

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI  
**FAKULTA STROJNÍ**

Studijní program: B2301 Strojní inženýrství  
Studijní zaměření: Materiálové inženýrství a strojírenská metalurgie

**BAKALÁŘSKÁ PRÁCE**

Tvrdé chromování z elektrolytu bez šestimocného chromu

Autor: **Radek LETÁK**

Vedoucí práce: Ing. Ondřej CHOCHOLATÝ, Ph.D.

Akademický rok 2018/2019

## **Prohlášení o autorství**

Předkládám tímto k posouzení a obhajobě bakalářskou práci, zpracovanou na závěr studia na Fakultě strojní Západočeské univerzity v Plzni.

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracoval samostatně, s použitím odborné literatury a pramenů, uvedených v seznamu, který je součástí této bakalářské práce.

V Plzni dne: .....

.....

podpis autora

## ANOTAČNÍ LIST BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

<b>AUTOR</b>	<b>Příjmení</b> Leták	<b>Jméno</b> Radek		
<b>STUDIJNÍ OBOR</b>	Materiálové inženýrství a strojírenská metalurgie			
<b>VEDOUcí PRÁCE</b>	<b>Příjmení (včetně titulů)</b> Ing. Chocholatý, Ph.D.	<b>Jméno</b> Ondřej		
<b>PRACOVISŤE</b>	ZČU - FST - KMM			
<b>DRUH PRÁCE</b>	<b>BAKALÁŘSKÁ</b>	<b>DIPLOMOVÁ</b>		<b>Nehodící se škrtněte</b>
<b>NÁZEV PRÁCE</b>	Tvrdé chromování z elektrolytu bez šestimocného chromu			

<b>FAKULTA</b>	strojí	<b>KATEDRA</b>	KMM	<b>ROK ODEVZD.</b>	2019
----------------	--------	----------------	-----	--------------------	------

### POČET STRAN (A4 a ekvivalentů A4)

<b>CELKEM</b>	62	<b>TEXTOVÁ ČÁST</b>	57	<b>GRAFICKÁ ČÁST</b>	0
---------------	----	---------------------	----	----------------------	---

<b>STRUČNÝ POPIS (MAX 10 ŘÁDEK)</b>  <b>ZAMĚŘENÍ, TÉMA, CÍL POZNATKY A PŘÍNOSY</b>	Bakalářská práce obsahuje výčet několika možností chromování na bázi trojmocného chromu. Ze začátku práce objasňuje, jak taková lázeň funguje, jaké jsou její přednosti a nedostatky, speciálně se zaměřuji na rizika spojená s šestimocným chromem. V druhé části práce jsem se zaměřil na lázně obsahující pouze trojmocný chrom. Tyto lázně jsem zhodnotil po funkční stránce.
<b>KLÍČOVÁ SLOVA</b>  <b>ZPRAVIDLA JEDNOSLOVNÉ POJMY, KTERÉ VYSTIHUJÍ PODSTATU PRÁCE</b>	trojmocný chrom, šestimocný chrom, lázeň, chromování, tvrdost

# Obsah

Úvod.....	7
1 Chrom a jeho základní vlastnosti .....	9
1.1 Fyzikální vlastnosti chromu .....	9
1.2 Chemické vlastnosti chromu .....	9
1.3 Výskyt a použití .....	9
2 Podkladový materiál.....	10
3 Přílnavost chromu .....	11
4 Druhy chromování .....	12
4.1 Dekorativní .....	12
4.2 Speciální.....	13
4.3 Tvrdé chromování (funkční) .....	13
5 Tvrdé chromování .....	14
5.1 Historie chromování.....	14
5.2 Chromovací elektrolyt .....	14
5.3 Složení chromovací lázně .....	15
5.4 Typy chromovacích lázní.....	16
5.5 Teplota lázně .....	17
5.6 Katodový proudový výtěžek .....	18
5.7 Hustota proudu .....	18
5.8 Nečistoty v lázni .....	18
5.9 Chromovací katalyzátory .....	19
6 Teorie o vylučování chromu .....	20
6.1 Liebrichova teorie .....	20
6.2 Podle E. Müllera .....	21
7 Reakce na anodě.....	22
8 Zdravotní dopady na člověka .....	23
9 Zákaz šestimocného chromu u automobilů.....	24
9.1 Jediná výjimka šestimocného chromu .....	25
10 Nové povrchové úpravy .....	25
11 Teorie posledních let, jak pracovat s trojmocným chromem .....	26

12	Základní problémy s chromováním pomocí trojmocného chromu .....	28
12.1	Rychlost nanášení povlaků, tloušťka, pH a mikrotrhliny .....	28
12.2	Odstraňování mikrotrhlin .....	30
13	Vlastnosti nanokrystalických chromových povlaků, které jsou připraveny pomocí plazmové katody v elektrolytu s obsahem trojmocného chromu .....	32
13.1	Příprava a složení lázně .....	32
13.2	Testování povlaku .....	33
13.3	Průběh zkoušky tvrdosti .....	33
13.4	Zhodnocení chromování pomocí plazmy: .....	34
14	Metoda s použitím kyseliny mravenčí a karbamidu jako komplexotvorných činidel. ....	35
14.1	Popis experimentu .....	35
14.2	Dosažené výsledky z experimentu .....	36
14.3	Elektrochemické a korozní chování podkladu .....	37
14.4	Tvrdost podkladů .....	38
14.5	Zhodnocení metody .....	39
15	Matematické modelování pro tvrdé trojmocné chromování s tenkými zinkovými mezivrstvy na čistý hliník .....	39
15.1	Úvod do problematiky s hliníkem .....	39
15.2	Popis experimentu .....	40
15.3	Zhodnocení metody .....	41
16	Elektro-depozice tvrdého trivalentního chromu .....	42
16.1	Popis experimentu .....	42
16.2	Výsledky .....	44
16.3	Povrchová morfologie ložisek .....	46
16.4	Struktura ložisek .....	47
16.5	Tvrdost ložisek .....	47
16.6	Závěr .....	47
17	Metoda elektro-depozičního chování trojmocného chromu během pulzního pokovování. ....	49
17.1	Popis experimentu .....	49
17.2	Výsledky a hodnocení .....	49
17.3	Závěr .....	50
18	Tvrdé chromování z lázně s trojmocným chromem obsahující ve vodě rozpustný polymer. ....	51

18.1 Úvod od problematiky PVP .....	51
18.2 Experiment PVP.....	52
18.3 Hodnocení PVP metody.....	52
Zhodnocení a úvaha .....	56
Seznam použité literatury .....	58
Seznam zdrojů použitých obrázků .....	60
Seznam tabulek .....	61
Seznam obrázků .....	62

## Úvod

Tvrdé chromování jinak nazývané také jako tvrdochrom je elektrochemický proces, používaný k nanesení vrstvy chromu na materiál, který se poté stává odolnějším vůči vnějším vlivům. Tvrdé neboli funkční chromování se používá tehdy, je-li potřeba především vysoké tvrdosti, otěruvzdornosti, nebo prodloužení životnosti dílů. Tvrdé chromování bylo zavedeno již někdy během druhé světové války, kdy bylo potřeba, aby čepy a jiné letecké součástky měly zvýšenou korozní odolnost. Jedno z prvních použití bylo u leteckých motorů. Hlavním důvodem bylo výrazné snížení opotřebení pístních kroužků.

V současné době se chromování stále hojně využívá. Díky svým vlastnostem a jednoduchosti přípravy má chromování velký rozsah využití. Využívá se na nových i opotřebovaných dílech, především pro svou tvrdost a otěruvzdornost.

Ve své práci se zabývám chromovacími elektrolyty a jejich fungování. Především vylučování chromových povlaků z elektrolytu bez šestimocného chromu. Pro pochopení jsem do práce zakombinoval i obecnou teorii o vylučování chromu. O trojmocném chromu se zmiňuji především v závěru své teoretické části, kde uvádím příklady dekorativního chromování.

Galvanické pokovování je v dnešní době hodně rozšířené. Chrom se široce používá v mnoha oblastech pro jeho specifické vlastnosti, jako je vysoká tvrdost, odolnost proti opotřebení, která patří mezi nejvyšší, a odolnost proti korozi. Dekorativní vzhled je další z mnoha výhod galvanického chromování. Nabývá mnoha odstínů, od jasně lesklé až po kouřově černou. Galvanické pokovování chromem je jedním z nejdůležitějších experimentálních technik v technickém průmyslu. Nespornou výhodou tohoto procesu je ovšem jeho hospodárnost, jednoduchost a efektivnost. Naopak jeho velkou nevýhodou je, že při procesu dochází k uvolňování šestimocného chromu. Díky němu má pokovený materiál vlastnosti, které byly uvedeny. Ovšem velikou nevýhodou šestimocného chromu je jeho toxicita, a tudíž je pro lidský organismus destruktivní, neboť vytváří karcinogenní centra v těle. A může způsobovat další zdravotní problémy např. zhoršené dýchání, problémy s játry a ledvinami. [17], [19]

Další negativní vlastnost šestimocného chromu je jeho škodlivost vůči životnímu prostředí. Další zpracování je v podstatě nemožné a obsah lázně, který se dále nemůže využívat na galvanizaci, se odstraňuje velice složitě. Evropská Unie vydala omezení používání nebezpečných látek (RoHS-Směrnice Evropského parlamentu a Rady 2011/65/EU ze dne 8. června 2011), které omezuje použití šestimocného chromu po celé Evropské unii.

Ve Spojených státech, Číně a Japonsku, se galvanické pokovování, kde je obsažen šestimocný chrom, také značně omezilo. V Japonsku chtějí do 2 let předložit návrh o jeho úplném zakázání. [17], [19]

Byly provedeny rozsáhlé výzkumy mající najít vhodnou náhradu, která by nahradila šestimocné chromové povlaky. Jedna z možných variant se nabízí Ni-W a Co-P povlaky a environmentální systémy náhrady chromovací lázně. Z těchto výzkumů, trojmocného chromu vyplývá, že tyto možnosti jsou atraktivní. Především díky menší toxicitě, pohodlnému zhotovení a nízké ekonomické stránce. Z ukázaných variant, ale žádná nedosahuje takových výsledků jako galvanizace samotná. [10],[14],[17]

### **„Směrnice RoHS – úvod**

*Dne 1. července 2006 vstoupila v platnost směrnice Evropského společenství RoHS (Restriction of Use of Certain Hazardous Substances) vztahující se k ochraně životního prostředí. Ta zakazuje používat (v míře nad přípustnou hodnotou) v elektrotechnických a elektronických výrobcích šest nebezpečných látek, kterými jsou:*

- *Rtuť,*
- *Kadmium,*
- *Olovo,*
- *Šestimocný chrom,*
- *Materiály snižující hořlavost PBB a PBDE.*

*Směrnice RoHS vychází ze směrnice WEEE (Waste from Electrical and Electronic Equipment) Evropského společenství známé jako směrnice odpadového hospodářství, se kterou je úzce svázána. Záměrem obou směrnic je omezit elektrotechnické a elektronické odpady a vyloučit nebezpečí znečištění životního prostředí.*

### **Maximální hodnoty koncentrací**

*Maximální koncentrace 0,1 % z hmotnosti homogenního materiálu je povolena u všech látek s výjimkou kadmia, kde maximální povolená koncentrace je 0,01 %. Přitom povolené koncentrace se nevztahují na finální výrobek nebo jednotlivé součásti, ale na homogenní materiál – stejnorodé látky, které teoreticky mohou být odděleny mechanickým způsobem od zbývající hmoty. Taková je jednoznačná definice směrnice EU.“ [11]*



# 1 Chrom a jeho základní vlastnosti

## 1.1 Fyzikální vlastnosti chromu

Chrom je stříbrolesklý velmi tvrdý kov, který je odolný vůči korozi. Jedna ze schopností chromu je, že na vzduchu vzniká na jeho povrchu tenká vrstva oxidu, která chrání jeho samotného před korozi. Chrom se ve sloučeninách vyskytuje v mocenstvích  $\text{Cr}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{6+}$ . [6]

V následující tabulce číslo 1 jsou vystižené základní údaje chromu.

Tabulka 1 Základní údaje chromu

<b>název</b>	chrom
<b>latinsky</b>	chromium
<b>značka</b>	Cr
<b>protonové číslo</b>	24
<b>relativní atomová hmotnost</b>	51,9961
<b>elektronová konfigurace</b>	[Ar] 3d <sup>5</sup> 4s <sup>1</sup>
<b>teplota tání</b>	2180 K, 1907 °C
<b>teplota varu</b>	2944 K, 2671 °C
<b>skupina</b>	6 (VI.B)

Zdroj: [7]

## 1.2 Chemické vlastnosti chromu

Za běžné teploty je chrom stálý a nemění svou podobu. „Za vyšších teplot přímo reaguje s halogeny, sírou, borem, křemíkem, uhlíkem i některými kovy. Chrom se nerozpouští v koncentrovaných kyselinách ani v lučavce královské. Tato jeho odolnost je způsobena pasivací vrstvou oxidu  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  na povrchu kovu. Chrom má sklon tvořit četné, barevné komplexní sloučeniny.“ [6]

## 1.3 Výskyt a použití

Chrom se v přírodě vyskytuje ve velmi hojném zastoupení a jeho množství můžeme připodobnit k niklu. Stopové množství chromu je také obsaženo v drahokamech smaragdu a rubínu.[6]

Jelikož chrom je za běžné teploty na vzduchu neměnný, využívá se k pochromování předmětů, aby se zamezilo jejich korodování. Legováním minimálně 12,5 % chromu jsou vytvářeny korozivzdorné oceli. [6]

## 2 Podkladový materiál

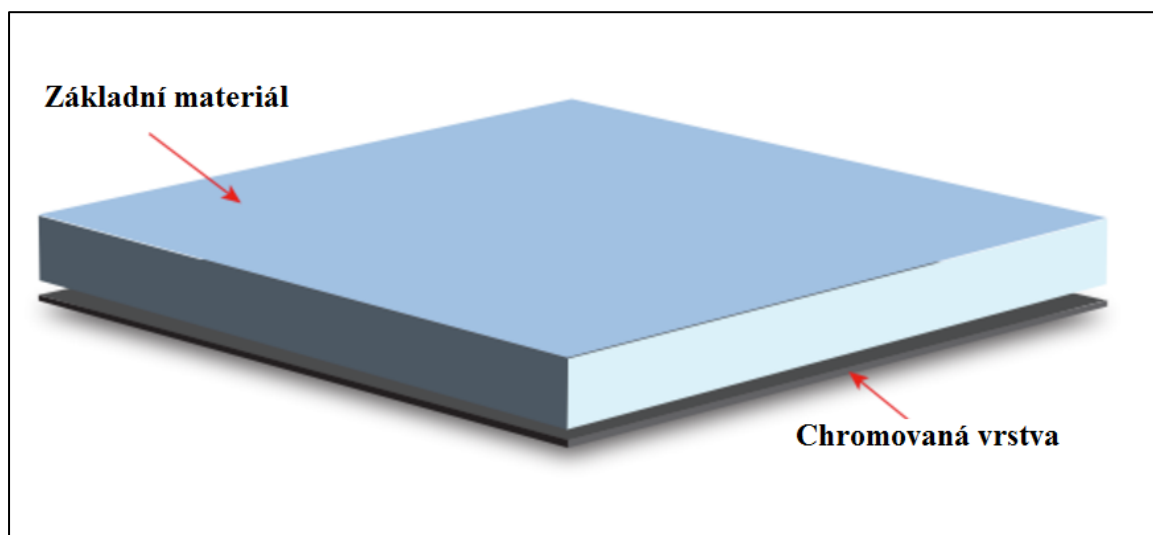
Podkladový materiál by měl svými vlastnostmi vyhovovat požadavkům z hlediska mechanického namáhání, povrchovému zatížení apod. Chromový povlak se uplatní především, pokud je povrch materiálu zatížen. Jsou-li tlak a nárazy příliš silné a převyšují pevnost materiálu, chromový povlak je následně vtlačen do materiálu, tím je deformován a oloupe se. [12]

Chromování nemá ovšem jen kladné stránky. Tato operace má nepříznivý vliv, protože chrom je sám o sobě křehký a na část dynamických hodnot, např. na mez únavy některých ocelí, které se poté stávají křehkými. Proto je jako povrchová úprava nevhodná pro ocele, u kterých jsou tyto hodnoty rozhodující. [12]

Vhodné materiály:

- Součásti vyrobené z měkčích druhů ocelí, které nejsou kaleny a jsou jen chromovány, by měly být vystaveny pouze povrchovému namáhání.
- Součásti, u kterých se počítá s tím, že budou vystaveny především tlakům a třením, se budou vyrábět z ocelí s velkou tvrdostí po kalení a vhodných pro chromování.[12]

Obrázek 1 Podkladový materiál



Zdroj: [Obr. č. 1]

### 3 Přílnavost chromu

Důležité je dobrá přílnavost chromového povlaku na základním kovu. Pokud se povlak nedostatečně přilne, je považován za zmetkový. Chromové povlaky se nejlépe uchytávají na:

- kalené uhlíkové oceli,
- tepelně neupravené uhlíkové oceli,
- konstrukčních ocelích nízko legovaných chromem,
- některých druzích litin. [12]

Přílnavý povlak se uspokojivě vyloučí, ale záleží na vhodně upraveného technologického postupu. Obtížně je chromovat nitrocementované ocele, dále také nitridované a kyanované ocele. Musíme zbrousit a vylučovat chrom na neupravený kov. Nedoporučuje se chromovat litiny, které obsahují větší obsah grafitu, dále oceli s větším obsahem manganu a také wolframu. Jsou to například rychlořezné oceli. Některé slitiny hliníku je možné chromovat. Chromované součásti nesmí být namáhány na vysoký tlak a nesmí být vystaveny rázům. Hrozilo by zničení povlaku, a tudíž zničení celé součásti.

Jedním z hlavních účinků, který má vliv na přílnavost a kvalitu povlaku, je způsob, jakým chlazení součásti během procesu výroby. V případě nedostatečného chlazení může docházet v určitých místech ke změnám mikrostruktury povrchu podkladového materiálu. Tento problém se projeví výskytem náběhových barev. Tato změna je většinou nevratná, ale v případě, že rozměry součásti umožní její odstranění, projeví se po ukončení operace jako vizuální změna povlaku, který vypadá jako skvrny a ztrácí přílnavost. U některých typů ocelí lze v tomto případě aplikovat tepelné zpracování. Jsme schopni určit hloubku přehřátí. Při přehřátí dochází ke změně struktury, kterou můžeme sledovat mikroskopem, případně uděláme zkoušku tvrdosti. Z toho důvodu dochází převážně ke změnám napětí v povrchové struktuře součástí, které působí na povlak znehodnocující formou. [2],[12]

## 4 Druhy chromování

### 4.1 Dekorativní

Tento typ chromování má jako jeden z nejefektivnějších galvanicky vyloučených povrchů vysokou odolnost vůči korozi. Jedná se o jeden z nejčastěji používaných dekoračních povrchů. Je křehký a proto se nanáší na podklad ve vrstvě mezi 0,2 – 0,5 $\mu$ m. Pro ještě zvýšení odolnosti proti korozi se aplikuje nejčastěji s niklem či mědí. Dekorativní chromování nanášíme na vrstvu duplexního niklu. Tímto krokem dosáhneme vysokého lesku, stálosti a celkově vysoké kvality kovového povlaku. [7]

Jak kvalitní je vstupní materiál zásadně rozhoduje o konečném vzhledu pochromované součásti. Povrchy, které jsou hrubé, zkorodované, mají i po chromování snížený lesk a drsný povrch. Kvalitní čistý a hladký povrch součástí má chromovou vrstvu lesklou a hladkou. Povrch není díky vysokému lesku nutné mechanicky leštit. Duté součásti musí mít vytvořený odtok pro kapalinu. [7]

*Obrázek 2 Ukázka dekorativního chromování*



Zdroj: [Obr. č. 2]

## 4.2 Speciální

V této kategorii je např. černé, nebo duplexní chromování s využitím mléčných povlaků chromu. Speciální chromování tvoří spojovací most mezi dekorativním a funkčním chromováním. [7]

## 4.3 Tvrdé chromování (funkční)

Funkční chromování neboli tvrdochromování, tvoří velice širokou a rozšířenou oblast chromování, při které jsou vylučovány tvrdé a ořezuvzdorné povlaky chromu. Mají dobrou korozní odolnost i v náročných provozních podmínkách. Ve většině případů se jedná o technické vrstvy tloušťky od několika  $\mu\text{m}$  do několika set  $\mu\text{m}$  a jejich vyloučení trvá i řadu hodin. Hlavní rozdíl mezi tvrdým chromováním a dekorativním je čas. Dekorativní je mnohem rychlejší. Možnost použití tvrdého chromování je velice rozmanitá. Používá se v řadě odvětví, především v těch, kde je potřeba vysoké odolnosti proti otěru. [7]

### Příklady použití chromování:

- Ve strojírenství: tyče a trubky hydraulických válců, pístní kroužky, motorové hřídele, razidla, ložiska železničních kol,
- V automobilech: díly do motorů, hnacích ústrojí jako jsou ventily, tlumiče, vzduchové podpěry
- Díly sloužící pro letecký, textilní, papírenský průmysl, formy pro gumárenský a plastikářský průmysl atd. [7],[12],[13]

Obrázek 3 Ukázka pístních kroužků s písty



Zdroj: [Obr. č. 3]

## 5 Tvrdé chromování

### 5.1 Historie chromování

Chrom je používán již více jak 150 let. První práce a zmínky o technologiích používající chromování se datují do poloviny 19. století. Junot de Bussy v letech 1848–1849 provedl první experiment s galvanickým nanesením chromu. Tím započal pomyslný závod vědců v oblasti galvanického vylučování chromu. Šlo převážně o rozdílné složení lázní, s tímto problémem se vědci potýkají dodnes. Složení prvotních galvanických chromovacích lázní se v mnohém liší od lázní, které se používají dnes. Základní rozdíl je v katalyzátorech a ve velikosti proudu. Dříve se používaly jako katalyzátory pouze sírany, dnes jsou nám již známé organické katalyzátory.[16]

Poprvé vyloučil chromový povlak z vodního roztoku kyseliny chromové německý elektrochemik Anton Geuther roku 1856. V tomto roce byl položen základ dnešního chromování. [16]

Elektrolyty jsou taveniny nebo roztoky, které vedou elektrický proud. Vznikají většinou rozpuštěním iontových sloučenin v polárních rozpouštědlech. V elektrolytech nepřenášejí proud elektrony jako u kovů nýbrž ionty. Základ dnešního elektrolytu můžeme hledat již v roce 1899. V tomto roce vědec Reese rozpoznal, že z čistého roztoku kyseliny chromové, která neobsahuje kyselinu sírovou, se chrom nevylučuje. Chrom se začne vylučovat až právě s přidáním kyseliny sírové. Potřebný poměr kyseliny sírové vůči kyselině chromové určili ve stejný čas páni Collin G. Fink ze Spojených států a E. Liebreich z Německa. Oběma vědcům byl přidělen patent. [16]

### 5.2 Chromovací elektrolyt

Pro vylučování chromových povlaků se využívá stejnosměrný proud o napětí, okolo 4 až 15 V. Proud zavedeme do roztoku pomocí 2 elektrod. Jedna se nazývá katoda, která při chromování zastává funkci chromované části. Druhá je anoda a při chromování se používá nerozpustná ze slitiny olova nebo cínu. Elektrolyt je na bázi kyseliny chromové, jenž disociuje ve vodě na ionty. [12]



Ionty nabitě záporně jsou přitahovány k elektrodě, jenž je nabitá kladně. A naopak ionty s kladným nábojem k záporné anodě.

### Pochody na katodě

Dochází k vylučování kovových iontů a extrakci chromu. Následně se vybíjejí i vodíkové ionty, které uvolňují plynný vodík. Díky čemuž se redukuje kyselina chromová na chromité soli ( $\text{Cr}^{\text{VI}} \Rightarrow \text{Cr}^{\text{III}}$ ).

### Pochody na anodě

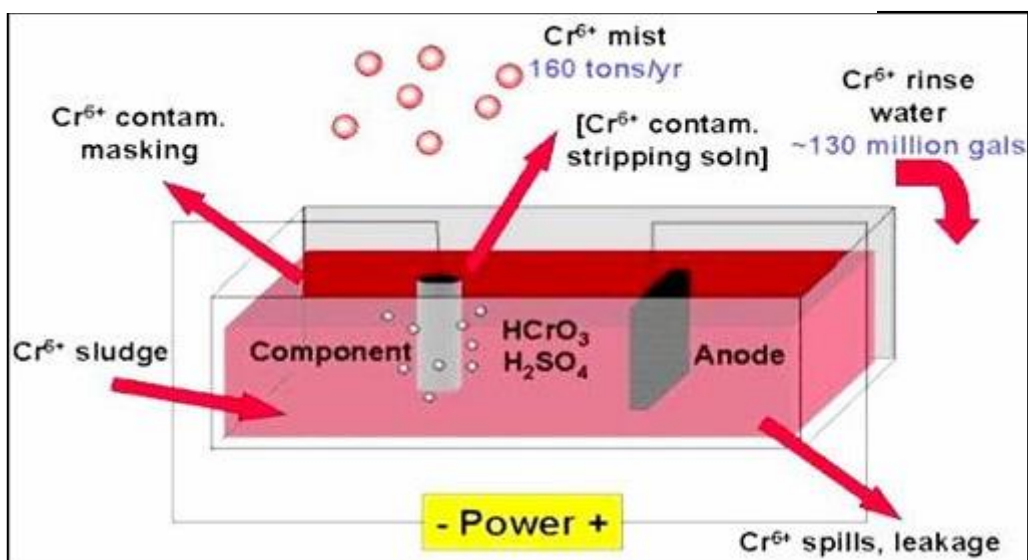
Nejprve se vylučují kyslíkové ionty a vzniká kyslík. Dále se tvoří kysličník olovičitý a proběhne oxidace chromitých solí na kyselinu chromovou ( $\text{Cr}^{\text{III}} \Rightarrow \text{Cr}^{\text{VI}}$ ). [12]

## 5.3 Složení chromovací lázně

„Roztok chromovacího elektrolytu se skládá z kyseliny chromové a katalyzátorů. Složení základní „síranové“ lázně se pohybuje v rozmezí 200–300 g/l  $\text{CrO}_3$  a 2,5 – 3 g/l  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , optimální koncentrace je 250 g/l  $\text{CrO}_3$  a 2,5g/l  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Tento roztok je levný, ale proudový výtěžek, se pohybuje nemnoho nad 10 %. Moderní chromovací roztoky používající dva katalyzátory mají proudový výtěžek přesahující 25 %. Zároveň kvalita a tvrdost povlaku je lepší.“ [7], [12]

Na následujícím obrázku číslo 4 je přímo znázorněno uvolňování šestimocného chromu v elektrolytické lázni.

Obrázek 4 Chromovací lázeň



Zdroj: [Obr. č. 4]

## 5.4 Typy chromovacích lázní

Všeobecně jsou známé tři typy funkčních chromovacích lázní. Všechny typy pracují na stejném principu při stejnosměrném proudu. Roztoky, které vedou elektrický proud, vznikají většinou rozpuštěním iontových sloučenin v polárních rozpouštědlech. V elektrolytech nepřenášejí proud elektrony jako u kovů nýbrž ionty.

První lázeň byla vyrobena již v roce 1899 a šlo o takzvanou lázeň I. kategorie. Lázně se lišili v primárním katalyzátoru. V závislosti na něm se mění katodový proudový výtěžek, který se zvyšuje podle typu katalyzátoru. U chromovací lázně I. generace byl jako sekundární katalyzátor trojmocný chrom, který bylo vhodné udržovat v mezích od 3 – 7 g/l pracovního elektrolytu. I. generace je také nazývána tzv. běžnou síranovou lázní, protože se používal pouze síran k vyloučení chromu a žádné jiné přísady. [12]

*Tabulka 2 Porovnání katodových proudových výtěžků*

Typ chromovací lázně	Katodový proudový přírůstek v %
Chromovací lázeň I. generace	10-13
Chromovací lázeň II. generace	18-22
Chromovací lázeň III. generace	24-28

Zdroj: [12]

Chromovací lázně II. generace byly do funkčních lázní přidány fluoridy, nebo komplexní soli. A tyto soli obsahovaly fluoroboritanový, či fluorokřemičitanový aniont. Pomocí těchto dvou látek se zvýšil proudový výtěžek, ale naopak se také velice výrazně zvýšila agresivita elektrolytu. A tím pádem docházelo ke zvýšenému rozpouštění železa do lázně a jejímu postupnému znehodnocování. [12]

*Tabulka 3 Porovnání průmyslového využití typů lázní*

Typ chromovací lázně	Podíl v % v roce 2014
Chromovací lázeň I. generace	20-25
Chromovací lázeň II. generace	5-10
Chromovací lázeň III. generace	75-65

Zdroj: [12]

V posledních letech se začaly hojně využívat lázně III. generace. Těmto lázním se říká také organické, protože jeho katalyzátory jsou na organické bázi. Sekundární katalyzátory se zde využívají především alkyl sulfonové kyseliny a jeho deriváty. Přímou je využíváme v kombinaci s primárním katalytickým účinkem síranů.



Tabulka 4 Vlastnosti chromového povlaku

Vlastnost	Typická hodnota	
	Lázeň I. generace	Lázeň II. generace
Hustota (g/cm <sup>3</sup> )	6,9 - 7,1	6,9
Mikrotrhliny (počet/cm)	100–150	400–700
Tvrdost (HV <sub>100</sub> )	900–1000	1 100 – 1250
Vzhled	Pololesk	Vysoký lesk

Zdroj: [12]

Tabulka 5 Porovnání spotřeby el. energie u lázní 1. a 3. generace v závislosti na napětí

Lázně – generace	Použité napětí (V)	Spotřeba el. práce (kWh/kg)	Úspora el. práce (kWh/kg)	Úspora el. práce (%)
1.	7	117,4	-	-
1.	8	134,2		
1.	9	150,9		
1.	10	137,7		
1.	15	201,3		
3.	7	54,2	63,2	53,9
3.	8	61,9	72,3	
3.	9	69,7	81,2	
3.	10	77,4	90,3	
3.	12	92,9	108,4	

Zdroj: [12]

## 5.5 Teplota lázně

Chromovací lázeň má teplotu, která se pohybuje od 35 °C přibližně do 70 °C. Průměrná teplota chromovací lázně většinou bývá 50 °C až 55 °C.

Dvě oblasti, které spolu velice blízce souvisí, to jsou proudová hustota a teplota lázně. Jakákoliv změna teploty může způsobit problém s proudovou hustotou, na které závisí kvalita povlaku. Je to důležité z toho pohledu abychom dostávali kvalitní povlaky vylučované co největší rychlostí. Správně zvolenou teplotou k danému katalyzátoru dosáhneme kvalitního povlaku v optimální rychlosti. V dnešní době se hledá taková teplota a takový katalyzátor, které by umožnily chromovací povlak vysoké pevnosti, ovšem bez šestimocného chromu. V dnešní

době se lázně s trojmocným chromem používají převážně v oblasti dekorativního chromování. V oblasti tvrdého chromování zatím nemáme možnost výroby komponentů v podnicích. Tvrdé chromování s trojmocným chromem není úplně zjištěná oblast. Lázně, které se v dnešní době využívají, i s danými výše uvedenými teplotami, jsou pro nás ekonomicky příznivé. [12]

## 5.6 Katodový proudový výtěžek

*„Katodový proudový výtěžek je procentní poměr vyloučeného kovu k teoretickému množství kovu, jestliže se veškerý proud spotřebuje na vylučování kovu, které se vyloučí dle Faradayova zákona tehdy, jestliže se celkový proud spotřebuje na vylučování kovu.“* [12]

Katodový proudový výtěžek je u chromovacích lázní s kyselinou sírovou značně malý, a to mezi 10 % až 20 %. Většinou to bývá v průměru 15 %. Záleží na typu lázně, tedy přesněji na katalyzátoru. Například kyanidové lázně mají proudový výtěžek 60 % až 90 %. Dalším typem lázní jsou slabě kyselé, který mají v porovnání s chromovými lázněmi podstatně vyšší proudový výtěžek, a to 95 % až 98 %. [12]

*„Katodový proudový výtěžek závisí na:*

- 1. Proudové hustotě – vzrůstá se zvyšující se proudovou hustotou.*
- 2. Teplota lázně – vzrůstá se snižující se teplotou.*
- 3. Složení lázně – nadměrné množství kyseliny sírové snižuje proudový výtěžek, vliv kyslíčnicku chromového je nepatrný.“* [12]

## 5.7 Hustota proudu

*„Hustota proudu, která představuje množství proudu v A na 1 dm<sup>2</sup> pokovené plochy, je při vylučování tvrdých chromových povlaků mezi 20 až 100 A/dm<sup>2</sup>. Obvyklá hustota proudu je kolem 50 a/dm<sup>2</sup>.“* [12]

## 5.8 Nečistoty v lázni

Nečistoty v lázni jsou nechtěné z důvodu znečištění a znehodnocení lázně. Nechtěné kovy jsou především železo, měď, zinek a další kovy. Železo se do lázně dostává při rozpouštění ocelových chromovacích van, anodovým naleptáváním ocelových součástí. Za kritické se může považovat 15 g/l Fe, po překročení této hranice, je lázeň neschopna správného provozu. Měď se dostává do chromovací lázně díky rozpouštěním závěsů, které drží součásti, jež mají být pochromovány. Kritická hodnota se bere jako 1 g/l mědi. [7]

Zinek se naopak dostává do lázně při vylučování tvrdých chromových povlaků na hliníkových slitinách. Kritické množství zinku se bere jako 3 g/l zinku. Dále jako vhodnou součást chromovací lázně bereme trojmocný chrom. [7]

Hlavní důvody, proč zde tyto kovy v lázni nechceme:

- Zapříčiňují snížení proudového výtěžku. Díky tomu nám vzniká na součásti nevhodný povlak, který nesplňuje požadavky.
- Snížení vodivosti lázně, a to zapříčiní zvýšení svorkového napětí.
- Dochází ke zvýšeným výdajům energie, a to pro nás znamená nevhodné ekonomické podmínky. [7]

## 5.9 Chromovací katalyzátory

Chromovací katalyzátory jsou využívány především pro zvýšení proudového výtěžku chromovacích lázní, dále mají zajišťovat snížení koncentrace šestimocného chromu, který je nebezpečný lidskému organismu. V dnešní době se lidé pokoušejí najít způsob, jak se šestimocného chromu zbavit úplně. Koncentraci šestimocného chromu se pokoušíme snížit na 150-200 g/l. Katalyzátory jsou velice důležitou součástí procesu. Jejich používání má i velice kladný odpad po ekonomické stránce. [7], [12]

Primárním katalyzátorem jsou sírany, ty se přidávají do lázně v podobě kyseliny sírové. Včetně síranů mají také katalytický vliv jednoduché fluoridy a komplexní soli obsahující fluorokřemičitanový, nebo fluoroboritanový aniont. Nevýhoda těchto látek je to, že zvýší agresivitu elektrolytu vůči základnímu materiálu. Pokud je zvýšená agresivita, dochází k nárůstu rozpouštění železa v elektrolytu a tím vzniká jeho znehodnocování lázně. Čím více je lázeň znečištěna rozpouštějícími se kovy, tím se zvyšuje spotřeba elektrické energie.[7], [12]

V poslední letech se začínají využívat katalyzátory na organickém základu. Hlavně alkylsulfanové kyseliny a jejich deriváty v kombinaci s primárním katalytickým účinkem síranů. Po použití těchto katalyzátorů došlo k výraznému zlepšení technologie chromování. Byl zvýšen katodový proudový výtěžek. Teplo se s pomocí katalyzátoru může zvýšit na 80 °C. [7], [12]

V budoucích letech se počítá s tím, že se katalyzátory ještě změní a za jejich pomoci se odstraní šestimocný chrom, který je pro ekologii i pro lidské tělo nevhodný. „Z důvodu toxicity šestimocného chromu, který tvoří základ chromovacího elektrolytu, je snaha o vylučování tvrdochromových povlaků z elektrolytů na bázi trojmocného chromu. Tento proces však ještě není dostatečně stabilní pro průmyslové nasazení.“ [4]

## 6 Teorie o vylučování chromu

Jak se chrom nanáší na materiál, je stále často diskutované téma, na které není přesná odpověď. Jsou dvě teorie, které řeší vylučování chromu. Z následujících dvou teorií ovšem vyplývá, že se teorie od sebe dost liší.

Liebrichova teorie se zakládá na tom, že vylučování probíhá v několika krocích.



Naopak Müller obhajoval teorii, která se zakládá na přímé dispozici.



Ani jedna z těchto není zcela určena jako přesná a obě jsou stále diskutovány. [7]

### 6.1 Liebrichova teorie

První z teorií o vylučování chromu je redukce v postupných bodech.

U valné většiny chromovacích lázní můžeme najít jako zdroj kovového chromu oxid chromový  $CrO_3$ . Pokud do vody přidáme  $CrO_3$ , tak se rozpouští na kyselinu chromovou a dichromovou:

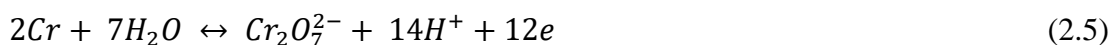


Ve vodním roztoku vznikne rovnováha:



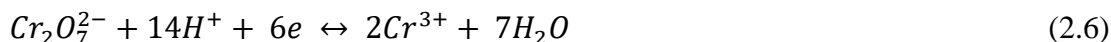
Chromovací lázeň obsahuje vysoký obsah chromanu, z toho důvodu je rovnováha posunuta doprava. V roztoku se tedy nachází převážně dichromany.

Celková rovnice depozice vypadá následovně:



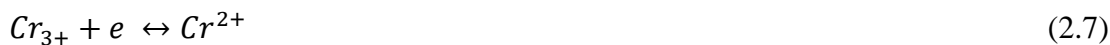
Můžeme zde vidět, že po vyloučení dvou atomů chromu je potřeba reakce 27 reaktantů. Zároveň by se mělo srazit čtrnáct vodíků a jeden dichromanový iont, nebereme v potaz elektrony. Taková srážka je vcelku nemožná, a tudíž za běžných podmínek tato reakce nemůže proběhnout. Aby reakce proběhla, musí se uskutečnit několik jiných částečných reakcí. Při těchto reakcích bude reagovat méně reaktantů. [7]

Ionty trojmocného chromu se objevují během elektrolýzy v chromovacím elektrolytu. Z toho můžeme usuzovat, že zde probíhá parciální reakce. Na počátku elektrolýzy, ještě před tím, než se vytvoří film na katodě, se šestivalentní chrom zredukuje na třívalentní chrom. [7]



Během této reakce se spotřebuje značné množství vodíku a z toho důvodu Ph na katodě roste. A díky tomu vznikají příhodné podmínky pro vznik chromovaného filmu.

Vedle následujících reakcí vzniká také velké množství vodíku:



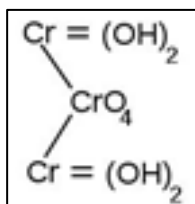
Vodík je velice reaktivní z toho důvodu, že je v atomovém stavu. A právě tento fakt vede k diskuzi o depozici v krocích. Jestli je možné, aby všechny reakce probíhaly prostřednictvím přímého přenosu elektronů nebo jestli se atomový vodík, který má vysokou redukční schopnost, také podílí na reakcích. [7]

## 6.2 Podle E. Müllera

Naopak Müller oproti Liebrichovi zastává teorii o přímé redukci chromu, ne po krocích.

Podle předpokladů E. Müllera, chromový film vzniká na katodě. Tento film by měl mít následující složení, které je zobrazeno na obr. č. 5.

Obrázek 5 Ukázka chemického složení chromového filmu



Zdroj: [Obr. č. 5]

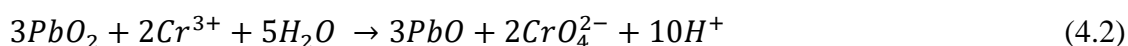
Po prozkoumání roztoků čisté kyseliny chromové a kyseliny chromové s přidávkem kyseliny sírové došel Müller k závěru:

- kyselina chromová je redukována bez mezikroku přímo na kovový chrom.
- přidavek katalyzátoru způsobuje, vytvoření porézního filmu na katodě. [7]

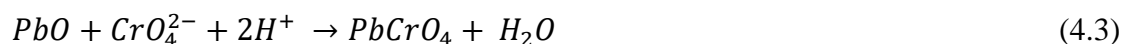
## 7 Reakce na anodě

Pro výrobu anod se jako materiál využívá obecně olovo. Pro jeho velmi dobré vlastnosti a přijatelnou ekonomickou hodnotou. Po začátku elektrolýzy povrch olověné anody zoxiduje. Na anodě se z vody vylučuje kyslík. Mezi další materiály, které se dají využít, jako anody k elektrolýze jsou například poplatinovaný titan, měď, nebo niob. [7]

Kationt  $Cr^{3+}$  se oxiduje tato zpět na  $Cr^{6+}$ . Při přerušení proudu se olovičité ionty mohou redukovat na olovnaté.



Chroman olovnatý může vzniknout reakcí oxidu olovnatého s chromanem:



Vypsane reakce probíhají ve všech typech roztoků, které, jsou založeny na kyselině chromové. Ovšem při použití poplatinovaných anod tyto reakce neproběhnou. Aby proběhly, musíme do roztoku dodat olovo. S jeho pomocí se poté na povrchu platiny vytvoří tenký olověný film, který tuto reakci umožňuje. [7]

## 8 Zdravotní dopady na člověka

$\text{Cr}^{\text{III}}$  se běžně vyskytuje v životním prostředí. Pro lidské tělo představuje nepostradatelnou mikroživinu, která působení na inzulín v lidských tkáních tak, aby tělo mohlo zpracovávat cukry. To ovšem neplatí na šestimocný chrom. Do lidského organismu se chrom dostane hlavně inhalací, další možností je konzumace potravy či vody obsahující chrom. Částečně se může do lidského organismu chrom vstřebat přes potné žlázy. Šestimocný chrom se do těla dostává mnohem jednodušeji než trojmocný chrom, ale když se do organismu dostane, tělo ho neumí změnit na  $\text{Cr}^{\text{III}}$ . Proto je pro lidský organismus šestimocný chrom nebezpečný. [2], [6], [11]

Při kontaktu chromu s lidským organismem v krátkodobém časovém okamžiku souvisí akutní otrava. Ta se projevuje podrážděním sliznic dýchacího systému. Jedná se hlavně alergické symptomy – kýchání, kašel, astmatické záchvaty, kožní příznaky a jiné. [2], [6], [11]

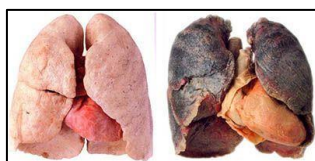
V delší době střetnutí chromu s lidským organismem dochází k chronické otravě, která se projevuje postupným zhoršováním v prostoru převážně dýchacích cest a vyskytuje se i na sliznici, viditelné projevy jsou hlavně žloutnutí zubů. Po delší době působení chromu na lidský organismus se může projevit karcinogenace plic a nosních dutin. [2], [6], [11]

Vdechnutí velkého množství chromu, to je přibližně  $2\mu\text{g}/\text{m}^3$ , může výše uvedené příznaky vyvolat. Vypsané příznaky se objevili u dělníků, kteří v továrnách na  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  vyráběli nebo ho nějakým jiným způsobem používali. [2], [6], [11]

Po delší době, kdy lidé manipulovali s  $\text{Cr}^{\text{VI}}$ , se mohli dokonce objevit vředy po celém těle, U některých lidí byla zjištěna výjimečná citlivost na chrom. Alergické reakce zahrnovali zarudnutí, zduření. [2], [6], [11]

Chromovací elektrolyt na bázi  $\text{Cr}^{6+}$  a chemikálie které ho obsahují, jsou karcinogenní, tedy zdraví škodlivé. A proto je snaha vytvořit elektrolyt, který bude mít pouze  $\text{Cr}^{3+}$  ionty. Na světě jsou již takové elektrolyty, ale pouze pro dekorativní chromování. Pro tvrdé chromování zatím nebyla nalezena technologie, která by byla stabilní. [2], [6], [11]

Obrázek 6 Ukázka zdravé a poškozené plíce



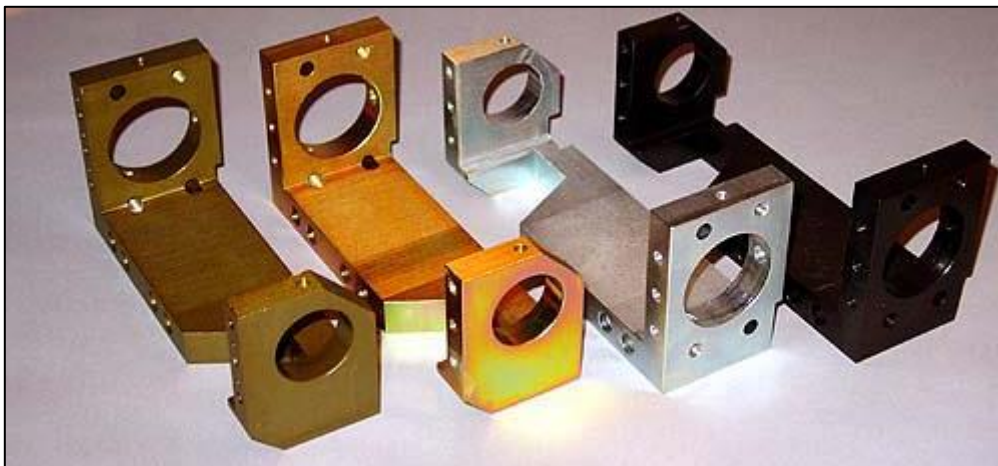
Zdroj: [Obr. č. 6]

## 9 Zákaz šestimocného chromu u automobilů

Dne 1. července 2003 vstoupila v platnost nová směrnice a to EU 2000/53/EG „End of Life Vehicles“. Touto směrnicí bude vyškrtáno užití elektrolytických povrchových úprav zinkovými a slitinovými povlaky se šestimocným chromem (CrVI). Auta vyrobená a recyklovaná po tomto datu nesmí obsahovat olovo, rtuť, kadmium, šestimocný chrom a PVC. V automobilech se do tohoto data vyskytovaly chrom  $\text{Cr}^{6+}$  hlavně v povrchových úpravách spojovacího materiálu (šrouby, matky, podložky) a na různých kovových dílech (hadicové svorky, pružiny, závěsy dveří a kapot). Šestimocný chrom se zde nanášel galvanickým zinkováním, také známou jako žlutíci chromát. [13]

Šestimocný chrom se zde nanášel galvanickým zinkováním, také znám jako žlutíci chromát. Galvanické zinkování se nazývá také jako elektrolytickém zinkování. Na zinkové povlaky se nanese vrstva chromátu. Tato vrstva nám zřetelně zlepšuje odolnost proti korozi. Mezi nejčastěji používané se řadí modrý a žlutý chromát. Modrý chromát nemá takové vlastnosti jako žlutý chromát. Modrý chromát se aplikuje v případech, které jsou méně korozně namáhané a kde jde hlavně o vzhled. Žlutý chromát má díky obsahu šestimocného chromu, oproti modrému, výrazně vyšší odolnost vůči korozi. [13] [16]

*Obrázek 7 Ukázka žlutého chromátu*



Zdroj: [Obr. č. 7]



## 9.1 Jediná výjimka šestimocného chromu

K roku 2014, vydalo ministerstvo průmyslu a obchodu výjimku pro šestimocný chrom, olovo a rtuť. Tato výjimka se vztahuje pouze na zdravotnické monitorovací a řídicí přístroje. Výjimka přímo říká, že přístroje, které byly vyrobeny před rokem 2014 a obsahují výše uvedené látky, mohou být i nadále využívány v náhradních dílech získaných ze zdravotnických prostředků. Opětovné zapracování náhradních dílů musí být pod dohledem a majitel musí o těchto látkách vědět.

*„Směrnice byly vyhlášeny dne 9. ledna 2014 a účinnosti nabývají dne 29. ledna 2014. Tyto směrnice novelizují směrnici č. 2011/65/EU o omezení používání některých nebezpečných látek v elektrických a elektronických zařízeních, a to tak, že doplňují další výjimky do přílohy IV a přílohy III. Výjimky se týkají produktových skupin elektrozařízení: zdravotnické prostředky a monitorovací a řídicí přístroje.“ [11]*

## 10 Nové povrchové úpravy

Povrchové úpravy bez  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  jsou již několik let vyvinuty, a užívány automobilkami. Jsou jimi např. úpravy Delta-Protect nebo Geomet, povlaky z mikrolamelárního zinku nebo zinku s hliníkem s ekologickými pojivy organických titanitů, zirkonátů a silikátů na vodní bázi, nanášené neelektrolytickými procesy a elektrolytické povlaky zinku s pasivačními povlaky bez  $\text{Cr}^{\text{VI}}$ . Největší nevýhodou dnešních povlaků je jejich vysoká cena a čas. [13]

Na počátku 21. století vytvořili němečtí vědci z Wüzburgského ústavu první anorganicko-organické hybridní polymery s označením Ormocer. Vyrábějí se nanotechnologickými procesy kombinací hydrolyzy, polykondenzace a procesu sol-gel. Jeho hlavní výhodou je odolnost vůči poškrábání a opotřebení. Tato odolnost se blíží odolnosti skla. Cenově jsou tyto laky výhodné, ovšem nedosahují takové pevnosti jako chromování. Využívají se pouze pro úpravu skel z polykarbonátu. [3]

Povrchové úpravy bez šestimocného chromu. Bez šestimocného chromu se využívá především v oblasti dekorativního chromování. Princip dekorativního chromování, kde je trojmocný chrom známe už více jak 40 let. [18]

Ten to typ elektrolytu lze rozdělit na dva druhy. První je na bázi chloridové, naopak ta druhá je založena především na síranovém základu. První problém u těchto typů byl v tom, že se jejich odstín lišil od doposud používaného typu. Postupem času se zjistilo, že síranový typ lázně je provozně jednodušší a není potřeba u něj mít tak náročnou obsluhu. Elektrolyt není agresivní

k technologickým zařízením a není u něj potřeba mít chlazení při chromování. Velkou výhodou tohoto elektrolytu je jeho výsledný odstín. Tento odstín je skoro totožný s odstínem povlaku vyloučeného z klasické elektrolytické chromovací lázně, která je na bázi chromových solí. Další možností elektrolytu je vylučovat různé stupně kouřového zbarvení povlaků a pomocí toho může napodobovat povlaky barevně podobné paládiu, rutheniu niklu a jiných prvků. Tyto elektrolyty pro svou potřebu využívají především automobilový a nábytkářský průmysl. Vytvořené povlaky jde vhodně skombinovat s dalšími variacemi elektrolytických niklových povlaků. [18]

TriMac III je dekorativní chromovací lázeň, která je založena na síranovém typu bází sloučenin trojmocného chromu. Barva povlaku se téměř shoduje s barevným odstínem klasických chromovacích elektrolytů, které obsahují sloučeniny šestimocného chromu. Důležité je, aby znečištění železem nepřesáhlo kritickou hodnotu 20 mg/l. Mezi hlavní vlastnosti patří, že vyloučený povlak má nízkou pasivitu a je vhodné toto zboží nechat cca 48 hodin suchu a teple, aby se zajistila trvalost povlaku. V posledních letech se firma MacDermid pokouší o to, aby se vyloučení trojmocný chromový povlak ihned pasivoval. [18]

Twilite je další typ dekorativní síranové chromovací lázně, která funguje na bázi trojmocného chromu. Produkuje tmavé chromové povlaky. Provozně je nenáročná a není problém u ní udržet předepsané parametry. Je možno jí sloučit s většinou niklových lázní různého typu. Používá se hlavně v nábytkářském průmyslu. V automobilkách se používá převážně pro dražší a luxusnější vozy. [18]

## **11 Teorie posledních let, jak pracovat s trojmocným chromem**

V posledních letech byl zaznamenán raketový pokrok, jehož bylo dosaženo u galvanického pokovování pomocí trojmocného chromu. A to především v redukci elektrochemického mechanismu trojmocného chromu, pomocí něhož můžeme stabilizovat trojmocný chrom. To je pro nás velice důležité, protože do té doby byly lázně s trojmocným chromem nestabilní. Bylo zjištěno, že chromové povlaky z elektrolytu trojmocného chromu s přidáním kyseliny mravenčí, nebo kyseliny šťavelové jako komplexotvorných činidel, pomáhají ke stabilizaci lázně. Krystalograficky amorfní a obsahují sloučeniny karbidu chromu. Kolem roku 1994 se přišlo s možností, jak vylepšit povlaky pro galvanické chromování. Žihání při vysoké teplotě, při kterém krystalizují amorfní povlaky a pomůže to vylepšit jeho vlastnosti a částečně zacelí trhlinky na povrchu. Tento způsob je ale finančně i časově náročný. Prof. Abbott se domníval, že chromový povlak bez trhlin se připraví z cholinu a systému dichlormethanu

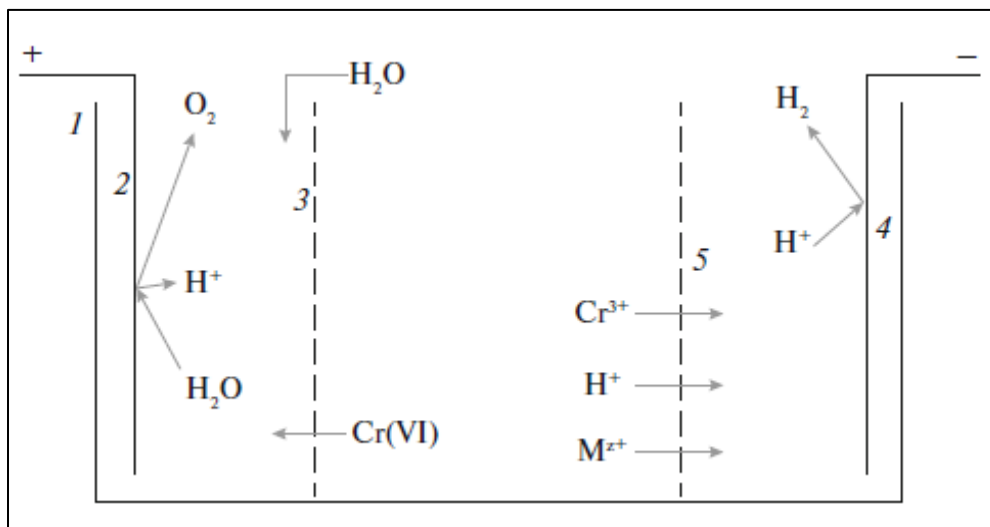
Katedra materiálu a strojírenské metalurgie

Radek Leták

a chloridu chromitého. Ale hlavní problém byl, že tvrdost nedosahovala ani poloviční kvality jako při práci se šestimocným chromem. Mezi další, kteří studovali, trojmocný chrom byl prof. Zhixiang Zeng. Ten se zabýval chováním elektronů u povlakových slitin Cr-p a Cr-C a kompozitních povlaků Cr-Al. Zjistili, že povlaky z elektrolytu s trojmocným chromem ukazují výtečnou odolnost proti korozi. Ovšem ne zvětšenou tvrdost, a proto také nejsou vhodné. [15], [17], [19]

Jedna z dalších studií z roku 1990 se zabývá elektro-membránovým typem procesu v roztocích na bázi kyseliny chromové a její soli. První průmyslový závod byl uveden do provozu v Německu. Základním principem, na kterém pracuje elektro-membránový proces, je regenerace chromu a odstranění nečistot v lázni, především zbytky nepotřebného železa. Existují dva druhy elektrolytů, které se široce používají pro galvanizaci v průmyslu. Elektrolyty na bázi kyseliny chromové, kdy je chrom přítomen v šestimocném stavu a elektrolyty na bázi solí chromu, ve kterém je chrom přítomen v trojmocné a částečně dvojhodnotném stavu. Elektrolyty na bázi chromové kyseliny, jsou velmi citlivé na přítomnost železa, které je vyleptané z povrchu. Elektrolyty na bázi solí s trojmocným chromem mají krátkou životnost. Za normálního provozu, je důležité splňovat pravidla postupu přípravy, ale hlavně udržovat pH v úzkém rozmezí. V závěru tato metoda umožňuje galvanické chromování s obsahem trojmocného chromu. Její nevýhoda je ovšem, v tom, že je zastaralá, nevyhovuje novým evropským směrnici, je velice drahá z důvodu, že lázeň musí být přesně nadefinována. Výhoda je v tom, že její životnost se prodlouží právě díky membránám, ale stále to není ekonomicky výhodné. [15]

Obrázek 8: Membránová lázeň



Zdroj: [15]

## 12 Základní problémy s chromováním pomocí trojmocného chromu

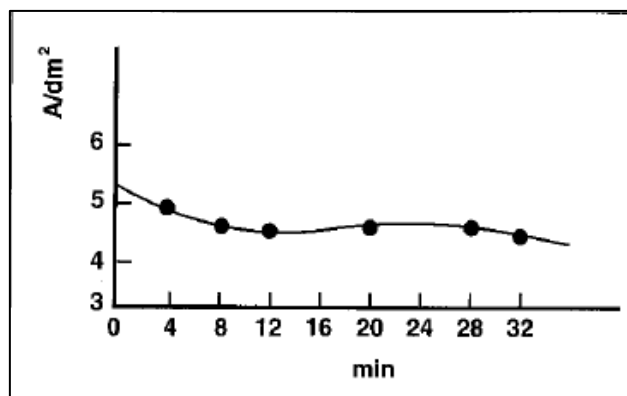
Jsou známé tři největší problémy při práci s trojmocným chromem.

- rychlost ukládání povlaků a s tím spojená tloušťka vrstvy
- mikrotrhliny, které se objevují na povlaku a snižují jeho vlastnosti a kazí vzhled
- pH v obsahu lázně [10]

### 12.1 Rychlost nanášení povlaků, tloušťka, pH a mikrotrhliny

Ukládací rychlost trojmocného chromu je malá, a tudíž i tloušťka povlaků je nízká. A je velice obtížné ji zvýšit. Bylo vyzkoušeno několik sérií měření různých vztahů pokovovaných částí v nemíchaných roztocích a následně z toho byly vytvořeny výsledky jenž, se promítli do grafů. Grafy nám obrazují fyzikální hodnoty každé sady. 50 ml trojmocného chromovacího roztoku se smísí s hydroxidem sodným nebo kyselinou chlorovodíkovou, k získání roztoku. V kterém byly vzorky testovány. [19]

Obrázek 9: Křivka reakčního proudu

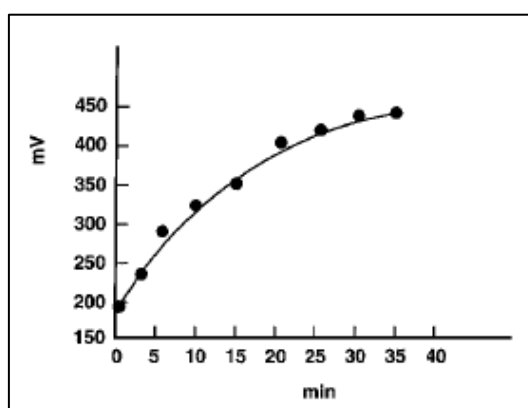


Zdroj: [19]

Popis křivky na obrázku č. 9, kde je vidět, že reakční proud na počátku lehce klesá, ale asi od 9 minuty si drží konstantní hodnoty. Po 20 minutách se však začíná zpomalovat a snižovat. Postupem času se křivka nemění. Po 30 minutách se snižování zastaví. Následně již nemá proud na zkoušený prvek žádný vliv. [19]

Z obrázku č. 10 bylo zjištěno, že tloušťka filmu se rychle zvyšuje na počátku galvanizace. Jak ale pokovování pokračuje, nanášení se postupně zpomaluje, až se téměř po 30 minutách zastaví. Ve 40 minutě se již vůbec nenavysuje. Dále bylo zjištěno, že čím déle probíhá pokovování, tím více dochází k povrchovému narušení folie (k trhlinám). Sníží se i lesk, k tomuto závěru se vědci dopracovali pomocí metody SEM. [19]

Obrázek 10: Křivka proudové hustoty

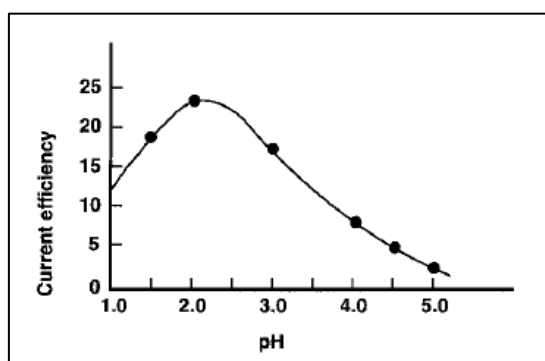


Zdroj: [19]

Když se pH při pokovování zvyšuje, proudová účinnost na počátku prudce stoupá a dosahuje maxima, když je hodnota pH přibližně na hodnotě 2. Pokud pH dál postupně roste, efektivita proudové účinnosti se radikálně snižuje. Při hodnotě pH=5 klesá přibližně

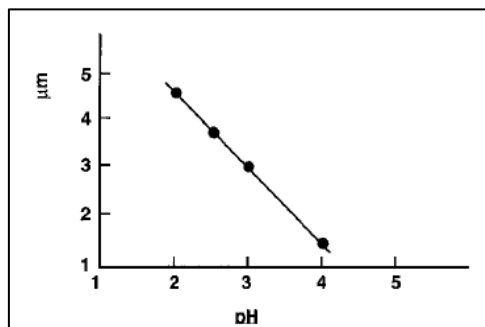
na cca 3 %. Obr. 12 nám vykresluje křivku, která rychle padá v oblasti tloušťky vrstvy, ale pH se nám zvedá. To je dáno vývojem vodíku a díky němu je dán soulad mezi 11 a 12 obrázkem. Tyto experimentální výsledky nám ukazují, že v průběhu chromování s trojmocným chromem je počátek rychlý, postupně se zpomaluje a čas galvanizace trvá cca. 30 min. Povlak má tedy rozměr maximálně 3-4  $\mu\text{m}$ . Hlavním důvodem, proč technologie trojmocného chromu nemůže zvětšit rozměr povlaku je rychlé zvětšování hodnoty pH na povrchu katody, to vede ke zvýšení hydrátů chromu v povlaku. Pokud bychom se snažili ho zvětšit, vzniknou na jeho povrchu trhliny a bude matný. [19]

Obrázek 11: Křivka proudové účinnosti



Zdroj: [19]

Obrázek 12: Křivka tloušťky vrstvy



Zdroj: [19]

## 12.2 Odstraňování mikrotrhlin

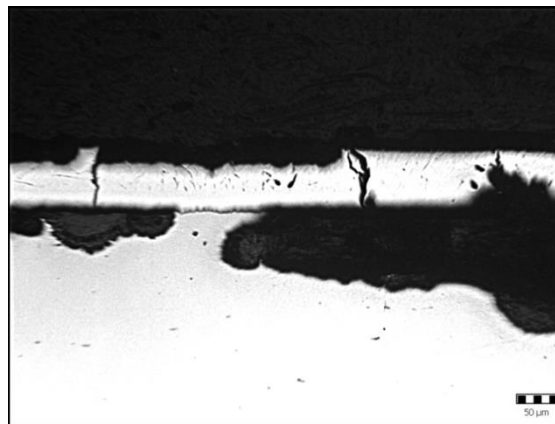
Mikrotrhliny se nachází v povlácích chromu, a to jak v galvanizaci šestimocného, tak i trojmocného chromu. Je velice složité je odstranit. V poslední době se vyvinulo několik speciálních funkcí, které mají trhliny buď úplně eliminovat, nebo aspoň zmenšit jejich počet a tím zvyšovat kvalitu výrobku. Běžně se používají např. mazání, tlumení atd. Ale původní mikrotrhliny vytvořené v chromu po galvanickém procesu stále škodí struktuře a znehodnocují

vlastnosti povlaků. Navíc povlaky z trojmocného chromu jsou především amorfní. Za účelem získání krystalické struktury by se měly povlaky žíhat při vysoké teplotě. Dnes se přichází s novými postupy, jak jim předejít úplně. A to především přesně nadefinovanou lázní. [10],[12],[17],[19]

### Metoda chlazením

*„Jedním z faktorů majících vliv na přilnavost a kvalitu povlaku, je způsob chlazení součásti během procesu obrábění. V případě nedostatečného chlazení může docházet k místním změnám mikrostruktury povrchu základního materiálu, projeví se výskytem náběhových barev. Tato změna je převážně trvalého charakteru, ale v případě, že rozměry součásti umožní její odstranění, projeví se po ukončení galvanizace jako vizuální změna povlaku ve formě skvrn a ztrátou přilnavosti. U některých typů ocelí lze v tomto případě aplikovat tepelné zpracování, ale jelikož nejsme schopni stanovit hloubku přehřátí a úroveň strukturních změn bez metalografického šetření, dochází převážně ke změnám napětí v povrchové struktuře součástí, působících na povlak degradačně, převážně snížením přilnavosti, snížením tvrdosti a porušením celistvosti.“ [21]*

Obrázek 13: Ukázka mikrotrhlin a následné koroze



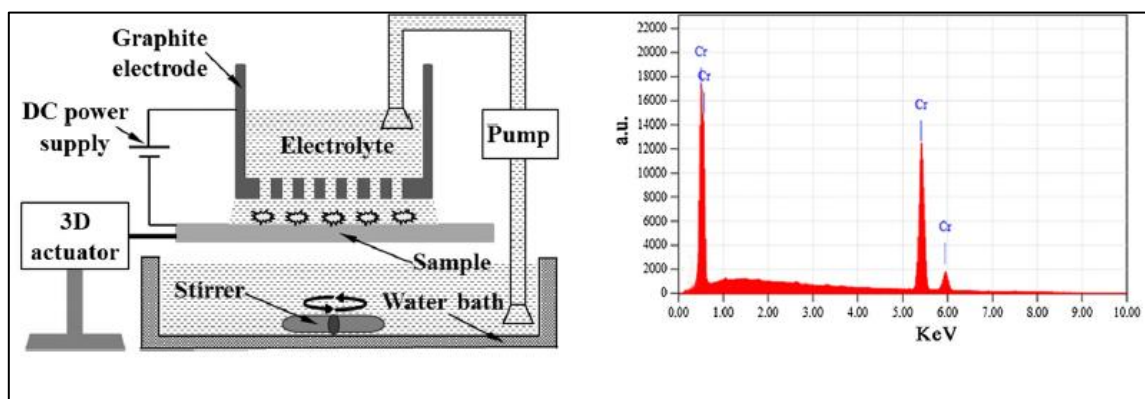
Zdroj: [21]

## 13 Vlastnosti nanokrystalických chromových povlaků, které jsou připraveny pomocí plazmové katody v elektrolytu s obsahem trojmocného chromu

### 13.1 Příprava a složení lázně

Schematický diagram CPED pro přípravu povlaků chromu je zobrazen na obr. č. 14. Grafit s vysokou čistotou a se spodními otvory byl použit jako anoda. 304 nerezové oceli o 12 mm (délka) x 10 mm (šířka) x 2 mm (tloušťka) byla připravena obvyklým obráběním jako vzorová katoda. Následně byla leštěna a poté čištěna v ethanolu pomocí ultrazvuku. Vzorky byly sušeny na vzduchu. Vzdálenost mezi anodou a katodou je přibližně 6-8 mm. Vzorek se pohybuje ve svislém směru, vodorovně nebo se může otočit pomocí trojrozměrného pohonu. Uložení může být s velkými plochami a různých tvarů. Termostatická vodní lázeň byla použita pro udržení konstantní teploty elektrolytu. Vakuová pumpa byla použita pro recyklaci elektrolytu. Míchadlo (dmychadlo) bylo použito k rovnoměrnému promíchávání elektrolytu. ADC jako napájecí zdroj s širokým rozsahem napětí byl použit pro přípravu povlaku. Nejprve je vzorek pokryt elektrolytem. Následně se napětí zvyšuje, až dosáhne světlé barvy mikrooblouků, která se vytvoří na povrchu vzorku. Právě v tu chvíli nastává obloukové napětí. V CPED procesu bylo napětí upraveno na malý rozsah, aby se zajistilo, že tam bude mikroobloukový výtokový jev na povrchu katody od začátku do konce. Povlaky jsou vytvořeny z trojmocného síranu chromitého. Elektrolyt se skládá z  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  jako zdroj iontů trojmocného chromu,  $\text{NH}_4\text{COOH}$  (karboxylová kyselina) jako komplexní činidlo,  $\text{KCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  a  $\text{NH}_4\text{Cl}$  pro vedení proudu bylo zvoleno  $\text{H}_3\text{BO}_4$  jako pufrovací činidlo, a  $\text{NH}_4\text{Br}$  jako inhibitor. Hodnota pH v elektrolytické lázni se upraví na 1-1,5 s kyselinou sírovou a celý proces ukládání se provádí při teplotě  $40 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ . [17]

Obrázek 14: Schéma plazmové elektrody



Zdroj: [17]

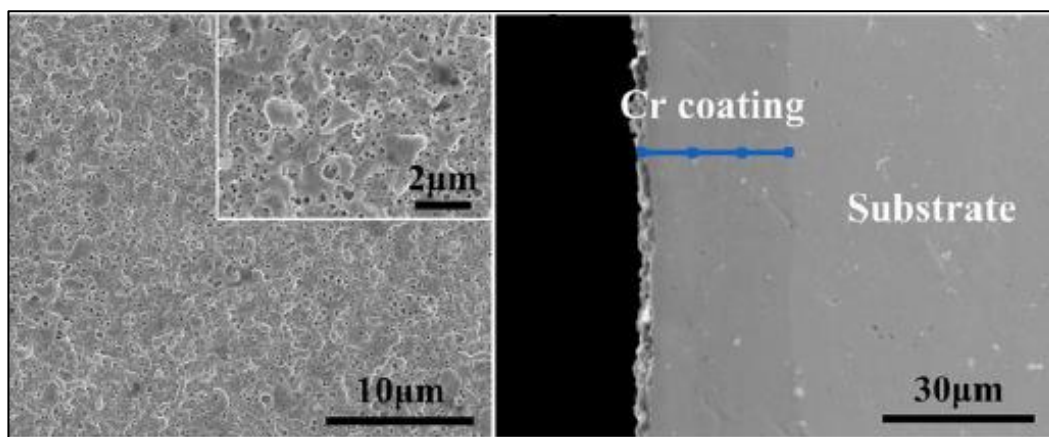


### 13.2 Testování povlaku

Povrch, složení a morfologie v příčném řezu dle obrázku č. 15. Povlaky byly zkoumány pomocí skenovací elektronové mikroskopie (SEM, JSM-6480 A), přístroj je vybaven energeticky disperzním spektrometrem (EDS). Z morfologie příčného průřezu byla tloušťka povlaku vyčtena a fáze byly následně zjištěny rentgenovou difrakcí (XRD, PW3710, Phillips) s Cu Ka záření ( $\lambda = 1,5418\text{Å}$ ), při rychlosti snímání  $6^\circ/\text{min}$  v rozmezí  $20\text{--}100^\circ\text{C}$ .

Pět vzorků bylo připraveno k XRD analýze, aby se zajistila přesnost výsledků. Elektronový difraktogram a mikrostruktura povlaku byla charakterizována vysokým rozlišením transmisního elektronového mikroskopu (HRTEM, TECNAI F20). V analýze TEM byl tenký chromový film nanesen pomocí CPED a potom přidán do prášků mechanickým způsobem. Prášek se disperguje v ethanolu ultrazvukem po dobu 30 minut, dokud se směs rovnoměrně nepromísí. Směs se nasaje pomocí skleněné kapiláry a dopadne na mřížku Cu ( $\varnothing 3\text{ mm}$ ) jako vzorku TEM. Mikroskop s vysokým rozlišením přesně určí velikost zrna. Pozorujeme vizuálně. Hodnoty tvrdosti povlaků byly měřeny podle Vickerse. Mikrotvrdość je ( $\times h\text{-}1000\text{TMS}/\text{LCD}$ ), se zatížením 50 gs dobou zdržení 15 sekund. Měření se opakovalo 5x, aby nedošlo k odchylce. Elektrochemické měření bylo provedeno za použití standardních elektrod. [17]

Obrázek 15: Chromový povlak



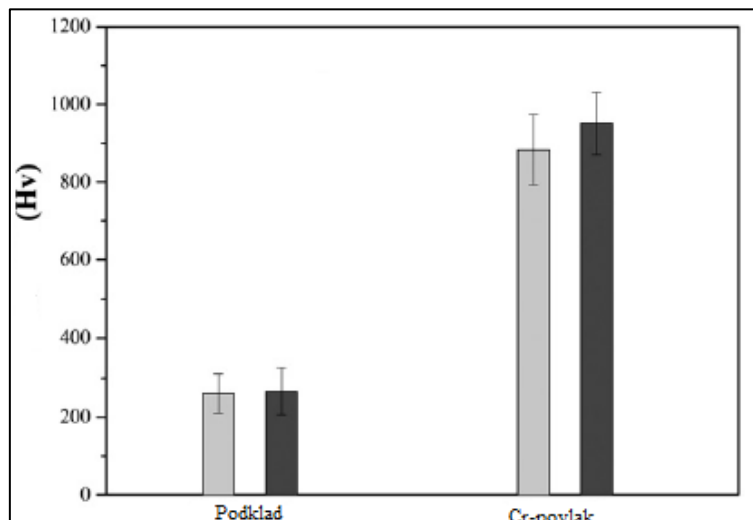
Zdroj: [17]

### 13.3 Průběh zkoušky tvrdosti

Obrázek č. 16. nám ukazuje, jaká je tvrdost na povrchu a jaká je v podkladu. Vidíme zde jasný rozdíl v tvrdostech. Tvrdost povrch a průřez substrátu je 260,7 Hv až 266,6 Hv. Ovšem tvrdost povrchu a průřezu chromového povlaku dosahuje hodnot 883,5 Hv až 950,8 HV. Tyto hodnoty tvrdosti povrch a průřez jsou v podstatě stejné v rámci rozpětí a není zde velká chybná odchylka. Pokud bychom klasicky chromovali, bylo by potřeba, aby se povlaky nyní

nechali žíhat. U metody CPED to již není třeba a zde je vidět jedno z velkých zjednodušení. [17]

Obrázek 16: Srovnání tvrdosti



Zdroj: [17]

### 13.4 Zhodnocení chromování pomocí plazmy:

Ze závěru nám vyplývá že, povlaky Cr byly připraveny přímo ze sulfátu trojmocného chromu. Povrch povlaku vykazuje typickou roztavenou morfologií. Povlak je skoro bez trhlin s tloušťkou až do rozměrů 30 um. Rentgenový difraktogram nám odhaluje na povlaku charakteristické vrcholky krystalického chromu, a to nám prokazuje i elektronová difrakce. TEM analýza ukazuje, že povlak je nanokrystalický a velikosti částic dosahují rozměrů 10 až 20 nm. Tvrdost povlaků dosahuje hodnot až 900 HV bez jakéhokoliv dalšího zpracování. Adheze mezi povlakem a substrátem je 139,6 N. Odolnost proti korozi se významně zlepšila díky nanosenému povlaku chromu. Díky tomu že povlaky chromu jsou vytvořeny pomocí CPED, tak mají odlišnou strukturu a vlastnosti od klasických povlaků chromu. Díky působení plazmy se usazeniny roztaví a díky tomu jsou elektrochemické vlastnosti zlepšeny. Z toho nám vyplývá, že metoda CPED je účinný a efektivní způsob, jak připravit vysoce kvalitní povlak z trojmocného chromu. [17]

## 14 Metoda s použitím kyseliny mravenčí a karbamidu jako komplexotvorných činidel

### 14.1 Popis experimentu

Abychom zajistili vytvoření stabilního trojmocného chromu, je potřeba tepelné ohřátí chromovací lázně na teplotu od 40 do 70 °C a doba trvání ohřevu musí být kolem 2 hodin. Po tuto dobu se komplexotvorná činidla dokonale rozpustí v lázni. A pomohou nám vytvořit dokonalé podmínky pro udržení trojmocného chromu ve stabilitě. Koncentrace trojmocných chromových iontů byla stanovena pomocí spektrofotometrické metody. Koncentrace pH byla řízena pomocí společné potenciometrické metody. V případě potřeby se pH roztoku upraví na požadovanou hodnotu přidávkem kyseliny sírové  $H_2SO_4$  nebo hydroxidu sodného ( $Na_2CO_3$ ). V tomto experimentu je chromová elektrolytická lázeň vytvořena v obvyklé skleněné termostatické buňce. Chrom byl uložen při konstantní hodnotě hustoty proudu. Před každým experimentem byl povrch měděné fólie zpracován oxidem hořečnatým. Následně se propláchne roztokem kyseliny chlorovodíkové a destilovanou vodou. Elektrolyza byla provedena pomocí anody složené z titanu a manganu bez oddělení anodových a katodových prostorů. Základní složení lázně a elektroforetické podmínky jsou shrnuty v tabulce č. 6. Mikrostruktura byla pozorována pomocí rentgenové difraktometrie (X PERT PRO s normami ACC, PANalytical). [1] [14]

Tabulka 6 Složení lázně

Složky lázně	Koncentrace	Operační podmínky
$Cr_2(SO_4)_3 \cdot 6H_2O$	0,5	-
HCOOH	0,5	-
$CO(NH_2)_2$	0,5	pH 1,5
$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	0,15	Teplota 30-35 °C
$Na_2SO_4$	0,3	30–40 $Adm^{-2}$
$H_3BO_3$	0,5	-

Zdroj: [1]

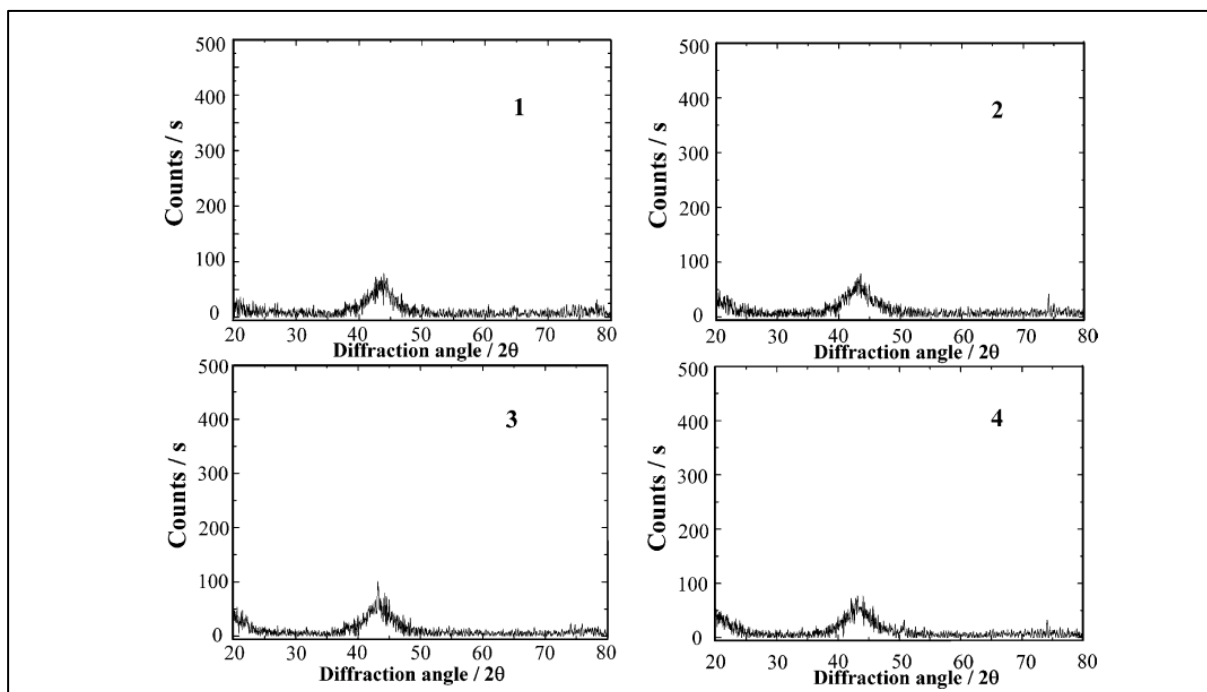
Ke složení povlaku bylo použito Escalab 250 XPS spektrometru (VG Scientific, UK). Analýza chemického složení se provádí za použití doutnavých výbojů spektrometru (JY 10000 RF, Jobin Yvon). Vzorčky byly nařezány na velikosti držáku tedy rozměry 2x2 mm a povrchového leptání byla provedena na 10 kV. Abychom mohli vyhodnotit elektrochemické korozní chování je potenciodynamická křivka pro povlaky nanosená na podklad mědi a byla zaznamenána v odvdušněném roztoku 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,2 M NaCl s potenciální rychlostí skenovací 10mVs-1 a teplotě 25 °C. Tloušťka pokladů byla asi 20 mikrometrů. Pomocná elektroda byla složena z platinového drátu. A tato elektroda byla použita jako referenční. Parametry, jako jsou korozní potenciál (při I = 0), kritická proudová hustota, pasivní proudová hustota a potenciál vývoje vodíku (při konstantní proudové hustotě), byly přímo přečteny z polarizačních křivek. Tvrdost chromových povlaků byla stanovena za použití PMT-3 zařízení při zatížení 100 g a tloušťka povlaku při rozměru 2 mikrometrů. Testy tření podkladů byly zkoušeny při podání oleje. Zkouška opotřebení a třecích faktorů byly prováděny pod zatížením. Rychlost tření byla 0,5 m/s a plocha na které byl test prováděn, měla 1 kg/cm<sup>2</sup>.

[1]

## 14.2 Dosažené výsledky z experimentu

Pomocí zjišťovací techniky XRD (obrázek č. 17), jsme zjistili, že povlaky mají amorfní typ mikrostruktury. Hmotnostní průtok se nachází v rozmezí 30-40 A/dm<sup>2</sup>. Teplota lázně se nachází v rozmezí od 30 do 35 °C. Teplota lázně byla snížena ze 70 °C. Při vysoké teplotě by se nevytvořil správný povrch. Teplota 70 °C nám pouze pomáhá rozpouštět komplexní činidla. Abychom získali přesnější údaje o struktuře, bylo použito rentgenové záření v malém rozsahu (SAXS) [1] [14]

Obrázek 17: Amorfní typ struktury



Zdroj: [1]

### 14.3 Elektrochemické a korozní chování podkladu

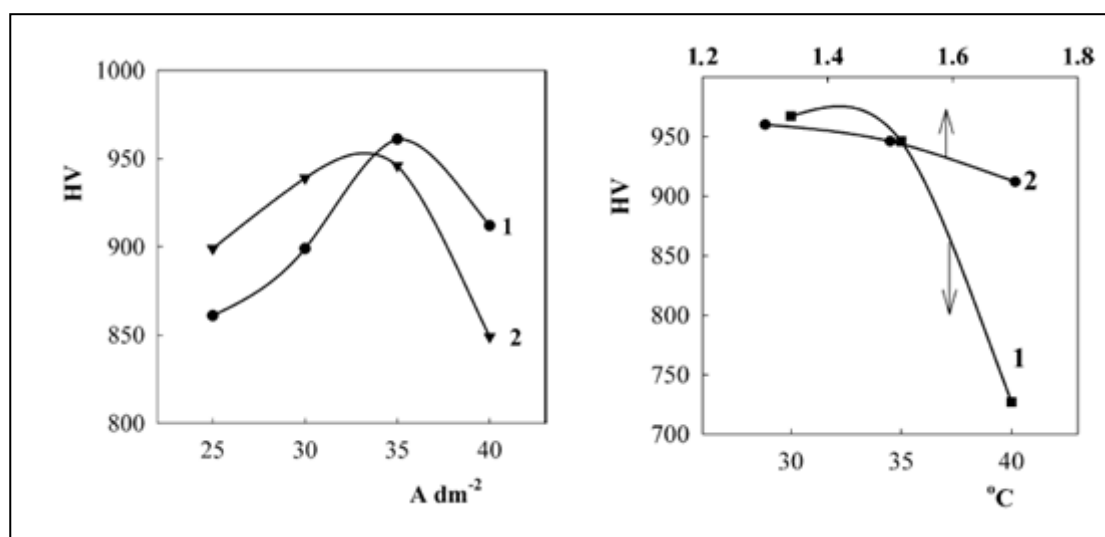
Povlak nanesený pomocí trojmocné chromové lázně je podobný „obyčejnému“ chromovému povlaku, který byl vytvořen z klasické šestimocné chromové lázně. K tomuto výsledku nám pomohly komplexotvorná činidla. Zajistili nám stabilitu lázně. Potenciální rozsahy rozpouštění vodíku a dalších reakcí trans pasivního rozpouštění chromu jsou posunuty směrem k pozitivnímu potenciálu, zatímco aktivní rozsah rozpouštění zde zcela chybí. Elektrochemické parametry chromu naneseného v koupeli s tradičním šestimocným chromem byly zkoumány a následně popsány v jiných publikacích (*Chromování tvrdé a porosní povlaky O. Mudroch*). Již výše jsem uvedl, že chromové povlaky získány z elektrolytů obsahující kyselinu mravenčí a karbamid obsahují uhlík jsou stále a dosahují vysokých hodnot tvrdosti. A i v ostatních zkoumaných vlastnostech jsou nadprůměrné. Začlenění uhlíku do mikrostruktury povlaků bylo pozorováno už dříve v případě různých lázní s obsahem trojmocného chromu, které zahrnovali kyselinu mravenčí, kyselinu šťavelová či některé jiné organické sloučeniny. Uhlík se získává právě z organických sloučenin. Proces nanášení povlaku organických látek je realizován na katodě. Díky tomuto prvku na chromový povlak takové korozivní a elektrochemické chování. Samotné elektrochemické chování povlaku je neortodoxní, převážně díky trojmocnému chromu v lázni. To je důvod proč se křivka proudového potenciálu směřuje dolů u proudového potenciálu.

Uvedené důvody nám zajišťují lepší vlastnosti povlaku, především tedy v oblasti koroze. [1] [14]

#### 14.4 Tvrdość podkladů

Tvrdość povlaků záleží na proudové hustotě toku, jeho hodnota se pohybuje okolo 30-35 A/dm<sup>2</sup> (obr. č. 18). Důležitou složkou je dodecylsulfát sodný. V lázni je nezbytný, pokud by se vynechal a do elektrolytu se nepřidal, vede to ke snížení tvrdosti i proudové hustoty <35 A/dm<sup>2</sup>. Naopak hodnota tvrdosti vzroste, když vzroste proudový tok  $\geq 35$  A/dm<sup>2</sup>. Pokud není možné dodecylsulfát sodný přidat, jsou zde další možnosti, jak ho nahradit. Jednou z variant, jak zvednout tvrdost povlaku, je zvednout teplotu lázně. Následující variantou, jak docílit zvětšení tvrdosti povlaku, je lehce snížit pH. Opačný efekt má za následek zmenšení tvrdosti. Tyto dvě metody sebou ovšem nesou riziko narušení chemických procesů v lázni, a tedy nesprávné nanášení povlaku. Víme, že tvrdost usazení chromu je značně závislá na velikosti zrna, pnutí a různých fází zrna. Tento fakt ale nemůžeme s jistotou, jakkoliv ovlivnit. Můžeme měnit teplotu a pH, ale výsledek nemusí být vždy perfektní. Zde záleží, jak budou probíhat chemické reakce uvnitř lázně. Musí se zdůraznit, že neexistují žádná přesná data, která by vypovídala, jak se povlaky chromu zachovají a jak budou tvrdé. Vše je v teoretické bázi. Pravděpodobnou příčinou takového zlatelného rozdílu tvrdostí s tolika efekty, může být spojena s určitou změnou obsahu karbidů chromu. Tato otázka se ovšem dále studuje a není na ní určitá odpověď. Proto se uvádí, že trojmocný chrom je nestabilní, protože neznáme dopředu, jaká bude tvrdost povlaku. [1] [14]

Obrázek 18: Tvrdość povlaků



Zdroj: [1]

## 14.5 Zhodnocení metody

Vytvoření povlaků, které byly nanесeny pomocí komplexotvorných činidel. Která jsou například kyselina mravenčí či karbamid. A díky nim jsme dosáhli kompaktních povlaků. Tyto povlaky z většiny zkoušených vzorků nemají trhliny na povrchu. To je jeden ze základních důvodů, proč jsme byli schopni dosáhnout tvrdého povlaku. Pomocí těchto analýz XPS a GDS jsme schopni určit množství uhlíku (jako karbidu chromu). To je pro nás důležité z hlediska tvrdosti povlaku. Bylo také zjištěno že, vykazují zvláštní elektrochemické chování (absence aktivního rozsahu rozpouštění v kyselém prostředí). Zvýšená odolnost proti anodickému rozpouštění může být spojena s přítomností složek karbidu chromu v povlacích, ale vše je opět pouze v rovině teorií a nic není úplně potvrzeno. Tvrdost povlaků může být změněna s podmínkami pokovení. Ta se výrazně liší od tvrdosti povlaků s šestimocným chromem. Jedna z vlastností, které jsou prokázány s úplnou jistotou, je, že třetí vlastnosti povlaků s trojmocným chromem jsou lepší než u povlaků s šestimocným chromem. Tvrdost povlaků s trojmocným chromem jsou obdobně tvrdé jako u povlaků s šestimocným chromem, ale značná nevýhoda je v tom, že jsou nestabilní, jak jsem uvedl výše. [1] [14]

## 15 Matematické modelování pro tvrdé trojmocné chromování s tenkými zinkovými mezivrstvy na čistý hliník

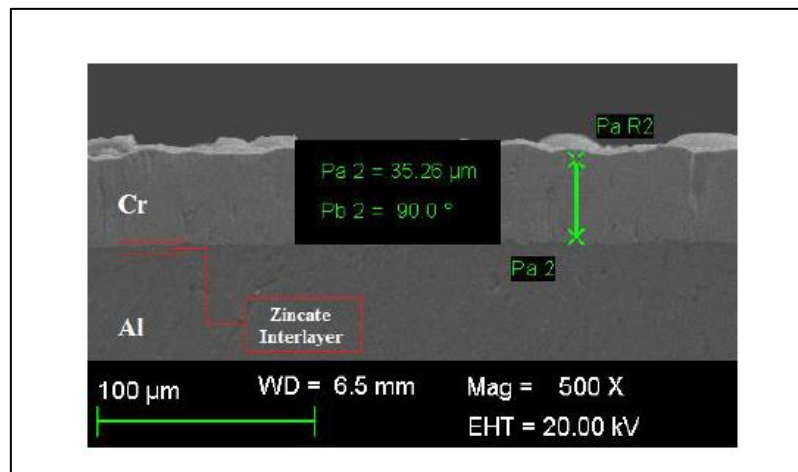
### 15.1 Úvod do problematiky s hliníkem

Po ocelích a slitinách železa, tvoří hliníku nejširší skupinu materiálů, používaných ve vyspělých průmyslových odvětvích, jako je letecký a automobilový průmysl. Hliník je znám svými nízkými mechanickými vlastnostmi, jako je například tvrdost a odolnost proti opotřebení. Již dříve byl proveden rozsáhlý výzkum na zvýšení mechanických vlastností hliníku pomocí niklování. Chromování může být dobrou náhradou oproti niklování, protože má lepší morfologii a kvalitu. Chromování je nejrozšířenější druh, který se používá pro povlaky z nerezové oceli a pro získání vysoké kvality povrchových vlastností. Ukazuje se, že trojmocný chromový povlak má dobré korozní vlastnosti a je navíc bez trhlín, což je velká výhoda. Prof. Protsenko prokázal, že některá smáčedla by měla být použita, aby se dosáhlo trojmocného chromového povlaku, který je jemný a bez trhlín. [8]

Galvanizace trojmocného chromu přímo na hliníkový podklad se nestala komerčně úspěšnou kvůli tomu, že se na povrchu povlaku vytvořil film z oxidů, které inhibují přímo na chromovém povlaku (čistý hliník). Hliník při styku se vzduchem je vždy pokryt hustým povlakem oxidu, který musí být odstraněn předtím, než bude aplikován chromový povlak. Pokud by nebyl

oxidový povlak odstraněn, chromový povlak by se nepodařilo vytvořit s požadovanými vlastnostmi. Hliník má vysokou reaktivitu s trojmocným chromem. Chromové ionty na elektromotorickém měřítku jsou velmi přitahovány k čistému hliníku. To může být problém při galvanizaci. Příprava povrchu hliníku je zcela specifická. Abychom ho chránili před opětovnou oxidací povrchu hliníku v průběhu zpracování, používají se tenké zinkové filmy takzvané „zincates“. To nám práci usnadní. Jedním z kroků na pokovení trojmocným chromem na čistý hliník, je proces zinečnatanového ponoření. Aplikace tohoto postupu umožňuje značné zlepšení adheze trojmocného chromu na hliníkový podklad. Zinečnatan chrání hliník proti opětovné oxidaci. [8]

Obrázek 19: Chromový povlak



Zdroj: [8]

Matematické modelování je jedním z unikátních předmětů v moderní elektrochemii. Z hlediska matematického modelování se určí způsob stanovení vhodného popisu. A tím se blížíme k určitým stanoveným stupňům přesnosti. Funkce byly určeny jako lineární a polynomy byly osazeny na experimentální údaje k získání regresní rovnice. Tento model může být použit pro určení tloušťky povlaků se stejným chemickým složením, a nejen u hliníku, ale i třeba u slitin či ocelí. [8]

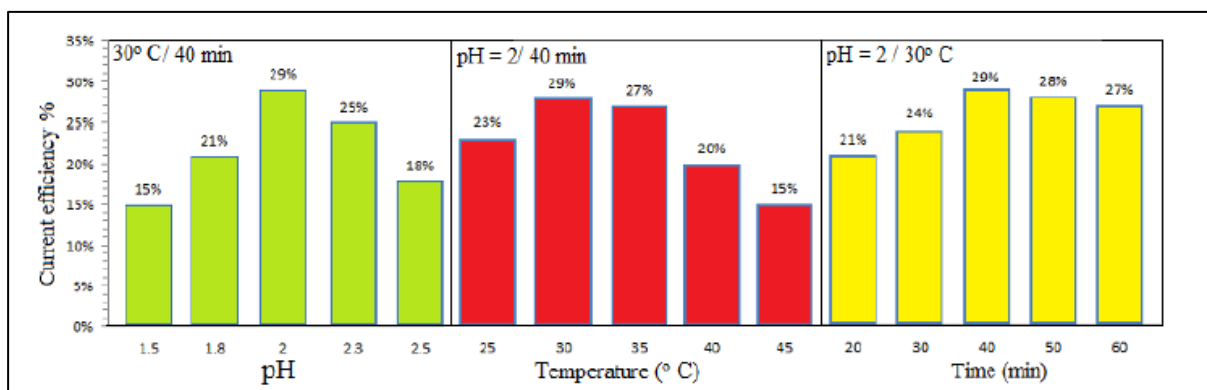
## 15.2 Popis experimentu

Čisté hliníkové desky o rozměru 6 cm<sup>2</sup> byly použity jako podklady. Titanové anody (MMO) o rozměru 12 cm<sup>2</sup> byly použity, aby snížily oxidaci anody Cr (III). Před pokovováním byly podklady leštěny a aktivovány v HNO<sub>3</sub> roztoku o koncentraci 50 % objemu po dobu 15 sekund. Nakonec se hliník opláchl v alkalickém roztoku a nechal se vysušit v atmosféře vzduchu. Zinečnany byly získány z lázně s obsahem hydroxidu sodného (525 g/l), oxid zinečnatý



(100 g/l), chloridu železitého (1 g/l) a vlnanu sodného (10 g/l) při teplotě odpovídající pokojové teplotě. Galvanická lázeň je složena z  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (200 g/l),  $\text{HCOOH}$  (32 ml/l) - kyselina mravenčí,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (10 ml/l)- kyselina octová,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (30 g/l)- chlorid draselný,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (30 g/l)- kyselina boritá. Trojmocný chrom byl uvolněn při konstantní hodnotě hustoty proudu ( $30 \text{ A/dm}^2$ ) a pH v rozmezí (1,5-2,5). Experiment zkoumající lepší morfologie, drsnost a dostatek tloušťky byly prováděny v různých teplotách od 25-35 °C a v různém časovém intervalu od 20-60 min. Chrom galvanické pokovování se provádí v obvyklých skleněných nádobách. Aby se zajistilo vytvoření stabilních  $\text{Cr} + 3$  iontů, tepelné ošetření chromovací lázně se provádí při teplotě místnosti po dobu 24 hodin. [8]

Obrázek 20: Hodnoty při galvanizaci



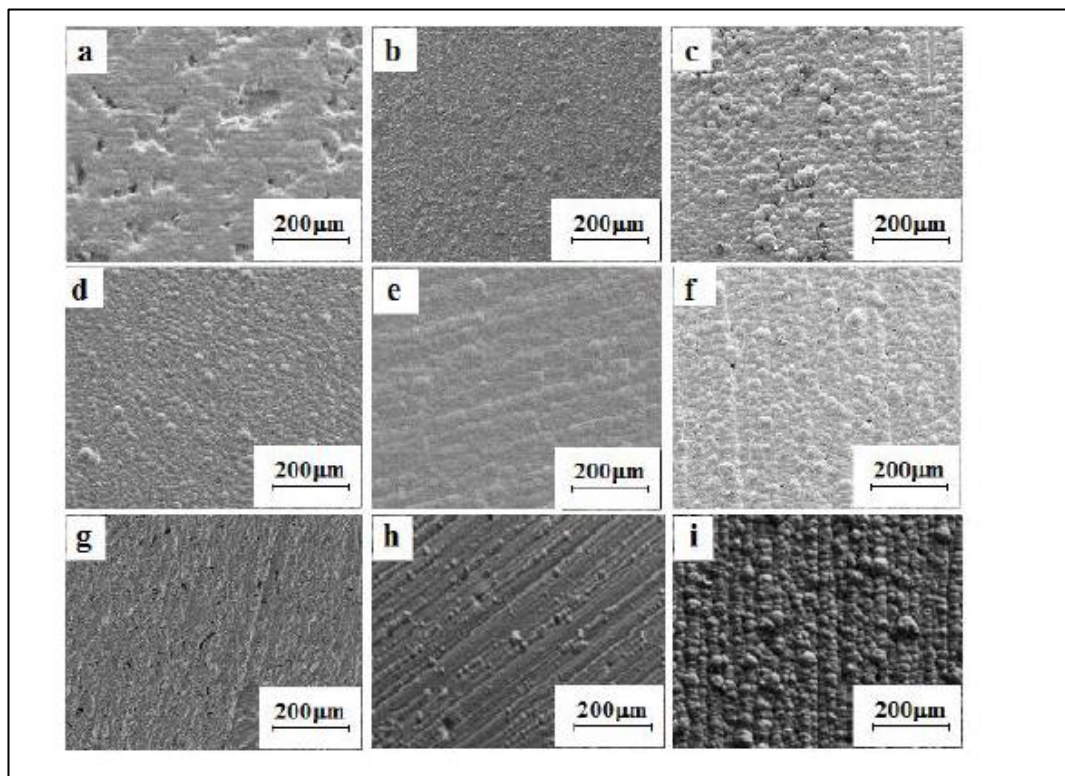
Zdroj: [8]

### 15.3 Zhodnocení metody

Povlaky z trojmocného chromu byly uloženy na čistý hliníkový podklad a mezi povlak a podklad byla přidána tenká mezivrstva zinku. Zinek značně ovlivňuje formování vrstvy trojmocného chromu na čistém hliníkovém podkladu. Reakce mezi zinkem, hliníkovým povrchem a ionty chrómu, je velmi složité skloubit dohromady, tak aby byly v takovém stavu, jaký my požadujeme. Tyto tři hlavní parametry (teplota, proudová hustota a pH) výrazně ovlivňují morfologii a mikrostrukturu povlaku trojmocného chrómu. Nicméně řízením teploty bude možné ovlivnit rychlost nanášení, což způsobuje, že je možné, aby se dosáhlo vhodného povlaku. Se zvýšením teploty z 25 °C na 35 °C, bude rychlost reakce mezi zinkem a ionty chrómu zvýšena a současně také urychluje ukládání povlaku. Získat vhodné usazeniny z lázně trojmocného chromu nebylo snadné a rychlost nanášení chromu nám značně klesá s časem depozice po 10 minutách. Optimalizované pokovovací podmínky pro získání silných vrstev ( $\approx 35 \mu\text{m}$ ) byl při  $30 \text{ A/dm}^2$ , 30 °C a pH = 2 po dobu 40 minut. Povlak chromu byl amorfní

a tvrdost HV byla 8,3 GPa. Maximální proudová účinnosti se pohybovala kolem 29 % v optimálním stavu. Běžné galvanické tvrdé povlaky chromu jsou tvořeny z nebezpečných lázní šestimocného chromu, které jsou velmi toxické, proto vývoj chromových galvanických procesů na bázi solí s trojmocným chromem je velmi důležitý úkol pro moderní galvanizaci. [8]

Obrázek 21: Účinky různých teplot



Zdroj: [8]

Popis obrázku č. 21 - Účinky různých teplotních v rozmezí (A-C) od 25 do 35 ° C, při pH = 2 po 40 minutách doby pokovování. Vliv různých časových rozmezí (D-F) 20-60 min při pH = 2. pH v rozmezí od 1,5-2,5 při 30 ° C a době 40 minut na nanášení trojmocným chromovým povlakem při 30 A / dm<sup>2</sup> (G-I).

## 16 Elektro-depozice tvrdého trivalentního chromu

### 16.1 Popis experimentu

Chromová elektro-depozice byla provedena při stálé proudové hustotě v běžné termostatické skleněné baňce. Chromové fólie byly uloženy na diskové elektrodě. Měděné fólie (S = 1,77 cm<sup>2</sup>) byly fixované v plastový držácích. Před každým pokusem byl povrch katody ošetřen oxidem hořečnatým a následně leptaný několik minut v poměru 1:1 (obj) roztokem kyseliny chlorovodíkové. Následovalo důkladné propláchnutí destilovanou vodou. Elektrolýza byla

Katedra materiálu a strojírenské metalurgie

Radek Leták

prováděna buď titan-manganovou anodou, nebo s platinovanými anodami. Na těchto anodách nastává elektro-oxidace Cr (III) iontů s malými hodnotami Cr (VI). Proto bylo provedeno galvanické pokovování chromem v oddělených anodických a katodických částech. Současná účinnost a míra elektro-depozice chromu byla vypočítána porovnáním přírůstku hmotnosti katody vložené do chromovací lázně s připojeným měděným coulometrem. Byly vypočteny průměrné hodnoty proudové účinnosti, stejně jako rychlosti nanášení chromu v každé zkoumané lázni. Poté bylo provedeno více než 6 nezávislých měření. Byla stanovena koncentrace iontů Cr (III) v pokovovací lázni spektrofotometrickou metodou. Hodnota pH byla řízena prostředky společné potenciometrické metody. V případě potřeby bylo pH lázně nastavenou na požadovanou hodnotu přidáním buď H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nebo NaOH (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). Morfologie povrchů byla zkoumána skenováním elektronovým mikroskopem (SEM) využívající skenovací elektronový mikroskop EVO 40XVP (Carl Zeiss AG). Provozní napětí bylo 15 kV. [22]

Tabulka 7 Složení lázně

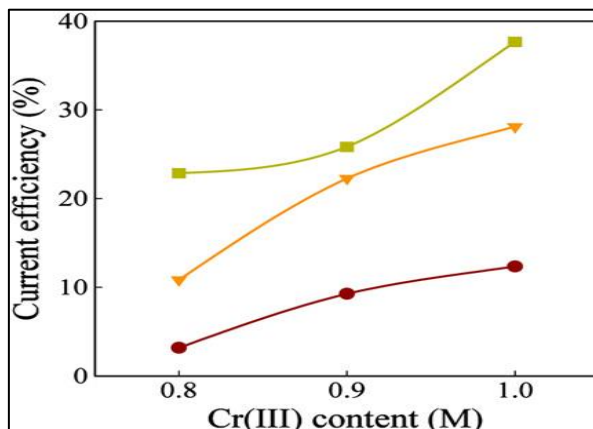
Komponenty lázně	Koncentrace (mol L <sup>-1</sup> )	Provozní podmínky
Síran chromitý	1,0	-
HCOOH	0,5	-
CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	0,5	pH 1,2-1,8
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> 18H <sub>2</sub> O	0,15	Teplota lázně 30-40 °C
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,3	10-25 A dm <sup>-2</sup>
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	0,5	-
Dodecylsulfát sodný	0,1 gL <sup>-1</sup>	-

Zdroj: [22]

## 16.2 Výsledky

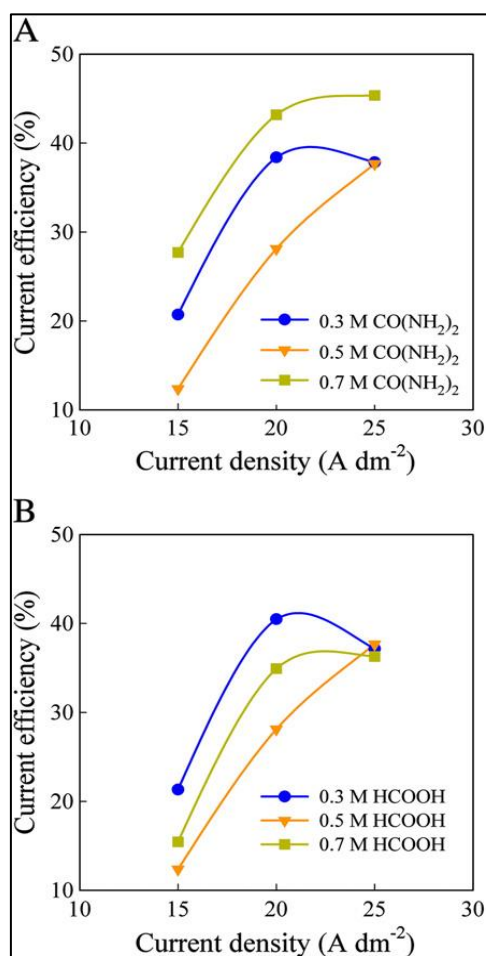
V předběžných experimentech jsem rozebral základní složení lázně stejně jako podmínky ukládání, které umožňují dosažení vysoké kvality (viz tabulka 7). Je třeba poznamenat, že speciálně modifikovaný chrom-sulfát byl použit jako zdroj Cr (III) iontů. V současné době se patentuje způsob modifikace soli Cr (III). Kyselina mravenčí a karbamid hrají hlavní roli v komplexotvorných činidel. Jako surfaktant se používá dodecyl-sulfát sodný. Níže popisují údaje týkající se účinku hlavní lázně, jakož i elektrolytických podmínek při elektrolytické dávce a účinnosti. Současná účinnost ukládání chromových iontů Cr (III) v lázni je uvedena na obr. č. 22. Účinnost se zvyšuje s nárůstem obsahu chromových iontů ve vaně a dosahuje maximální hodnoty  $1 \text{ mol L}^{-1}$  Cr (III). Všimněte si, že kvalita vkladů se zhoršuje snižováním koncentrace chromových iontů. Proto je rozumné provozovat pokládací lázně při studiu s obsahem iontů chromu (III) přibližně  $1 \text{ mol L}^{-1}$ . Současná účinnost ukládání chromu závisí na koncentraci karbamidu a koncentraci kyseliny mravenčí obr. č. 24. Povrchový vzhled ukládajícího se chromu závisí na obsahu karbamidu v chromové koupeli. Povlaky jsou částečně jasné, pokud jsou koncentrace karbamidu kolem  $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ . Avšak "kouřový vzhled" se vyskytuje, až když se koncentrace karbamidu zvýší na hodnotu  $0,7 \text{ mol L}^{-1}$ . Když je koncentrace karbamidu přibližně  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ , jsou hladké a jasné. Zvýšení hodnoty pH vede ke zvýšení účinnosti proudu stejně jako rychlosti ukládání chromu obr. č. 22. Nicméně na vyšší úrovni pH ( $\geq 1,7$ ), jsou usazenin tmavé. Proto je optimální hodnota pH 1,5. Zvýšení hustoty katodického proudu a pokles teploty vede k rostoucímu proudu účinku chromu obr. č. 23. To má za následek zhoršení stavu povrch (povrch není dostatečně světlý). Z tohoto důvodu je optimální teplota přibližně  $35 \text{ }^\circ\text{C}$ . Pokud je hustota katodického proudu větší než  $25 \text{ A dm}^{-2}$ , povrchový vzhled nánosů se zhoršuje. Plocha usazenin je drsná a nedostatečně jasná při této hodnotě proudové hustoty. Tedy, nejvhodnější hodnoty proudové hustoty jsou hodnoty  $15 \div 20 \text{ A dm}^{-2}$ . Jak jsem uvedl výše, účinnost v lázni trojmocného chromu se prakticky nemění s časem ukládání. Proto, rychlost elektrody je prakticky nezávislá na elektrolýze času. Tato funkce je velmi důležitá a příznivá pro praktické použití. To je třeba zdůraznit, že rychlost nanášení je velmi vysoká a silné vrstvy chromu lze získat během krátké doby. [22]

Obrázek 22: Vliv koncentrace Cr (III) - iontů na lázně, na současnou účinnost elektro-depozice chromu, pH je 1,5 a příměsi, 1. HCOOH, 2. CO (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, 3. Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>



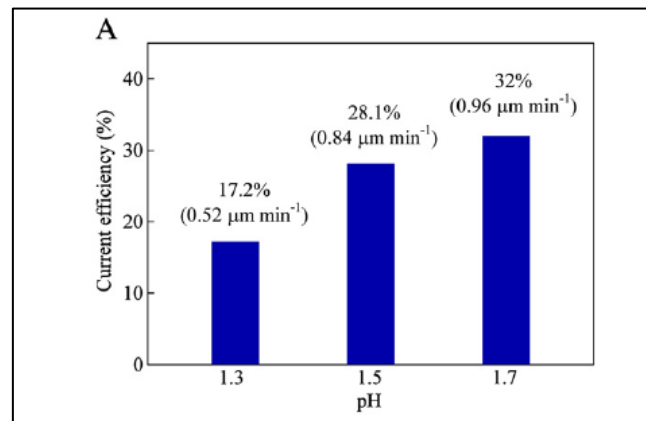
Zdroj: [22]

Obrázek 23 Efektivita proudové účinnosti s různými komplexními činidly



Zdroj: [22]

Obrázek 24 Rozdíly v pH

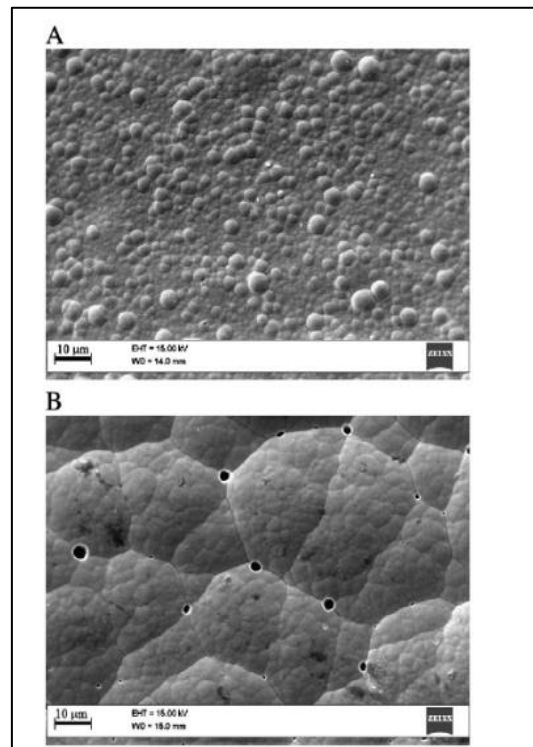


Zdroj: [22]

### 16.3 Povrchová morfologie ložisek

Tloušťka naneseného chromu není příliš vysoká (přibližně 10  $\mu\text{m}$ ), povrch obsahuje velké množství sféroidů s různými průměry (až do několika mikrometrů). Pokud se tloušťka povlaků stane větší (více než 100  $\mu\text{m}$ ), změní se a to nám ukazuje obrázek B (viz obr. č. 25). [22]

Obrázek 25: Rozdíl ve struktuře povrchu



Zdroj: [22]

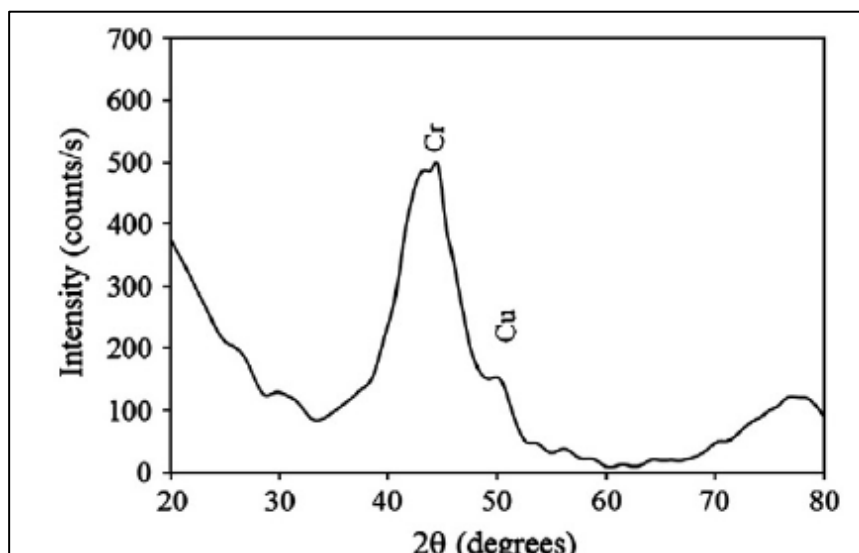
## 16.4 Struktura ložisek

Chromové povlaky mají buď amorfni mikrostrukturu, nebo nanokrystalickou. Jak jsem uvedl, uložení trojmocného chromu má nanokrystalickou strukturu. Existují oblasti s atomovým uspořádáním s průměrná velikost  $3 \div 5$  nm. [22]

## 16.5 Tvrdost ložisek

Vliv některých parametrů depozice na tvrdost usazenin je znázorněn na obr. č. 26. Tvrdost povlaků se s rostoucí teplotou lázně snižuje a mírně klesá se zvýšením hodnoty pH. Tvrdost pozorované ložiska mají typické hodnoty "obvyklých" povlaků nanosených z lázně šestimocného chromu. [22]

Obrázek 26: XRD vzorek povlaku. Základní složení lázně; proudová hustota  $20 \text{ A dm}^{-2}$ ; teplota  $35 \text{ }^\circ\text{C}$ ; pH 1,5



Zdroj: [22]

## 16.6 Závěr

Vliv složení lázně a podmínek elektrolyzy na proudovou účinnost, reakce ukládání chromu, povrch povlaků a jejich tvrdost byla studována pomocí vysoce koncentrovaných sulfátový trojmocný chromový lázně ( $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Cr (III)}$ ) obsahující současně kyselina mravenčí a karbamid jako komplexní činidla. Dosahují vysoce kvalitních, jasných a hladkých povrchů. Zároveň mají i silné povlaky chromu získaného při optimální základní kompozici lázně a podmínkách ukládání. Rychlost depozice se během elektrolyzy prakticky nemění, přičemž rychlost kovového ukládání je  $0,5$  až  $1,0 \text{ } \mu\text{m/min}$ . Nepřítomnost nebezpečných sloučenin obsahujících halogen je výhodou chromové lázně. Použití anod titanu a oxidu manganičitého nebo anody vyrobené z platinovaného titanu umožňuje provádět galvanické pokovování bez

Katedra materiálu a strojírenské metalurgie

Radek Leták

oddělení anodických a katodických oddílů. Chromové povlaky uložené v navržené lázně mají nanokrystalickou strukturu. Jejich tvrdost se podstatně neliší od hodnot, které jsou běžně pozorovány u Cr (VI) - bazické pokovovací lázně. Byla provedena dlouhodobá zkouška, při které trvala elektrolyza po dobu dvou měsíců (s periodickou korekcí lázně). Možnost kontinuální servis zvažované trojmocné chromové lázně byl potvrzen. [22]



## 17 Metoda elektro-depozičního chování trojmocného chromu během pulzního pokovování

### 17.1 Popis experimentu

Proces probíhal na titanové elektrodě a nanášeno bylo na ocelovou desku. Bylo použito ultrazvukové míchání. Galvanického pokovování bylo prováděno s regulátorem a různými formami vln, přímou proudovou hustotou  $0,4 \text{ Acm}^{-2}$ . Dále potom pomocí pravoúhlého tvaru impulsivního proudu s hustotou  $1,5 \text{ Acm}^{-2}$ , s různým časovým poměrem zapnutí a vypnutí ultrazvukového míchání. [23]

Tabulka 8 Tabulka chemického složení lázně v %

Název	Chemický vzorec	Podíl složení (v %)
Síran chromitý	$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$	44,3
Kyselina mravenčí	$\text{HCOOH}$	14,6
Síran draselný	$\text{K}_2\text{SO}_4$	6,3
Síran amonný	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	6,3
Kyselina boritá	$\text{H}_3\text{BO}_3$	25,3
Ammonium bromide	$\text{NH}_4\text{Br}$	3,2

Zdroj: [23]

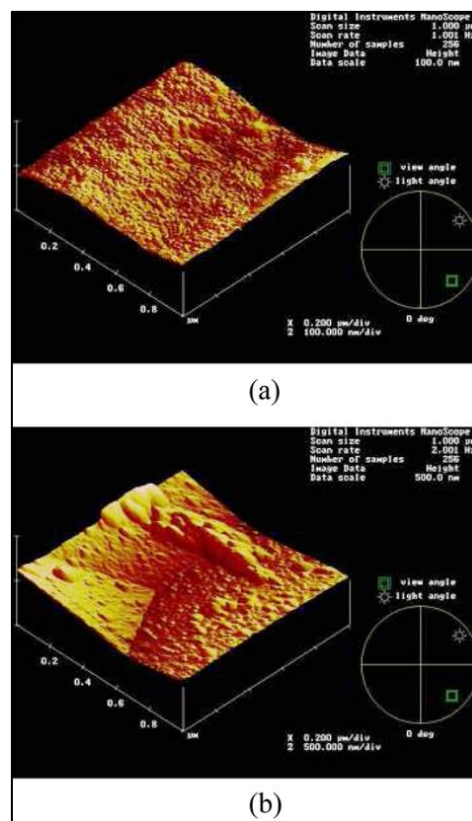
### 17.2 Výsledky a hodnocení

Obrázek č. 27 ukazuje morfologii povrchu ekologicky trojmocné chromové vrstvy, jak je pozorována snímacím elektronovým mikroskopem. Velikost jemného zrna na povrchu byla pozorována v podobě impulzního chromu tloušťka asi  $30 \mu\text{m}$ . Pro kvantitativní analýzu byla zjišťována povrchová morfologie a drsnost povrchu.

Povrchová drsnost a topografie chromových vrstev, má sílu  $1000 \text{ nm}$ , kterou jsme změřili mikroskopem. Průměrná drsnost povrchu je  $19,5 \text{ nm}$  pro pulzně vrstvenou chromovou vrstvu a pro přímou vrstvu to je  $54,3 \text{ nm}$ . Tyto výsledky podporují myšlenku, že velikost zrna impulzního chromu je jemnější než u stejnosměrného proudu. Důvodem, proč je velikost zrna snížena pulzním galvanickým nanášením může být vysvětlena klasickou teorií nukleace. I když mikrostruktura elektro-deponovaného chromu zahrnuje vnitřní trhlinky, makroskopická zahrnuje rychlost růstu související s tloušťkou chromu za efektivní daný čas pokovování. Vrstvy chromu jsou vytvořené s různou proudovou vlnou. Trojmocné chromové vrstvy a stejná hustota proudu, ale rozdílný časový poměr zapnutí a vypnutí poskytují různé tloušťky chromu.

Vzhledem k procesu elektro-prostoru je růst a chování zrna chromu popsáno monovrstvou, protože chromové zrno se skládá z chromových klastrů, které jsou tvořeny vícečlennou vrstvou. Velikost klastrů souvisí s růstem proudových hodnot. Vysoké zvětšení sloupcového zrna chromové vrstvy, ve které jsou chromové klastry s válcovitým tvarem dobře viděny. Průměrná rychlost nanášení je v rozmezí 32,4  $\mu\text{m/h}$  až 49,7  $\mu\text{m/h}$ . Nejvyšší povrchová vrstva v této studii byla při hustotě přímého proudu o velikosti 0,4  $\text{A cm}^{-2}$  s obdélníkovým tvarem pulsní proudové hustoty 1,5  $\text{A cm}^{-2}$  a s časovým poměrem mikro-druhého 10/0,2 zapnutí – vypnutí. Nám udává, že menší průměr válcovitého tvaru klastru udává vyšší rychlost růstu pro impulsní pokovování. [23]

Obrázek 27: Topografie vrstev chromu



Zdroj: [23]

### 17.3 Závěr

eko-přátelské trojmocné chromové vrstvy byly připraveny v síranové lázni. Bylo zkoumáno chování elektro-depozičních vrstev. Získat informace o vývoji mikrostruktury během elektro-pokovování pro použití v průmyslových polích. Výsledky jsou shrnuty následovně:

1. Průměrná drsnost povrchu trojmocné chromové vrstvy s podobnou tloušťkou asi 30  $\mu\text{m}$  je 19,5 nm a u impulzní vrstvy 54,3 nm pro vrstvy s přímým povlakem. Impulsní výstelka má za výsledek jemnější zrnitost na povrchu než konvenční pokovování stejnosměrným proudem. Bývalou metodou se vytvářela vysoká míra nukleace, tedy při stejnosměrném proudu.
2. Průměrná rychlost nanášení vrstev trojmocného chromu připraveném v této studii, je v rozmezí 32,4  $\mu\text{m}/\text{h}$  až 49,7  $\mu\text{m}/\text{h}$ . Nejvyšší výška byla zaznamenána během podmínky hustoty stejnosměrného proudu 0,4  $\text{Ac}^{-2}$  s kombinací s obdélníkovou tvarovou pulsní proudovou hustotou 1,5 $\text{Ac}^{-2}$  s časovým poměrem 10/2 on-off. Rychlost růstu chromu se sloupcovou hodnotou zrna se stává rychlejší, oproti tomu průměr klastru chromu se zmenšuje.
3. Většina prasklin ve vrstvách trojmocného chromu měla rozměry v rozmezí cca 39 nm. Ultrazvukové agitace během procesu pulzního pokovování vedla ke zlepšení životnosti rozprašovaných mlhových chromových vrstev, protože toto míchání snižuje vnitřní trhliny a vede k větší tvrdosti. [23]

## **18 Tvrdé chromování z lázně s trojmocným chrómem obsahující ve vodě rozpustný polymer**

### **18.1 Úvod od problematiky PVP**

Jak jsem již uváděl, s nanesením trojmocného chromu se postupem času zhoršuje depozice, protože koloidní částice Cr (III) hydroxidu vytvořeny v blízkosti elektrodové vrstvy pokrývající katodický povrch jsou začleněny do struktury podkladu. Pokud galvanizaci včas neukončíme, tak povlaky ztmavnou a prasknou. Bylo zjištěno, že určité organické povrchově aktivní látky, které jsou selektivně absorbovány do hydroxidu trojmocného chromu, optimalizují velikost zrn hydroxidu solí a umožňují maximální tloušťku vysoce kvalitních chromových ložisek. Vědci se domnívají, že pokud by byly použity polymery rozpustné ve vodě, mohlo by to být efektivní z pohledu delší galvanizace, stabilizace procesu a jeho zlevnění. V další části práce jsem se zabýval výsledky výzkumů věnovaného studii galvanického pokovování za použití lázně s trojmocným chrómem obsahující některé polyvinylpyrrolidony (PVP) jako ve vodě rozpustné polymerní přísady. [20]

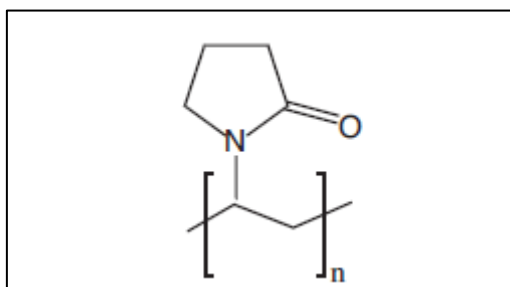
## 18.2 Experiment PVP

Pro nanášení chromu, byla použita následující sulfát-formiátová lázeň: 0,5 KCR(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>; 0,75 HCOOH; 2 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> SO<sub>4</sub>, 0,5 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>; pH3. Nanášení chromu bylo prováděno v neměnném stavu proudové hustoty ve skleněné nádobě s řízenou teplotou bez separace elektrodové komory. Byla použita anoda vyrobená z oxidu titan-mangan (TMDA). Pracovní elektroda, vyrobená z měděné fólie s povrchovou plochou  $S = 0,018 \text{ dm}^2$ , byla vložena do držáku. Před každým experimentem se povrch pracovní elektrody očistí oxidem hořečnatým a pak se propláchně roztokem kyseliny chlorovodíkové a destilované vody. Efektivita galvanického pokovování byla vypočtena porovnáním přírůstku hmotnosti pracovní elektrody s katodou mědi zapojené do série. Koncentrace iontů trojmocných chromových iontů v lázni byla stanovena spektrofotometrickou metodou. Hodnota pH byla řízena potenciometrickou metodou. V případě potřeby se pH roztoku upravilo na požadovanou hodnotu přidávkem H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nebo NH<sub>4</sub>OH. Následně se přidá polymerní roztok. Morfologie podkladů byla zkoumána rastrovacím elektronovým mikroskopem (EVO 40XVP). Tvrdost chromových povlaků byla stanovena za použití PMT-3 set-up při zatížení 100 g a povlak o tloušťce nižší než 20 micrometrů. [20]

## 18.3 Hodnocení PVP metody

Již bylo dokázáno, že chromové povlaky lze získat z trojmocného chromu a mají i vhodné vlastnosti bez polymerních přísad. Nicméně při delší době pokovování se zhoršuje vzhled a tlustší povlaky mají tendenci praskat. Což má za následek to, že je nemůžeme použít tam co povlaky vyrobené pomocí šestimocného chromu. Vědci se snažili vyřešit problému pomocí ve vodě rozpustných polymerů a vyzkoušeli několik PVP s molekulovou hmotností jako polymerní přísady. PVP je ve vodě rozpustný polymer vyrobený z monomerů N-vinylpyrrolidonu. Je obecně používán jako syntetická náhrada krevní plazmy, dále jako náhrada v kosmetickém průmyslu, nahrazuje se taky v průmyslech léčiv a potravinářském. Co se týče jeho hlavních vlastností, PVP je snadno rozpustný ve vodě, stejně jako jiných polárních rozpouštědlech. Má vynikající smáčivost v roztoku. Obrázek uvádí chemické struktury PVP. [20]

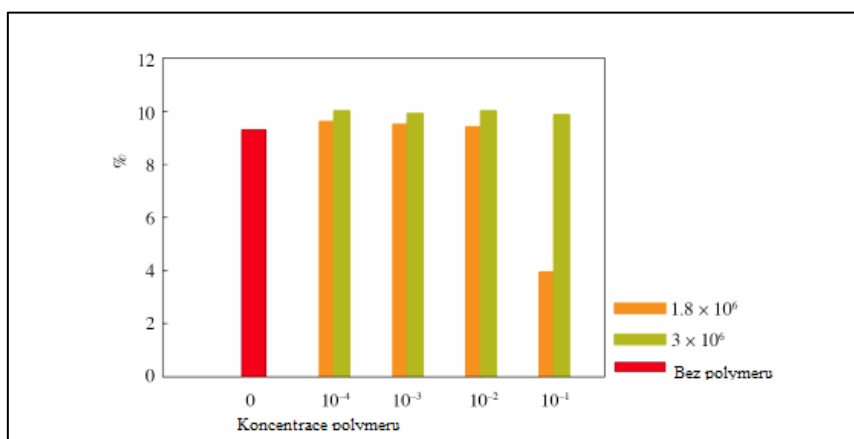
Obrázek 28 Polyvinylpyrrolidon



Zdroj: [20]

Efektivita nanášení chromu s obsahem PVP ve vaně jsou znázorněny na obrázku 29.

Obrázek 29 Efektivita nanášení chromu

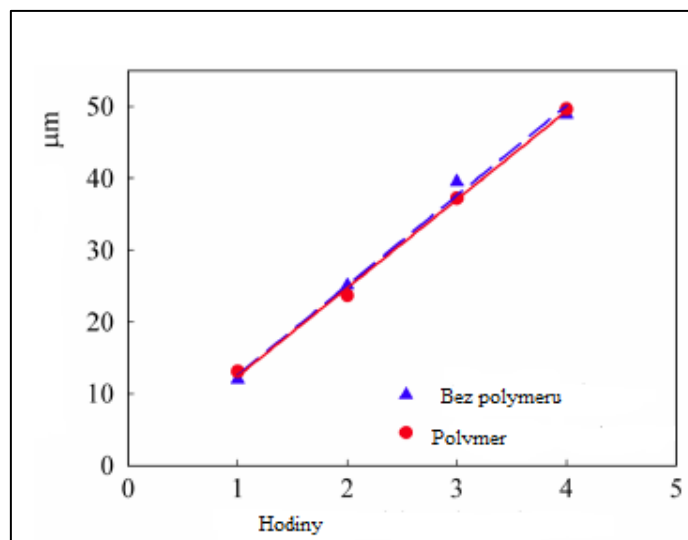


Zdroj: [20]

Zobrazená efektivita vykazuje maximální hodnotu na koncentraci polymeru asi 0,01 g. Při této koncentraci se dají získat hladké povlaky o tloušťce několika desítek mikrometrů. Pokud se koncentrace polymeru zvyšuje (až do 0,1 g a více), efektivita nanášení chromu se zmenšuje a povlaky ztmavnou. [20]

Zvýšení průměrné molekulové hmotnosti polymeru má za následek zlepšení vzhledu povrchu usazenin. Je třeba zdůraznit, že ve studované lázni rychlost pokovování je prakticky nezávislá na času pokovování. (Obr. č. 30) [20]

Obrázek 30: Tloušťka povlaku



Zdroj: [20]

A tím pádem mohou být tlusté chromové povlaky snadno získány. Jedná se o velmi důležitou výhodu, která nám otevírá další brány v oblasti pokovování trojmocným chromem. Chromové povlaky, získané z lázně obsahující PVP jsou jasnější, hladší a rovnoměrnější ve srovnání s těmi, které se ukládají z lázně, aniž by obsahovali polymerní přísady. Je důležité poznamenat, že tvrdost povlaků mohou mít hodnoty poněkud nižší než typické „obvyklé“ povlaky nanesené z šestimocné chromovací lázně (tabulka č. 9). Se zvýšením proudové hustoty se tvrdost povlaků snižuje. Tabulka tvrdostí se měřila pro materiál o tloušťce 25 mikrometrů. [20]

Tabulka 9 Tvrdost povlaků při různých proudových účinnostech

Hustota proudu, A/dm <sup>2</sup>	Tvrdost, HV
10	720
15	690
20	660

Zdroj: [20]

Přítomnost PVP přísady v lázni má vliv na zlepšení povrchu. Největší výhoda těchto povlaků je v tom, že i galvanické pokovování trojmocným chromem můžeme dělat delší dobu. Za delší dobu se nám vytvoří širší vrstva, která opět zlepšuje vlastnosti vzhledu, ne tvrdosti. Povlaky mohou mít tloušťku i několika desítek mikrometrů. Čím širší vrstva tím je náchylnější k praskání. A testy prokázaly, že je zde tvrdost nižší než u jiných typů galvanického pokovování. [20]

Tabulka 10 Porovnání metod

Metoda	Komplexní činidla	Složení lázně	Tvrdość [Hv]	pH [-]	Proudová hustota [A/dm <sup>2</sup> ]	Teplota [°C]	Velikost povlaku [μm]	Doba galvanizace [min]
Katodová plazma	NH <sub>4</sub> COOH	Cr <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 6xH <sub>2</sub> O, KCl, Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	880-950	1-1,5	40-50	40	30	15
Metoda komplexních činidel	CH <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O, CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 6xH <sub>2</sub> O,	900-950	1,5	30-40	40-70	20	120
Matemat. metoda na hliník	-	Cr Cl <sub>3</sub> 6xH <sub>2</sub> O, H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	8,3 Gpa	1,5-2,5	30	25-30	35	20-60
Pozměněná metoda elektrodepozice pomocí chrom-sulfátu	HCOOH, CH <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O	Cr <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> , CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> 18H <sub>2</sub> O, Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	800-950	1,5	15-20	35	10, po změně 100	20-30
Metoda pulzního pokovování	HCOOH	Cr <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> , K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> , NH <sub>4</sub> Br	-	-	0,4-1,5	-	30-50	30-60
Pomocí PVP	-	KCr(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> 2x(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5xH <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	720	3	15	30	25	120

## Zhodnocení a úvaha

Všechny metody jsou vytvořeny po roce 2011. Můžeme tedy mluvit o nových, průlomových, nevšedních metodách, které v žádné firmě nevidíme. To že se s nimi můžeme setkat pouze v prostorách laboratoří, neznamená, že se s nimi nebudeme moci setkat za pár let v praxi. Mnoho technologií, které jsem našel, bylo zvláštních. Vybral jsem čtyři, které ve mně vzbuzovali naději, že budou vhodné do budoucna k tomu, aby nahradili galvanické pokovování s šestimocným chromem.

Jeden z typů je galvanizace pomocí plazmové katody. Tato technologie má výborné výsledky – tvrdost převyšuje galvanizaci s šestimocným chromem, vzhled i korozivzdornost jsou na vysokém stupni. Ale její značná nevýhoda je ekonomická stránka. Tato metoda je vysoce finančně náročná. Proto si myslím, že v nejbližší době nebude patřit mezi technologie, které by pronikly do podniků.

Další technologie je zvláštní v tom, že se jako komplexní činidla používají močovina a kyselina mravenčí, tedy organické sloučeniny. Ty se v lázni rozpustí a pomáhají, jak vylučovat trojmocný chrom, tak ho stabilizovat, protože to je největší problém moderního galvanizování trojmocným chromem. Tvrdost u této technologie je obdobná jako tvrdost předchozí metody viz tabulka číslo 3. I všechny ostatní atributy jsou na vysoké úrovni. Proto si myslím, že tato metoda bude jednou z možností, jak dostat trojmocného chromu do firem. A její ekonomická stránka je také velice kladná.

Další metoda je opravdu jen matematická. A je v ní probráno pokovování na hliník. Zařadil jsem jí do této práce z důvodu jejích výsledků v oblasti tvrdosti povlaků. Patří mezi první používané povlaky s trojmocným chromem a jejím primárním účelem je tvrdost a ne vzhled. Základní myšlenkou bylo vytvořit vrstvu, která zamezí oxidaci hliníku, ale náhodně se přišlo na to, že tato tenká mezivrstva stabilizuje i trojmocný chrom. Proto si myslím, že tato tenká mezivrstva by se dala vyzkoušet i na jiných materiálech, třeba oceli či litiny.

Metoda elektro-depozičního chování trojmocného chromu během pulzního pokovování a metoda elektro-depozice tvrdého trivalentního chromu patří mezi již běžně používané metody. Tyto metody ovšem nedosahují dostatečné tvrdosti jako u lázní se šestimocným chromem. Během pulzního pokovování se mění styl proudu a dochází k vypnutí a zapnutí. Změny pulzního stavu mění povrch pokovené vrstvy. Povrch je jemnější a trhlinky se zacelují, tím dosahujeme větší tvrdosti. U druhé metody se mění komplexní činidla, a přidáním ustalujících solí, které ustálí lázeň, dosahujeme větší tvrdosti.



Poslední metoda, kterou jsem zkoumal, byla metoda využívající PVP (Polyvinylpyrrolidon). Smysl této metody bylo rozpustit v lázni PVP z důvodu prodloužení doby galvanizace. Důvod proč prodloužit galvanizaci, byl prostý – čím delší čas na usazování části, tím větší vrstva, tím větší tvrdost. Tato podmínka se ovšem neověřila, povlak měl jen jinou barvu a prodloužila se doba galvanizace. Povlak se s delším časem stával naopak křehčím, měl mnoho trhlin a tvrdost se snížila. Takže tato metoda se neosvědčila a vyšla nám negativně.

Chromování se šestimocným chromem je výborné jak po stránce technologické, tak i ekonomické. Trojmocný chrom oproti tomu nedosahuje takových výsledků v technologii, tak ani v ekonomické části. Hlavní důvod pro upřednostňování šestimocného chromu před trojmocným chromem je nestabilní lázeň. Chemické složení lázně musí být precizní, a to je finančně náročné.

Výše uvedené metody jsou ekonomicky náročné, každá z jiného důvodu. Nejnáročnější je plazmová katoda a používat jí pro účely chromování se příliš nevyplácí právě z ekonomického hlediska, ale z pohledu technologie je velice dobrá. Levnější je technologie využívající různá komplexní činidla, která se blíží k optimální lázni s trojmocným chromem. Poslední metoda, kterou jsem ekonomicky vyjádřil, byla ekonomicky nejpříjemnější. V této metodě se do lázně rozpouští PVP. Z výsledků bylo ovšem zřejmé, že metoda nedosahovala potřebné tvrdosti u chromovaných částí.

## Seznam použité literatury

- [1] Applied Surface Science [online]. 2011, (257) [cit. 2017-03-21]. ISSN 8048-8053.
- [2] ARNIKA.org. *Chrom* [online]. [cit. 2016-11-08]. Dostupné z: <http://arnika.org/chrom>
- [3] CUSTOM POLISH AND CHROME PLATING, *Chrome plating process* [online]. [cit. 2016-11-15]. Dostupné z: [http://custompolishchromeplating.com/?page\\_id=18](http://custompolishchromeplating.com/?page_id=18)
- [4] CZECH ASSOCIATION OF CORROSION ENGINEERS, *Kompozitní Cr povlaky pro pístní kroužky* [online]. 2014 [cit. 2016-12-20]. Dostupné z: <https://www.degruyter.com/downloadpdf/j/kom.2014.58.issue-3/kom-2014-0013/kom-2014-0013.xml>
- [5] GALMAT, s. r. o.: *Technologie* [online]. [cit. 2016-12-01]. Dostupné z: <http://www.galmat.cz/technologie>
- [6] HAJDÚCHOVÁ, Bc. Miroslava. *Možnosti redukce šestimocného chromu při hydrataci portlandského cementu*. Brno, 2012
- [7] CHOCHOLATÝ PH.D., Ing. Ondřej. *Vlastnosti, zkoušení a vývoj kompozitních Cr povlaků pro pístní kroužky*. Plzeň, 2012.
- [8] International Journal of Electrochemical science [online]. 2014, (9) [cit. 2017-04-01]. ISSN 1250-1263.
- [9] Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers [online]. 2015 [cit. 2017-03-30]. ISSN 1876-070.
- [10] Lausmann G.A., *Chromium plating*, Imprimé en Allemagne, 2007. ISBN 3-87480-228-0
- [11] MINISTERSTVO PRŮMYSLU A OBCHODU, *RoHS: 16 nových směrnic EU, které umožňují výjimky pro použití olova, kadmia, rtuti a šestimocného chromu v elektrozařízeních* [online]. 2014 [cit. 2016-12-20]. Dostupné z: <http://www.mpo.cz/cz/prumysl/prumysl-a-zivotni-prostredi/rohs-elektrozarizeni/rohs-16-novych-smernic-eu--ktere-umoznuji-vyjimky-pro-pouziti-olova--kadmia--rtuti-a-sestimocneho-chromu-v-elektrozarizenich--146725/>
- [12] MUDROCH O., *Chromování, Tvrdé a porosní povlaky*, Vyd. 1., SNTL, Praha, 1959, Typové číslo L 13-B1-3-II/2368dis práce
- [13] ODPADY-ONLINE.CZ, *Šesti mocný chrom u automobilů končí*, [online]. 2003 [cit. 2016-12-01]. Dostupné z: <http://odpady-online.cz/sestimocny-chrom-u-automobilu-konci/>
- [14] Pergamon [online]. 2002, (48) [cit. 2017-03-19]. ISSN 349-356
- [15] Petroleum Chemistry [online]. 2016, (56) [cit. 2017-03-19]. ISSN 0965-5441.
- [16] RAJLICH, Jiří. *Esa na obloze*. Praha: Naše vojsko, 2004. ISBN 80-206-0720-X.
- [17] Surface & Coatings Technology [online]. 2015, (269) [cit. 2017-03-21]. ISSN 319-323.

- [18] TRIBOLÓGIA: *Dekoratívni chromování bez sloučenin šestivalentního chromu* [online]. [cit. 2016-12-01]. Dostupné z: <http://www.tribotechnika.sk/tribotechnika-22016/dekorativni-chromovani-bez-sloucenin-sestivalentního-chromu.html>
- [19] TU, Zenmi, et al. Cathode polarization in trivalent chromium plating. *Plating and Surface Finishing*, 1993, 80: 79-79.9
- [20] Turkish Journal of Chemistry [online]. 2014, (38) [cit. 2017-03-15]. ISSN 1300-0527.
- [21] [www.engineering.sk](http://www.engineering.sk), *Degradace duplexního chromu* [online]. 2013 Dostupné z: <http://www.engineering.sk/clanky2/stroje-a-technologie/995-degradace-duplexního-povlaku-chromu>
- [22] [www.elsevier.com/locate/tsf](http://www.elsevier.com/locate/tsf). *Elektro-depozice tvrdého nanokrystalického chromu z trivalentního vodného sulfátu chromu* [online]. 2011 [cit. 2018-03-15]. Dostupné z: *Thin Solid Films*
- [23] [www.springerlink.com](http://www.springerlink.com). *Elektro-depoziční chování trojmocného chromu během pulzního pokovování* [online]. 2010 [cit. 2018-03-20]. Dostupné z: <https://link.springer.com/article/10.1007/s12540-010-1009-4>

## Seznam zdrojů použitých obrázků

Obr. č. 1: Podkladový materiál: <http://www.archdaily.com/catalog/us/products/1370/coatings-flurocryn-extrusion-coating-valspar>

Obr. č. 2: Dekorativní chromování: [https://pixabay.com/p-315711/?no\\_redirect](https://pixabay.com/p-315711/?no_redirect)

Obr. č. 3: Ukázka pístních kroužků s písty:

[https://www.motojelinek.cz/fotky48094/fotos/48094\\_3575\\_\\_vyrn\\_33112988--Kopirovat.jpg](https://www.motojelinek.cz/fotky48094/fotos/48094_3575__vyrn_33112988--Kopirovat.jpg)

Obr. č. 4: Chromovací lázeň:

<http://www.spencerfluidpower.com/fluidpowersites/Spencer/Images/hardChrome1.jpg>

Obr. č. 5: Ukázka chemického složení chromového filmu: CHOCHOLATÝ PH.D., Ing.

Ondřej. *Vlastnosti, zkoušení a vývoj kompozitních Cr povlaků pro pístní kroužky*. Plzeň, 2012

Obr. č. 6: Ukázka zdravé a poškozené plíce: [http://www.cancer-treatment-](http://www.cancer-treatment-madurai.com/images/lung-cancer.jpg)

[madurai.com/images/lung-cancer.jpg](http://www.cancer-treatment-madurai.com/images/lung-cancer.jpg)

Obr. č. 7: Ukázka žlutého chromátu: <http://www.edb.cz/grmat/nabidky/5410x1.jpg>

## Seznam tabulek

<i>Tabulka 1 Základní údaje chromu .....</i>	<i>9</i>
<i>Tabulka 2 Porovnání katodových proudových výtěžků.....</i>	<i>16</i>
<i>Tabulka 3 Porovnání průmyslového využití typů lázní .....</i>	<i>16</i>
<i>Tabulka 4 Vlastnosti chromového povlaku .....</i>	<i>17</i>
<i>Tabulka 5 Porovnání spotřeby el. energie u lázní 1. a 3. generace v závislosti na napětí.....</i>	<i>17</i>
<i>Tabulka 6 Složení lázně .....</i>	<i>35</i>
<i>Tabulka 7 Složení lázně .....</i>	<i>43</i>
<i>Tabulka 8 Tabulka chemického složení lázně v %.....</i>	<i>49</i>
<i>Tabulka 9 Tvrdost povlaků při různých proudových účinnostech .....</i>	<i>54</i>
<i>Tabulka 10 Porovnání metod.....</i>	<i>55</i>

## Seznam obrázků

<i>Obrázek 1 Podkladový materiál.....</i>	<i>10</i>
<i>Obrázek 2 Ukázka dekorativního chromování.....</i>	<i>12</i>
<i>Obrázek 3 Ukázka pístních kroužků s písty.....</i>	<i>13</i>
<i>Obrázek 4 Chromovací lázeň.....</i>	<i>15</i>
<i>Obrázek 5 Ukázka chemického složení chromového filmu.....</i>	<i>21</i>
<i>Obrázek 6 Ukázka zdravé a poškozené plíce.....</i>	<i>23</i>
<i>Obrázek 7 Ukázka žlutého chromátu.....</i>	<i>24</i>
<i>Obrázek 8: Membránová lázeň.....</i>	<i>28</i>
<i>Obrázek 9: Křivka reakčního proudu.....</i>	<i>29</i>
<i>Obrázek 10: Křivka proudové hustoty.....</i>	<i>29</i>
<i>Obrázek 11: Křivka proudové účinnosti.....</i>	<i>30</i>
<i>Obrázek 12: Křivka tloušťky vrstvy.....</i>	<i>30</i>
<i>Obrázek 13: Ukázka mikrotrhlin a následné koroze.....</i>	<i>31</i>
<i>Obrázek 14: Schéma plazmové elektrody.....</i>	<i>32</i>
<i>Obrázek 15: Chromový povlak.....</i>	<i>33</i>
<i>Obrázek 16: Srovnání tvrdosti.....</i>	<i>34</i>
<i>Obrázek 17: Amorfni typ struktury.....</i>	<i>37</i>
<i>Obrázek 18: Tvrdost povlaků.....</i>	<i>38</i>
<i>Obrázek 19: Chromový povlak.....</i>	<i>40</i>
<i>Obrázek 20: Hodnoty při galvanizaci.....</i>	<i>41</i>
<i>Obrázek 21: Účinky různých teplot.....</i>	<i>42</i>
<i>Obrázek 22: Vliv koncentrace Cr (III) - iontů na lázně, na současnou účinnost elektro-depozice chromu, pH je 1,5 a příměsi, 1. HCOOH, 2. CO (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, 3. Al<sub>2</sub> (SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.....</i>	<i>45</i>
<i>Obrázek 23 Efektivita proudové účinnosti s různými komplexními činidly.....</i>	<i>45</i>
<i>Obrázek 24 Rozdíly v pH.....</i>	<i>46</i>
<i>Obrázek 255: Rozdíl ve struktuře povrchu.....</i>	<i>46</i>
<i>Obrázek 26: XRD vzorek povlaku. Základní složení lázně; proudová hustota 20 A dm<sup>-2</sup>; teplota 35 °C; pH 1,5.....</i>	<i>47</i>
<i>Obrázek 27: Topografie vrstev chromu.....</i>	<i>50</i>
<i>Obrázek 28 Polyvinylpyrrolidon.....</i>	<i>53</i>
<i>Obrázek 29 Efektivita nanášení chromu.....</i>	<i>53</i>
<i>Obrázek 30: Tloušťka povlaku.....</i>	<i>54</i>