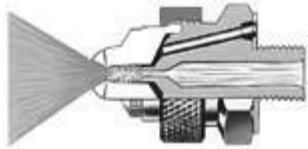
Pneumatické stříkání

Nejrozšířenější univerzální technologie pro ruční i automatické nanášení. Umožňuje nanášení všech typu NH s výjimkou vysokosušinných. Nevýhodou této technologie jsou především poměrně značné ztráty aplikovaných nátěrových hmot. Výjimkou je do značné míry nanášení nátěrových hmot elektrostatickým stříkáním.

V současné době je využívána moderní stříkací technika. Rozstříkovací trysky jsou koncipovány tak, aby mohly být použity za různých podmínek. Z toho plyne, že pro řešení jednoho problému lze použít různé typy trysek (*tab. 3.14*).

Tab. 3.14: Typy trysek a tvar rozstříku

Název rozstříku	Typ trysky	Tvar obrazce
Plný kužel		

Bodový paprsek		
Plochý paprsek		
Rozprašování vzduchem		prstenec obdélník     více bodů kruh

Vysokotlaké stříkání

Tato technologie je využívána pro nanášení vysokosušivých i konvenčních NH, kdy je umožněno nanášení silných povlaků NH při vysokém pracovním výkonu stříkací pistole. Technologie je vhodná pro velkoplošné výrobky a konstrukce s nižšími požadavky na dekorační kvalitu povlaku. Není vhodná pro malé výrobky nebo tyčové konstrukce, kdy dochází při stříkání k „rozprachu“ nátěrové hmoty a velkým ztrátám.

Elektrostatické stříkání

Technologie nanášení NH v elektrostatickém poli vysokého napětí je využívána zejména pro automatické nanášení kapalných nátěrových hmot a pro ruční a automatické nanášení práškových nátěrových hmot. Technologie je technicky náročná a je využívána zejména při sériové výrobě. Technologii je dosahováno značných úspor nátěrových hmot při odpovídající kvalitě povlaku.

Práškové nátěrové hmoty pro tuto technologii aplikace jsou vedeny v části 3.6.4.

Clonování

Technologie nanášení nátěrových hmot *clonováním* je vhodná pro rovinné plochy a velké série, jako např. v dřevoprůmyslu, pro ochranné nátěry zrcadel apod. Jedná se o technicky i technologicky náročnou technologii s vysokými požadavky na kvalitu nátěrových hmot.

Máčení, polévání

Technologií blízkou předešlé je nanášení nátěrových hmot poléváním. Zdánlivě jednoduché technologie mají technická a technologická úskalí. Technologie je vhodná pro různé výrobky, zejména menších rozměrů. Pro podobné výrobky se uplatňuje způsob nanášení nátěrových hmot technologií máčněním. Vytvářený povlak má nižší dekorativnost.

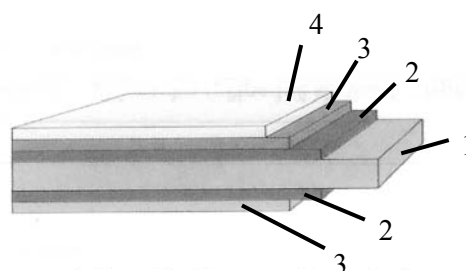
Navalování

Technologie je využívána pro povlakování plechových svitků, zejména hliníkového plechu a konzervárenských plechu (*obr. 3.31*). Nanášení NH je prováděno pomocí nanášecích válců. Jedná se o speciální technologii, kterou nelze využít pro jiné typy výrobku, označovanou jako „coil coating“.

Elektrochemické nanášení

Vodou ředitelné nátěrové hmoty umožnily vývoj a průmyslovou aplikaci elektrochemického vylučování organických povlaků. Elektrochemické nanášení, zejména základních nátěrů, se uplatňuje ve velkosériové výrobě (zejména v automobilovém průmyslu).

Proces se dělí na dvě skupiny a to vylučování na anodě nebo vylučování na katodě. To znamená, že povlakovaný výrobek (např. karoserie osobního vozu) je zapojena v tomto procesu do soustavy jako anoda nebo katoda. První byl v průmyslu aplikován anodický proces, kterým je dosahováno lepších výsledků při povrchové úpravě hliníkových slitin. Později se začal zavádět a stal se dominantní proces katodický, např. při povrchové úpravě ocelových povrchů.



Obr. 3.31: Schéma lakování plechů

- 1 – podklad*
- 2 – předúprava*
- 3 – nátěrová hmota*
- 4 – vrchní lak*

3.6.6 Odstraňování nátěrů

V případě, že je třeba provést renovaci nátěrového systému a nepostačuje pouhé dílčí odstranění starého nátěru, provádí se jeho celkové odstranění. Způsob odstraňování závisí na druhu podkladu a typu nátěrového systému.

K odstraňování starých nátěrů ze dřeva se používá nejčastěji opalování, broušení, chemické odstraňování pomocí speciálních odstraňovačů s obsahem agresivních organických rozpouštědel, alkálií apod. Chemická metoda se často doplňuje mechanickým účinkem: chemicky narušený nátěr se po-

stupně odstraňuje pomocí stěrky, čímž se usnadňuje přístup chemického odstraňovače k dosud nerozrušenému nátěru.

K odstraňování starých nátěrů z kovových výrobků se používá mechanického broušení nebo otryskávání, případně speciálních odstraňovačů jako při odstraňování nátěrů ze dřeva.

Speciálním případem odstraňování starých nátěrů je technologie odstraňování tzv. „graffiti“, sprejerských výtvorů zhotovených pomocí sprejů rychleschnoucích nátěrových hmot. Odstraňování se provádí pomocí antigrafitových rozpouštědlových směsí, přičemž pro usnadnění odstranění se na podklad aplikuje jako prevence ochranný vysoce odolný lak nebo jiný separační přípravek.

3.7 Smalty

Emailérství je staré řemeslo známé už v posledních stoletích před Kristem. *Umělecký smalt* je známý v klenotnictví, zlatnictví, šperkařství, kdy smalt je natavován na ušlechtilé kovy (měď, tombak, stříbro, zlato). Někdy se využívá jako podkladu průmyslový smalt. Oproti průmyslovému smaltu má umělecký smalt vyšší lesk a jasnější barvy ve větší škále. *Průmyslový smalt* je známý z mnoha užitných věcí od nádobí, sporáků až po uliční cedule.

Smalt je ve své podstatě sklovina natavovaná většinou na kovový podklad. Přilnavost na pečlivě očištěném kovu zajišťuje vrstva vypáleného základního smaltu. Teprve na tuto vrstvu se natavují další barevné smalty. Vypalovací teplota se pohybuje od 700 °C do 900 °C.

Smalt má mnoho předností - nejvíce je oceňována jeho tvrdost, lesk, stálobarevnost a krása. Vedle vlastní estetické hodnoty je výhodou smaltu zejména skutečnost, že je maximálně odolný proti vlivům vnitřního i vnějšího prostředí, včetně vlivů chemických.

Smaltovaný výrobek se vyznačuje prakticky neomezenou životností a stálostí barev. Životnost smaltu je proti jiným povrchovým úpravám nesrovnatelná. Nedojde-li k hrubému mechanickému narušení, vydrží smaltované výrobky i více jak 100 let. Pro barevné řešení je k dispozici široká škála odstínů smaltu, jejichž přípravu lze zabezpečit pomocí speciálního software.

3.8 Napouštění, impregnace a konzervace

Tyto povrchové úpravy se svým účelem často prolínají a funkce přípravků používaných pro tyto účely je v převážné většině integrální.

Za povrchovou úpravu napouštěním se především označuje příprava pórovitých dřevěných podkladů před konečnou povrchovou úpravou lakováním. Impregnací se pak dosahuje u dřeva, plastů, případně u kovů požadovaných vlastností, např. odolnosti proti vodě, odolnosti proti biotickým škůdcům, odolnosti proti ohni apod.

Konzervací se rozumí provedení povrchové úpravy mající dočasný charakter. Konzervace se provádí jako ochrana dřevěných, plastových i kovových podkladů, případně i některých druhů povrchových úprav.

3.8.1 Napouštění

Napouštění se často provádí u nových pórovitých dřevěných výrobků a pórovitých dřevěných výrobků, u kterých bylo provedeno odstranění starého nátěru opálením nebo obroušením. K penetraci do pórovitých povrchů se používá vhodných napouštědel.

Klasickým typem napouštědla je *napouštěcí fermež*, obsahující kromě vysychavého oleje a přísady ovlivňující zasychání též omezené množství filmotvorných pryskyřic a organických rozpouštědel. Tento typ napouštědla se často označuje jako *fermež úsporná*. Mezi nejznámější patří napouštěcí fermež připravená ze lněného oleje.

Ve snaze omezit používání těkavých organických rozpouštědel se používají napouštědla na bázi disperze makromolekulárních akrylátů ve vodě s obsahem speciálních aditiv a fungicidních látek. Napouštědlo penetruje hluboko do povrchu dřeva, po zaschnutí vytváří bezbarvý film vhodný po přebroušení jako podklad pro disperzní barvy.

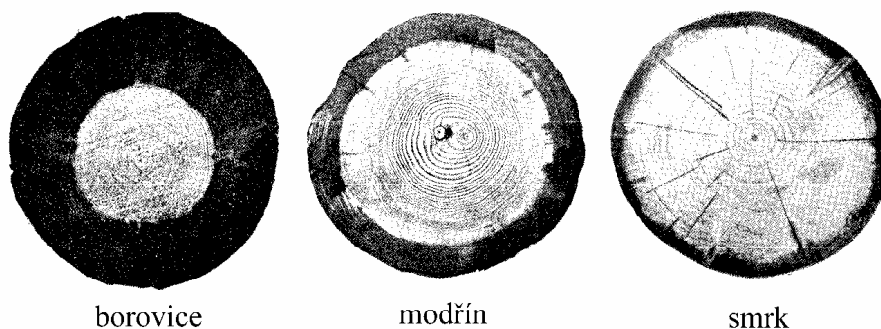
3.8.2 Impregnace

Jednou z nejznámějších a široce používaných povrchových úprav je impregnace dřeva proti působení vody (hydrofobizace povrchu). Je dlouhodobě znám impregnační účinek pryskyřic z některých stromů, přírodních vosků, nověji se používá syntetických materiálů. Impregnace často slouží i k ochraně dřeva proti biotickým škůdcům.

Impregnace dřeva

Impregnace dřeva je obvykle řazena vedle vysoušení, paření vodní parou a vnějších způsobů úpravy mezi základní způsoby povrchové úpravy dřeva, určené především k ochraně nového dřeva, méně dřeva již používaného a poškozeného. Jedná se chemicko fyzikální proces, při kterém se impregnační přípravek vnáší na rozdíl od vnějších způsobů hluboko do kapilárního systému dřeva, aby se dřevo stalo odolné proti účinkům biotických škůdců, zejména dřevokazných hub.

Impregnační efekt závisí na vlastnostech dřeva - druhu dřeva (*obr.3.32*), sorpční schopnosti, vlhkosti aj.), dále na impregnačním přípravku (druh impregnačního média, jeho viskozita, vyluhovatelnost



Obr. 3.32: Vliv druhu dřeva na hloubku impregnace sloupů (řez)

aj.), na podmínkách impregnace a expozičních podmínkách (interiér – exteriér). Způsoby impregnace jsou podle druhu i různě účinné, pronikání impregnačního přípravku se může podstatně odlišovat. Tak beztlakové provedení impregnace (postřik, nátěr) je obvykle méně účinné než impregnace tlakem nebo vakuem do nasycení.

Impregnace anorganických vrstev

Pro utěsnění a impregnaci povrchu chromátovaných zinkových povlaků a upraveného hliníku a jeho slitin se používá vodou ředitelných laků s obsahem inhibitorů koroze, hydrofobizačních a dalších aditiv. Na povrchu se vytváří bezbarvé, transparentní polymerní vrstvy, vyznačující se protikorozními vlastnostmi.

Anodická eloxace hliníku a impregnace chemickou cestou

Je založena na použití chemického přípravku, tvořeném obvykle bezbarvým akrylátovým ochranným lakem s přísadou dalších aditiv. Přípravek vytváří jednovrstvové anodické eloxace a zároveň provádí utěsnění (impregnaci) povrchu hliníku. Doporučená tloušťka vrstvy pro eloxování hliníku v interiérech cca 10 μm , v exteriérech 15 μm až 20 μm a pro eloxování hliníku s určením pro agresivní atmosféru 20 μm až 25 μm .

3.8.3 Konzervace

Mezi povrchové úpravy označované jako konzervace se řadí především konzervace dřeva a konzervace kovových výrobků.

Konzervace dřeva

Konzervací se označuje chemická ochrana dřeva proti vlivům prostředí a to jak kompletních výrobků, tak pouze jejich nejvíce exponovaných částí. Mezi konzervační úpravy se řadí jak povrchové úpravy nátěrem, postřikem, ponorem, tak již v části 3.8.2 uvedenou impregnací. Proces se často označuje jako *fungicidní – insekticidní program*.

Konzervace kovových výrobků

Konzervace kovových výrobků se provádí v rámci výroby jako mezioperační ochrana proti korozi na dobu několika dnů až týdnů, především však má konzervace význam při krátkodobé a dlouhodobé ochraně při přepravě a skladování kovových výrobků a zařízení. Ochrana konzervací má dočasný charakter a proto je konzervace součástí systému dočasné ochrany proti vlivům prostředí, kde ochranný efekt konzervačních přípravků je zvyšován vhodnou kombinací s vodou nepropustným nebo paro- nepropustným obalovým materiálem.

Ke konzervaci kovových výrobků se v širokém měřítku používá provozně-konzervačních kapalin, konzervačních olejů a vosků, konzervačních disperzí i různých forem inhibitorů koroze kovů – viz část 3.9.1.

Po ukončení požadované doby „zakonzervování“ se konzervační přípravky, případně obalové materiály odstraní a výrobek nebo zařízení využívá podle dalšího určení.

3.9 Úprava znehodnocujícího prostředí

Ochranu výrobků proti vlivům prostředí je v některých případech výhodnější neřešit pomocí povrchových úprav zhotovováním povlaků, ale využít v systému materiál – znehodnocující prostředí možnosti úpravy znehodnocujícího prostředí s cílem snížení jeho agresivity a tím naopak dosažení zvýšení odolnosti výrobku v prostředí upraveném.

Mezi úpravy znehodnocujícího prostředí patří využití principu inhibice korozních procesů u kovů a destimulace prostředí u kovů, plastů a dřeva.

3.9.1 Inhibice korozních procesů

Inhibice koroze kovů se řadí mezi nejefektivnější a v některých případech i jediné možné metody ochrany proti korozi úpravou agresivního prostředí. Oblast použití inhibice a inhibitorů koroze je značně rozsáhlá.

Inhibice a inhibitory koroze kovů

Inhibice může být v největší obecnosti definována jako snížení střední rychlosti chemických reakcí nebo fyzikálních procesů působením chemických látek. Pojem inhibice je přednostně používán pro reakce (nebo procesy) na fázovém rozhraní, tedy i pro korozi. Inhibice je potom způsobována jednou nebo více látkami nahromaděnými na fázovém rozhraní (nebo v blízkosti fázového rozhraní) dvoufázového systému.

Všechny druhy látek, které jsou příčinou inhibice, jestliže se nahromadí na fázovém rozhraní nebo v jeho blízkosti, se nazývají *inhibitory*. Z této definice by měly být vyloučeny látky, které byly naneseny na povrch jednotlivých fází již před jejich vzájemnou interakcí. K těmto látkám patří např. vrstvy kyslíčnicků nebo lakové filmy atp. na tuhé bázi.

Ve speciálním případě může být inhibice korozního procesu definována jako snížení rychlosti korozního procesu, způsobené různými složkami korozního prostředí, nahromaděnými na fázovém rozhraní nebo v jeho blízkosti. Inhibiční účinek má původ jak v přítomnosti přidané chemické látky, tak i látek, které jsou produkty elektrochemických reakcí.

Míra inhibice elektrochemického procesu

Nechť v_0 je střední nesnížená rychlost elektrochemické korozní reakce (korozního procesu) při konstantním potenciálu (za potenciostatických podmínek), v_i je střední snížená rychlost (obě rychlosti jsou závislé na celkovém geometrickém uspořádání rozhraní), potom

$$v = \Theta_i \cdot v_0$$

kde Θ_i je *inhibiční koeficient* (koeficient inhibice), který je definován jako poměr obou rychlostí, tj.

$$\Theta_i = \frac{v_i}{v_0}$$

Hodnoty Θ_i kolísají tudíž mezi 0 a 1. Velikost inhibičního působení lze charakterizovat *inhibiční účinností* J , kterou obvykle vyjadřujeme v procentech podle následující rovnice:

$$\psi = \frac{v_0 - v_i}{v_0} \cdot 100\% = (1 - \Theta_i) \cdot 100\%$$

Z hlediska reakční kinetiky může být inhibice definována přesněji z odpovídajícího poklesu rychlosti jednoho nebo více dílčích stupňů úhrnné korozní reakce. Vyjádření velikosti inhibice se provádí pomocí *inhibiční účinnosti* φ , obvykle vyjádřené v %:

$$\varphi = \frac{v_{k(0)} - v_{k(i)}}{v_{k(0)}}$$

kde $v_{k(0)}$ je nesnížená rychlost korozního procesu

$v_{k(i)}$ je snížená rychlost korozního procesu v přítomnosti inhibitoru

V této rovnici lze korozní rychlosti zaměnit za korozní proudové hustoty. Pokles jejich hodnot se projevuje změnou polarizační křivky v korozním diagramu, jak je zřejmé z *obr. 3.33*.

V případě větší rychlosti korozního procesu je strmost polarizační křivky vyšší (křivka A), při zvýšení inhibičního účinku se strmost naopak sníží.

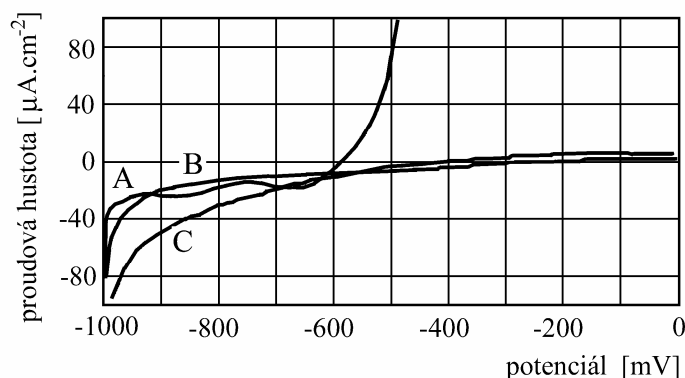
Při vysoké inhibiční účinnosti hodnota korozní proudové hustoty limituje k nule (křivky B,C). Přitom inhibiční účinek se projevuje v širokém rozmezí potenciálů E . Jiná forma vlivu inhibitoru koroze kovů a to ve tvaru korozního diagramu jako závislosti korozní proudové hustoty na přepětí je uvedena na *obr. 3.34*.

Poznámka:

Tento ideální stav platí, když při korozním procesu dochází k tvorbě rozpustných korozních produktů

Mechanismus inhibice

Pod mechanismem inhibice se rozumí souhrn dějů počínaje adsorpcí inhibitoru a následného působení adsorbované látky na průběh elektrochemických reakcí. Inhibice může ovlivňovat katodický nebo anodický děj, velmi účinná je inhibice smíšená ovlivňující oba děje současně.



Obr. 3.33: Vliv inhibice oceli ve vodném roztoku kyseliny sírové na tvar polarizačních křivek

A - bez inhibitoru

B - vliv inhibitoru typu I

C - vliv inhibitoru typu II

Inhibice může probíhat na *fázovém rozhraní* a je způsobena nahromaděním chemických látek u tohoto rozhraní a jeho pokrytím, přičemž proces pokrývání v sobě zahrnuje oddalování aktivních látek od rozhraní.

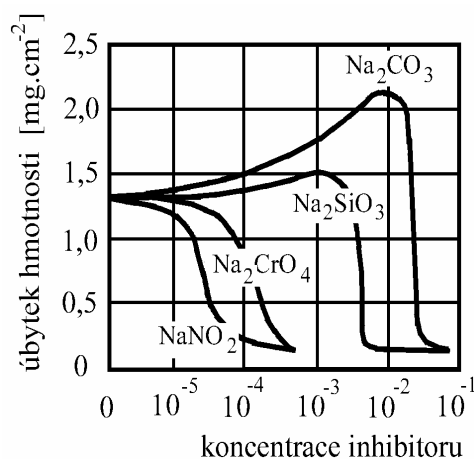
Pokud inhibice probíhá v *difúzní vrstvě* přiléhající k fázovému rozhraní, je převážně způsobována inhibující sraženinou, která brzdí transportní děje.

Zvláštním typem je inhibice *membránová*, jejíž příčinou je porézní, ale spojitá polymolekulární nebo polymer-ní vrstva např. organometalického komplexu.

K účinným inhibitorům koroze kovů se řadí především chromové, fosforečné, křemičitanové a borité aniony, z organických látek pak aminy, thiosloučeniny a některé nitroderiváty. Jejich účinek je závislý na podmínkách interakce.

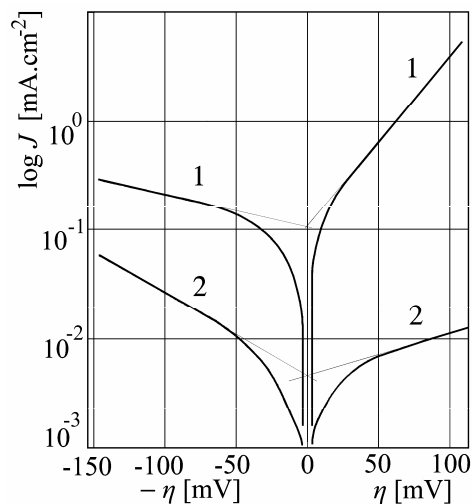
Podle tenze par se inhibitory dělí na dvě základní skupiny - kontaktní a vypařovací. Přitom za vypařovací se považují zpravidla inhibitory s tenzí par od $1 \cdot 10^{-3}$ mm Hg do $1 \cdot 10^{-5}$ mm Hg.

Kontaktní inhibitory jsou za atmosférických podmínek prakticky netěkavé a inhibiční účinek je dán



Obr. 3.35: Vliv koncentrace kontaktních inhibitorů na inhibici koroze železa

Chroman sodný je nejvýznamnějším kontaktním inhibitorem koroze integrálního účinku, chrání nejen železo, ale i spektrum neželezných kovů a jejich slitin (měď, hliník, mosaz, bronz, alit ap.). Účinek tohoto inhibitoru se obvykle rozděluje na dvě části:



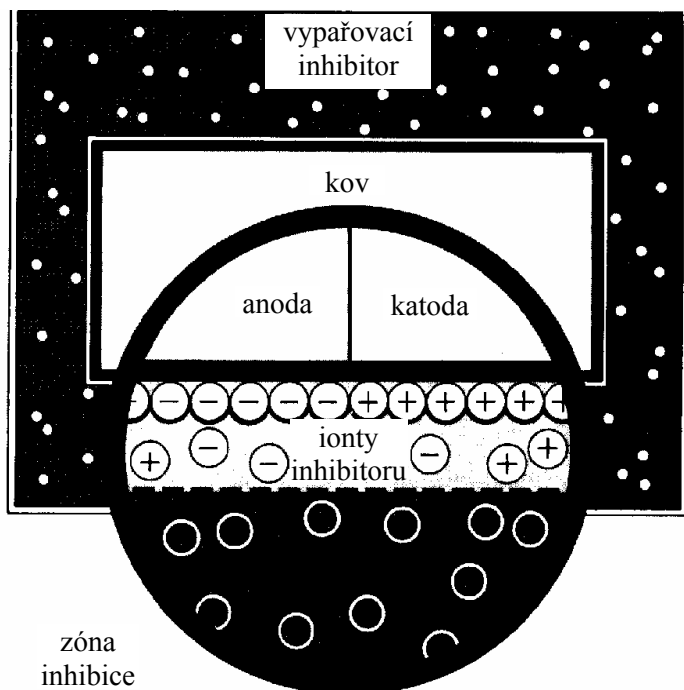
Obr. 3.34: Korozní diagram rozpouštění železa ve vodném kyselém prostředí v nepřítomnosti (1) a v přítomnosti (2) inhibitoru koroze

pouze při přímém styku inhibitoru v dostatečné koncentraci s povrchem kovu. Mezi kontaktní inhibitory lze řadit všechny druhy inhibitorů, tedy povrchové, difúzní i membránové inhibitory. Příkladem kontaktního inhibitoru koroze železa je dusitan sodný. Ochrana se zabezpečuje roztokem obsahujícím 3 % až 25 % dusitanu sodného NaNO₂ ve vodě s alkalickou reakcí $pH > 8,5$. Takto ošetřený povrch je chemicky pasivován. Analogicky lze hovořit o kontaktním účinku uhličitanu sodného Na₂CO₃, křemičitanu sodného Na₂SiO₃ a chromanu sodného Na₂CrO₄ při inhibici koroze železa – obr. 3.35. Z obrázku je patrné, že u každého inhibitoru je jiná optimální koncentrace pro dosažení maximální inhibice.

- anion chromanový je dobré adsorpční médium, snadno se adsorbující na kovovém povrchu, přičemž lze předpokládat tvorbu vazby mezi aniontem a kovem. Tvorbou této vazby dochází k omezení přístupu chloridových iontů a jiných korozních aktivátorů. Příznivý je z tohoto pohledu i vliv přebytku hydroxylových iontů, které zesilují účinek chromanových iontů při omezení přístupu přítomných korozních stimulátorů k povrchu.
- anion chromanový je nepatrně redukován a redukováná forma chromu vstupuje do vrstvy oxidů železa (především FeO vzniklého reakcí železa s hydroxylovými ionty OH⁻). Vstup oxidu chromitého do pasivační vrstvy oxidů železa podstatně zvyšuje odolnost kovu.

Vypařovací inhibitory koroze kovů jsou zvláštní skupinou inhibitorů používaných pro ochranu kovů před korozními účinky různých prostředí, charakterizovanou tím, že se základní ochranná látka již za atmosférických podmínek vypařuje. Vypařovací inhibitory lze považovat za vyšší vývojový stupeň kontaktních inhibitorů koroze kovů, neboť právě z neúčinnějších látek tohoto druhu byly většinou vypařovací inhibitory vyvinuty. Část molekuly inhibitoru, která má schopnost brzdit korozi kovů, bývá v mnohých případech shodná u inhibitorů koroze kovů ve vodných prostředích u kontaktních i vypařovacích inhibitorů. Charakteristickým příkladem toho je např. anion kyseliny dusité NO₂⁻. Dusitanu sodného, obsahujícího tuto inhibiční skupinu, se používá po mnoho let k ochraně oceli a litiny před korozními účinky vodných prostředí s přibližně neutrální reakcí. Stejná inhibiční skupina je obsažena ve vypařovacím inhibitoru na bázi dicyklohexylaminnitritu *.

*) *dusitan dicyklohexylaminu*, výrobek fy *Shell* označený *VPI 260 (Vapour Phase Inhibitor)*, v zahraničí označován jako „*dichan*“.



Obr. 3.36: *Emitorování a funkce vypařovacího inhibitoru koroze kovů*

V obou případech je koroze kovu inhibována stejnou složkou, tj. anionem kyseliny dusité. Použití jednotlivých inhibitorů je však pro různost některých jejich fyzikálně chemických vlastností naprosto odlišné. Dusitan sodný chrání kov pouze v těch místech, v kterých se kov stýká s vodným roztokem inhibitoru. Vypařovací inhibitor dicyklohexylaminnitrit chrání naproti tomu kov i v tom případě, že zásoba ochranné látky není v přímém styku s povrchem kovu, protože tento prostředek se za atmosférických podmínek vypařuje z použitého emitoru (obr. 3.36).

Na kov pak působí páry inhibitoru, s kterými je chráněný předmět v neustálém styku. Páry inhibitoru tvoří kolem předmětu „kinetickou“ zásobu ochranné látky. Důležité je, že obsah par inhibitoru se v ochranném prostředí za vhodných podmínek udržuje neustále na prakticky konstantní hodnotě, neboť ztráty způsobené např. unikáním par inhibitoru se rychle nahradí dalším vypařováním z jeho zásoby. Okolnost, že inhibitor působí v tomto případě prostřednictvím svých par, je základní příčinou nejen vyššího ochranného účinku některých vypařovacích inhibitorů vhodného složení oproti jiným konzervačním prostředkům, ale zároveň i příčinou výhod technologických a ekonomických.

Povahu vypařovacích inhibitorů a mechanismus jejich funkce lze stručně charakterizovat definicí vypařovacího inhibitoru atmosférické koroze kovů jako látky, která je schopna:

- za atmosférických podmínek přecházet do plynné fáze, s níž je kov ve styku,
- snížit či prakticky úplně zastavit děje probíhající při styku kovu s okolním prostředím.

Aby inhibitor mohl přecházet do plynné fáze, musí se v dostatečné míře vypařovat při teplotách, které při atmosférické korozi přicházejí v úvahu. Protože, jak bylo uvedeno v rozboru atmosférické koroze, k významnějšímu koroznímu rozrušování kovů dochází při teplotách vyšších než 0 °C, lze požadavek závislosti vypařování inhibitorů na teplotě zpřesnit tak, že k jejich dostatečnému vypařování musí docházet hlavně při teplotách od 0 °C do 60 °C.

Inhibitory nutno dělit též dle jejich rozpustnosti v korozním prostředí. Např. soli kyseliny chromové nebo kyseliny dusité jsou vhodnými typy inhibitorů do vodných prostředí, soli organických aminů a organických mastných kyselin jsou určeny pro ropná prostředí, např. paliv, maziv a konzervačních prostředků. Často jsou inhibitory aplikovány ve formě antikorozních obalových materiálů, jejichž používání je značně rozšířeno zvláště u drobných výrobků.

V řadě publikací o inhibitech koroze kovů je přednostně věnována pozornost jejich inhibiční účinnosti ve vztahu ke složení kovů. Organické aminy jsou typickými představiteli inhibitorů koroze železných kovů, ale stimulatory koroze kovů neželezných, především mědi. Anorganické chromany výrazně inhibují korozi řady železných i neželezných kovů, mají tedy větší integrální účinnost (nesprávně se označují „univerzální inhibitory“).

Je třeba připomenout, že použití inhibitorů koroze kovů je vhodné i pro zvýšení protikorozních vlastností různých technologických médií, např. brzdových a chladicích kapalin.

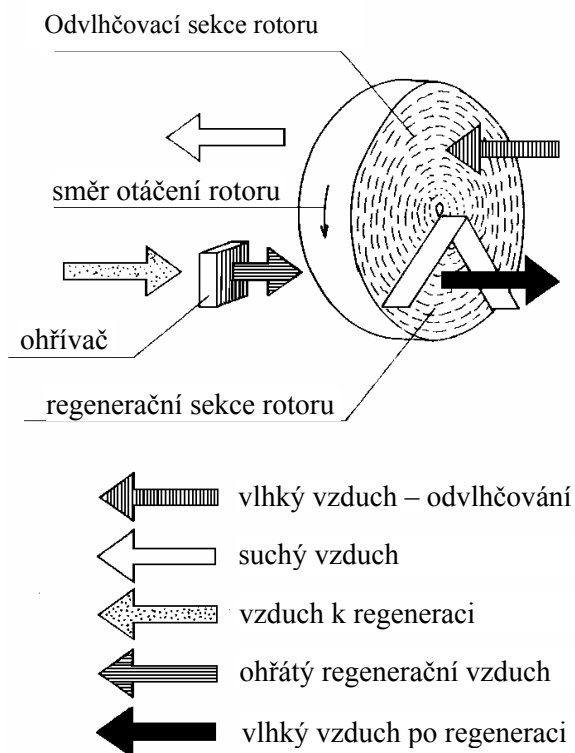
3.9.2 Destimulace znehodnocujícího prostředí

Tato metoda ochrany proti znehodnocování vlivem prostředí vychází z předpokladu, že bude-li dosaženo eliminace některého dominantního činitele korozního procesu (podmiňujícího nebo zrychlujícího proces), bude rychlost koroze, resp. korozní znehodnocení sníženo pod technicky významnou mez. Např. při atmosférické korozi železa jsou dva dominantní činitelé: čas povrchového ovlhčení a znečištění atmosféry. Jak je uvedeno v části 2.2.3, povrchové ovlhčení vzniká při relativní vlhkosti vzduchu ϕ větší jak 80 %, ze znečišťujících složek je nejvýznamnější oxid siřičitý.

Odvhlčování je metoda snižování nebo vyloučení pravděpodobného korozního znehodnocování odstraňováním vodní páry ze vzduchu tak, že relativní vlhkost v okolí výrobku bude trvale nižší než kritických 80 %.

Velmi rozšířené je *statické odvlhčování* založené na sorpční schopnosti některých chemických látek označovaných jako vysoušedla, např. aktivního uhlí, silikagelu, bentonitu ap. Sorpční schopnost vysoušedel závisí na druhu a typu jeho úpravy povrchu. Obvykle se protikoroziní ochrana kovových výrobků zabezpečuje v ochranných obalech směsí tzv. jemně pórovitého a středně pórovitého silikagelu v poměru 1:1. Jeho množství se vypočítává podle různých vzorců, ve kterých se přihlíží především k propustnosti obalového materiálu pro vodní páru, vnitřnímu objemu obalu a době požadované ochrany výrobku.

Dynamické odvlhčování je prováděno technickými zařízeními, jimiž je nasáván vlhký vzduch a po



Obr. 3.37: Schéma úpravy vlhkého vzduchu zařízením pro dynamické odvlhčování vzduchu

vysušení vháněn zpět do odvlhčovaného prostoru. Jeden z typů zařízení pracuje na principu *sorpce* (obr. 3.37). Základním funkčním článkem je rotor obsahující speciální sorpční materiál s vysokou schopností pohlcovat vlhkost ze vzduchu, přiváděného z upravovaného vlhkého prostředí. Průchodem sorpční hmotou se sníží podstatně relativní vlhkost vzduchu, který je po úpravě veden zpět do upravovaného prostředí. Zhruba v jedné třetině plochy rotoru se nachází regenerační sekce, kde je odstraňována pomocí tepelné energie ze sorpční hmoty zachycená vlhkost a po otočení rotoru je sorpční médium opět aktivní. Zařízení se vyrábí v různých velikostech s širokým rozsahem výkonu. Např. přenosná zařízení produkují více jak 20 kg vody/den.

Druhý typ zařízení pro dynamické odvlhčování vzduchu pracuje na principu kondenzace vodních par. Základním funkčním elementem je kondenzační jednotka, pomocí které se vodní pára z přiváděného vlhkého vzduchu nechá zkondenzovat, suchý vzduch se vrací do upravovaného prostoru a zkondenzovaná voda odvádí mimo upravovaný prostor. Zařízení jsou velmi výkonná a často používaná při skladování technických kovových, plastových i dřevěných výrobků a pro jiné účely, např. v galeriích, zámeckých prostorách, depozitářích apod.

Destimulace se dosahuje i jinými způsoby. Tak změna podmínek skladování z volné atmosféry na skladování v kryté hale omezuje nejen čas ovlhčení, ale současně i obsah oxidu siřičitého nebo dobu slunečního záření. Důsledkem změny podmínek skladování je u kovů snížení rychlosti korozního procesu, u plastů omezení procesu stárnutí a u dřeva jeho znehodnocování hnilobou. Navíc se omezuje i vliv dalších atmosférických činitelů se specifickým účinkem.

Významnou metodou destimulace prostředí je klimatizace, zejména v těch případech, kdy je prováděna nejen úprava teploty a vlhkosti vzduchu, ale i čištění (filtrace) vzduchu a snižování hodnot prашných depozitů, případně i jiných stimulačních složek negativně ovlivňujících znehodnocování kovů, plastů i dřeva.

Efektivní metodou destimulace je též náhrada vlhkého vzduchu inertním prostředím, např. dusíkem. Ochranné médium nesmí obsahovat vlhkost vzduchu. Metoda je značně nákladná a omezuje se pro případy ochrany špičkových technologických zařízení.

Destimulace sirných sloučenin, zvláště sirovodíku způsobujícího tmavnutí leštěných měděných, stříbrných nebo jiných kovových povrchů, se provádí impregnovanými materiály, kde sirná sloučenina je při průchodu impregnačním prostředkem chemicky vázána a neproniká k povrchu kovu.

Je třeba zdůraznit, že stejně jako v jiných případech povrchových úprav, se metody inhibice a destimulace znehodnocujícího prostředí kombinují s jinými metodami povrchových úprav, čímž je dosahováno integrálního dlouhodobého účinku i po dobu až několika desetiletí.

Použitá literatura:

- [01] BARTONÍČEK, R. aj.: *Koroze a protikorozi ochrana kovů*. Praha, Academia, 1966, 720 s.
- [02] DOLEŽEL, B.: *Odolnost plastů a pryží*. Praha, SNTL, 1981, 712 s.
- [03] ČERNÝ, M. aj.: *Korozní vlastnosti kovových konstrukčních materiálů*. Praha, SNTL, 1984, 264 s.
- [04] Kolektiv autorů: *Korozní odolnost konstrukčních materiálů a povlaků I*. Praha, SVÚOM, 1982, 268 s.
- [05] TOMAŠOV, N. D. – ČERNOVA, G. P.: *Teorija korrozii i korroziionnostojkije konstrukcionnyje splavy*. Moskva, Metallurgija, 1986.
- [06] BARTONÍČEK, R.: *Navrhování protikorozi ochrany*. Praha, SNTL, 1980, 288 s.
- [07] ROZENFELD, A. V.: *Korroziya i zaščita ot korozii*. Moskva, VINITI, 1971, s. 156-212.
- [08] SCHWEITZER, P. A.: *Handbook of Corrosion Resistant Piping*. New York, Industr. Press Inc. 1969, 341 s.
- [09] PARKINS, R. N. aj.: *Corrosion Processes*. London, Applied Science Publishers, 1982, 317 s.
- [10] BOSICH, J. F.: *Corrosion Prevention for Practicing Engineers*. N.Y., Barnes and Noble Inc., 1970, 155 s.
- [11] POURBAIX, M. : *Lectures on Electrochemical*. New York, Plenum Press, 1973, 336 s.
- [12] ŽUK, N.P.: *Kurs teorii korrozii i zaščity metallov*. Moskva, Metallurgija, 1976, 472 s.
- [13] SCULLY, J. C.: *The Fundamentals of Corrosion*. 2. ed., New York, Pergamon Press, 1975, 235 s.
- [14] IVANOV, E. S. : *Ingibitory korrozii*. 1. izd., Moskva, Znaniya, 1980, 64 s.
- [15] FRAKER, A. C. – GRIFFIN, C. D.: *Corrosion and Degradation of Implant Materials*. Philadelphia, ASTM, 1985, 457 s.
- [16] MUNGER, C. G.: *Corrosion Prevention by Protective Coatings*. NACE, 1986, 512 s.
- [17] ROBINSON, J. S.: *Corrosion Inhibitors*. Noyes Data Corporation. 1979, 272 s.
- [18] BOGAERTS, W. F.- AGEMA, K. S.: *Active Library on Corrosion*. NACE, 1991, 127 s.
- [19] BARTOŇ, K.: *Protection Against Atmospheric Corrosion*. John Wiley & Sons, 1976, 194 s.
- [20] ZIMAN, A. aj.: *Galvanotechnik*. 77, 1986, č.7, s.2668.
- [21] *Plating and Surface Finishing*. 74, 1987, č.2, s.39.
- [22] BERAN, L.: *Nové technologie v povrchových úpravách*. ČS VTS Nový Jičín, Autopal, 1988, s. 121.
- [23] DUNCAN, R. N.: *Plating and Surface Finishing*. 73, 1986, č.7, s.52.
- [24] *Pokroky ve zpracování nátěrových hmot*. Sborník přednášek. Česká společnost chemická, 1987.
- [25] GRECO, V. P.: *J. Plating and Surface Finishing*, 7, 1989
- [26] ANTROPOV, L. I.: *Kompozicionnyje elektrochimičeskoje pokrytija i materialy*. Technika Kijev, 1986.
- [27] HADLEY, J. S. aj.: *75th Annual Conference of the American Elektroplates Society*, Juli 1984.
- [28] RADIX, U.: *XXX. celostátní aktiv galvanizér*. Jihlava, 1997, s.61.
- [29] SVOBODA, M.: *Protikorozi ochrana kovů organickými povlaky*. Praha, SNTL, 1985, 235 s.
- [30] MIL-HDBK-729 *Koroze a korozní ochrana kovů*

- [31] MIL-STD-171E *Povrchová úprava kovů a dřeva*
- [32] MIL-STD-1873A *Souhrnné procesy pro povrchovou ochranu*
- [33] MIL-HDBK-132A *Povrchové ochrany pro kov a dřevo*
- [34] MIL-HDBK-729 *Koroze a korozní ochrana kovů*
- [35] KREJČÍK, V.: *Povrchová úprava kovů II*. SNTL, Praha, 1988, 311 s.
- [36] TULKA, J. - RUŽIČKA, M.: *Koroze a stárnutí materiálu*. Brno, VA, 1986, 84 s.
- [37] TULKA, J. - HRUBÝ, V.: *Koroze a protikorozní ochrana kovů*. Brno, VA, 1987, 116 s.
- [38] HRUBÝ, V. – TULKA, J. – KADLEC, J.: *Povrchové technologie*. Brno, VA, 1995, 124 s.
- [39] Kolektiv autorů: *Lexikon nátěrových hmot a pomocných přípravků*. BEST Trading, 1998, 914 s.
- [40] *Využití a aplikace práškových nátěrových hmot*. Sborník přednášek. SURFIN, 2004. [A](#)