

ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE
FAKULTA STROJNÍ



DISERTAČNÍ PRÁCE

**Studium mechanismů korozního porušení
náhradních povrchových úprav**

12/2007

ing. Kateřina KREISLOVÁ

ANOTACE

V posledních cca 5 letech byla vyvinuta celá řada náhradních povrchových úprav za pasivaci šestimocným chromátovým povlakem s různou ochrannou účinností. V rámci disertační práce byl studován mechanismus korozního chování vybraných alternativních povrchových úprav:

- zinkových povlaků s trojmocným chromem,
- zinkových slitinových povlaků ZnNi,
- zinkových mikrolamelových povlaků.

Nejvyšší odolnost v atmosférických korozních zkouškách prokázaly povlaky ZnNi, které se také nejvíce rozšiřují pro různé aplikace. Korozní odolnost ZnNi povlaků se ověřuje urychlenými korozními zkouškami v podmínkách neutrální solné mlhy. V prvních stádiích korozního napadení slitinových ZnNi povlaků v podmínkách všech korozních zkoušek vzniká efekt „bílošedého závoje“. Dalším specifickým korozním projevem ZnNi povlaků je lokální korozní napadení podkladové oceli. Lokální důlkové napadení ZnNi povlaku se projevilo ve všech provedených zkouškách ve velmi širokém rozsahu z hlediska doby expozice. Příčiny lokálního důlkového napadení ZnNi povlaku jsou pravděpodobně odlišné podle podmínek expozice:

- v podmínkách urychlené korozní zkoušky neutrální solnou mlhou, resp. cyklických zkoušek včetně tepelného namáhání zahrnujících tuto expozici, kde dochází k rychlému koroznímu úbytku zinku a současnému obohacování zbytkového povlaku o nikl, je pravděpodobně příčinou lokálního důlkového korozního napadení povlaku vznik povlaku s vyšším elektrochemickým potenciálem.
- v podmínkách méně intenzivního korozního namáhání je pravděpodobně příčinou lokálního důlkového korozního napadení ZnNi povlaků průnik prostředí těmito trhlinkami k podkladové oceli. K tomuto typu korozního napadení nedochází u ZnNi povlaků s černým chromátováním a utěsněním.

V reálném prostředí automobilu bude docházet k oběma předpokládaným mechanismům lokálního důlkového korozního napadení ZnNi povlaků v závislosti na místě použití dané součástky na automobilu, především z hlediska možného působení posypových solí. Pro posouzení vhodnosti dané povrchové úpravy součástky by tedy mělo být uvažováno s tímto specifickým korozním chováním ZnNi povlaků a provádět urychlené korozní zkoušky různými režimy. Dále by měli automobiloví výrobci definovat přípustný rozsah lokálního důlkového napadení - přípustný počet důlků a jejich průměr po době expozice v urychlené korozní zkoušce.

SUMMARY

STUDY OF CORROSION FAILURE MECHANISM OF ALTERNATIVE CONVERSION COATINGS

Many alternative surface treatments with different efficiency had been developed during the last 5 years to replace passivation by hexavalent chromium. In this study the corrosion behaviour mechanism of selected alternative surface treatments had been studied:

- zinc coating passivated by trivalent chromium,
- zinc alloy coating ZnNi,
- zinc flake coating.

Zinc-nickel coating has high corrosion resistance and has been widely applied for various usage. The widely used laboratory accelerated test for testing of Zn-Ni corrosion resistance is the neutral salt spray test. The Zn-Ni coatings have a tendency to produce quickly a white corrosion – grey veil – at all performed tests. Other specific corrosion phenomenon is the localized corrosion of substrate steel. The localised pitting corrosion of ZnNi coatings occurred at all performed test in very wide range of exposure periods. The reasons of the pitting corrosion of Zn-Ni coating are probably different in respect to exposure conditions:

- in accelerated corrosion test by neutral salt spray or cyclic test included this exposure together with thermal stress the corrosion mass loss of zinc is quick and formation of a Ni-enriched surface layer. The forming of coating with higher content of nickel and higher electrochemical potential is supposed as a reason of pitting corrosion.
- in condition of less intensive corrosion stress is probably the reason of pitting corrosion of Zn-Ni coating the penetration of environment through cracks to substrate steel. This type of corrosion attack do not occur on Zn-Ni coatings with black chromate and sealing.

In real automotive environment the both hypothetical mechanism of Zn-Ni coating localised pitting corrosion will occur depending on area of application of parts in automotive body, mainly from point of view of de-icing salts effects. This specific corrosion behaviour of Zn-Ni coating should be consider for evaluation of suitability of this surface treatment and should perform the accelerated corrosion tests with various regimes. Automotive producers should define acceptable range of pitting corrosion - the intensity and size of pits after exposure at accelerated corrosion tests.

DISERTAČNÍ PRÁCE

Studium mechanismů korozního porušování náhradních povrchových úprav

Obsah

Anotace	2
Obsah	4
Seznam použitých symbolů	5
Úvod	6
1 Cíle disertační práce	8
2 Povrchové protikorozní ochrany	9
2.1 Specifikace korozního prostředí automobilu	9
2.2 Vliv korozního napadení na funkční vlastnosti povlaků	12
2.3 Korozní zkoušky povrchových úprav	15
3 Zinkové povlaky s dodatečnou úpravou chromátováním	24
3.1 Korozní odolnost zinkových povlaků	24
3.2 Mechanismus pasivace zinkových povlaků šestimocným chromem	25
4 Charakteristika a korozní odolnost náhradních povrchových úprav	32
4.1 Pasivní vrstvy trojmocného chromu	32
4.2 Slitinové zinkové povlaky	40
4.3 Konverzní povlaky na bázi jiných prvků	49
4.4 Neelektrolytické lamelové zinkové povlaky	49
4.5 Povlaky na bázi silanů	55
4.6 Povlaky na bázi SiO ₂	58
4.7 PVD povlaky	61
4.8 Povlaky fluoroplastů	64
5 Sledování korozní odolnosti povrchových úprav v automobilovém průmyslu	65
5.1 Korozní zkoušky chromátových povlaků na zinkových povlacích	66
5.2 Koncentrace Cr ^{VI} na povrchu chromátovaných zinkových povlaků	80
5.3 Korozní odolnost konverzních povlaků trojmocného chromu	87
5.4 Korozní zkoušky chromátovaných ZnNi povlaků	91
5.5 Korozní zkoušky neelektrolytických lamelových zinkových povlaků	121
6 Predikce životnosti povrchových úprav na základě korozních zkoušek	127
6.1 Porovnání výsledků urychlených korozních zkoušek s korozním chováním ZnNi povlaků v reálných podmínkách	127
6.2 Návrh metodiky zrychlených korozních zkoušek ZnNi povlaků	131
Závěr	137
Literatura	138

Seznam použitých symbolů

ASTM	technická norma vydávaná American Society for Testing and Materials
CVD	chemical vapour deposition, metoda nanášení povlaků
Cr ^{III}	chrom ve valenčním stupni 3 (trivalentní) používaný v pasivačních chromátovacích lázních a vyskytující se i na povrchu dílů/součástí
Cr ^{VI}	chrom ve valenčním stupni 6 (hexavalentní) používaný v pasivačních chromátovacích lázních a vyskytující se i na povrchu dílů/součástí
ČSN	česká technická norma (vydaná Českým normalizačním institutem)
DLC	diamon-like-carbon, povlaky na bázi uhlíku s kombinovanou strukturou grafitu a diamantu
EDAX	rentgenová difrační metoda
EIS	elektrochemická impedanční spektroskopie, metoda zjišťování korozních vlastností
EN	evropská technická norma (vydaná CEN nebo CENELEC)
g.m ⁻²	gram na metr čtverečný, jednotka plošné hmotnosti povlaků nebo hmotnostního úbytku kovů
g.m ⁻² .r ⁻¹	gram na metr čtverečný a rok, jednotka hmotnostního úbytku kovů za rok, resp. korozní rychlost
ISO	mezinárodní technická norma (vydaná ISO)
M	mol, jednotka koncentrace roztoků
nm	nanometr, 10 ⁻⁹ m, jednotka délky, resp. tloušťky povlaků
Nm	Newton metr, jednotka síly
NSS	urychlená korozní zkouška neutrální solnou mlhou dle ČSN EN ISO 9227
pH	-log [H ⁺], hodnota vyjadřující kyselost roztoků, resp. koncentraci vodíkových nebo hydroxylových iontů v roztoku
PVD	physical vapour deposition, metoda nanášení povlaků odpaření nebo odprášení pevné látky v řízené atmosféře
RV	relativní vlhkost vzduchu, tj. poměr skutečné hmotnosti vodních par a nejvyšší možné hmotnosti vodních par, nejčastěji se udává v %
SEM	rastrovací elektronový mikroskop
XRD	rentgenová difraxe – chemická analytická metoda
XPS	rentgenová fotoelektronová spektroskopie – chemická analytická metoda
Zn	zinek
Zn/Ni	slitina zinek-nikl používaná jako elektrolytická povrchová úprava
Zn/Co	slitina zinek-kobalt používaná jako elektrolytická povrchová úprava
Zn/Fe	slitina zinek-železo používaná jako elektrolytická povrchová úprava
μA.cm ⁻²	mikroampér na centimetr čtverečný, jednotka proudové hustoty
μm	mikrometr, 10 ⁻⁶ m, jednotka délky, resp. tloušťky povlaků
μg.m ⁻³	mikrometr na metr kubický, jednotka koncentrace, např. plyných znečištění v ovzduší
μm.r ⁻¹	mikrometr za rok, jednotka korozní rychlosti
Ω.m	Ohm metr, jednotka elektrického odporu

Úvod

U všech výrobků (konstrukcí, strojního zařízení, vozidel) je základním předpokladem pro jejich životnost výběr základních konstrukčních materiálů, technologie výroby a protikorozi ochrany. Koroze materiálu má nepříznivý vliv na funkci všech výrobků, a aby nebyla funkce výrobku po dobu požadované životnosti nepřipustně zhoršována působením prostředí, používá se k omezení rychlosti koroze kovů protikorozi ochrana, která může výrazně zmírnit nebo zcela vyloučit korozní napadení materiálu. Protikorozi ochrana tvoří celý soubor technologických opatření od výběru materiálu, úpravy podmínek až po povrchové úpravy odolné ke klimatickým a korozním vlivům, které by měly zajistit správnou funkčnost zařízení, spolehlivost, životnost a snížení rizik havárií.

Tématem disertační práce je studium mechanismů korozního porušování povlaků nahrazujících ekologicky nevhodné povrchové úpravy. V současné době je základní průmyslovou technologií povrchových úprav, pro kterou jsou hledány ekologické náhrady, chromátování šestimocným chromem (konverzní povlaky, pasivace) [1]. Tato povrchová úprava se používá jako:

- konečná úprava zinkových povlaků zvyšujících jejich korozní odolnost,
- předúprava kovových povrchů (hliník, hořčík, zinkové povlaky) zvyšující jejich korozní odolnost a přilnavost následně nanášených nátěrových povlaků.

Jedním z největších uživatelů těchto povrchových úprav je automobilový průmysl, kde Směrnice EU 2000/53/EC End of Life Vehicles výrazně omezila používání šestimocného chromu. Zároveň má automobilový průmysl jedny z nejpřísnějších požadavků na korozní odolnost povrchových úprav.

Automobilový průmysl celosvětově spotřebuje ročně cca 35 milionů tun oceli s různou povrchovou úpravou (Tabulka 1). Povrchová úprava elektrolytickým zinkováním je provedena na řadě spojovacích dílů, které jsou předmětem subdodávek pro konečnou montáž automobilů (šrouby, spojky, matice, závěsy, apod.). Pro zvýšení protikorozi ochrany jsou tyto povlaky zinku následně upravovány, např. chromátováním. Do r. 2004 bylo 70% elektrolytických zinkových povlaků chromátováno žlutým chromátem.

Tabulka 1 – Povrchová úprava ocelových dílů používaných v automobilovém průmyslu v Evropě

Typy povrchových úprav	Základní vlastnosti	Typické použití
Žárovým ponorem zinkované díly	Standardní vlastnosti zinkovaných dílů	Převážně díly, které nejsou viditelné
Ferozinkové povlaky	Dobrá svařitelnost a přilnavost nátěrových hmot	Karoserie a díly, které nejsou viditelné
Elektrolytický zinkované díly	Podobné vlastnosti jako žárově zinkované materiály; povlak lze vytvářet na jedné straně	Karoserie – drobné spojovací prvky
Elektrolytický pokovené díly slitinovým povlakem Zn/Ni	Zlepšená svařitelnost	Díly karoserie
Elektrolytický pokovené díly slitinovým povlakem Zn/Ni s nátěrovým systémem	Zvýšená korozní odolnost	Díly karoserie
Silikonové povlaky plněné Al	Odolnost k vysokým teplotám	Výfukový systém
Hliník-zinkové povlaky, slitina cín-olovo + povlak niklu; atd.	Korozní odolnost Odolnost k palivům	Palivové nádrže

Elektrolytické a chemické povrchové úpravy jsou mnohdy označovány názvy komerčně dodávaných prostředků, jejichž přesné složení je předmětem obchodního tajemství. Pro identifikaci těchto povrchových úprav vytvořili v roce 1998 někteří výrobci automobilů společnou databázi materiálů používaných ve vozidlech - International Material Data System (IMDS) [2]. V současné době je uživateli a přispěvateli databáze celá řada subdodavatelů automobilového průmyslu a 17 výrobců automobilů (BMW, DaimlerChrysler, Fiat, Ford, Fuji Heavy Industries, General Motors, Hyundai, Isuzu,

Mazda, Mitsubishi, Nissan, Nissan Diesel, Porsche, Suzuki, Toyota, Volkswagen, Volvo). Každému materiálu resp. povrchové úpravě přísluší kódové označení, např.:

- 213570/5 – elektrolyticky vyloučený zinkový povlak
- 899343/4 – žlutý konverzní povlak šestimocného chrómu.

V databázi je v současné době (08/2006) cca 100 typů povrchových úprav, a mezi těmito povrchovými úpravami jich cca 20% představují různé elektrolytické zinkové povlaky s následnou úpravou pasivací různými prostředky, např. alternativní povrchové úpravy k povrchové úpravě elektrolyticky vyloučený zinkový povlak se žlutým konverzním povlakem šestimocného chrómu:

- 213570/5 – elektrolyticky vyloučený zinkový povlak
- 900896/4 – konverzní silnovrstvý povlak trojmocného chrómu

nebo

- 213570/5 – elektrolyticky vyloučený zinkový povlak
- 900896/4 – konverzní silnovrstvý povlak trojmocného chrómu
- 974826/4 – utěsňující prostředek ENSEAL C25

nebo

- 213570/5 – elektrolyticky vyloučený zinkový povlak
- 974826/4 – utěsňující prostředek ENSEAL C25
- 974626/4 - polyakrylát s SiO₂.

V současné době jsou již na trhu dostupné bezchromátové prostředky, které vykazují srovnatelnou protikorozi ochranu jako poskytují chromátové konverzní povlaky. Dost často však tyto povlaky mají jiná omezení. Pravděpodobně se nepodaří nalézt univerzální náhradu chrómu ve všech dosud používaných technologiích povrchových úprav a pro jednotlivé povlaky a požadavky na jejich vlastnosti se budou používat specifické prostředky nebo technologie.

1 Cíle disertační práce

V literární rešerši zpracované k dané problematice (1/2005) byly uvedeny některé technologie, kterými je možné vytvořit náhradní povrchové úpravy k chromátovým povlakům s šestimocným chromem:

- konverzní povlaky na bázi trojmocného chromu,
- konverzní povlaky neobsahující chrom,
- nové zinkové slitinové povlaky, které mají vyšší korozní odolnost,
- neelektrolyticky vylučované povlaky a systémy se zinkovými lamelami,
- tenké povlaky vytvořené technologiemi PVD nebo CVD.

Pro výběr typu a tloušťky protikorozičních ochranných povlaků je rozhodující jejich směrný technický život, tj. doba, kdy povlak daného typu a tloušťky nezmění stanovené funkční vlastnosti nad definovanou přípustnou mez v podmínkách určitého stupně korozní agresivity atmosféry nebo provozních podmínek. Nejrozšířenější novou technologií jsou různé aplikace konverzních povlaků na bázi Cr^{III} s dalšími úpravami. Korozní odolnost některých z těchto povlaků je srovnatelná s korozní odolností chromátových povlaků s Cr^{VI} . V automobilovém průmyslu se bude pravděpodobně zvyšovat množství a počet druhů zinkových slitinových povlaků jako jsou Zn/Fe, Zn/Co, Zn/Fe/Co nebo Zn/Ni. V evropských podmínkách bude budoucnost povrchových úprav souviset s širší aplikací povlaků nevytvářených galvanicky (PVD povlaky, neelektrolyticky nanášení mikrolamelové zinkové povlaky).

V rámci studia byly sledovány vybrané směry této široké problematiky:

- mechanismus korozního porušování chromátových povlaků šestimocného chromu v různých prostředích a množství šestimocného chromu na povrchu povlaků po expozici v různých prostředích,
- mechanismus korozního porušování vybraných náhradních povrchových úprav (např. mikrolamelové zinkové povlaky, slitinové zinkové povlaky, konverzní povlaky trojmocného chromu, tenké povlaky vytvořené technologiemi PVD) v různých korozních prostředích,
- návrh metodiky urychlených korozních zkoušek pro možnou predikci korozní odolnosti náhradních povrchových úprav v závislosti na použití výrobků s touto povrchovou úpravou na vozidle.

2 Povrchové protikorozní úpravy

Povrchové úpravy znamenají nanesení povlaků různých materiálů na podkladový kov. Povrchové úpravy kovů se používají pro dosažení určitých vlastností, které základní kovový materiál nemá, a jsou používány především z důvodů dekorativních, pro zlepšení mechanických vlastností (tvrdost, odolnost k oděru, atd.) a z důvodů protikorozní ochrany. Stupeň jakosti způsobu ochrany je třeba přednostně odvozovat od požadované životnosti. Životnost zvoleného systému ochrany se mění s korozní agresivitou a dalšími vlastnostmi působícího prostředí. Požadavky na jakost ochranného systému se stávají naléhavějšími při vyšších kategoriích korozní agresivity a při přísnějších požadavcích na životnost.

Koroze je definována jako znehodnocení kovů fyzikálně chemickými interakcemi s prostředím. Děje probíhají na rozhraní fáze kov-prostředí. Materiály i jednotlivé povrchové úpravy se znehodnocují již při působení běžných přírodních podmínek. Na kovové materiály a jejich povrchové úpravy, které jsou vystaveny atmosférickému prostředí, působí všechny negativní vlivy tohoto prostředí. Při reálném degračním a korozním procesu se vždy projevuje současně vliv mnoha faktorů současně. Výběr materiálů a jejich povrchových úprav a korozní odolnost výrobků jsou ovlivněny požadovanou životností a korozní agresivitou atmosféry právě tak jako provozními podmínkami. V případě vozidel je předpokládána minimální životnost 10 let. Od 70.ých let minulého století výrobci automobilů zvýšili korozní odolnost vozidel používáním korozně odolných materiálů, zavedením lepších výrobních technologií a uplatněním znalostí z oboru korozního inženýrství.

V případě korozního napadení kovových materiálů a povlaků se jedná o soubor následných a paralelních chemických, elektrochemických, transportních a dalších fyzikálních dějů. Hlavním korozním dějem je anodické rozpouštění (oxidace) kovu, doprovázené redukcí složek prostředí, tj. elektrochemický děj. Tyto elektrochemické děje probíhají při atmosférické korozi v tenké vrstvě elektrolytu, vytvořené na povrchu kovu kondenzací vzdušné vlhkosti. Tloušťka této vrstvy se v reálných podmínkách pohybuje mezi 5 – 150 μm . Protože vrstvy povrchových elektrolytů jsou tenké a periodicky vysychají, vylučují se produkty reakcí ve formě tuhých povrchových vrstev, které se posléze podílejí na korozních reakcích a proces koroze dostává i chemickou povahu.

Korozní odolnost kovových povlaků prakticky odpovídá korozním vlastnostem kovů; v případě elektrolyticky vyloučených povlaků je ovlivněna tloušťkou povlaku a pórovitostí povlaku. S tloušťkou elektrolytického povlaku roste jeho životnost, protože se současně snižuje počet pórů v povlaku. Při velmi malých tloušťkách povlaků (< 10 μm) se projeví pórovitost a poruchy v povlacích a dochází ke koroznímu napadení podkladového materiálu. Existence poruchy v povlaku a expozice tohoto místa koroznímu prostředí umožňuje uplatnění rozdílné elektrochemické povahy obou materiálů. Pokud je podkladový kov vzhledem k povlaku katodou, dochází ke korozi povlaku a ochraně základního kovu (povlak je obětovanou anodou). Přítomnost pórů v povlacích tohoto typu neovlivňuje v určitých mezích jeho životnost. Je-li základní kov anodou vzhledem k povlaku, je ochranná funkce tohoto povlaku pouze bariérová. Pokud je v povlaku vada, ustaví se po expozici koroznímu prostředí článek, v němž anodou (tj. korodujícím místem) je odhalený základní kov a katodou povrch povlaku. Koroze základního kovu je pak v tomto místě intenzivní.

2.1 Specifikace korozního prostředí automobilu

Ze studia procesu koroze a všech faktorů vyvolávajících korozní napadení materiálů a/nebo jejich povrchových úprav, lze získat údaje, které mohou být použity k přesnější predikci životnosti těchto materiálů. Při provozu automobilu jsou jednotlivé jeho díly, součástky a další prvky namáhány celou řadou faktorů od environmentálních (teplota, teplotní změny, vlhkost, srážky, znečištění ovzduší, tuhé částice, atd.) až po dynamické faktory (např. vibrace). Pro testování odolnosti k dynamickému namáhání jsou vypracovány přesné modely s přesnými faktory urychlení od 3:1 až k 100:1, např. urychlený test simulující 15 let provozu nebo ujetých 375 000 km.

Obdobné simulování nebo modelování korozního namáhání materiálů a/nebo povrchových úprav není dosud možné. Interakce dynamického namáhání s dalšími vlivy (korozními, teplotními, vlhkostními, apod.) často vede k synergistickému působení na odolnost resp. životnost materiálů a/nebo povrchových úprav. Provoz automobilu může představovat různá prostředí včetně velmi agresivních prostředí. Na Obrázku 1 je korozní napadení spojovacích dílů v motorovém prostoru vozidel Chrysler

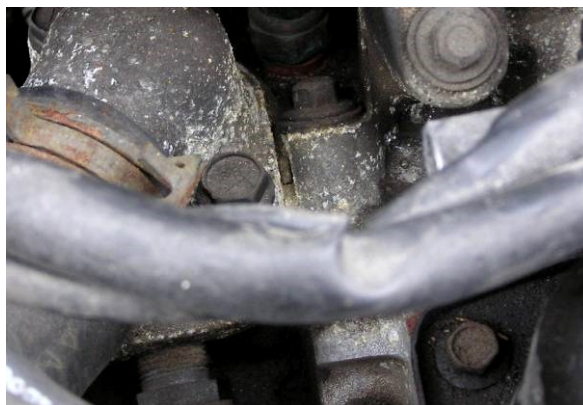
po cca 2 a 7 letech provozu. Na některých dílech (matka, pružina, hlavy šroubů) se i po krátké době provozu vyskytují objemné bílé korozní vrstvy charakteristické pro intenzivní korozní napadení zinkového povlaku. Na těchto dílech není patrné, zda součástí povrchové úpravy bylo i chromátování. Plánovaná životnost součástí a jejich povrchové úpravy byla podstatně vyšší, což je patrné i ze stavu povrchové úpravy na druhém vozidle. Rozdílné korozní namáhání bylo vyvoláno různými podmínkami provozu a zobecnit tyto podmínky lze jen obtížně.

Obrázek 1 - Korozní napadení spojovacích dílů v motorovém prostoru automobilu

vozidlo r.v. 2001, najeto cca 40 000 km



vozidlo r.v. 1996, najeto cca 180 000 km



V automobilovém průmyslu byly zavedeny podnikové specifikace prostředí, jimž jsou jednotlivé díly konstrukce vozidla vystaveny - tzv. třídy, podle kterých se pak předepisuje materiál, typ a tloušťka povrchové úpravy a způsob zkoušení. Podnikové normy jednotlivých výrobců vycházejí z obdobného principu, ale nejsou shodné, např. v koncernu VW jsou zavedeny tři třídy (Tabulka 2) a v koncernu IVECO je zavedeno 5 tříd (Tabulka 3).

Tabulka 2 - Třídy ochrany kovových prvků (podniková norma VW 137 50)

Skupiny dílů	Korozní namáhání	Třída
Díly, které nejsou po montáži viditelné, nebo jejichž protikorozní ochrana slouží pouze po dobu přepravy, nebo díly pro jejichž funkci není ochrana proti korozi nutná	Malé korozní namáhání	Lehká ochrana třídy 1
Díly, které jsou často nebo stále viditelné po montáži	Střední korozní namáhání. Díly v prostoru pro pasažéry a v chráněných montážních místech.	Střední ochrana třídy 3
Díly, u nichž je protikorozní ochrana podmínkou pro zajištění bezvadné funkce	Vysoké korozní namáhání. Díly vystavené přímému působení vnějších atmosférických vlivů (např. motorový prostor)	Vysoká ochrana třídy 6

Tabulka 3 - Třídy ochrany kovových prvků (podniková norma Iveco)

Třída	Zvláštní nároky	Příklad předmětných prvků
A A 1	Prvky vystavené přímému styku s atmosférickými vlivy a se slunečním zářením	Karosérie, zpětná zrcátka, stěrače, prvky pro připevnění karosérie (šrouby, vruty, matice, podložky) atd.
B B 2	Prvky s převážně konstrukčními vlastnostmi, které jsou vystaveny atmosférickým vlivům a které jsou přímo nebo nepřímo vystaveny slunečnímu záření	Konstrukce, rám a příslušné prvky, včetně prvků pro upevnění Prvky pod mřížkou chladiče (třída B)
B 1		Pouze mosty náprav a nápravy
C	Prvky vystavené přímému styku s atmosférickými vlivy a nepřímo vystaveny slunečnímu záření	Motor a příslušné prvky Prvky montované v motorovém prostoru
D	Prvky nepřímo vystavené styku s atmosférickými vlivy	Pedály, kostra sedadel, upevňovací prvky, atd. montované uvnitř kabiny

Korozní agresivita prostředí automobilu pro jednotlivé součástky a díly je různá - nejvyšší je v části podvozku a motoru, kde závisí na řadě faktorů. Nejdůležitější faktory jsou:

- množství úsad (prachu a bláta z vozovek),
- množství a typ solí v těchto úsadách,
- hodnota pH těchto úsad,
- doba ovlhčení, a
- teplota.

Množství, složení a hodnota pH úsad je ovlivněno tím, zda se jedná o posypové sole nebo běžné prašné úsady. V případě běžných úsad pak i lokalitou (např. přímořská oblast). Doba ovlhčení povrchu součástek a/nebo dílů, tj. doba, kdy dochází k vlastnímu koroznímu ději, je ovlivněna relativní vlhkostí prostředí, ale i množstvím a složením úsad [3, 4]. Např. posypové sole obsahující převážně chlorid sodný, NaCl, vysychají při snížení relativní vlhkosti pod 78%, ale posypové sole obsahující přídatek chloridů vápenatého a/nebo hořečnatého, CaCl₂ a MgCl₂, vysychají až při 30% relativní vlhkosti.

ČSN EN 1403 *Ochrana kovů proti korozi – Elektrolytický vyloučené povlaky – Metoda specifikace všeobecných požadavků* uvádí obecně stupně provozních podmínek, kterým musí elektrolytický vyloučený povlak odolat vzhledem k typu atmosféry, do níž je určen (Tabulka 4). Podle provozních podmínek jsou dalšími normami doporučeny skladba a tloušťka některých elektrolytických povlaků a metody zkoušení jejich odolnosti.

Tabulka 4 – Příklady provozních podmínek

Stupeň provozních podmínek	Náročnost provozních podmínek
0	ryze dekorativní použití
1	provoz v budovách v teplé suché atmosféře
2	provoz v budovách s možným výskytem kondenzace
3	provoz na venkovní atmosféře v typických podmínkách mírného klimatu
4	provoz na venkovní atmosféře ve zvlášť korozně agresivních podmínkách, např. v přímořské nebo průmyslové atmosféře

Hodnocení korozního napadení různých dílů a součástí elektrotechnických zařízení zhotovených z oceli s povlakem zinku a následným chromátováním ukázalo, že i ve vnitřních prostředích může dojít ke korozi základní oceli již po 3 letech používání [5].

Postihnout všechny faktory působení atmosférického prostředí na materiály a jejich povrchové úpravy lze pouze zkouškami v reálných prostředích za kontinuálního sledování parametrů prostředí. Tyto zkoušky jsou sice dlouhodobé, ale jejich výsledky jsou neocenitelné. Atmosférické korozní zkoušky spočívají ve vystavení vzorků vlivu atmosférických podmínek na zkušebních stanicích a v pravidelné kontrole vzorků. Vztah mezi korozními rychlostmi kovů a atmosférickými proměnnými je složitý a výsledky zkoušek nelze plně použít pro přesnou předpověď provozního chování. Životnost materiálů nebo povrchových úprav lze ověřit pouze dlouhodobými zkouškami v reálných prostředích.

2.2 Vliv korozního napadení na funkční vlastnosti povlaků

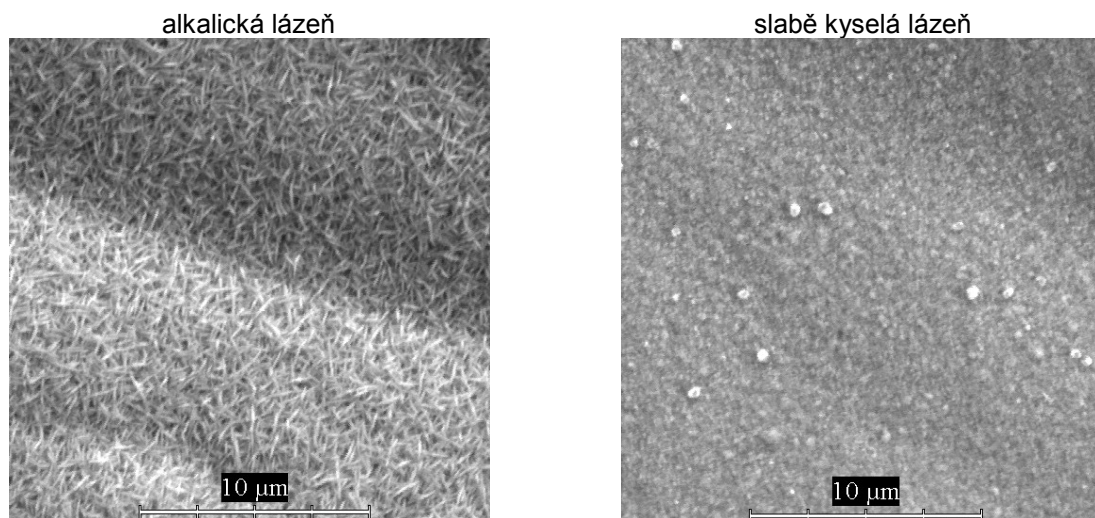
Povrchové úpravy kovových materiálů se používají pro dosažení určitých vlastností, které základní kovový materiál nemá – mechanických, elektrických, optických, chemických, atd.. Povlaky mají na výrobcích a jednotlivých součástkách celou řadu mechanických vlastností: tvrdost, tažnost, odolnost proti deformaci, odolnost proti opotřebení, a dále i elektrické vlastnosti: vodivost, pájitelnost, atd..

Technologické a funkční podmínky zpracování materiálu významně ovlivňují fyzikální a chemické vlastnosti povrchu kovu nebo povlaku [6]. Elektrolytické zinkové povlaky mají relativně rovnoměrné složení. Povlaky se vylučují ze sulfátových nebo chloridových lázní. Podmínky elektrolytického procesu (alkalické nebo kyselé lázně, stejnosměrný proud, pulzní vylučování) zásadně ovlivňují vlastnosti zinkových povlaků (velikost zrn, morfologii povrchu, orientaci vyloučených krystalů) [7]. Kompaktní struktura zinkového povlaku vyloučeného stejnosměrným proudem je prvním předpokladem dosažení dobrých protikorozních vlastností (Obrázek 2).

Elektrická vodivost zinkových povlaků s vrstvou žlutého chromátu je relativně vysoká, hodnota elektrického odporu povlaku o tloušťce 8 μm byla naměřena jako 2 $\Omega\cdot\text{m}$ [8]. V případě korozního napadení zinku se tvoří vrstvy korozních produktů, které velmi negativně ovlivňují vodivost povrchu zinkového povlaku. Po korozních zkouškách byla vodivost povlaku neměřitelná.

U tenkých elektrolytických povlaků se pro hodnocení tvrdosti používá parametr mikrotvrdosti, protože při jeho měření nejsou výsledky ovlivněny tvrdostí vlastního podkladového kovu. Pro měření mikrotvrdosti elektrolytických povlaků se nejčastěji používá tzn. Vickersova (HV) nebo Knoopova (KHN) metoda, kdy se hodnotí deformace povlaku způsobená zatlačováním zkušebního hrotu, např. diamantového jehlanu. Mikrotvrdost povlaku je mnohdy vyšší než tvrdost téhož materiálu, např. hutního zinku, což je důsledek odlišného modulu a meze pružnosti materiálu povlaku, které způsobuje zmenšení vtisku. Mikrotvrdost zinkového povlaku je 30 HV (50 g) [9]. Tažnost je vlastnost charakterizující schopnost povlaku odolávat následným deformacím.

Obrázek 2 – Struktura zinkových povlaků



V automobilovém průmyslu jsou třecí vlastnosti povlaků specifikovány do dvou základních tříd podle součinitele tření 0,12 - 0,18 a 0,09 - 0,14. Součinitel tření je ovlivněn typem zinkování a chromátování (Tabulka 5). Pro úpravu kluzných vlastností zinkových chromátovaných povlaků se k chromátovací lázni přidávají speciální aditiva. Povrchová úprava, popř. její poškození může mít výrazný vliv na spojovací prvky typu šroubů, matic, apod. - na jejich utahovací moment a úhel pootočení při daném utahovací momentu, předepínací síly, tření pod hlavou a tření v závitech [10].

Tabulka 5 - Součinitelé tření pro zinkové povlaky s chromátováním (fy Dipsol of America, Inc.)

Způsob zinkování	Chromát Cr ^{VI}		Chromát Cr ^{III}		Chromát Cr ^{III} + aditiva	
	Šroub M10 (20kNHr)	Šroub M6 (3 kNHr)	Šroub M10 (20kNHr)	Šroub M6 (3 kNHr)	Šroub M10 (20kNHr)	Šroub M6 (3 kNHr)
kyanidová lázeň	0,38	0,36	0,40	-	0,33	0,34
alkalická lázeň	0,46	0,37	0,49	-	0,36	0,34
kyselá lázeň	0,32	0,33	0,35	-	0,33	0,32

V Tabulce 6 jsou uvedeny momenty potřebné pro uvolnění utaženého šroubového spoje zinkového povlaku o tloušťce 8 µm se následnou pasivací žlutým chromátováním na šroubech po urychlené cyklické korozní zkoušce GM 9540P v trvání 80 a 120 cyklů [8]. Tyto zkoušky byly dále provedeny i pro slitinový povlak Zn/Ni (11% Ni) s následnou pasivací žlutým chromátováním a zinkové mikrolamelové povlaky. Se zvyšujícím se korozním napadením povlaku šroubu i matice dochází k zvýšení momentu potřebného pro uvolnění šroubového spoje – hodnoty jsou vyšší pro zinkový povlak než pro slitinový povlak Zn/Ni.

Tabulka 6 – Momenty potřebné pro uvolnění utaženého šroubového spoje (Nm)

Povlak	Původní hodnoty		80 cyklů korozní zkoušky		120 cyklů korozní zkoušky	
	PT	FR	PT	FR	PT	FR
zinek	33,0	23,4	171,8	306,4	124,3	109,8
slitinový ZnNi	27,9	16,7	128,8	-	162,7	-

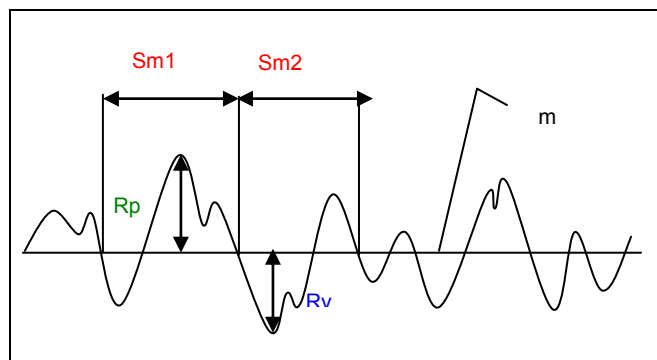
PT – šroubový spoj se samojistnou maticí

FR – šroubový spoj s běžnou maticí

Z hlediska funkce součástky, např. tření, jsou velmi důležité geometrické vlastnosti povrchu. ČSN EN ISO 4287 *Geometrické požadavky na výrobky (GPS) - Struktura povrchu: Profilová metoda - Termíny, definice a parametry struktury povrchu* stanoví termíny, definice a parametry pro určování struktury povrchu (drsnosti, vlnitosti a základního profilu) profilovou metodou. Drsnost je souhrn nerovností povrchu s relativně malou vzdáleností, které nevyhnutelně vznikají při výrobě nebo jejím vlivem. Norma ČSN EN ISO 4287 charakterizuje povrch několika parametry:

- P – parametr vypočítaný z primárního profilu – profilu, který vznikne řezem skutečného povrchu definovanou plochou,
- R – parametr vypočítaný z profilu drsnosti – profilu, který se odvodí z primárního profilu potlačením složek s dlouhou vlnovou délkou profilem λ_c (Obrázek 3),
- W – parametr vypočítaný z profilu vlnitosti – profilu, který se odvodí z primárního profilu použitím profilových filtrů λ_f a λ_c .

Obrázek 3 - Příklad parametrů drsnosti profilu



R_z - největší výška profilu

R_a - střední aritmetická odchylka profilu

R_v - největší hloubka prohlubně profilu

R_p - maximální výstupek

m - střední čára profilu - má tvar geometrického povrchu (tj. přímky, kružnice, evolventy apod.), je paralelní s hlavním směrem profilu a rozděluje zjištěný povrch tak, že v rozsahu základní délky je součet čtverců úchylek tohoto profilu od střední čáry m minimální. Na grafickém záznamu povrchu profilu se střední čára prokládá tak, aby součty ploch po obou jejích stranách byly v rozsahu základní délky stejné

S_m - střední šířka profilu

Výška nerovností profilu R_z se vypočítá z deseti bodů měření

$$R_z = \frac{\sum_{i=1}^5 |y_{pmi}| + \sum_{i=1}^5 |y_{rmi}|}{5}$$

kde y_{rmax} – vrchol největšího výstupku

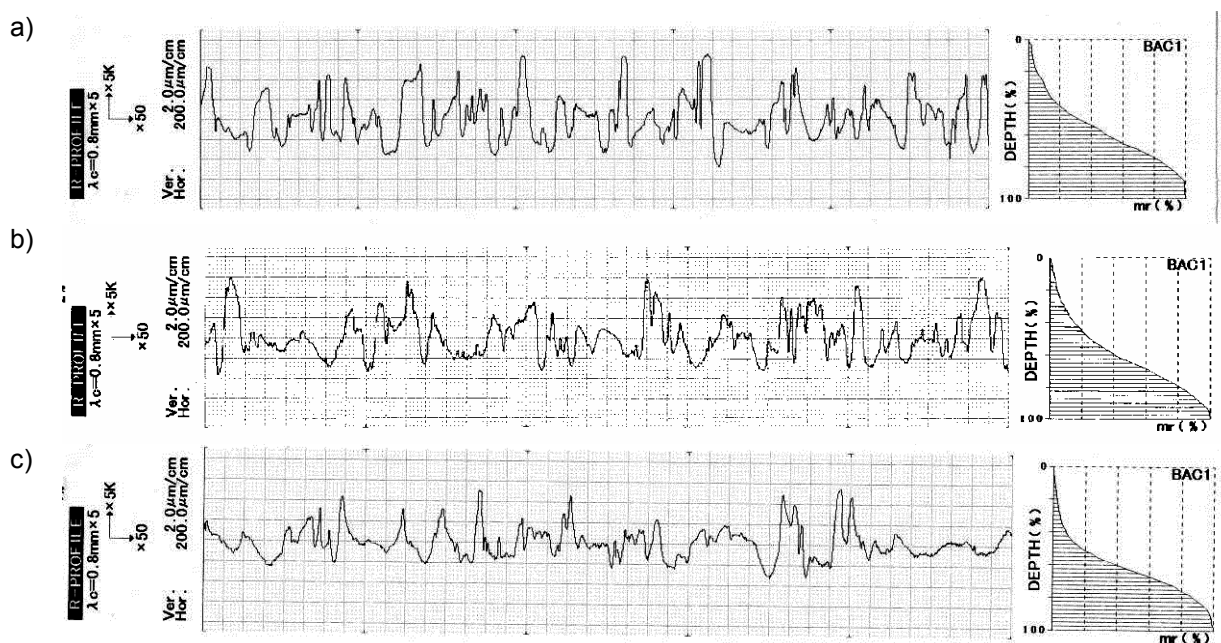
y_{pmax} - nejnižší bod prohlubně

Strukturu povrchu lze měřit dotykovými profilometry. Po zinkování, resp. po zinkování a chromátování dochází k velmi mírnému poklesu charakteristik drsnosti ve vertikálním směru (střední aritmetické odchylky profilu R_a , nejvyšší výšky profilu R_z , celkové výšky profilu R_p) a k mírnému zvýšení počtu výstupků na jednotku délky, tj. k mírnému snížení rozestupu výstupků (střední šířky prvku profilu S_m) (Tabulka 7 a Obrázek 4).

Tabulka 7 – Drsnost povrchu

Parametr drsnosti (μm)	Ocel po válcování za studena	Elektrolyticky vyloučený zinkový povlak	Zinkový povlak s chromátováním
R_a	0,961	0,795	0,674
R_z	5,173	4,393	4,130
R_t	6,224	5,466	5,524
RS_m	148,1	186,2	222,0
RP_c	67,75	54,53	45,70

Obrázek 4 – Drsnost povrchu a) válcovaného ocelového podkladu, b) zinkovaného povlaku a c) zinkového povlaku s chromátováním



Obecně se při korozním poškození mění jen některé z funkčních vlastností kovových povlaků: ztráta celistvosti, vznik pórů, změna lesku, změny elektrických vlastností a změny třecích, kluzných vlastností. Ke změně fyzikálně mechanických vlastností (tvrdosti, pevnosti v ohybu, odolnosti proti úderu, apod.) prakticky nedochází.

Funkcí studovaných povlaků - elektrolytických povlaků zinku, resp. slitinových zinkových povlaků, s dodatečnou ochranou chromátováním - je především zajištění protikorozní ochrany podkladovému materiálu. Pro hodnocení životnosti všech typů protikorozních povrchových úprav je nutné nejprve stanovit přípustnou mez znehodnocení povlaků, tj. při jaké úrovni poškození povlaku je ještě zachována jeho funkčnost. Z hlediska protikorozní ochrany kovových povlaků je často jako mezní životnost uváděn vznik korozního napadení podkladového kovu na 5% plochy. V případě kovových povlaků, a především zinkových povlaků, je životnost protikorozní ochrany přímo úměrná tloušťce povlaku.

Základní fyzikálně-mechanické vlastnosti alternativních povlaků jsou uvedeny v dalších Kapitolách, pokud je výrobcí pro tyto povlaky uvádějí.

2.3 Korozní zkoušky povrchových úprav

V automobilovém průmyslu jsou používány materiály a systémy povrchových úprav před zavedením do výroby ověřeny nejen několikaletými provozními zkouškami v náročných reálných podmínkách, ale i urychlenými laboratorními zkouškami. Laboratorní testy se soustředí na ověření vlastností materiálů a povrchových úprav ve vybraných podmínkách prostředí, např. vysoké vlhkosti a extrémní teplotě. Při klimatických zkouškách jsou vozidla vystavena cyklickému namáhání vysokou relativní vlhkostí (95% při 50°C) a teplotou (max. 65°C); na slunci může být teplota interiéru až 70°C. Za těchto podmínek jsou materiály a povrchové úpravy zkoušeny na odolnost proti korozi a na životnost.

Mezi významné vlastnosti pro hodnocení jakosti protikoročních ochranných povlaků povrchových úprav urychlenými korozními zkouškami [11]. Korozní zkoušky se provádí za účelem ověření korozního chování materiálů nebo povrchových úprav v různých podmínkách. Pro provádění korozních zkoušek existuje celá řada technických norem, od mezinárodních až po oborové/podnikové, které jsou v automobilovém průmyslu velmi často upřednostňovány. Zkoušky jsou relativně dlouhodobé (dny, resp. cykly). Korozní zkoušky se provádějí na speciálních vzorcích nebo na části výrobků, součástí a dílů ze sériové výroby.

Korozní zkoušky probíhají v korozních komorách, kde jsou povlaky vystaveny účinkům zvýšené teploty, vysoké relativní vlhkosti a přítomnosti stimulantů koroze (chloridy, sírany, ozon, oxidy dusíku aj.). Přímořské prostředí s vysokou salinitou ovzduší a/nebo posyp vozovek v zimních měsících mají významný vliv na rozsah koroze vozidel, proto se významnou součástí řady zkušebních předpisů v automobilovém průmyslu stala korozní zkouška v solné mlze. Zkouška byla původně zaměřena k napodobení účinků přímořské atmosféry na kovy, postupně se však rozšířila na rozsáhlý sortiment ochranných povlaků organických i anorganických a v současné době zaujímá významné místo v laboratorním zkušebnictví pro svou rychlost, reprodukovatelnost a všestrannou použitelnost. Její nevýhodou je, že prakticky nelze formulovat obecný vztah mezi skutečnou životností ochranných povlaků a trváním zkoušky, výsledky zkoušky nelze považovat za přímou informaci o korozní odolnosti zkoušených materiálů. Pro hodnocení ochranných vlastností kovových povlaků existuje několik zkušebních postupů specifikovaných např. v normách:

- ČSN EN ISO 9227 *Korozní zkoušky v umělých atmosférách. Zkoušky solnou mlhou*
- ČSN ISO 6888 *Zkouška s SO₂ s povšechnou kondenzací vlhkosti*
- ČSN ISO 4541 *Kovové a jiné anorganické povlaky. Korozní zkouška CORRODKOTE*
- ČSN EN ISO 6270-1 *Stanovení odolnosti proti vlhkosti. Kontinuální kondenzace*

Při korozi vznikají korozní zplodiny jak z kovového povlaku, tak z podkladového kovu podle intenzity a doby působení korozního prostředí. V závislosti na povlaku a podkladovém kovu i na korozním prostředí mohou být vzhled a rozložení korozních zplodin velmi rozdílné. Kovové povlaky na kovových podkladech jsou anodické nebo katodické vůči podkladu. Pro provedení korozních zkoušek se při hodnocení těchto povlaků z hlediska koroze sledují dvě jejich funkce:

- schopnost povlaku chránit podklad proti korozi a zabránit tak znehodnocení podkladového kovu;
- schopnost povlaku zachovat si celistvost a uspokojivý vzhled.

Po zkouškách se hodnotí zhoršení vlastností povlaku a podkladového kovu. Jako vady ochrany se považují korozní krátery, důlky, skvrny způsobené korozi podkladu, puchýře, atd. Jiné vady mohou být z korozního hlediska nepodstatné, ale mohou významně ovlivňovat vzhled např. změna barevného odstínu, zmatnění, trhliny. Zkoušené vzorky nebo díly se hodnotí vizuálně - při dobrém osvětlení, prohlíží se před čištěním, ale po oschnutí. Pokud jsou na vzorku nánosy nečistot, solí, rozpustných korozních produktů, které zakrývají vady, je možné povrch jemně opláchnout. Výsledky zkoušek se hodnotí rozdílně pro povlaky anodické a katodické k podkladu, viz ČSN EN ISO 10289 *Metody korozních zkoušek kovových a jiných anorganických povlaků na kovových podkladech. Hodnocení vzorků a výrobků podrobených korozním zkouškám*.

Normy obsahují stupnice hodnocení a obrazové přílohy se standardy znázorňujícími maximální rozsah koroze přípustný pro daný stupeň hodnocení. Norma ČSN EN ISO 10289 zavádí klasifikaci typů znehodnocení povlaku a oddělené vyhodnocování pro dvě funkce povlaků (Tabulka 8), která byla využita i pro hodnocení studovaných povrchových úprav:

- stupeň ochrany (R_p) vztahující se na korozi podkladového kovu;
- stupeň změny vzhledu (R_A) vztahující se na znehodnocení povlaku.

Normou definovaný číselný systém hodnocení vychází z plochy podkladu s projevy koroze a je dán vztahem

$$R_p = 3 (2 - \log_{10} A)$$

kde A je procentuální podíl celkové plochy, která vykazuje korozi podkladového kovu. Stupeň 10 připadá na povrch bez jakýchkoli projevů koroze podkladového kovu. V případě zinkových povlaků anodických vůči podkladovému kovu může extrémní objem korozních zplodin vzniklých na povlaku znemožnit posouzení stupně ochrany. Normu lze použít pro zkušební vzorky nebo součásti, jejichž celkovou plochu lze určit.

Tabulka 8 – Stupně ochrany (R_p) a změny vzhledu (R_A)

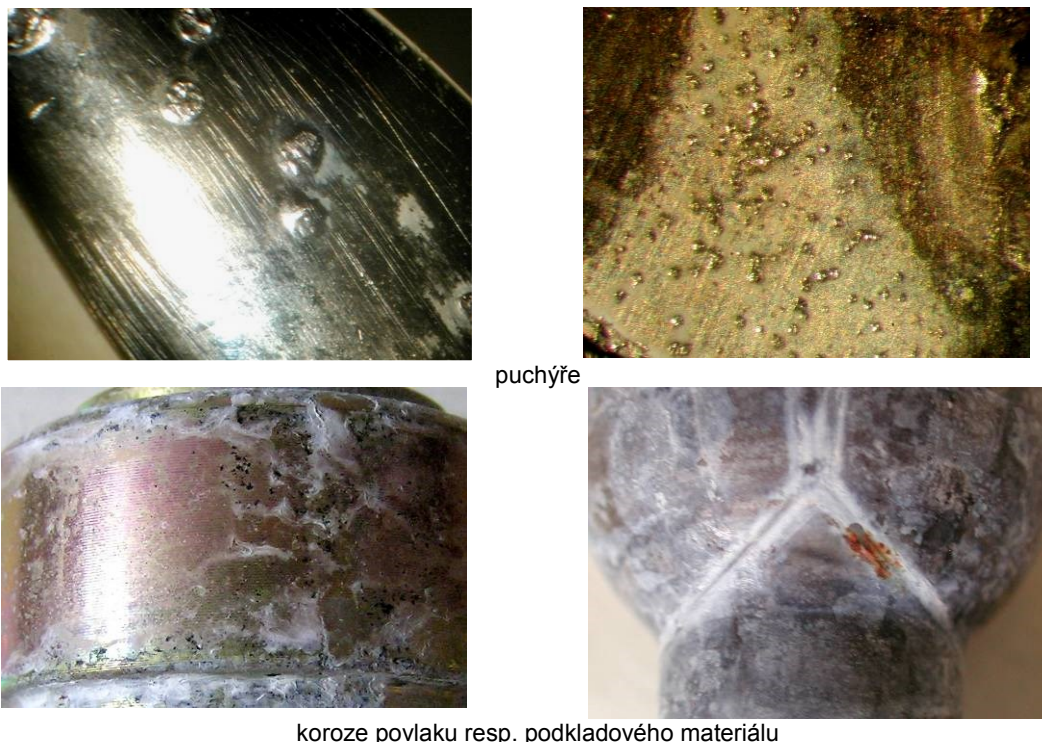
Plocha vad A (%)	Stupně R_p nebo R_A
Bez vad	10
$0 < A \leq 0,1$	9
$0,1 < A \leq 0,25$	8
$0,25 < A \leq 0,5$	7
$0,5 < A \leq 1,0$	6
$1,0 < A \leq 2,5$	5
$2,5 < A \leq 5,0$	4
$5,0 < A \leq 10$	3
$10 < A \leq 25$	2
$25 < A \leq 50$	1
$50 < A$	0

Schopnost povlaku chránit podkladový kov proti korozi – stupeň ochrany – se vyhodnocuje na základě vzniku korozních kráterků, důlků, korozních zplodin, puchýřků a jakékoliv jiné vady způsobující korozi podkladového kovu (Tabulka 9 a Obrázek 5). Některé vady, např. puchýře, mohou vznikat v povlaku, v podkladovém kovu, na rozhraní mezi povlakem a podkladovým kovem nebo mezi jednotlivými vrstvami povlaku.

Tabulka 9 – Klasifikace typů znehodnocení povlaku

A	Skvrny anebo změna barevného odstínu způsobené znehodnocením povlaku (jiné než korozní zplodiny podkladového kovu)
B	Zmatnění se slabou nebo žádnou viditelnou korozi povlaku
C	Korozní zplodiny anodických povlaků (zinkových)
D	Korozní zplodiny katodických povlaků
E	Povrchové důlky (korozní důlky nepronikají k podkladovému kovu)
F	Odlupování, odprýskávání
G	Vznik puchýřů
H	Vznik prasklin
I	Vznik kraketáže (sít' trhlinek)
J	Vějířky nebo vady hvězdicovitého tvaru

Obrázek 5 – Příklady vad a korozního napadení elektrolytických povlaků po zkouškách

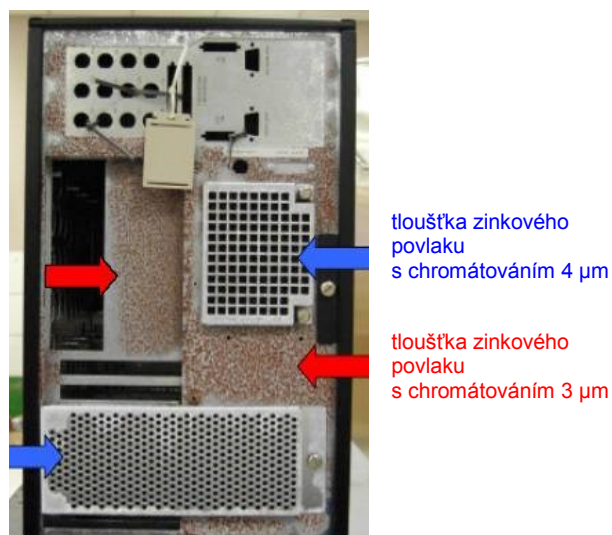


Pro hodnocení korozní odolnosti zinkových povlaků v podmínkách urychlených korozních zkoušek jsou dlouhodobě používána dvě základní kritéria:

- doba do vzniku korozních produktů zinkového povlaku („bílá rez“) - znehodnocení povlaku typu C,
- doba do vzniku korozních produktů podkladové oceli („červená rez“).

První kritériu je ovlivněno korozní odolností samotného zinkového povlaku resp. korozní odolností dodatečně aplikovaných pasivních vrstev, ale druhé kritérium je ovlivněno především tloušťkou zinkového povlaku (Obrázek 6).

Obrázek 6 - Elektrolyticky zinkované prvky skříně počítače po urychlené korozní zkoušce v neutrální solné mlze



Vzhledem k velkému počtu urychlených korozních zkoušek a potřebě alespoň přibližné transformace jejich výsledků na reálné podmínky prostředí je připravována norma ISO/WD *Corrosion of metals and alloys — Corrosion tests in artificial atmospheres — Guideline for selection of accelerated corrosion test for product qualification*. Součástí této normy jsou doporučení pro výběr urychlených korozních zkoušek podle typu povrchové úpravy a podle použité výrobku (Tabulka 10 a 11) a dále i porovnání korozních úbytků uhlíkové oceli a zinku v různých dobách expozice odpovídající úbytkům těchto materiálů po cca 10 letech expozice v atmosférickém prostředí se stupněm korozní agresivity C3 - Tabulka 12. Při pouhém porovnání korozních úbytků zinku je faktor urychlení v podmínkách zkoušky neutrální solnou mlhou dle ČSN EN ISO 9227 5krát až 6krát, a tedy 24 h zkoušky může odpovídat cca 188 h expozice v atmosférickém prostředí s korozní agresivitou stupně C3. V reálných atmosférických podmínkách ČR působí ale jiné faktory prostředí a zvýšený vliv chloridů je časově omezen, a to i v provozu automobilu.

Tabulka 12 - Hmotnostní úbytky uhlíkové oceli a zinku v různých urychlených korozních zkouškách

Zkušební metoda / doba zkoušky	Hmotnostní úbytky (g.m ⁻²)	
	uhlíková ocel	zinek
atmosférické prostředí se stupněm korozní agresivity C3 - 10 let	400 - 940	40-140
EN ISO 9227 - 19 dnů (tj. 456 h) - zkouška A	480 - 860	240 - 710
ISO 14993 - 7 dnů - zkouška C	530 - 800	100 -170
ISO 16151 A - 12 dní - zkouška C	460 - 880	140 -250
ISO 16151 B - 15 dnů - zkouška C	470 - 870	15 - 50
ISO 16701 - 19 dnů - zkouška C	630 - 710	25 -35
ISO 21207 B - 24 dnů - zkouška E	670	104
ISO 11997-1:C2 - 32 dní - zkouška C	670	241
ISO 11474 - 4 měsíce - zkouška C	670	63

Pro kovy a slitiny kovů včetně konverzních povlaků obecně, ale i pro prostředí automobilu s vysokým korozním namáháním, jsou připravovanou normou doporučovány cyklické korozní zkoušky kombinující působení solné mlhy s dalšími korozními stimulatory: kondenzací a působením plyných znečištění. V reálném korozním procesu, které cyklické zkoušky modelují, se výrazně projevují i období sucha, kdy dochází k určitým transformacím jak povrchových vrstev, tak vrstev úsad a korozních produktů. V automobilovém průmyslu jsou zavedené oborové testy: např.

- urychlená cyklická zkouška General Motors GM9540P zahrnující vliv solné mlhy (čtyřikrát krátký postřik 1,25% roztokem obsahujícím 0,9% NaCl, 0,1% CaCl₂ a 0,25 % NaHCO₃ s pH mezi 6,0 a 8,0 s periodou 90 min při 25°C a 30-50% RV, poslední perioda je 210 min), vlhkosti (8 h při 50° a 95-100% RV), sucha a tepla (8 h při 60° a < 30% RV) v trvání 80 cyklů (1 cyklus = 24 h) odpovídá 10 letům provozu automobilu. Pro speciální požadavky byla doba zkoušky prodloužena na 120 cyklů [8].
- urychlená zkouška VDA (Verband der Automobilindustrie, SRN) zahrnující vliv neutrální solné mlhy (24 h), cyklický vliv vlhkosti a teploty (8 h 100%RV a 40°C a 16 h 100% RV a 23°C) a laboratorního prostředí (48 h). Obvyklá doba zkoušky je 10 cyklů.
- zrychlená zkouška PV 1210 zahrnující vliv neutrální solné mlhy (4 h) a vliv vlhkosti a teploty (16 h 100%RV a 40°C) v rámci 1 cyklu. Po 5 cyklech korozního namáhání jsou vzorky umístěny 48 h v laboratorním prostředí. Obvyklá doba zkoušky je 30 až 60 cyklů (dnů).

Jak je uvedeno v Kapitole 1.1 korozní působení některých prostředí automobilu je ovlivněno úsadami prachu, posypových solí apod.. Pro simulaci vlivu těchto posypových solí na korozi exponovaných kovů byla navržena modelová cyklická zkouška zahrnující 12 týdnů expozice: 6 h expozice při 40°C a 50% RV a 18 h expozice při 40°C a 80% RV [4]. Před zkouškou byly na povrch zkoušených materiálů naneseny nasycené roztoky různých solí (mořská sůl, posypové sole různého složení). Základním faktorem ovlivňujícím korozní působení modelových roztoků byla jejich hodnota pH. Vliv pH a chemického složení prachu na korozi základních kovů včetně zinku byl studován urychlenými laboratorními zkouškami (Tabulka 13) [12].

Tabulka 10 - Vhodnost korozní zkušební metody pro různé oblasti použití výrobku - výběr

Oblast použití		Vhodnost použití různých korozních zkoušek					
Popis	Korozní agresivita	A (solná mlha)	B (střídavý ponor)	C (cyklická zkouška kondenzační se solnou mlhou)	D (zkouška se znečištěním ovzduší)	E (zkouška se znečištěním ovzduší, sušením a solnou mlhou)	F (kondenzační zkouška)
Automobilový průmysl	Podvozek (C4-C5)	N	U	P	-	P	-
	Součásti motoru (C2-C4)	N	U	P	-	P	-
	Prostor pro cestující (C1)	-	-	-	P	-	P
Elektronická a elektrická zařízení	Velmi vysoká (GX)	U	U	U	-	P	P
	Vysoká (G3)	U	U	U	-	P	P
	Střední až nízká (G1-G2)	-	-	-	P	-	P

(P = doporučená metoda, U = metoda vhodná pro porovnání podobných výrobků, N = nevhodná metoda, možné použít pouze pro kontrolu kvality povrchové úpravy výrobku)

Tabulka 11 - Vhodnost korozní zkušební metody pro různé materiály a povrchové úpravy - výběr

Kovové materiály	Vhodnost použití různých korozních zkoušek					
	A (solná mlha)	B (střídavý ponor)	C (cyklická zkouška kondenzační se solnou mlhou)	D (zkouška se znečištěním ovzduší)	E (zkouška se znečištěním ovzduší, sušením a solnou mlhou)	F (kondenzační zkouška)
Kovy a slitiny	N	U	P	-	P	-
Kovy s konverzními povlaky	N	U	P	-	P	-

(P = doporučená metoda, U = metoda vhodná pro porovnání podobných výrobků, N = nevhodná metoda, možné použít pouze pro kontrolu kvality povrchové úpravy výrobku)

Tabulka 13 - Korozní úbytky zinku ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$) po 1, 2, 10, 20 a 30 dnech expozice při 100% RV

Nános úsad	Doba expozice (dny)				
	1	2	10	20	30
-	0,54	1,17	1,51	1,53	1,76
reálný prach ¹	0,98	1,15	1,79	1,83	1,92

¹⁾ pro zkoušky byl použit prach odebraný na atmosférické stanici Kopisty

Urychlené laboratorní zkoušky mohou poskytnout jen obecnou představu o korozním chování systému povrchové úpravy. Transformace výsledků zrychlených zkoušek na hodnoty životnosti v reálných podmínkách není jednoduchá a jednoznačná. V reálných podmínkách použití testovaných výrobků není většinou korozní agresivita prostředí taková, aby došlo až ke korozi podkladového kovu, resp. doba do vzniku korozního napadení podkladového kovu může být velmi dlouhá.

Jedině dlouhodobé (minimálně roční) korozní zkoušky na atmosférických stanicích v prostředí s definovanou korozní agresivitou nebo provozní zkoušky poskytují výsledky o chování a odolnosti povlaků v reálných prostředích. V literatuře je jen omezené množství údajů o zkoušení korozní odolnosti elektrolytických zinkových povlaků, popř. zinkových chromátovaných povlaků v atmosférických podmínkách [13 - 19]. Obecně se předpokládá, že korozní rychlost zinku a různých zinkových povlaků je obdobná, ale byly publikovány i výsledky atmosférických a elektrochemických zkoušek různých zinkových povlaků, ze kterých je zřejmé, že elektrolytický zinkový povlak má výrazně vyšší korozní odolnost než hutní zinek a žárový zinkový povlak (Obrázek 7) [13].

Obrázek 7 – Korozní odolnost různých zinkových povlaků v průmyslové atmosféře



Elektrolytický povlak zinku o tloušťce $15\ \mu\text{m}$ byl exponován po dobu 4 let v atmosférickém prostředí 11 lokalit ve Španělsku, okolí Barcelony [14]. Roční korozní úbytky byly relativně rovnoměrné, a to $0,8\ \mu\text{m}\cdot\text{r}^{-1}$ ve venkovských a městských atmosférách, $1,2\ \mu\text{m}\cdot\text{r}^{-1}$ v průmyslových atmosférách a $4,2\ \mu\text{m}\cdot\text{r}^{-1}$ v přímořské atmosféře. Tyto údaje jsou v souladu s hodnotami uváděnými pro korozní rychlosti zinku dle ČSN ISO 9223 v těchto prostředích. Při expozici ve Skandinávii v prostředí s korozní agresivitou stupně C3 bylo zjištěno, že se roční korozní hmotnostní úbytky vzorků se zinkovým chromátovým povlakem zvyšovaly od 1,0 do $1,6\ \text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{r}^{-1}$. Po 1 roce expozice se ochranný účinek zinkového chromátovaného povlaku výrazně snížil a po 5 letech expozice již byly korozní úbytky chromátovaných vzorků stejné jako vzorků pouze se zinkovým povlakem, tj. chromátový povlak již neposkytuje žádnou ochranu zinkovému povlaku [18]. Životnost chromátových povlaků je nutno posuzovat v souvislosti s korozní agresivitou prostředí. Při expozici zinkových povlaků a zinkových

povlaků s chromátováním v přímořské atmosféře byl po prvním roce expozice zjištěn rozdíl v korozní rychlosti těchto dvou povlaků 0,4 - 0,5 $\mu\text{m}\cdot\text{r}^{-1}$.

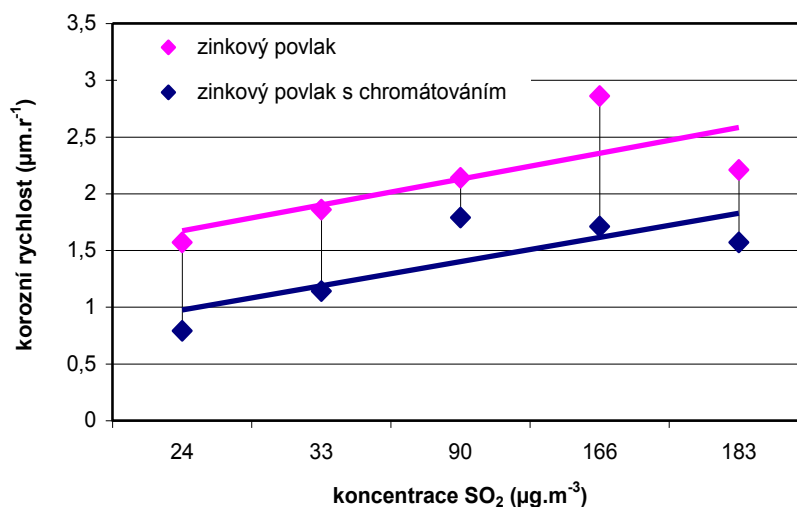
Údaje o atmosférické korozi Zn, Zn/Fe, Zn/Co, a Zn/Ni elektrolytických povlaků po expozici v přímořských a městských atmosférách ve vlhkých, tropických oblastech po dobu 3 let ukazují, že Zn-Ni a Zn-Co povlaky vykazují vyšší korozní odolnost než Zn a Zn/Fe povlaky [19]. Korozní produkty vzniklé na těchto vzorcích byly analyzovány rtg. difrakční metodou (XRD) a rtg. fotoelektronovou spektroskopií (XPS). Jako dominantní sloučeniny korozních produktů byly stanoveny chlorhydroxysíran sodný ($\text{NaZn}_4\text{Cl}(\text{OH})_6\text{SO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$) a hydroxychlorid zinečnatý ($\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$), jejichž amorfní struktura a vlastnosti oxidické fáze mají vliv na korozní odolnosti. ZnNi povlak o tloušťce cca 6 μm byl také expován po dobu 12 měsíců v městské (korozní agresivita C3) a přímořské (korozní agresivita C5), ale vzorky byly hodnoceny pouze z hlediska struktury a složení korozních produktů [20]. Také v tomto případě byly korozní produkty tvořeny pouze sloučeninami zinku – hydrogenuhličitanu a v městské atmosféře také hydroxidem ($\beta\text{-Zn}(\text{OH})_2$).

Ve SVUOM byly v letech 1974-1981 exponovány vzorky s povlakem 30 μm žárového zinku s a bez chromátování na atmosférických stanicích s různou korozní agresivitou. Výsledky jsou uvedeny v Tabulce 14 a na Obrázku 8. V prostředí s vysokou korozní agresivitou prodloužilo chromátování životnost zinkových povlaků cca o 2 roky. Chromátový povlak se uplatnil v počátečním stádiu korozního procesu. Výsledky zkoušek prokázaly, že koroze zinku probíhá i v případě, že je chromátová vrstva ještě vizuálně zachována. Pravděpodobně je ale již jejich pasivační schopnost vyčerpána.

Tabulka 14 - Výsledky expozice vzorků žárově zinkovaných ocelových plechů (1974-1981)

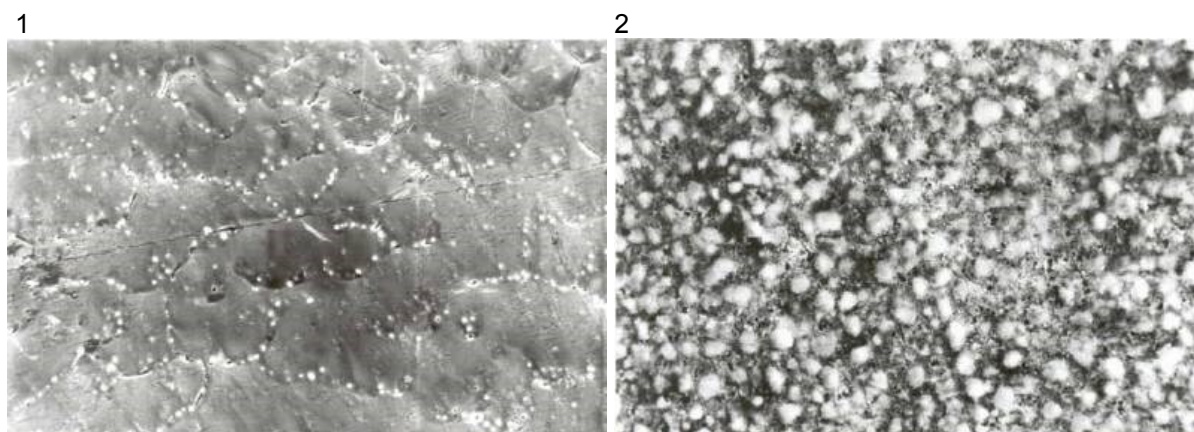
stanice	korozní agresivita (ČSN ISO 9223)	průměrná koncentrace SO_2 ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	zbytková tloušťka zinkového povlaku (μm)	
			bez chromátování	s chromátováním
Ústí n. Labem	C5	166	10,0	18,0
Kopisty	C5	183	14,5	19,0
Praha - Letňany	C4	90	15,0	17,5
Hurbanovo	C3	33	17,0	22,0
Kašperské Hory	C2	24	19,0	24,5

Obrázek 8 - Korozní rychlost zinkového povlaku bez a s chromátováním v atmosférických podmínkách s různou korozní agresivitou



Po dobu 3 let (2000 – 2002) byly v ovzduší města Košice exponovány oboustranně žárově pozinkované vzorky (ocel 11 305), tloušťka povlaku byla 25/25 μm . Korozní rychlost galvanicky zhotoveného zinkového povlaku v čistém prostředí se pohybovala v rozmezí 0,25 – 0,36 $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ [21]. Povrch povlaku zinku byl upraven chromátováním, bezbarvá konverzní vrstva měla plošnou hmotnost 30,3 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}$. Průměrná koncentrace znečištění na zkušební stanici byla 17,9 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ SO_2 a 52,6 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ NO_x . Spektroskopická kvantitativní chemická analýza složení povlaku na vzorcích před korozní zkouškou ukázala, že v povlaku se mimo Zn vyskytuje i Cr, Si, Pb, Al a C (Obrázek 8). Analýza povrchu vzorků po 3 letech expozice ukázala i přítomnost O, S, Cl, Ca a Fe ve vrstvě Zn. Zjištěný analytický signál Cr byl řádově nižší než před expozicí (0,2 atom. % resp. 0,1 atom. %), což dokumentuje, že aplikovaná konverzní vrstva na povlaku se prakticky již rozpustila, tj. přešla do okolního životního prostředí.

Obrázek 9 - Vzhled povrchu vzorku před (1) a po expozici (2)



Ke koroznímu napadení zinkového chromátovaného povlaku došlo ale např. při přepravě montovaných jednotek kotoučových brzd pro železniční vagóny z ČR do Číny již po cca 6 týdnech. Jednotka kotoučové brzdy je tvořena řadou různých částí vyrobených z rozdílných materiálů s různými povrchovými úpravami, tj. funkčními a/nebo protikorozními ochrannými povlaky. Povrchová úprava čepů byla dle specifikace provedena systémem Fe/Zn 10 c2C. Na Obrázku 10 jsou příklady korozního napadení těchto chromátovaných zinkových povlaků, které bylo způsobeno vlivem zvýšeného korozního namáhání při přepravě a vlivem nedodržení technických požadavků na dočasnou protikorozní ochranu.

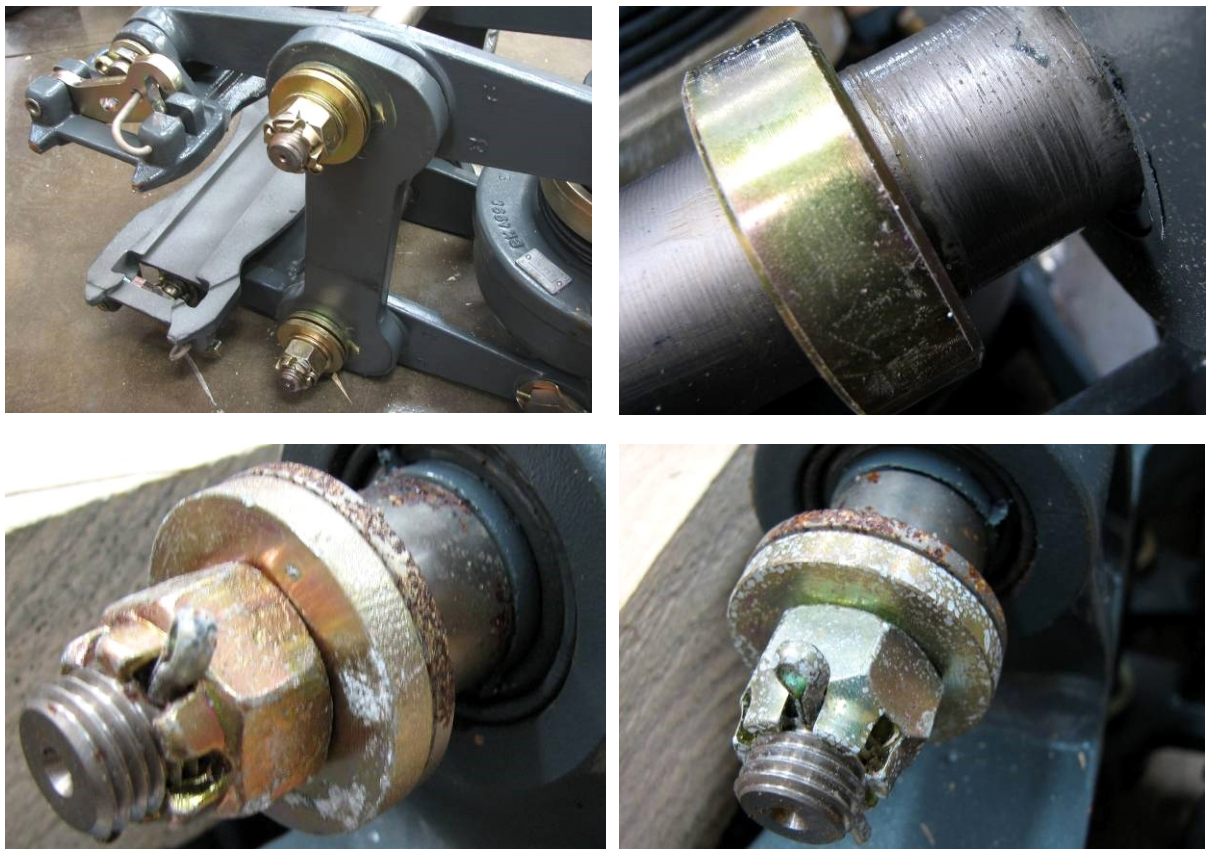
Výsledky dlouhodobého přímého sledování korozní odolnosti a chování povrchových úprav na bázi elektrolytického zinkového povlaku s následnou úpravou pasivací v reálných podmínkách nebyly publikovány.

3 Zinkové povlaky s dodatečnou úpravou chromátováním

Elektrolytické (galvanické) pokovování spočívá ve vylučování kovového povlaku z elektrolytu průchodem stejnosměrného proudu na záporné elektrodě (katodě) tj. na připravený povrch. Elektrolyticky nanášený povlak je definován jako ochranná kovová vrstva umístěná na povrch kovového výrobku jeho ponořením do vodního roztoku, kterým prochází elektrický proud.

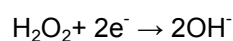
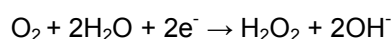
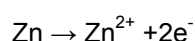
Elektrolytické zinkování patří mezi jednu z nejrozšířenějších povrchových úprav a ve světovém měřítku zaujímá více jak 68%. Povrchová úprava elektrolytickým zinkováním je běžně aplikována na řadě polotovarů (plechy), součástky, spojovací díly (šrouby, spojky, matice, závěsy, apod.), které jsou předmětem subdodávek pro konečnou montáž výrobků včetně automobilů.

Obrázek 10 - Korozní napadení chromátovaných zinkových povlaků po 6 týdnech zámořské dopravy

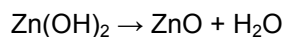
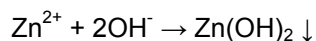


3.1 Korozní odolnost zinkových povlaků

Povlaky zinku chrání základní materiál – ocel - proti korozi. Zinek je elektrochemicky méně ušlechtilý kov než ocel a chrání ji i v místech pórů či drobnějších defektů v povlaku. Korozní napadení povlaku je dané podmínkami prostředí, tj. dobou, po kterou je povrch vystaven působení prostředí – především vlhkosti a znečištění. Koroze zinkového povlaku probíhá většinou souvisle v celé vrstvě přes porézní vrstvu korozních produktů jako anodické rozpouštění kovu a katodická redukce molekulárního kyslíku:



Hydroxid zinečnatý se vylučuje na povrchu kovu a dále reaguje na oxid zinečnatý:



Korozní produkty zinku jsou směsí ZnO, Zn(OH)₂, ZnCO₃, Zn₅(CO₃)₂(OH)₆, Zn₄SO₄(OH)₆.nH₂O a další, které jsou omezeně rozpustné a schopné vázat agresivní ionty, což podmiňuje relativně vysokou korozní odolnost zinku ve vnějších atmosférách (korozní rychlost zinku je cca 1 -2 μm.r⁻¹ v běžných atmosférických podmínkách ČR [22]). Tvorbou těchto vrstev dochází k omezení pronikání prostředí k povrchu kovu a ke snížení korozní rychlosti zinku. V případě povlaků anodických vůči podkladovému kovu (např. zinkový povlak na ocelovém podkladu) může objem korozních produktů na povlaku znemožnit posouzení rozsahu korozního napadení podkladu. Místní povrchová kontaminace či agresivní vrstvy (např. chloridy, formaldehyd, organické kyseliny) mohou výrazně místně zvýšit rychlost koroze. Při zvýšeném působení vlhkosti a specifických agresivních látek korozní rychlost zinku obvyklá v běžných atmosférických podmínkách prudce roste.

V kombinaci s různými dodatečnými povlaky mohou zajistit zinkové povlaky o tloušťce od 2,5 do 18 μm dostatečnou ochranu různým dílům po celou dobu jejich funkční životnosti v závislosti na podmínkách prostředí.

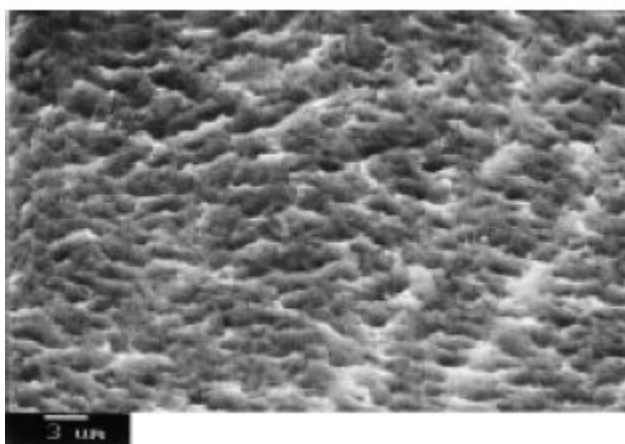
3.2 Mechanismus pasivace zinkových povlaků šestimocným chromem

Vyšší korozní odolnosti zinkových povlaků (žárových i elektrolytických) lze dosáhnout řadou úprav povrchu - jednou z technologií je pasivace. Pro vznik pasivního stavu, tj. chemické odolnosti povrchu kovu, je možné použít různých, často velmi odlišných postupů. Chemická odolnost kovu vzniká u každé skupiny látek jinými vlivy - pasivní stav se vytváří nejčastěji působením oxidačních látek. Při pasivaci se mění stav povrchu kovu, projevuje se dynamická rovnováha mezi silami, které vytváří ochrannou vrstvu, silami, které jí udržují v celistvém stavu (např. koncentrace oxidačního prostředí), a silami, které jí porušují. V případě velmi tenkých vrstev (inhibitory) zůstává vzhled povrchu kovu zachován nebo se v případě tlustších vrstev (konverzní povlaky) mění zbarvení povrchu vlivem interference povlaků (duhové zbarvení vznikající rozkladem světla ve vrstvě).

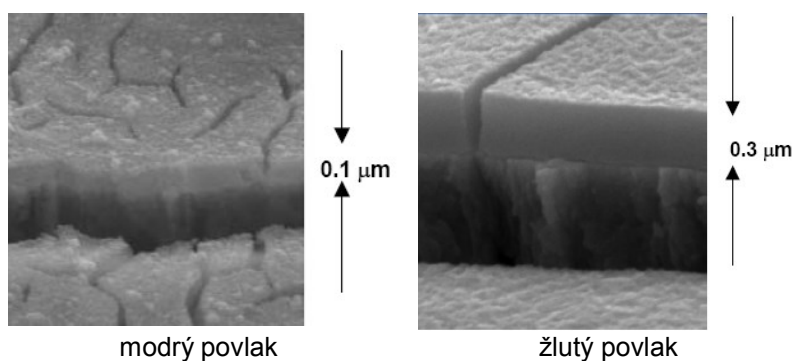
Konverzní povrchové úpravy na bázi sloučenin chromu jsou označovány jako „chromátování“, protože původně byl v pracovních lázních používán pouze šestimocný chrom ve formě chromátového iontu (první patent v r. 1936). Typické složení chromátových roztoků tvoří kyselina chromová, dichromany, chloridy, fluoridy, sírany, boritany, dusičnany a acetáty, které se používají v různých kombinacích a koncentracích podle požadovaných odstínů povlaků a vlastností vrstev.

Vrstva chromátů má velmi jemnou a relativně rovnoměrnou strukturu – Obrázek 11 [23]. Chromátové konverzní povlaky jsou zdrojem inhibitoru, který kromě prvotní bariérové ochrany poskytuje i dodatečnou ochranu podkladovému kovu. Amorfni charakter vrstvy umožňuje v případě průniku vlhkosti k vrstvě pohyb části chromanových iontů ve vrstvě a jejich difuzi k povrchu kovového podkladu. Konverzní povlak s aktivní ochrannou účinností umožňuje zacelení poškozeného místa v povlaku. Ve vrstvě obsažený Cr^{III}, složka oxidu, zajišťuje bariérové vlastnosti pasivní vrstvy a vyluhovatelný Cr^{VI} zajišťuje zacelování pasivní vrstvy. Vrstva má tloušťku od 50 nm do 2 až 3 μm (Obrázek 12).

Obrázek 11 – SEM konverzní chromátové vrstvy šestimocného chrómu na zinkové povlaku



Obrázek 12 - Vzhled a tloušťka vrstev pasivních chromátových povlaků



Celkový obsah šestimocného chrómu se v tradičních chromátových povlacích pohyboval od 6 do 50 % celkového obsahu chrómu - množství šestimocného a trojmocného chromu se lišilo podle typu povlaku, ale jednotlivé údaje se v literatuře liší - viz např. Tabulky 15 a 16 [24, 25]. Přibližně 70% aplikovaných povlaků elektrolytického zinku bylo následně upravováno duhovým (žlutým) chromátováním, tj. cca 48% všech aplikovaných elektrolytických kovových povlaků. Základní charakterizace chromátových povlaků je zavedena v řadě technických norem (kódy A, B, C, D, F).

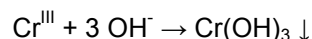
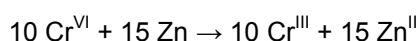
Tabulka 15 - Porovnání chromátových povlaků [24]

Typ povlaku	Celkový obsah Cr [mg.m ⁻²]	Obsah Cr ^{VI} [mg.m ⁻²]	Obsah Cr ^{III} [mg.m ⁻²]
Transparentní (Cr ^{III}) – A	30	0	30
Duhový (Cr ^{III}) – B	120	0	120
Duhový (Cr ^{VI}) – C	270	70	200
Olivový (Cr ^{VI}) – D	1000	40	960
Černý (Cr ^{VI}) – F	1000	70	930

Tabulka 16 - Porovnání chromátových povlaků [25]

Typ povlaku	Tloušťka povlaku [nm]	Celkový obsah Cr [mg.m ⁻²]	Obsah Cr ^{VI} [mg.m ⁻²]	Korozní odolnost v NSS [h do vzniku koroze zinkového povlaku]
Transparentní (Cr ^{III}) – A	25 - 80	30 - 40	< 0,1	20 – 40
Duhový (Cr ^{III}) – B	250 - 500	100 - 180	< 0,1	-
Duhový (Cr ^{VI}) – C	250 - 500	200 - 220	80 - 220	200 – 300
Olivový (Cr ^{VI}) – D	1000 - 1500	1000 - 1800	300 - 400	400 – 500
Černý (Cr ^{VI}) – F	250 - 1000	1000 - 1800	80 - 400	150 – 300

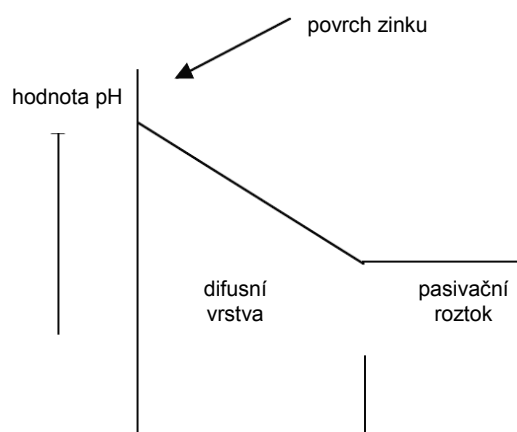
Tvorba chromátové vrstvy probíhá tak, že v první fázi dochází k rozpouštění zinku (úbytek cca 0,2 - 2 μm podle podmínek procesu), dále jestliže chromátový film obsahuje taková silná oxidační činidla jako je Cr^{VI}, probíhají tyto reakce a současně se na povrchu zvyšuje pH (Obrázek 13) [26]:



za vzniku komplexního pasivního filmu, který zabraňuje korozi zinkového povlaku:

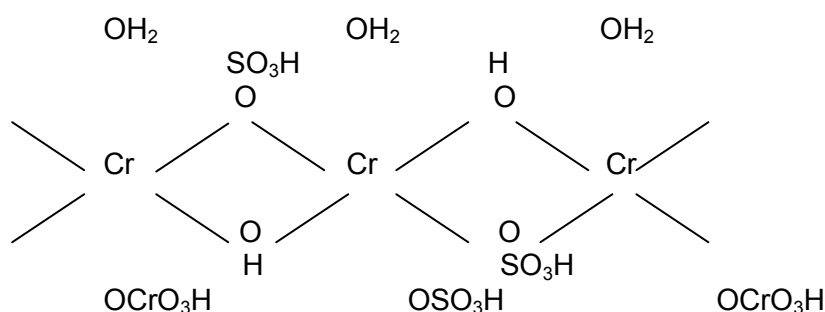


Obrázek 13 - Zvýšení pH na povrchu zinkové povlaku v pasivačním roztoku

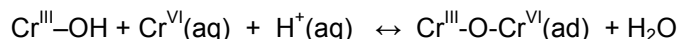


Po adsorpci na povrchu kovu je Cr^{VI} částečně nebo zcela redukován na Cr^{III} za vzniku Cr^{III}-O-Cr^{VI} polymeru (Obrázek 14). Chromátové konverzní vrstvy tvoří směs stabilních, málo rozpustných sloučenin hydratovaného trojmocného chromu (oxohydroxidy) [27, 28], oxidů upravovaného kovu a absorbovaných rozpustných sloučenin šestimocného chromu [29].

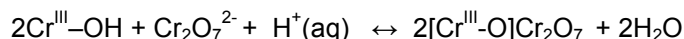
Obrázek 14 - Chemická vazba chromátové vrstvy šestimocného chromátu



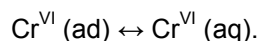
Konverzní chromátový povlak má trojrozměrnou porézní nerozpustnou vrstvu Cr^{III} (viz Obrázek 14), kde se vyskytují oxyhydroxylové skupiny umožňující ve vodném prostředí, tj. i ve vrstvě absorbované atmosférické vlhkosti (viz Obrázek 15), vazbu $\text{Cr}^{\text{III}}\text{-O-Cr}^{\text{VI}}$ reakcí



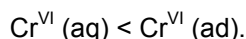
Reakce je reverzibilní, takže z konverzních chromátových povlaků se uvolňují chromátové ionty Cr^{VI} a naopak ionty Cr^{VI} z vodné fáze se adsorbují do vrstvy [30]. Předpokládá se, že Cr^{VI} sloučeninu tvoří $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ reagující podle rovnice



Celková koncentrace Cr^{VI} iontů v chromátových povlacích je funkcí vzdálenosti od kovového rozhraní, doby stárnutí (projevuje se až do 500 hod od zhotovení povlaku), teploty stárnutí, apod.. Např. množství chromátových iontů Cr^{VI} uvolněných z konverzních chromátových povlaků po tepelné úpravě po dobu 2 hod při teplotě 50°C je nižší než z povlaků bez této úpravy a z povlaků upravovaných při teplotách 100 a 200°C je již neměřitelné. Migrace chromátových iontů Cr^{VI} z konverzních chromátových povlaků byla studována UV spektroskopickou analýzou [31, 32]. Lokálně se mezi Cr^{VI} vázaném v chromátové vrstvě a ve vodné fázi ustavuje rovnováha Langmuirova typu

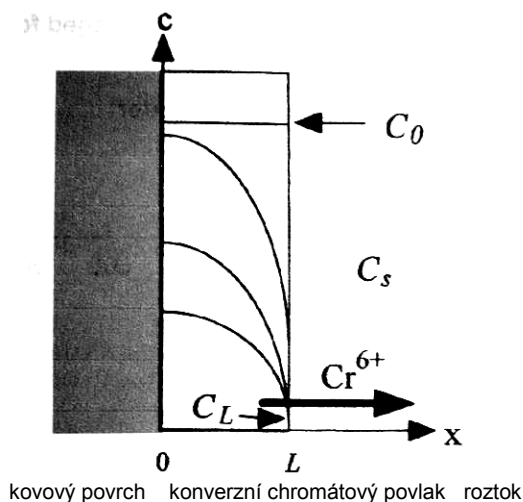


Rychlostní konstanta pro adsorpci je mnohem vyšší než pro desorpci



Korozní odolnost chromátových vrstev je závislá na typu chromátu a je také ovlivněna kvalitou základního materiálu, typem a kvalitou povrchové úpravy, atd..

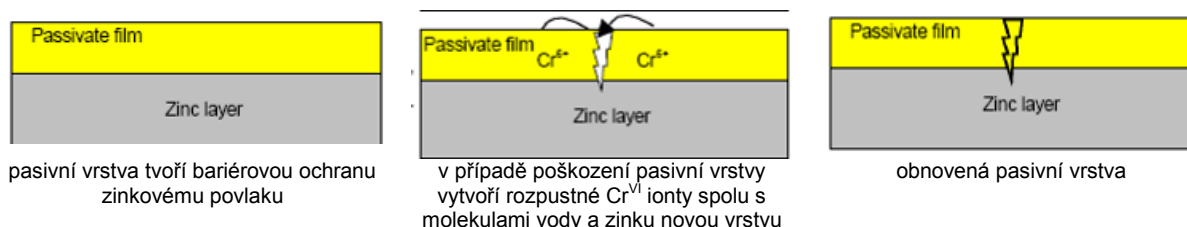
Obrázek 15 – Schéma modelu uvolňování chromátových iontů difuzí a rovnováha Langmuirova typu



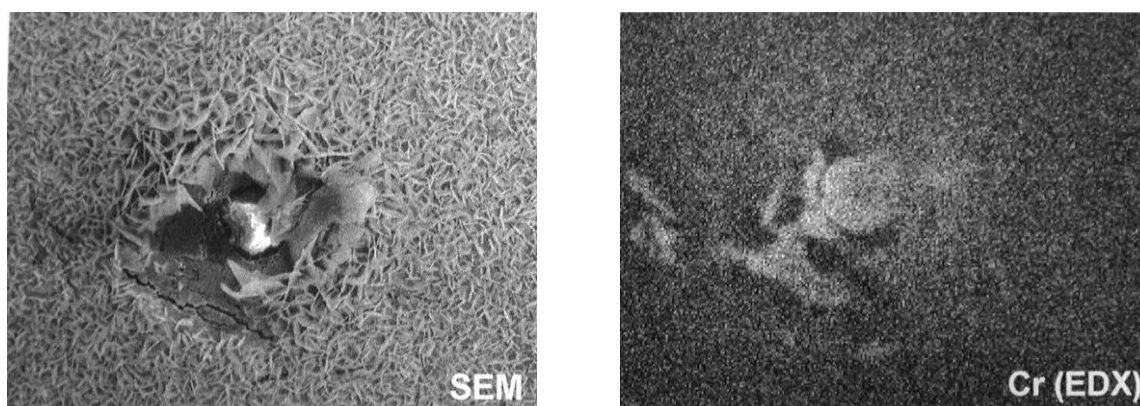
Vynikající korozní odolnost poskytují chromátovým povlakům bariérové vlastnosti nerozpustných sloučenin a aktivní ochrana („self-healing ability“ - samoobnovitelná ochrana) chromanových iontů (Tabulka 16). Korozní odolnost chromátových povlaků se zvyšuje s tloušťkou povlaku. Tenká oxidická vrstva představuje nestálou trojrozměrnou pórovitou vrstvou se stále se měnícím počtem pórů. Je-li na povrchu dostatečné množství oxidačního prostředí, udržuje se množství pórů malé a ochranná vrstva chrání kov. Snížil-li se koncentrace oxidačního prostředí pod určitou úroveň, zvětšuje se rychle počet pórů, vrstva ztrácí soudržnost a porušuje se. Tím se vysvětluje např. schopnost obnovovat pasivovaný povrch při místním poškození [33]. Uvažovaný mechanismus ochrany povrchu kovu tvoří tyto kroky (Obrázek 16) [24, 34]:

- uvolnění Cr^{VI} z vrstvy konverzního povlaku do roztoku (vrstvy elektrolytu zkondenzované vlhkostí),
- transport Cr^{VI} k povrchu kovu v místě poškození,
- adsorpce Cr^{VI} na povrchu kovu v místě poškození a tvorba ochranné vrstvy spojená s částečnou nebo kompletní redukcí na Cr^{III} . V místech, kde dochází k intenzivnějšímu koroznímu napadení (korozní důlky, vrypy, apod.), je relativně vyšší zastoupení chromu, tj. dochází zde přednostně k adsorpci iontů Cr^{VI} (Obrázek 17) [25, 35 - 37].

Obrázek 16 - Schéma obnovy pasivní ochrany šestimocným chromem



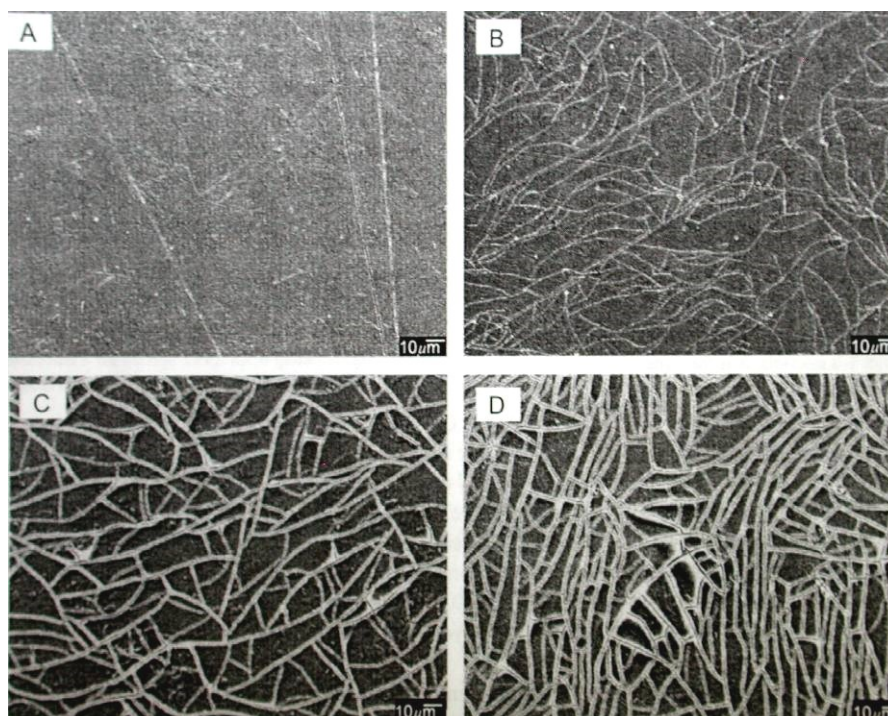
Obrázek 17 - Rozložení koncentrace Cr iontů na zinkovém povlaku v místě korozního napadení [37]



Morfologie a složení konverzní vrstvy má významný vliv na korozní odolnost. Korozní napadení zelených a žlutých chromátových povlaků začíná a probíhá podél trhlin v povlaku [38]. Mikrotrhliny se vyskytují u všech chromátových povlaků na zinku a jsou důsledkem vnitřního pnutí při procesu chromátování zvyšujícího se s tloušťkou povlaku, tj. s dobou ponoru v lázni: 5 s (A), 10 s (B), 30 s (C) a 60 s (D) [39]. Žádné trhliny nebyly zjištěny u povlaků vznikajících po dobu kratší než 5 s (Obrázek 18).

AES analýza chromátové vrstvy potvrdila, že konverzní chromátový povlak vytvořený na zinkovém povlaku je směsí oxidů chromu a zinku [40]. Hloubkový profil ukazuje, že koncentrace chromu ve vrstvě se snižuje směrem k povrchu zinkového povlaku a že oxidy zinku se vyskytují především na rozhraní mezi chromátovým povlakem a zinkovým podkladem. Na povrchu chromátové vrstvy je koncentrace oxidů zinku pouze 2%. Prvky O a Cr se vyskytují ve vrstvě v koncentracích 76% at. a 22% at.. Poměr O/Cr se pohybuje od 3,2 do 3,7 pro povlaky vznikající po různou dobu ponoru. Část atomů kyslíku (cca 10%) přísluší adsorbované vodě. Obsah S je ca 2% at. a je prakticky stejný pro všechny povlaky bez ohledu na dobu ponoru. U těchto povlaků je množství Cr^{VI} cca 32 - 42% z celkového množství chromu, tj. 7 - 10 % at. Cr^{VI} v celé vrstvě.

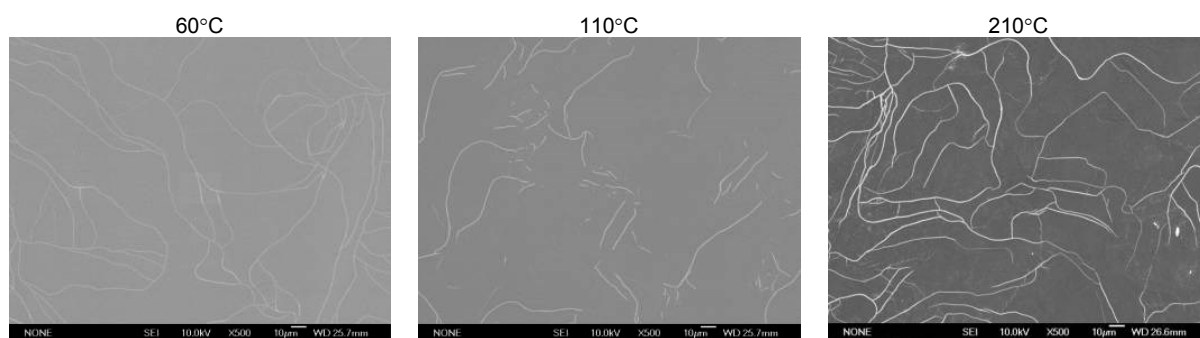
Obrázek 18 - SEM chromátových povlaků na zinkovém povrchu v závislosti na době ponoru:



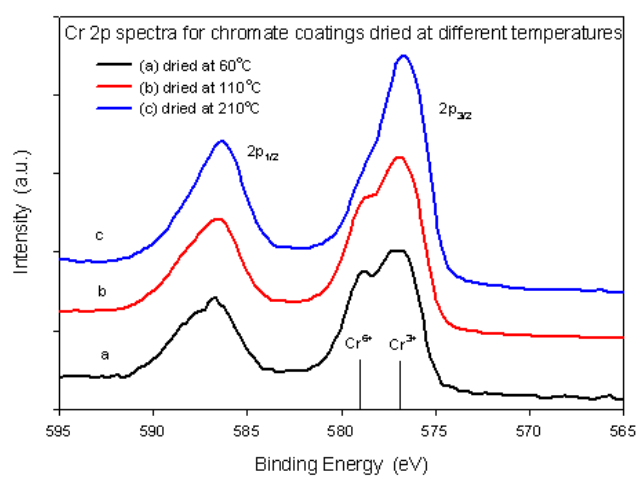
Podobně je tomu i u slitinových zinkových povlaků. Vrstva konverzního černého chromátového povlaku vytvořená na slitinovém povlaku Zn/Fe s obsahem 0,58 hm.% Fe má dvouvrstvou strukturu [41]. Vrchní vrstva, s vyšší tloušťkou, je tvořena Cr_2O_3 , $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})\text{CrO}_4$, $\text{Zn}_2(\text{OH})_2\text{CrO}_4$ a malým množstvím absorbované vody. Spodní vrstva je přechodovou oblastí, kde se postupně zvyšuje obsah kovového zinku a obsah kyslíku a kovového chromu se snižuje. Ve složení chromátové vrstvy byla prokázána i přítomnost železa, a to především v její spodní vrstvě. Celkový obsah chromu v konverzním povlaku byl $0,0295 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ s obsahem Cr^{VI} $0,02 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$. SEM analýzou byl zjištěn výskyt mikrotrhlin v povlaku.

Difúzní pohyb chromanových iontů umožňuje určitý obsah vody v chromátové vrstvě a amorfní charakter vrstvy. Při působení vyšších teplot (nad 60°C) dochází ke ztrátě vody a amorfní struktury, chromátová vrstva popraská, chromanové ionty ztratí pohyblivost a dojde ke snížení korozní odolnosti vrstvy. Vliv tepelného namáhání na pasivní vrstvu šestimocného chromu na zinkovém povlaku byl studován elektrochemickou impedanční spektroskopií (EIS) a potenciodynamickým měřením s FTIR a XPS analýzou povrchu [38]. Povlaky byly namáhány při teplotách 60, 110 a 210°C po dobu 30 minut. Teplota ovlivňuje nejen morfologii vrstvy, ale také oxidační stupeň chromu ve vrstvě. Morfologie povrchu a šířka trhlin byla studována SEM analýzou, složení chromátového povlaku bylo analyzováno FTIR analýzou. Povlaky vystavené tepelnému namáhání při 60°C vykazují trhliny šířky 90 nm a pasivní ochranu, ale povlaky namáhané při teplotě 110°C mají řadu trhlin se šířkou 110 nm a vyšší korozní odolnost (Obrázek 19). Při tepelném namáhání 210°C se u chromátových povlaků objevují trhliny široké 300 nm a snížilo se množství rozpustného Cr^{VI} ve vrstvě, stanovené XPS analýzou (Obrázek 20). Výška píku při 579,2 eV, který odpovídá Cr^{VI} , se snížila. Podíl Cr^{VI} se u jednotlivých vzorků snížil z 35% na 32% resp. 12%.

Obrázek 19 - SEM chromátové vrstvy s Cr^{VI} po tepelném namáhání po dobu 30 min



Obrázek 20 - XPS spektra chromátových povlaků namáhaných při různých teplotách



4 Charakteristika a korozní odolnost náhradních povrchových úprav

Jako technologie povrchových úprav nahrazující povrchovou úpravu elektrolytickým zinkováním s následným chromátováním na bázi šestimocného chromu jsou používány:

- elektrolytické zinkování s konverzními povlaky na bázi trojmocného chromu,
- elektrolytické zinkování s konverzními povlaky neobsahující chrom,
- elektrolytické pokovování zinkovými slitinovými povlaky (s následnou úpravou),
- aplikace neelektrolyticky vylučovaných povlaků a systémů se zinkovými lamelami,
- aplikace anorganických povlaků na bázi sloučenin křemíku,
- aplikace tenkých povlaků vytvořených technologiemi PVD nebo CVD.

V dalších kapitolách jsou uvedeny základní vlastnosti a výsledky zkoušek korozní odolnosti těchto náhradních povrchových úprav.

4.1 Pasivní vrstvy trojmocného chromu

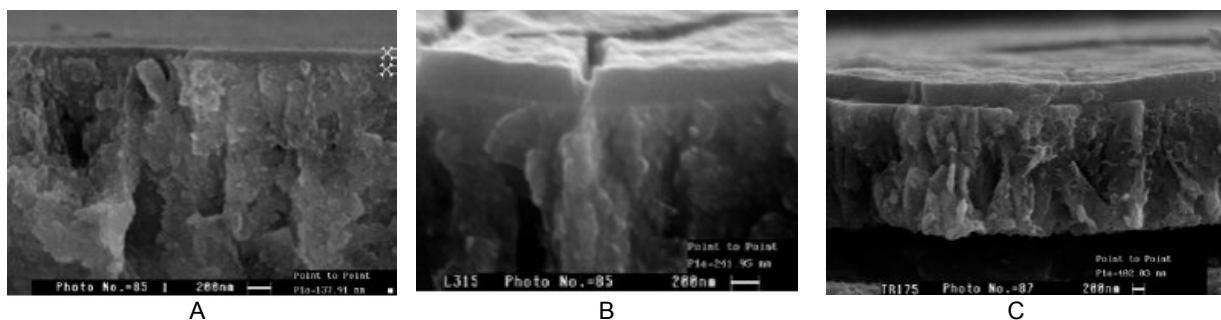
V současné době je jednou z náhradních povrchových úprav zinkování s pasivací trojmocným chromem, tento proces se někdy nazývá chromitování, a následným utěsněním vrstvy (Obrázek 21).

Obrázek 21 – Zinkové povlaky s pasivací a utěsněním



Vývoj trojmocných chromátů prošel několika stádii (Obrázek 22) [42]. První práce na jejich vývoji začaly již v 50. letech, ale komerčně se tyto povlaky začaly využívat až v 70. letech.

Obrázek 22 - Výbrus vrstvami různých typů pasivních Cr^{III} chromátových povlaků

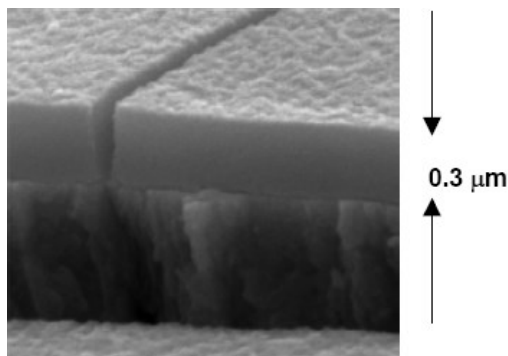


První typy pasivních Cr^{III} povlaků (A) byly transparentní, měly velmi nízkou tloušťku (40 až 150 nm) a pro dosažení požadované korozní odolnosti byla nutná jejich dodatečná úprava následným utěsněním (silikáty, polymery, vosky, atd.). Pracovní lázně obsahovaly anorganické sole Cr^{III} a fluoridy jako ligandy.

Druhé typy pasivních Cr^{III} povlaků (B) byly vyvinuty z důvodů náhrady fluoridů - přidávkem kovových solí a slabých organických kyselin vznikly silné povlaky (200 až 250 nm) s vyšší korozní odolností. Při vyšší teplotě lázně (70°) vznikly duhově zbarvené povlaky, jejich korozní odolnost byla srovnatelná s

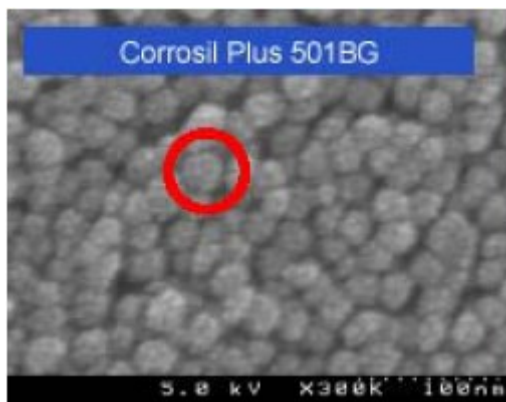
povlaky šestimocného chromu (Obrázek 23). Tyto povlaky ale nemají samoobnovitelné vlastnosti. Plošná hmotnost povlaků je vyšší než u duhových chromátových povlaků se šestimocným chromem (vyšší než $0,5 \text{ g.m}^{-2}$). V nově připravovaných technických normách by bylo vhodné rozlišit mezi těmito dvěma typy konverzních povlaků - duhovým chromátováním a „chromitováním“.

Obrázek 23 - Silnovrstvá duhová pasivace povlakem trojmocného chrómu



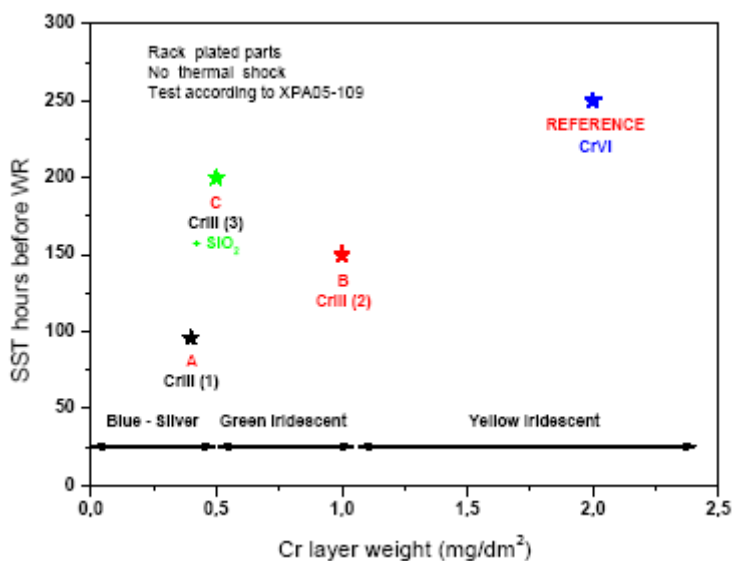
Třetí typ pasivních Cr^{III} povlaků (C) vzniká kombinací oxidů Cr^{III} a inhibičních látek jako je SiO_2 ve formě nanočástic (Obrázek 24). Dále se vyvinuly lázně s di- a trikarboxylovými kyselinami, kobaltem a prvky vzácných zemin (Ce). Množství vyloučeného Cr^{III} je $0,3 - 0,5 \text{ mg.dm}^{-2}$ a množství vyloučeného SiO_2 je $0,5 - 1,0 \text{ mg.dm}^{-2}$. Tloušťka povlaku dosahuje až 400 nm i více. Korozní odolnost těchto povlaků je srovnatelná s povlakem šestimocného chromu (Obrázek 25).

Obrázek 24 - SEM chromátového povlaku s utěsněním obsahujícím nanočástice

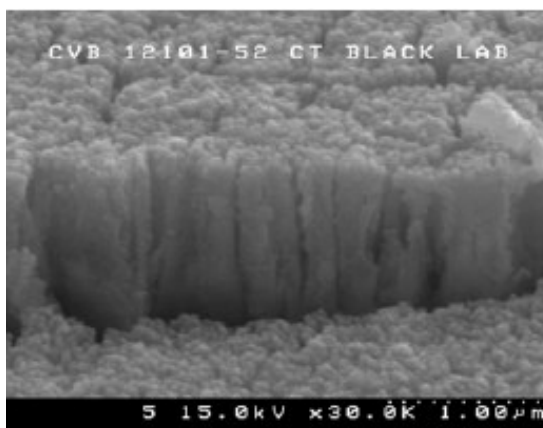


Posledním typem pasivních Cr^{III} povlaků jsou duhové a tmavé povlaky pro slitinové zinkové povlaky (Zn/Fe , Zn/Ni). Příkladem je silnovrstvý duhový povlak neobsahující šestimocný chrom ani fluoridy (Obrázek 23). Konverzní povlak lze nanášet na zinkové a slitinové Zn/Fe a Zn/Ni vrstvy v tloušťce cca $0,3 \text{ μm}$. Korozní odolnost tohoto povlaku je vyšší než korozní odolnost tradičních modrých pasivních povlaků a po teplené úpravě i vyšší než korozní odolnost tradičních žlutých pasivních povlaků. Nejproblematičtější je tvorba černých chromátových povlaků na bázi trojmocného chrómu vzhledem k požadavku na rovnoměrnou distribuci černých pigmentů v povlaku. Černé pasivní povlaky byly vyvinuty pro zinkové a slitinové povlaky Zn/Fe (Obrázek 27) a Zn/Ni . Jako účinná se pro Zn/Fe a Zn/Ni povlaky ukazuje pasivace trojmocným chromem s fosfáty.

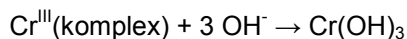
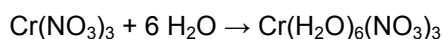
Obrázek 25 - Korozní odolnost různých typů chromátových povlaků (do doby vzniku bílých korozních produktů) v podmínkách zkoušky solnou mlhou



Obrázek 27 - Černý pasivní povlak na slitinovém povlaku Zn/Fe

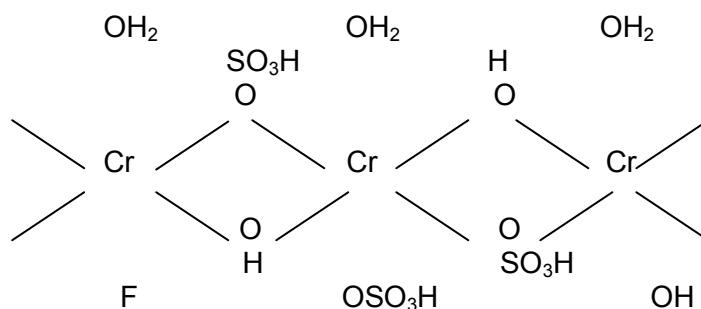


Pasivní povlaky trojmocného chrómu mají nižší korozní odolnost než povlaky šestimocného chrómu [42], protože mechanismus tvorby povlaku trojmocného chrómu je zcela odlišný než u povlaků šestimocného chrómu: hlavní oxidační složkou lázní jsou dusičnany a místní zvýšení hodnoty pH vede k precipitaci trojmocného chrómu ve formě oxidů nebo hydroxidů (Obrázek 14). Mechanismus tvorby povlaku trojmocného chromu probíhá podobnými reakcemi jako v případě šestimocného chrómu s tím, že Cr^{III} se vyskytuje ve formě komplexu, např.:



Komplexotvornou složkou může být např. molekula vody, fluoridový ligand (tenká modrá pasivace) - Obrázek 28.

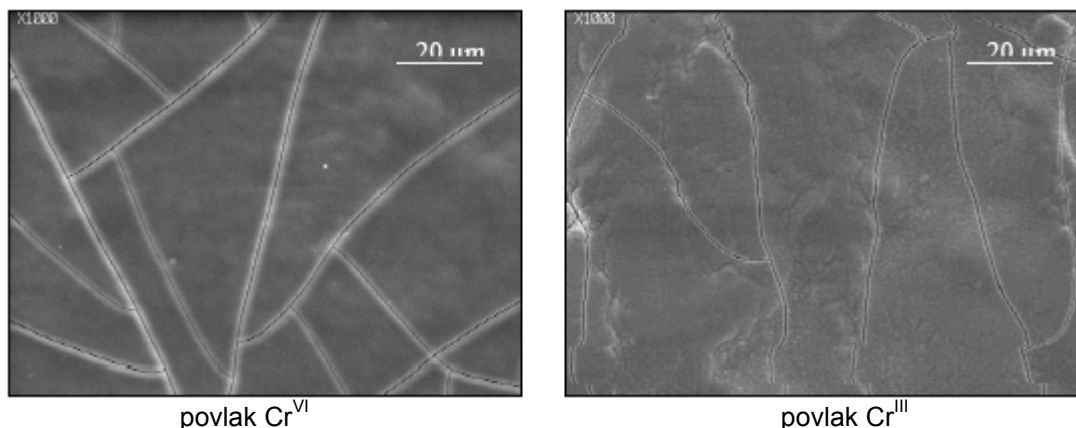
Obrázek 28 - Chemická vazba chromátové vrstvy trojmocného chromátu s fluoridovým ligandem



Předpokládá se, že i povlaky trojmocného chromu obsahují určité množství šestimocného chromu, max. 0,3 mg.m⁻² Cr^{VI}, který je koncentrován v povrchové vrstvě o tloušťce 50 nm.

S výjimkou pasivace s fosfáty (sdružené procesy) nemají povlaky trojmocného chromu trhliny jako povlaky šestimocného chromu [43] (Obrázky 29 - 30). Po aplikaci utěšňovacích povlaků nejsou trhlinky patrné. Tloušťka pasivních povlaků trojmocného chromu závisí na typu pasivace, složení zinkového nebo slitinového povlaku a parametrech procesu pasivace. Tloušťka těchto pasivních povlaků není vždy v korelaci s korozní odolností povlaku.

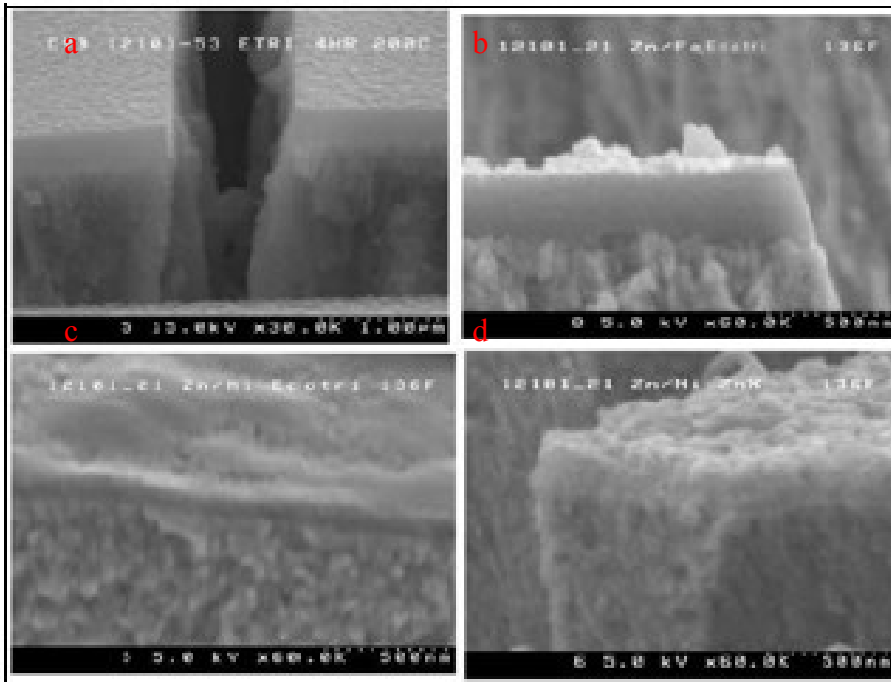
Obrázek 29 - Struktura pasivních povlaků na zinku (SEM foto)



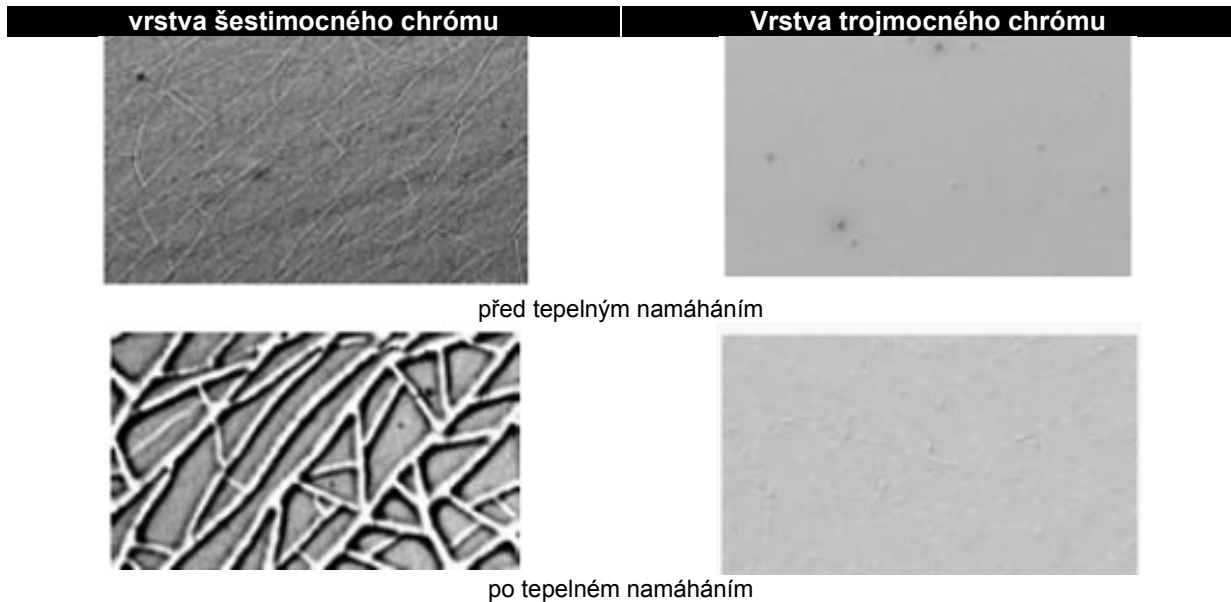
Nové pasivní povlaky trojmocného chromu jsou vzhledem k nižšímu obsahu vody odolnější k tepelnému namáhání¹ [29] (Obrázek 31). Např. po předcházejícím tepelném namáhání 150°C po dobu 2 h se korozní odolnost ve zkoušce solnou mlhou snížila cca jen o 5%. To umožňuje použití těchto povrchových úprav u těch dílů automobilu, které jsou tepelně namáhány. U tradičních povlaků šestimocného chromu se ochranná účinnost po tepelném namáhání snížila o 90%, protože povlaky dehydratovaly a popraskaly. Dehydratace vrstvy začíná již při 60°C. Vzniklé praskliny jsou velmi široké a při sníženém obsahu vody se neprojeví samo-obnovovací efekt.

¹ Termín tepelné namáhání je překladem z anglického originálu thermal stress a znamená vystavení povlaku vyšší působení teploty.

Obrázek 30 - Vrstvy pasivních povlaků trojmocného chrómu:
 a) organický Cr^{III} na zinku, b) organický Cr^{III} na Zn/Fe,
 c) anorganický Cr^{III} na Zn/Ni, d) anorganický Cr^{III} na Zn/Ni,

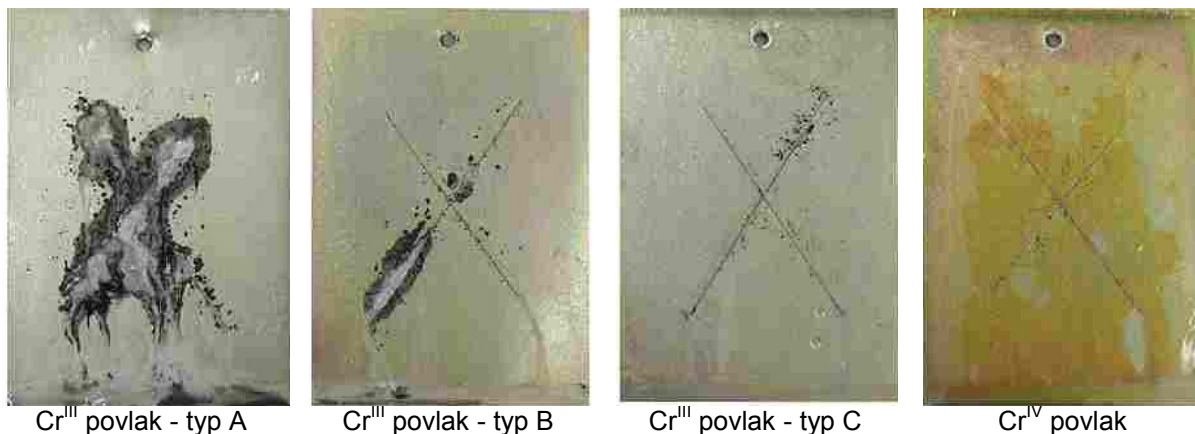


Obrázek 31 - Vliv tepelného namáhání na pasivní vrstvy (1h při 150°C) - 10000x zvětšení [29]



Při vývoji nových pasivních povlaků na bázi trojmocného chromu byla provedena celá řada korozních zkoušek - především korozních zkoušek v neutrální solné mlze. Postupně se zvyšovala korozní odolnost a schopnost „samoobnovitelné ochrany“ vyvíjených typů pasivních vrstev Cr^{III} (Obrázek 32) [44]. Také výsledky kruhových zkoušek provedených VDA (asociace německého automobilového průmyslu sdružující Audi, BMW, Bosch, Daimler Chrysler, Ford, INA, Opel, Porsche, VW) potvrdily, že korozní odolnost silnovrstvých pasivních povlaků trojmocného chromu je vyšší než tenkých povlaků (Tabulka 17 a Obrázek 33) [19].

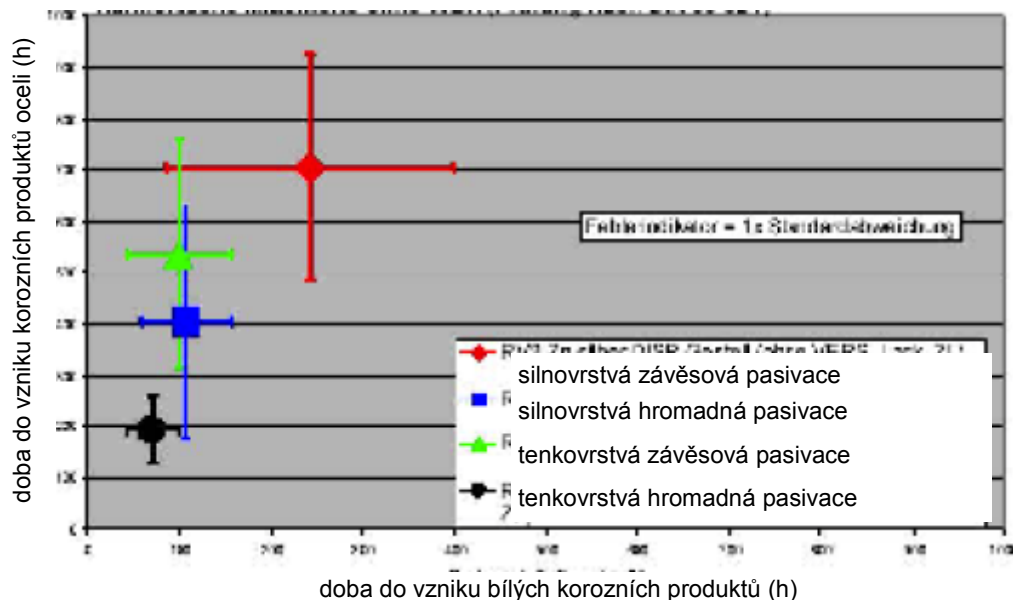
Obrázek 32 – Korozní odolnost různých typů pasivních povlaků Cr^{III} po 168 h expozice ve NSS zkoušce podle ČSN EN ISO 9227



Tabulka 17 - Výsledky korozních zkoušek pasivních povlaků Cr^{III} na zinkovém povlaku v prostředí neutrální solné mlhy

Typ povlaku	Hodiny do vzniku koroze zinkového povlaku	Hodiny do vzniku koroze ocelového podkladu
Tenkvrstvá pasivace, hromadná	50 - 100	125 - 275
Tenkvrstvá pasivace, závěsová	50 - 150	310 - 750
Silnovrstvá pasivace, hromadná	75 - 150	175 - 625
Silnovrstvá pasivace, závěsová	80 - 400	485 - 930

Obrázek 33 - Korozní odolnost pasivních povlaků Cr^{III} (hodiny do vzniku korozních produktů)



Zkoušky v NSS dle ČSN EN ISO 9927 provedené s modrým chromátovým povlakem bez Cr^{VI} se zvýšenou korozní odolností na zinkovém povlaku sledovaly vliv řady faktorů vlastního procesu chromátování na korozní odolnost chromátové vrstvy, tj. do vzniku bílých korozních produktů zinku [45]. Výsledky lze shrnout do několika závěrů:

- tloušťka vrstvy modrého chromátu nemá vliv na jeho korozní odolnost,

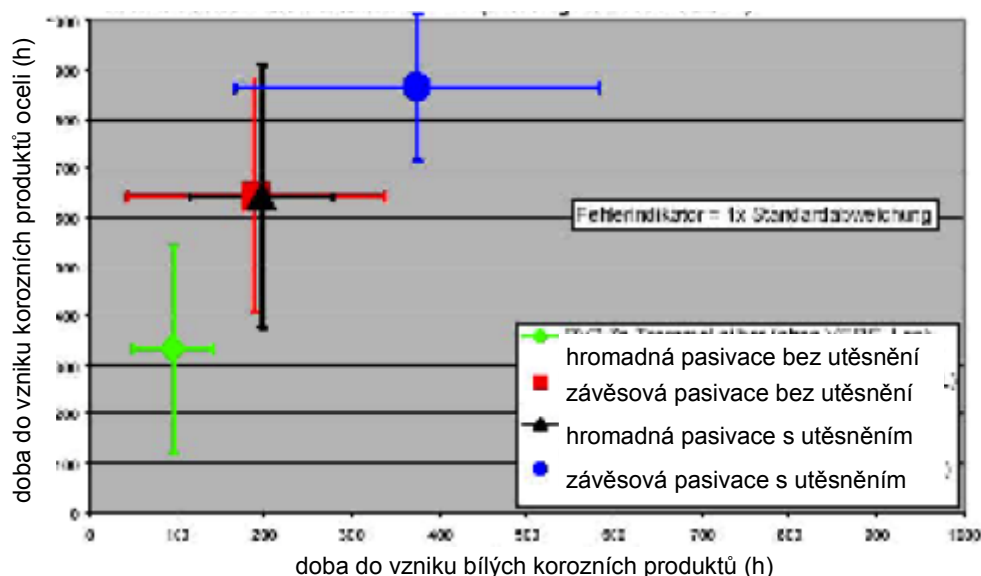
- nižší tloušťka zinkového povlaku snižuje korozní odolnost chromátového povlaku (vyšší pórovitost, vznik mikročlánků); tento faktor se projevuje u zinkových povlaků s tloušťkou nižší než 10 μm ,
- zvyšující se koncentrace Fe (přítomnost Fe urychluje proces chromátování) vede k výraznému snížení korozní odolnosti chromátového povlaku (ze cca 160 h na pouhých 48 h expozice do vzniku bílých korozních produktů),
- s prodlužující dobou od nasazení zinkovací lázně se snižuje korozní odolnost chromátového povlaku (nečistoty z lázně),
- nedostatečné sušení chromátového povlaku snižuje korozní odolnost; dobré korozní odolnosti se dosahuje při krátkodobém sušení při vyšších teplotách nebo dlouhodobém sušení při nižší teplotě,
- mechanické poškození chromátového povlaku s Cr^{III} výrazně ovlivňuje korozní odolnost povlaku (manipulace s výrobky).

Tabulka 18 - Výsledky korozních zkoušek pasivních povlaků Cr^{III} na zinkovém povlaku v prostředí neutrální solné mlhy [46]

Typ povlaku	Hodiny do vzniku koroze zinkového povlaku	Hodiny do vzniku koroze ocelového podkladu
Silnovrstvá pasivace, hromadná, bez utěsnění	50 - 130	120 - 550
Silnovrstvá pasivace, závěsová, bez utěsnění	50 - 350	405 - 875
Silnovrstvá pasivace, hromadná, s utěsněním	125 - 275	375 - 910
Silnovrstvá pasivace, závěsová, s utěsněním	170 - 580	710 - 1000

Korozní odolnost pasivních povlaků na bázi trojmocného chromu lze zvýšit nanesením utěšňovacích povlaků (Tabulka 18 a Obrázek 34). Jako utěšňovací prostředky se používají směsi anorganických a organických sloučenin např. polyestery, akryláty, silikáty, na bázi křemíku s organickými přísadami (nanočásticemi). Např. pro systém UNISEAL ELV ZINNI (fy KUNZ GmbH, SRN) je uváděna odolnost do vzniku bílých korozních produktů 240 až 360 h a do vzniku koroze podkladové oceli více než 1000 h.

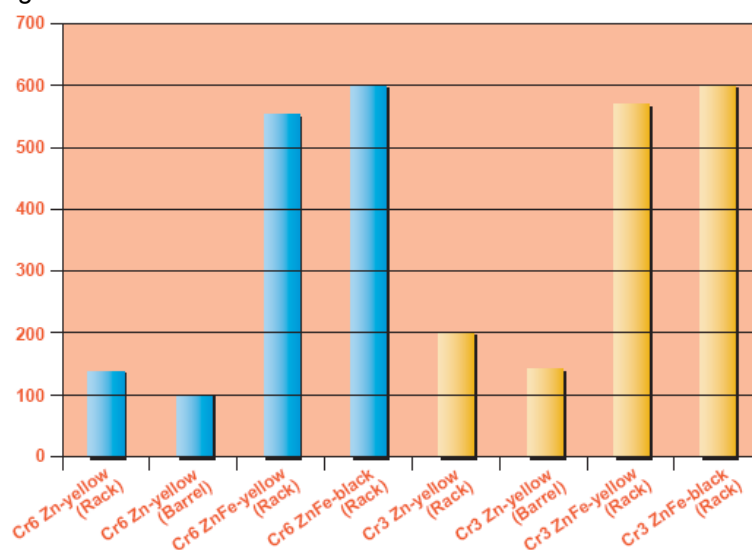
Obrázek 34 - Korozní odolnost pasivních povlaků Cr^{III} (hodiny do vzniku korozních produktů)



Převážně se používá pasivace trojmocným chromátem na zinkové a zinkové slitinové povlaky Zn/Fe, Zn/Co a Zn/Ni (viz kapitola 3.2). Oba typy pasivních povlaků chromu jsou také doplněny utěšňovacím povlakem. Již byly vyvinuty takové systémy, jejichž korozní odolnost v podmínkách urychlených

laboratorních zkoušek solnou mlhou je srovnatelná nebo dokonce (podle údajů dodavatelů) vyšší než tradičního chromátování (např. Obrázek 35). Tloušťka těchto povlaků se pohybuje od 200 do 400 nm.

Obrázek 35 - Porovnání korozní odolnosti jednotlivých pasivních povlaků fy Bodycote Metallurgical Coatings Ltd.



Příkladem utěšňovacích povlaků jsou také povlaky Deltacoll (fy Dörken, SRN) tvořené anorganickou směsí komplexů siloxanu, polymerů titanu a rozpouštědel, která se nanáší na povrchy zinkových povlaků a povlaků zinkových slitin s pasivací. Jako rozpouštědlo se používají alkoholy. Po vytvrzení a odpaření rozpouštědla vzniká anorganický film. Vytvořené povlaky jsou transparentní nebo černé. Nejvhodnější jsou pro drobné díly, spojovací materiály, výlisky a jiné součásti pro automobilový průmysl - tato dodatečná povrchová úprava je používána např. fy GM a OPEL (podnikové normy GME 00252 a GMW 3044 C). Korozní odolnost (zkouška dle ČSN EN ISO 9227) povlaků Deltacoll je při aplikaci na transparentně pasivovaný zinkový povlak více než 800 h a při aplikaci na povlak ZnFe více než 1 000 h do koroze podkladové oceli (Tabulka 19).

Tabulka 19 - Výsledky korozní zkoušky povlaků s Deltacollem

Povlak	Pasivace	Dodatečná úprava	Korozní odolnost (h)	
zinkový, tloušťka 8 µm	transparentní (bez Cr ^{VI})	2 x Deltacoll	240 h do koroze Zn povlaku	720 h - koroze Zn na 30 % plochy, bez koroze podkladové oceli
zinkový, tloušťka 8 µm	žlutý chromát	2 x Deltacoll	260 h do koroze Zn povlaku	820 h - koroze Zn na 30 % plochy, bez koroze podkladové oceli
slitinový ZnFe, tloušťka 8 µm (závěsový proces)	černý chromát	2 x Deltacoll	720 h do koroze Zn/Fe povlaku	820 h - koroze Zn na ploše, bez koroze podkladové oceli
zinkový, tloušťka 15 µm	transparentní (bez Cr ^{VI})	2 x Deltacoll schwarz	350 h do koroze Zn povlaku	100 h - koroze podkladové oceli

Pasivní vrstvu s obsahem nanočástic tvoří směs trojmocného chromu (0,6 – 1,0 mg.dm⁻²), sloučenin kobaltu (0,8 mg.dm⁻²) a oxidu křemičitého (1,0 – 2,0 mg.dm⁻²) [44]. Nanočástice poskytují povlaku podobný samozacelovací účinek jako mají pasivní vrstvy na bázi šestimocného chromu (pasivní povlak typ C viz Obrázek 32). Korozní odolnost této pasivní vrstvy byla více než 240 h do vzniku bílých korozních produktů zinku.

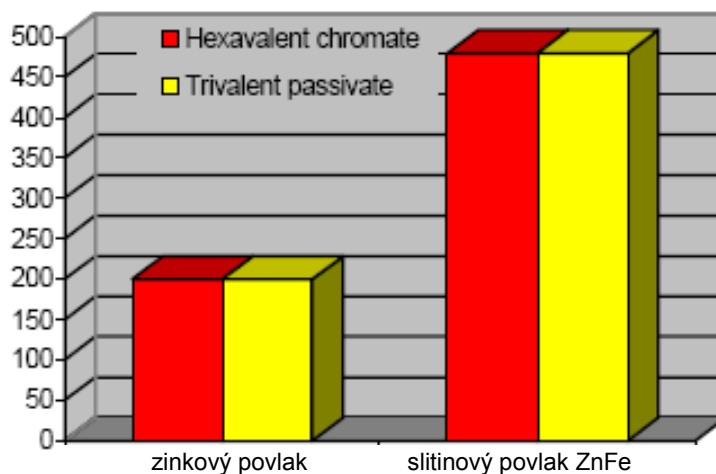
4.2 Slitinové zinkové povlaky

Požadavky automobilového průmyslu na zvýšení korozní odolnosti elektrolyticky vytvořených zinkových povlaků a rovnoměrnějšího rozložení tloušťky povlaků vedly v 70.-80. letech minulého století k vývoji nových zinkových a slitinových povlaků. Tyto povlaky jsou legovány železem, kobaltem, niklem a cínem. Složení galvanických lázní a systém leskutvorných přísad je zpravidla odvozen od slabě kyselých nebo alkalických nekyanidových lázní. Slitinové povlaky mají nižší mechanické vlastnosti než čisté zinkové povlaky. Nejvyšší odolnost v atmosférických korozních zkouškách elektrolytických povlaků Zn, Zn/Co, Zn/Fe a Zn/Ni prokázaly povlaky Zn/Ni, které se také nejvíce rozšiřují pro různé aplikace [9, 47].

Povlaky Zn/Fe se obecně používají v případech, kdy je kromě vysoké korozní odolnosti požadována i vysoká tažnost (např. opracování nebo ohýbání dílů po pokovení). Tyto povlaky mají také vyšší tvrdost a jsou více odolné k plastické deformaci [48]. Obsah železa v povlaku se pohybuje od 0,3 do 1,3 %. Rozložení koncentrace železa v povlaku je rovnoměrné. S vyšším obsahem železa ve slitinovém povlaku se zvyšuje přilnavost povlaku a snižují se koeficienty tření. Galvanicky vyloučená slitina zinku se železem obsahující 0,3 až 0,7 % hm Fe se dobře pasivuje v lázních s trojmocným chromem až do černých odstínů a vzniklé vrstvy mají vyšší odolnost (Obrázek 36). Vrstva má tloušťku 9 až 11 μm .

Obsah kobaltu 0,5 - 1% ve slitinovém povlaku zaručuje cca 1,5 - 3x vyšší korozní odolnost v širokém rozmezí provozních podmínek. Slitinové povlaky Zn/Co jsou odolné v prostředích s chloridovými ionty i v prostředích s oxidem siřičitým. Povlaky zinku s cínem zajišťují vynikající korozní odolnost a pájitelnost.

Obrázek 36 - Korozní odolnost (h do vzniku 5% bílých korozních produktů) [32]



Povlaky Zn/Ni jsou pololesklé, s dobrou přilnavostí, tvrdostí a odolností k otěru. Mikrotvrdost Zn/Ni povlaku je 250/350 HV (50 g) a zvyšuje se s vyšším obsahem niklu - maxima (425 HVN) dosahuje při koncentraci 15% hmot. Ni v povlaku, což má za následek nižší tvářitelnost a přilnavost povlaku k podkladové oceli [9, 49]. Výrazně vyšší mikrotvrdost Zn/Ni povlaku ve srovnání s elektrolytickým Zn povlakem o stejné tloušťce (cca 6 μm) je daná vyšším bodem tání Zn/Ni slitiny. Se zvyšujícím se obsahem niklu se snižují i třecí vlastnosti povlaku. Průměrná drsnost Zn/Ni povlaku byla Ra 1,4 μm .

Mikrostruktura zinkových slitinových povlaků je odlišná od mikrostruktury čistě zinkových elektrolytických povlaků [50]. Nejjemnější velikost zrn mají Zn/Co a Zn/Fe povlaky. Slitinové Zn/Ni povlaky se vylučují z kyselých i alkalických lázní a podle typu lázně, typu vylučování, proudové hustoty a koncentrace niklu v lázni se vyloučené povlaky liší svou mikrostrukturou (Obrázek 37) [51 - 53]. Velikost zrn povlaku je od 14 do 33 nm. Poměr Zn a Ni ve vyloučeném Zn/Ni povlaku odpovídá poměru kovů v pracovní lázni. Metalurgické fáze slitinových zinkových povlaků s niklem mají rozdílné složení podle obsahu niklu (Obrázek 38). Uvádí se dvě mikrostruktury Zn/Ni povlaků: η fáze

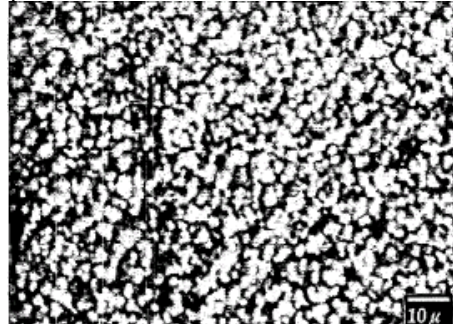
pro povlaky obsahující méně než 7,4 hmot. % Ni a γ fáze pro povlaky obsahující vyšší obsah Ni než 12,5 hmot.%. Tyto ZnNi povlaky mají jednoduchou γ -Zn₂₁N₅ fázi.

Obrázek 37 – Mikrostruktura slitinových zinkových povlaků v závislosti na podmínkách vylučování – příklady

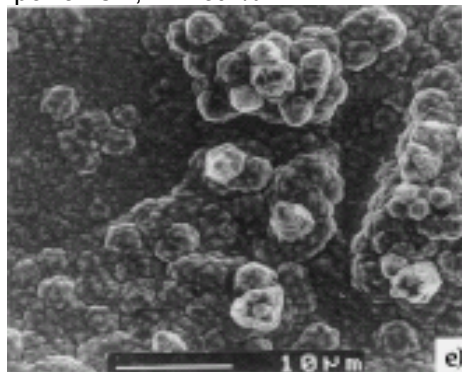
Zn/Fe povlak



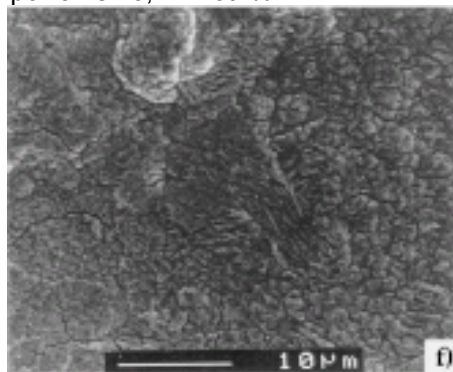
Zn/Ni povlak



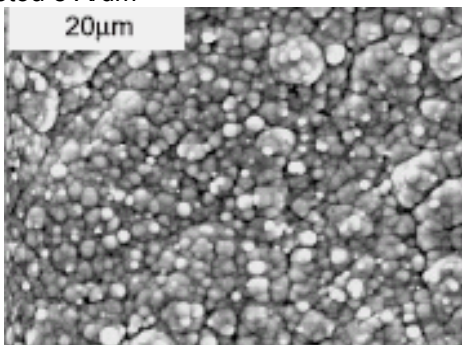
Zn/Ni povlak s 7,4 hmot. % Ni



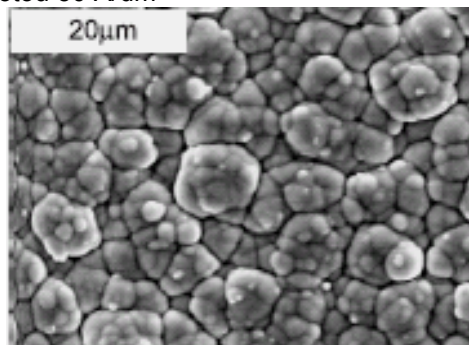
Zn/Ni povlak s 13,4 hmot. % Ni



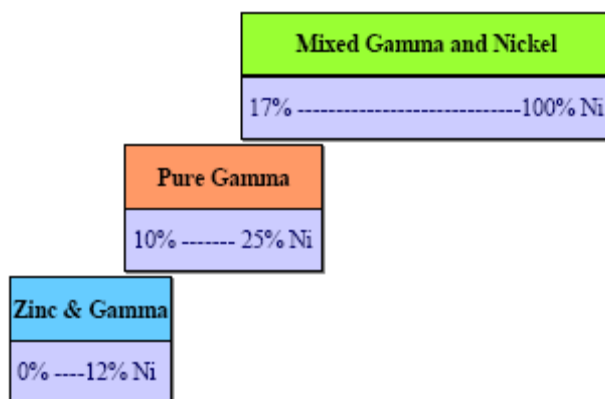
Zn/Ni povlak vyloučený s katodovou proudovou hustotou 8 A/dm²



Zn/Ni povlak vyloučený s katodovou proudovou hustotou 50 A/dm²



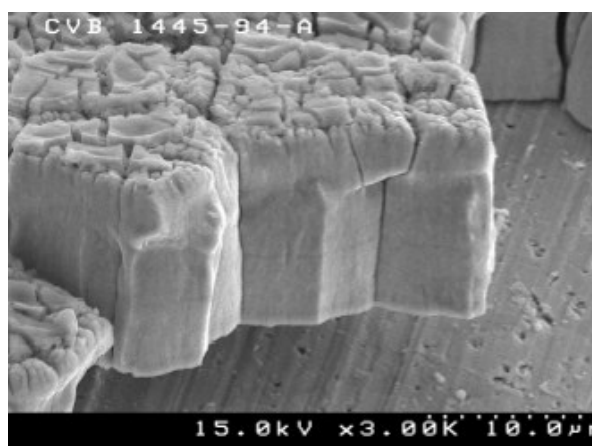
Obrázek 38 - Fáze slitinových povlaků Zn/Ni podle složení



Zn/Ni povlaky poskytují katodickou ochranu podkladové oceli. Při korozním procesu dochází k rozpouštění tohoto povlaku a vzniku bílých korozních produktů. Předpokládá se, že korozní odolnost slitinových povlaků je daná strukturálními a elektronovými vlastnostmi spodních pasivních oxidických vrstev vznikajících korozních produktů [48, 54]. Vlastností oxidických vrstev určující jejich korozní odolnost je struktura slitinové vrstvy, především defekty v mřížce [55]. Neuspořádaná mřížka Zn/Ni povlaku vytváří povrch s vyšší aktivitou pro vznik oxidické vrstvy a také určuje vlastnosti této vrstvy. Vysoká korozní odolnost Zn/Ni povlaku je daná amorfní strukturou oxidické vrstvy a vyšším obsahem hydratovaného oxidu zinku v této vrstvě.

Nejvyšší korozní odolnost mají povlaky s obsahem niklu 5 – 18%; nejodolnější jsou v chloridových prostředích. Jejich hlavní použití je v automobilovém průmyslu u dílů, které jsou extrémně korozně a tepelně zatíženy (např. v motorovém prostoru nebo v brzdovém systému) nebo kde jsou v kontaktu s hliníkem. Při obsahu niklu ve slitinovém povlaku nad 12 % dochází k významným změnám vlastností; pasivace chromáty je mnohem účinnější, což je vysvětlováno vytvořením vyššího podílu γ fáze zinek-nikl, která je stabilní a krystalická (Obrázek 37 a 39). Obecně lze konstatovat, že slitinové zinkové povlaky o tloušťce 8 μm mají srovnatelnou korozní odolnost jako zinkové povlaky o tloušťce 25 μm. V případě korozního napadení vznikají méně objemné vrstvy korozních produktů. Také v kontaktu s dalšími barevnými kovy jako jsou hliník a slitiny hliníku mají slitinové Zn/Ni povlaky menší sklon ke galvanické korozi.

Obrázek 39 – Struktura vyšší slitiny zinek-nikl z elektronového rastrovacího mikroskopu



Slitinové povlaky zinku s 9-14% Ni, 15-25% Fe, 40-50% Mn se používají pro kontinuální pokovení hutních polotovarů, zejména ocelových pásů pro výrobu korozně namáhaných částí automobilových karoserií. Kromě vyšší korozní odolnosti jsou tyto materiály lépe svařitelné než plechy s povlaky čistého zinku.

Slitinové povlaky, které obsahují dostatečné množství zinku, zůstávají anodické vůči ocelovému podkladu ($E_{\text{corr}} = -0,55 \text{ V}$) a protože jsou elektrochemicky ušlechtlejší než zinek korodují nižší rychlostí. V prvních stádiích korozního napadení slitinových Zn/Ni povlaků v podmínkách korozní zkoušky vzniká efekt „šedého závoje“ (také označované jako vyblednutí), které není korozním poškozením ve smyslu dané zkoušky, a jehož vzhled je odlišný od korozní zinku nebo ocelového podkladu. Tyto korozní produkty nejsou na rozdíl od typických bílých korozních produktů vznikajících na čistě zinkových povlacích objemné, nejsou patrné na mokřích površích a je možné je mechanicky setřít z povrchu. Při korozí slitinových povlaků zinek - nikl, zejména při nižších hodnotách pH, dochází k selektivnímu odstraňování zinku z této slitiny, což vede ke zvýšení obsahu niklu v povrchových vrstvách a povlak se stává ušlechtlejším (při obsahu niklu 25 až 30 %).

Koroze v řezu je u Zn/Ni slitinových povlaků bez dodatečné úpravy pasivací a/nebo utěsněním obdobná jako u zinkových povlaků – po 150 h expozice v podmínkách zkoušky solnou mlhou je řez pokryt souvislou vrstvou bílých korozních produktů a po 300 až 400 h expozice dochází ke vzniku koroze podkladové oceli [9]. Na ostatních plochách vzorku je korozní napadení podkladové oceli s povlakem ZnNi nižší (cca 1,5/2 krát) – tloušťky povlaků byly 8 μm .

Korozní chování slitinového povlaku ZnNi závisí na obsahu niklu a na pH prostředí [56, 57]. Korozní chování slitinových Zn/Ni povlaků bylo sledováno elektrochemickými zkouškami (měření polarizačního odporu R_p) v 0,1 M roztoku NaCl, 0,1 M roztoku NaHCO_3 a 0,1 M roztoku $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ [58]. Současně bylo sledováno i složení korozních produktů ve zkušebních roztocích plazmovou emisní spektroskopií (množství Zn a Ni) a v povrchové vrstvě rtg. disperzní analýzou (EDAX) – Tabulka 20. Složení Zn/Ni povlaku – množství zinku a niklu - bylo sledováno po zkoušce v roztoku NaCl po odstranění korozních produktů v roztoku glycinu (Tabulka 21).

Tabulka 20 – Množství Zn a Ni v korozních produktech po korozních zkouškách

Zkouška	Vzorek	Množství kovu (μg)					
		roztok NaCl		roztok NaHCO_3		roztok $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	
		Zn	Ni	Zn	Ni	Zn	Ni
korozní potenciál	roztok	14,45	0,065	1,04	0,35	18,40	0,03
	vrstva	0,54	0,04	0,23	0,06	-	-
potenciostatická polarizace	roztok	52,80	0,20	7,40	0,22	65,60	0,12
	vrstva	1,65	0,02	2,80	0,04	-	-

Tabulka 21 - Množství Zn a Ni ve slitinovém Zn/Ni povlaku po korozní zkoušce

Doba expozice (h)	Složení povlaku (at. %)		
	Zn	Ni	O
0	90,2	4,1	5,6
24	89,5	5,9	4,5
48	85,4	7,5	7,1

Také pro zinkové slitinové povlaky s pasivací jsou specifikovány požadavky na korozní odolnost v urychlených korozních zkouškách v závislosti na podmínkách prostředí, typu pasivního povlaku a tloušťky zinkového povlaku - Tabulky 22 a 23. Po korozních zkouškách musí být povrch bez projevů koroze a i jiných defektů (stupeň 10 podle ČSN EN ISO 10289).

Tabulka 22 - Požadavky na korozní odolnost zinkových slitinových povlaků s pasivací

Stupeň provozních podmínek dle ČSN EN 1403	Minimální tloušťka zinkového povlaku (μm)	Typ pasivace	Korozní odolnost			
			zkouška s SO ₂ dle ČSN ISO 6988 („Kesternich test“) (cykly)		zkouška neutrální solnou mlhou dle ČSN EN ISO 9227 (h)	
			Zn/Ni	Zn/Co, Zn/Fe, Zn/FeCo	Zn/Ni	Zn/Co, Zn/Fe, Zn/FeCo
2	5	A	1	1	480	120
		C	1	2	482	240
		F	1	2	480	240
3	8	A	2	2	600	192
		C	2	3	600	360
		F	2	3	600	360
4	12	A	3	4	720	240
		C	3	5	840	480
		F	3	5	840	480

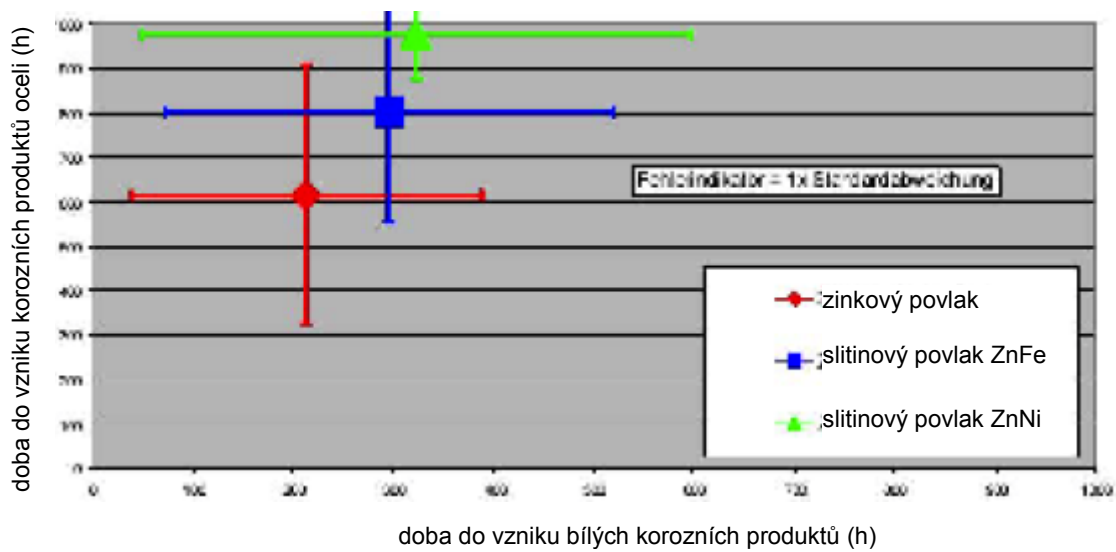
Ve srovnání s ostatními typy povlaků vykazují povlaky s 12 – 15 % Ni nejvyšší korozní odolnost v podmínkách zkoušky neutrální solnou mlhou NSS dle ČSN EN ISO 9227 (Tabulka 24 a Obrázky 40 - 42). Zvýšení korozní odolnosti je významné především při vyšších teplotách, kde mají pouze zinkové povlaky omezené použití, protože za těchto podmínek se neuplatní pasivace chromáty. Při použití slitinových povlaků nedochází ke vzniku objemných bílých korozních produktů zinku, které mohou ztížit rozebíratelnost součástí. Slitinové povlaky mají vyšší odolnost k opotřebení a mají vyšší tvrdost. Tyto povlaky se v automobilovém průmyslu používají na dílech, které byly dříve kadmiovány.

Korozní odolnost slitinového povlaku Zn/Ni lze ještě zvýšit použitím různých typů pasivace (Obrázky 42 a 43), popř. různých typů utěsnění. Uvádí se, že Cr^{III} pasivní vrstvy na Zn/Ni povlácích jsou tenké, o tloušťce 70 – 400 nm a s plošnou hmotností 40 mg.m⁻³ [59]. Nové typy trojmocných chromátových povlaků vytvářejí modrošedé, duhové povlaky a v poslední době i černé povlaky na slitinových Zn/Ni povlácích. Utěšňovací laky jsou obvykle na bázi silanů a mají tloušťky nižší než 2 μm. Předpokládá se, že utěšňující laky vyplní trhlinky v Cr^{III} pasivní vrstvě.

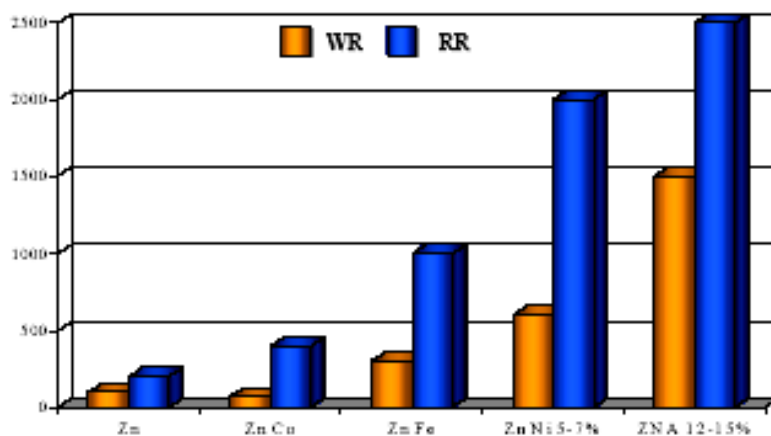
Tabulka 23 - Minimální doba korozní odolnosti zinkových slitinových povlaků s pasivací v podmínkách zkoušky neutrální solnou mlhou dle ČSN EN ISO 9227 (h)

Povlak	Typ pasivace	Hromadný proces	Závěsový proces
Zn/Ni	A	96	120
	C	120	240
	F	120	240
	C/T2	240	360
	F/T2	240	360
Zn/Fe, Zn/Co, Zn/FeCo	A	24	48
	C	120	192
	F	120	192
	C/T2	240	360
	F/T2	240	360

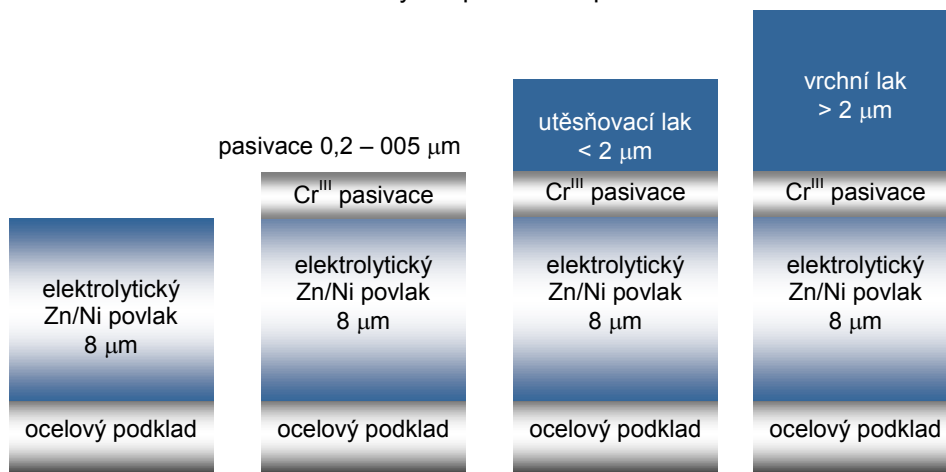
Obrázek 40 - Korozní odolnost různých zinkových povlaků (hodiny do vzniku korozních produktů)



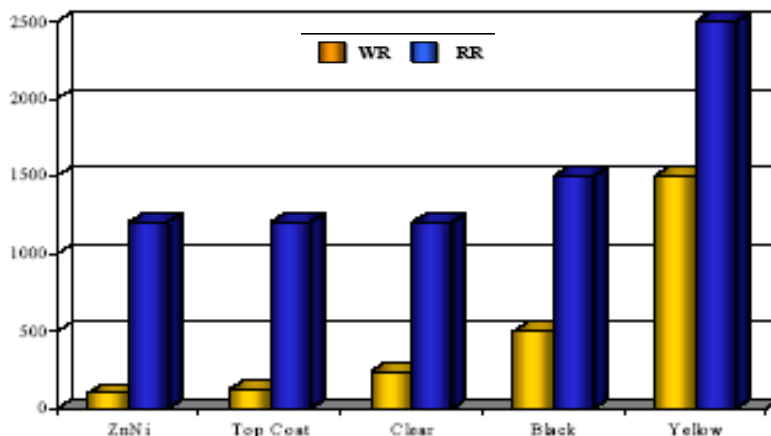
Obrázek 41 – Porovnání korozní odolnosti elektrolyticky vyloučených povlaků zinku o tloušťce 8 μm s následným chromátováním Cr^{VI} v podmínkách zkoušky NSS (hodiny do vzniku bílých korozních produktů zinku (WR) a koroze ocelového podkladu (RR))



Obrázek 42 – Různé kombinace dodatečných úprav Zn/Ni povlaků



Obrázek 43 - Korozní odolnost vyšších slitinových povlaků zinek-nikl o tloušťce 8 μm s různými typy vrchních povlaků v podmínkách zkoušky NSS (hodiny do vzniku koroze zinkového povlaku (WR) a koroze ocelového podkladu (RR))

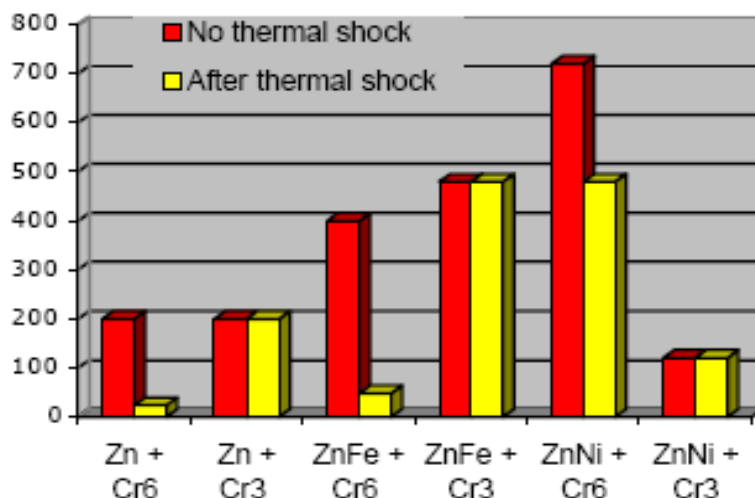


Tabulka 24 - Výsledky korozních zkoušek slitinových zinkových povlaků v prostředí neutrální solné mlhy [46]

Typ povlaku	Hodiny do vzniku koroze zinkového povlaku	Hodiny do vzniku koroze ocelového podkladu
Zinek	50 - 400	320 - 910
Zinek-železo	75 - 510	550 - 1000+
Zinek-nikl	65 - 600	870 - 1000+

Korozní odolnost pasivních povlaků trojmocného chromu je vyšší v případě tepelného namáhání předcházejícího korozní zkoušce (Obrázek 44). Zvýšená korozní odolnost chromátových vrstev na slitinových povlacích Zn/Co, Zn/Fe a Zn/Ni i za zvýšených teplot nebo provozního namáhání se vysvětluje stabilizujícím účinkem legur. Některé kovy skupiny železa brzdí přechod z amorfni struktury sloučenin v chromátové vrstvě ke krystalické struktuře, která je méně odolná.

Obrázek 44 - Korozní odolnost zinkových a slitinových zinkových povlaků s různou pasivací bez a s tepelným namáháním (h do vzniku 5% bílých korozních produktů)



Jednotliví výrobci v automobilovém průmyslu zavedli celou řadu specifikací a zkoušek slitinových zinkových povlaků (Tabulka 25). Řada specifikací zkoušek korozní odolnosti předepisuje před

zkouškou v prostředí neutrální solné mlhy tepelné namáhání [60]. V Tabulce 26 jsou uvedeny výsledky korozních zkoušek solnou mlhou různých systémů s a bez tepelného namáhání [61]. Pro zinkové slitinové povlaky s pasivací a tepelným namáháním 1 h při 120°C jsou specifikovány požadavky na korozní odolnost v urychlené korozní zkoušce - Tabulky 27 a 28. Po korozních zkouškách musí být povrch bez projevů koroze a i jiných defektů (stupeň 10 podle ČSN EN ISO 10289). Slitinový povlak Zn/Ni vykazuje vyšší korozní odolnost než zinkový povlak v podmínkách zkoušky solnou mlhou po tepelném namáhání i bez dodatečné pasivace [9], na zinkových povlácích dochází za podmínek zkoušky ke vzniku trhlinek v povlaku.

Tabulka 25 – Přehled specifikací slitinových zinkových povlaků v automobilovém průmyslu

Specifikace	Povlak	Korozní zkouška	Korozní odolnost
Volkswagen TL244	5 - 8 µm, max. 25 µm Zn/12-15%Ni chromátování (bezbarvé, žluté, černé)	24 h při 115 – 125°C 1 h při laboratorní teplotě NSS dle EN ISO 9227	120/240 h bez koroze zinku 240/360/480 h max. 5% koroze zinku 720 h bez koroze oceli
BMW N 600 00.0	5 µm Zn/11-15% Ni chromátování (černé)	2 h při 150°C NSS dle EN ISO 9227	120 h bez koroze zinku 480 h bez koroze oceli
Daimler-Chrysler DBL 8451	10 – 15 µm Zn/Ni	NSS dle EN ISO 9227	240 h bez koroze zinku 360 h bez koroze oceli
Daimler-Chrysler PS 8955	5 µm Zn/Ni chromátování (žluté, černé)	24 h tepelné namáhání NSS dle EN ISO 9227	300/240 h max. 5% koroze zinku 1000 h bez koroze podkladové oceli
Ford WSS-2M1IP25-A3	5 µm Zn/4-15% Ni chromátování (černé)	NSS dle EN ISO 9227	48 h bez koroze zinku 144 h max. 10% koroze zinku 500 h bez koroze oceli
Ford WSS-MIP87-A1	8 µm Zn/Ni chromátování	NSS dle EN ISO 9227	780 h bez koroze oceli

Tabulka 26 - Výsledky korozních zkoušek v prostředí neutrální solné mlhy

Povlak	Zbarvení	Způsob aplikace	Korozní odolnost do vzniku korozních produktů (h)			
			Korozní produkty zinku		Korozní produkty podkladu	
			bez teplotního zatížení	s teplotním zatížením	bez teplotního zatížení	s teplotním zatížením
Zn	kovový	závěs	50 - 720	20 - 720	220 - 1000	220 - 1000
		buben	20 - 720	20 - 450	70 - 1000	50 - 1000
Zn/Fe	žlutavý/kovový	bez utěsnění	70 - 150	70 - 170	220 - 850	120 - 720
		s utěsněním	170 - 1000	120 - 1000	1000+	1000+
Zn/Ni	kovový/modrý	bez utěsnění	50 - 380	40 - 230	1000+	1000+
		s utěsněním	7 - 1000	120 - 1000	1000+	380 - 1000

Tabulka 27 - Minimální doba korozní odolnosti zinkových slitinových povlaků s pasivací v podmínkách zkoušky neutrální solnou mlhou dle ČSN EN ISO 9227 (h)

Stupeň provozních podmínek	Minimální tloušťka zinkového povlaku (μm)	Typ pasivace	Korozní odolnost v zkoušce neutrální solnou mlhou dle ČSN EN ISO 9227 (h)	
			Zn/Ni	Zn/Co, Zn/Fe, Zn/FeCo
2	5	A	360	96
		C	360	144
		F	360	144
3	8	A	480	168
		C	480	240
		F	480	240
4	12	A	600	192
		C	720	360
		F	720	360

Tabulka 28 - Minimální doba korozní odolnosti zinkových slitinových povlaků s pasivací v podmínkách zkoušky neutrální solnou mlhou dle ČSN EN ISO 9227 (h)

Povlak	Typ pasivace	Hromadný proces	Závěsový proces
Zn/Ni	A	96	120
	C	120	240
	F	120	240
	C/T2	240	360
	F/T2	240	360
Zn/Fe, Zn/Co, Zn/FeCo	A	24	48
	C	72	96
	F	72	96
	C/T2	120	240
	F/T2	120	240

U slitinových povlaků Zn/Ni s 13 % Ni o tloušťce 10 μm s následnou úpravou žlutým chromátováním utěsněním nanesených na šroubech byly provedeny korozní zkoušky v podmínkách neutrální solné mlhy po dobu 700 a 2100 h expozice [62]. Po expozici byla zjištěna koroze povlaku a výskyt ojedinělých korozních bodů podkladové oceli. V Tabulce 29 jsou uvedeny momenty potřebné pro uvolnění utaženého šroubového spoje ZnNi povlaku Se zvyšujícím se korozním napadením povlaku šroubu i matice dochází k zvýšení momentu potřebného pro uvolnění šroubového spoje.

Tabulka 29 – Momenty potřebné pro uvolnění utaženého šroubového spoje (N.m) s Zn/Ni povlakem po zkoušce v neutrální solné mlze

Povlak	Původní hodnoty	700 h korozní zkoušky	2100 h korozní zkoušky
-	70	-	-
Zn/Ni	60	24	69

Slitinové Zn/Ni povlaky a zinkové povlaky o tloušťkách 2 a 8 μm s pasivací a bez pasivace byly exponovány i v atmosférických podmínkách [9]. Slitinový povlak Zn/Ni o tloušťce 8 μm bez pasivace nevykazoval korozní napadení podkladové oceli po 5 letech expozice. Slitinový povlak o tloušťce 6 μm s pasivací nevykazoval korozní napadení podkladové oceli po 6 letech expozice.

4.3 Konverzní povlaky na bázi jiných prvků

Jako náhrada konverzních povlaků na bázi chromu jsou vyvíjeny a testovány konverzní povlaky na bázi jiných prvků molybdenanů, hypermangananů a titanátů [63 - 66]. Úspěšně byly studovány konverzní povlaky na bázi sloučenin céru, a to na hliníkových a hořčíkových slitinách [67, 68]. Pro galvanické povlaky zinku jsou jako náhrada za chromátování ověřovány i soli lanthanu [69, 70].

Ojedinele jsou uváděny i studie náhradních pasivních povlaků pro zinkové povlaky, např. systém na bázi fluoridových solí molybdenu a zirkonia [71]. V publikaci jsou zmiňovány vlivy koncentrace solí ZrF_4 a molybdenanu a pH lázně na kvalitu pasivního povlaku. Korozní zkoušky byly prováděny metodou měření polarizačních křivek.

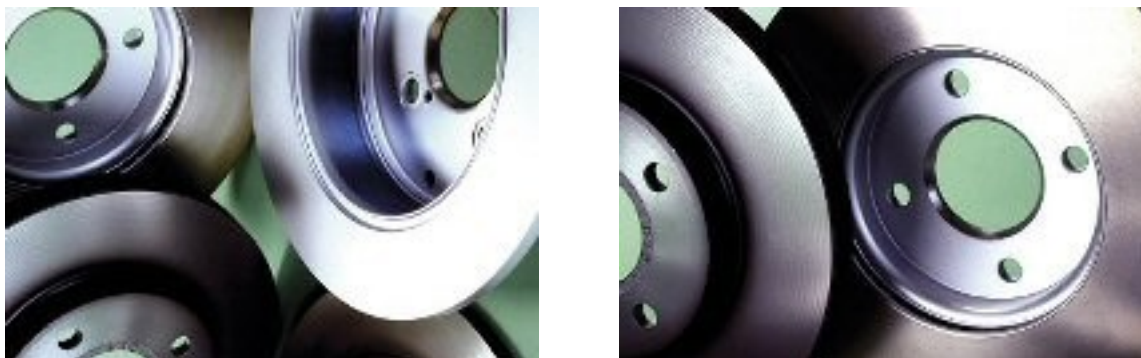
Jednou z vyvíjených náhradních povrchových úprav byla i pasivace na bázi sloučenin molybdenu v kombinaci s fosfáty [72]. Tloušťka této pasivní vrstvy byla 0,2 - 0,4 μm a množství molybdenu ve vrstvě bylo cca 20%. Elektrická vodivost, frikční a adhezní vlastnosti tohoto povlaku jsou prakticky stejné jako chromátových povlaků. Korozní odolnost molybdenové pasivní vrstvy byla testována celou řadou urychlených zkoušek i expozicí v reálných podmínkách. V řadě zkoušek, v závislosti na pH prostředí, byla zjištěna vyšší korozní odolnost molybdenové pasivní vrstvy než žluté chromátové vrstvy, ale ve zkoušce neutrální solnou mlhou byla korozní odolnost molybdenové pasivní vrstvy nižší.

Vzhledem k nedostatku dalších informací nebyl tento typ náhradních pasivních povlaků studován. Z literárního průzkumu je zřejmé, že se v dalším vývoji těchto náhradních povlaků nepokračuje a vývoj se soustředil na jiné typy povrchových úprav.

4.4 Neelektrolytické lamelové zinkové povlaky

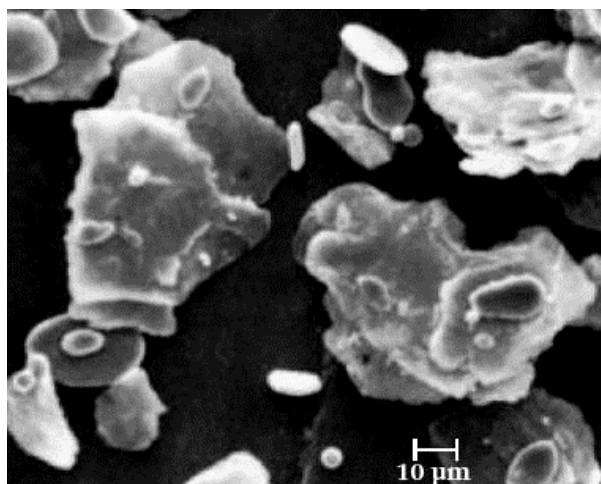
Jednou z alternativních povrchových úprav jsou neelektrolyticky nanášené systémy s mikrolamelami či mikrovločkami zinku (zincflake-coating) příp. s hliníkem ve speciálních anorganických nebo organických pojivech [73]. Tyto povlaky resp. povlakové systémy prošly od 80tých let 20. století intenzivním vývojem a od prvních typů, kde byly chromany spolu s boráty a fosfáty součástí pojivové báze a při vypalování se částečně redukovaly (obvykle xylózou) na Cr^{III} (např. Dacromet, Dorrtech), se posunuly k bezchromanovým povlakovým systémům na pojivové bázi organotitanátů (např. Geomet, Magni 565, Magni 560, Delta Protpekt, Disgo). Zinkové mikrolamelové povlaky se používají na celé řadě spojovacích prvků (šrouby, podložky, matky, svorníky, vruty, některé typy nýtů, pružiny, spony, svorky, apod.), ale i na celých výrobcích např. kotouče brzd v automobilovém průmyslu (Obrázek 45). Tloušťka povlaku se pohybuje od 4 do 30 μm , podle typu povlaku a počtu vrstev.

Obrázek 45 – Kotouče brzd s povrchovou úpravou mikrolamelovým povlakem (Dacromet 320)



Charakteristické pro tyto povlaky je tvar částic zinku, které jsou na rozdíl od částic zinku používaných v zinkových nátěrových hmotách ploché (Obrázek 46). Předpokládá se, že v případě korozního napadení se povrch jednotlivých lamel pokryje vrstvičkou $Zn(OH)_2$. Vysoká korozní odolnost povlaků je podmíněna existencí velmi malého množství pórů v povlaku, které by vedly až ke kovovému povrchu podkladového kovu, a případným vznikem korozních produktů zinku zaplňujících tyto póry a zabraňujících průniku korozního prostředí k podkladovému kovu.

Obrázek 46 - Vzhled mikrolamel zinku



Povrchové úpravy mikrolamelovým zinkem lze obecně rozdělit na systémy s obsahem rozpouštědel (epoxidové) nebo na systémy vodou ředitelné. Základní povlaky mají tloušťku 8 až 12 μm a stříbrošedé zbarvení. Základem pojiv základních povlaků jsou komplexní titanáty nebo zirkonáty na rozpouštědlové bázi nižších alkoholů a nejnověji, především u vrchních utěšňovacích povlaků, i komplexní silikáty na vodní bázi. Tloušťka vrchních povlaků je obvykle 3 až 6 μm . Struktura povlaku je zřejmá z Obrázku 47. O pojivech na bázi titanátů, zirkonátů a silikátů je známo, že samy o sobě i bez zinku mohou zlepšovat korozní odolnost oceli, ale korozní odolnost vrchní povlaku na bázi organických sloučenin je vyšší než anorganických povlaků, především proti působení chemických látek.

Obrázek 47 - Struktura mikrolamelového povlaku



Fyzikální vlastnosti, např. odolnost proti otěru, koeficient tření, tvrdost, apod., a barevný odstín lze upravit nanesením vrchních povlaků, tzv. top coats, např.:

- Delta-Seal, Delta-Seal GZ - vrchní povlak má mazací vlastnosti,
- Deltacoll, Deltacool GZ - černé zbarvení povlaku, atd.

Předností při vytváření povlaků je, že snadno vnikají do dutin a kapilárních prostorů, lze je kombinovat i s KTL lakováním a modifikací systémů lze řídit součinitele tření. Výhodou je nízká teplota vytvrzování do $200 \pm 15 \text{ }^\circ\text{C}$, která nezpůsobuje ztrátu pevnosti popouštěním u pevnostních šroubů a pružin. U této povrchové úpravy nevzniká vodíková křehkost, nebezpečná zvláště pro pružiny. Další výhodou je, že při porušení povlaku dochází ke katodické ochraně.

Dle ČSN EN ISO 10683 *Spojovací součásti - Neelektrolyticky nanášené povlaky ze zinkových mikrolamel* se korozní odolnost těchto povlaků zkouší v podmínkách zkoušky neutrální solnou mlhou dle ČSN EN ISO 9227. Minimální korozní odolnost těchto povlaků uváděná dodavateli je 480 až 1000 h podle počtu vrstev a utěsnění povlaku (Obrázek 48), nové systémy dosahují odolnosti až 1500 h.

Specifikace některých typů mikrolamelových povlaků z hlediska jejich předpokládané korozní odolnosti jsou uvedeny v Tabulkách 29 - 33.

Obrázek 48 - Korozní odolnost zinkového mikrolamelového povlaku (Dacromet) ve srovnání s chromátovaným zinkovým povlakem v podmínkách zkoušky neutrální solnou mlhou



duhový chromátový povlak na zinkovém povlaku
144 h

zinkový mikrolamelový povlak Dacromet
400 h

Tabulka 29 - Specifikace mikrolamelových povlaků [74]

korozní odolnost ve zkoušce neutrální solnou mlhou (ČSN EN ISO 9227)	zinkový povlak s pasivací trojmocným chrómem	mikrolamelový povlak Geomet	mikrolamelový povlak Magni 560/565	mikrolamelový povlak Delta Protekt KL 100
do vzniku bílých korozních produktů	6	-	-	-
do vzniku koroze podkladové oceli	96	> 720 h	720-1000	480-720

Tabulka 30 - Požadavky normy ASTM F1136 *Standard Specification for Zinc/Aluminum Corrosion Protective Coatings for Fasteners* na korozní odolnost mikrolamelových povlaků bez chromátů na šrouby, nýty, svorky, pružiny, atd. pro různá prostředí

Specifikace prostředí	Koeficient tření μ	Zkouška NSS (h)
Grade 2	-----	240
Grade 3	0,16 ± 0,03	720
Grade 4	-----	500
Grade 5	0,11 ± 0,03	720
Grade 6	0,13/0,11 ± 0,03	500

Tabulka 31 - Požadavky fy Volkswagen na korozní odolnost mikrolamelových povlaků

Specifikace prostředí	Koeficient tření μ	Zkouška NSS (h)	Příklady výrobků
TL 245 – třída t602	-----	720	spojovací prvky, výlisky
TL 245 – třída t647	0,11 ± 0,03	720	spojovací prvky
TL 193	-----	120 h + 1 h při 300°C	rotory

Tabulka 32 - Požadavky na korozní odolnost podle specifikace PP 0036/II (Iveco)

Typ povlaku	Odolnost vůči korozi (h)	Tloušťka povrchové vrstvy (μm)	Třídy ochrany
Dacromet			
Dac 320-8	800	8	
Dac 320-5	300	5	B, b1, b2
Dac 500-5 pl	500	5 ± 1,5	B1
Geomet			
Geo 321-8-pm	1000	8 ± 1,5	A
Geo 321-5	300	5	B, b1, b2
Geo 321-5-pm	500	5 ± 1,5	
Geo 321-5-pl	500	5 ± 1,5	B1

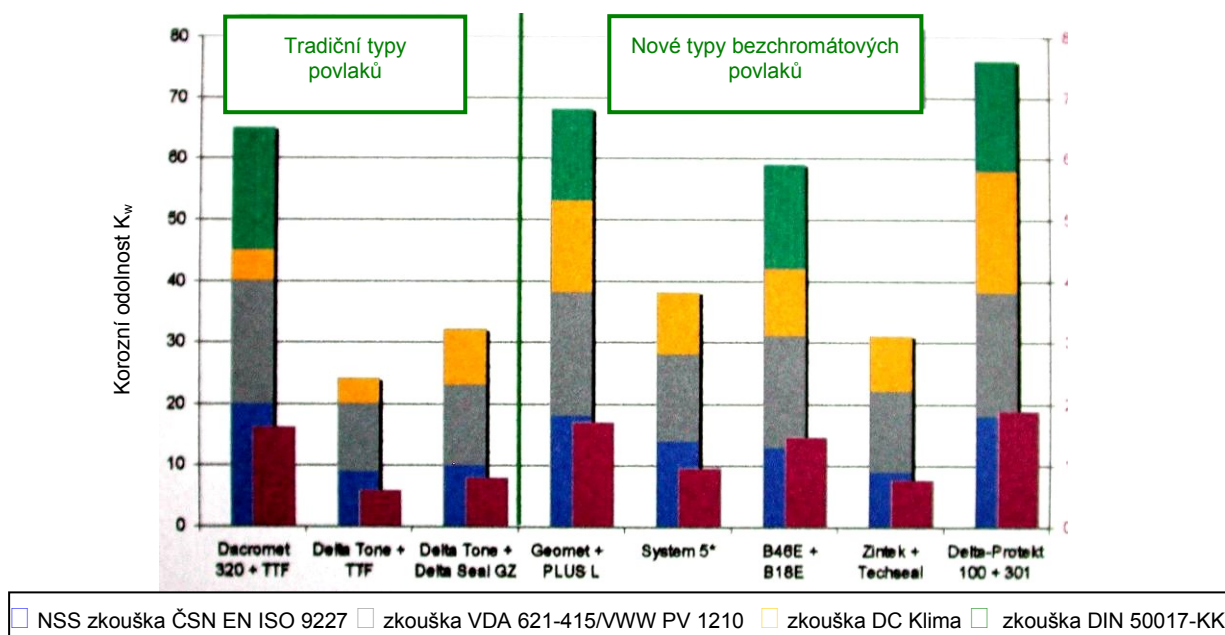
Tabulka 33 - Požadavky fy Ford Motor Company na korozní odolnost mikrolamelových povlaků pro různá prostředí

Specifikace prostředí	Koeficient tření μ	Zkouška NSS (h)	Příklady výrobků
WSS-M21P39-A1 (S438)	0.13 ± 0.01	720	vnější šrouby M6, spojovací prvky
WSS-M21P39-A2	0.16 ± 0.01	480	vnější šrouby M6 a spojovací prvky bez požadavků na vyšší koeficient tření, kruhové čepy, výlisky, dveřní panty
WSS-M21P39-A3	0.13 ± 0.01	480	šrouby M6 a větší pro vnější a vnitřní použití, výlisky, dveřní panty, s černým zbarvením a vysokou korozní odolností
WSS-M21P49-A1 (S447)	0.15 ± 0.01	25 cyklů APGE 480 h NSS	součástky pro vnější použití s vyšším koeficientem tření, šrouby M6 a větší
WSS-M21P49-A2 (S448)	0.15 ± 0.01	50 cyklů APGE 960 h NSS	součástky pro vnější použití s vyšším koeficientem tření, šrouby M6 a větší
WSS-M21P49-A3	0.13 ± 0.01	50 cyklů APGE 1008 h NSS	součástky pro vnější a vnitřní použití s černým zbarvením, vysoce namáhané šrouby M6 a větší, výlisky, dveřní panty
WSS-M21P36-A4 až A6	0.13 ± 0.03 až 0.16 ± 0.03	336	kulové čepy
WSD-M21P13-A1	-----	240	rotory
WSS-M2P178	-----	240	rotory, bubny, třmeny

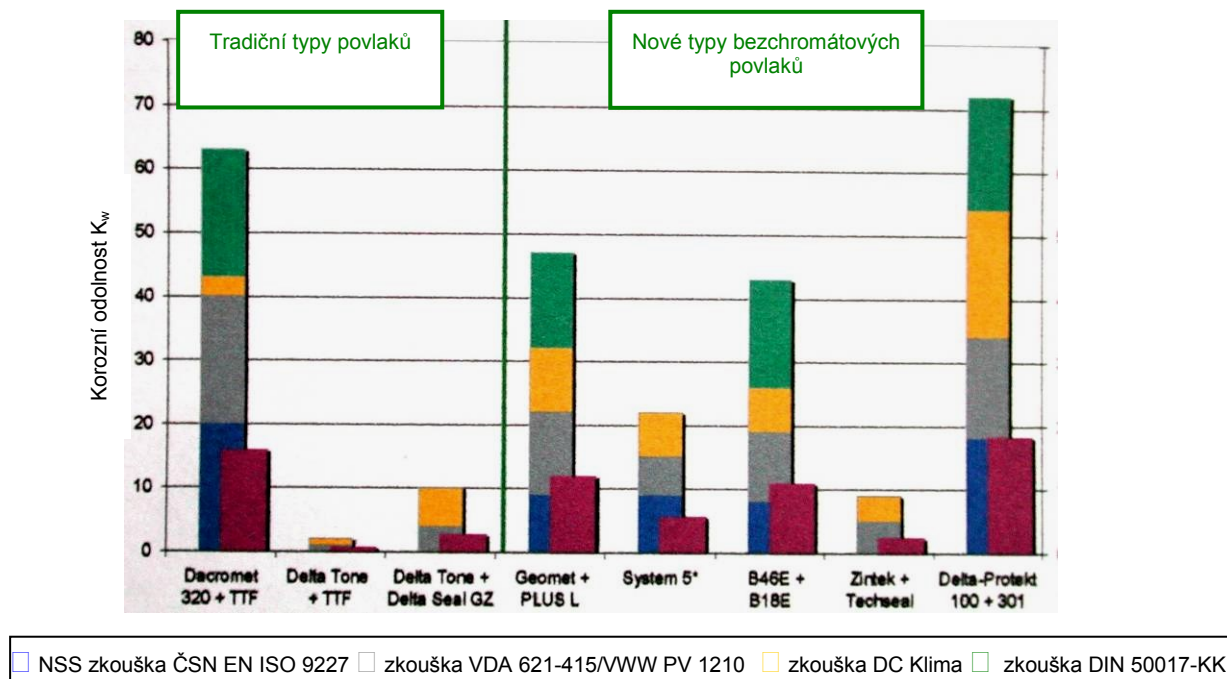
Kromě požadavků na korozní odolnost v podmínkách zkoušky neutrální solnou mlhou (ČSN EN ISO 9227) se uvádějí i požadavky na korozní odolnost v různých cyklických zkouškách (např. norma JIS M609-91 - žádné korozní napadení po 200 cyklech, 3 cykly v Daimler-Chrysler testu - celkem 42 dní) a v zkouškách ponorových (např. žádné korozní napadení po 3 měsících ponoru v 3% roztoku NaCl). Porovnání korozní odolnosti vybraných typů mikrolamelových povlaků v různých zkouškách je uvedeno na Obrázcích 49 a 50 [74]. Korozní odolnost K_w je vyjádřena podle vztahu:

$$K_w = \Sigma \text{max. } 4 \times 20 \text{ korozních bodů}$$

Obrázek 49 - Korozní odolnost vybraných typů mikrolamelových povlaků v různých zkouškách

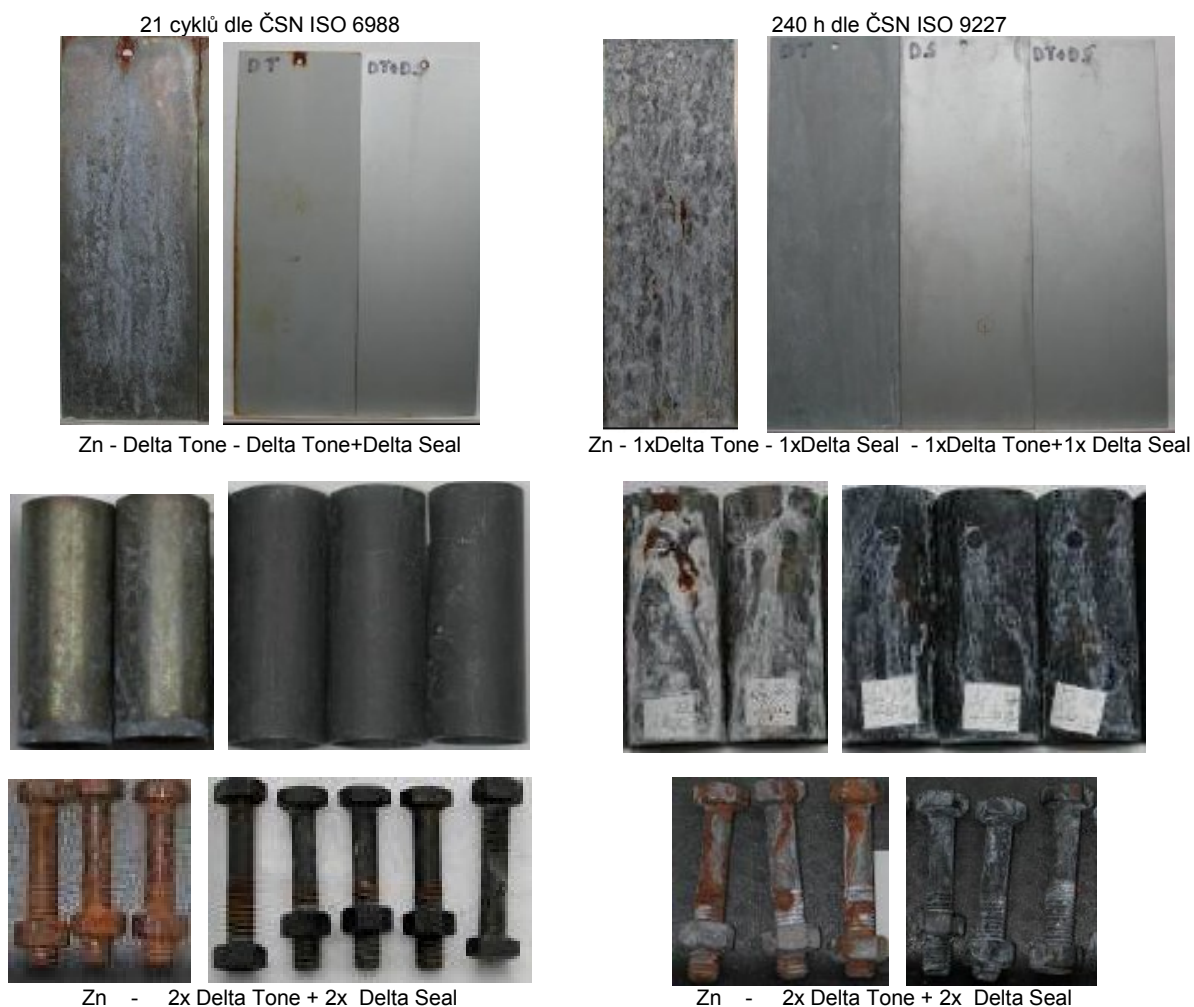


Obrázek 50 - Korozní odolnost vybraných typů mikrolamelových povlaků v různých zkouškách s předcházejícím tepelným a mechanickým namáháním



Ve VZLU byly prováděny zkoušky s povlaky Delta-MKS (povlak Delta-Tone ve dvou vrstvách s celkovou tloušťkou 10 μm a s dodatečným utěsněním povlakem Delta-Seal ve dvou vrstvách s celkovou tloušťkou 10 μm) nanesenými na šrouby, matice, ploché vzorky a části trubek [75]. Provedeny byly zkoušky v neutrální solné mlze, kondenzaci s SO_2 a test KWW 17 (ČLN 0600 - kombinace různých podmínek - vlhké teplo, mráz, suché teplo, střídání teplot, SO_2 , solná mlha, UV, prach). Jako porovnávací vzorky byly do zkoušek zařazeny i vzorky stejných součástí s povrchovou úpravou elektrolyticky vyloučeným zinkem s následnou pasivací žlutým chromátem. Významně se projevilo zvýšení korozní odolnosti povlakového systému s utěšňovacím povlakem (Obrázek 51).

Obrázek 51 - Korozní odolnost mikrolamelových povlakových systémů



Vzhledem k oblasti použití těchto povlaků na spojovacích prvcích jsou velmi významné takové charakteristiky povlaků jako je součinitel tření a jeho změny po korozním napadení povlaků. V Tabulce 34 jsou uvedeny momenty potřebné pro uvolnění utaženého šroubového spoje po urychlené cyklické korozní zkoušce GM 9540P v trvání 80 a 120 cyklů [8]. Oba momenty jsou pro všechny mikrolamelové povlaky výrazně nižší než pro zinkové i slitinové ZnNi povlaky.

Tabulka 34 - Momenty potřebné pro uvolnění utaženého šroubového spoje (N.m)

Povlak	80 cyklů korozní zkoušky		120 cyklů korozní zkoušky	
	PT	FR	PT	FR
Dacromet 500 B	99,7	93,3	111,3	125,0
Dacromet 320 L	85,1	88,8	98,2	103,9
Geomet L	80,3	93,1	103,4	98,4
Dacromet 320 XL	55,3	55,2	65,1	68,1
Geomet XL	45,7	41,6	69,6	67,1

PT – šroubový spoj se samojistnou maticí

FR – šroubový spoj s běžnou maticí

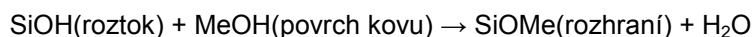
Současně byly v těchto testech hodnoceny i elektrické vlastnosti zinkových mikrolamelových povlaků. Počáteční hodnota elektrického odporu povlaků o tloušťkách cca 10 μm byla 4 - 6 Ω.m pro povlaky Dacromet 500B, Dacromet 320 L a Geomet L a 10 Ω.m pro povlaky Dacromet 320 XL a Geomet XL. U většiny povlaků byl po 80 cyklech zkoušky elektrický odpor neměřitelný, pouze u povlaku Dacromet 320 XL byla naměřena hodnota 10 000 Ω.m.

4.5 Povlaky na bázi silanů

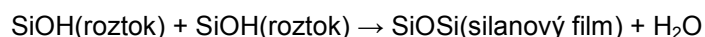
Řada nově vyvíjených bezchromátových konverzních povlaků je na bázi organických povlaků, nejčastěji silanů. Tyto povlaky byly ověřovány jako předběžná úprava hliníku, oceli a oceli se zinkovým povlakem [76]. Mnoho z těchto povlaků je patentově chráněno [77].

Silanové molekuly obsahují skupinu -Si-O-C_nH_(2n+1), kterou lze hydrolyzovat na silanolovou skupinu -Si-OH schopnou vytvořit silnou vazbu ke kovovému povrchu a současně i zesíťovanou polymerní vrstvu s vazbami -Si-O-Si-. Schopnost silanů působit jako promotory přilnavosti je daná jejich chemickou strukturou. Pro dobrou vazbu povlaku je velmi důležitá přítomnost kovových hydroxidových skupin na povrchu kovu. Optimalizace výskytu OH- skupin na povrchu je možné dosáhnout předúpravou povrchu alkalickým čištěním. Bariérové vlastnosti povlaků jsou dané stupněm zesíťování. Silany mají vysoké elektrické vlastnosti a mechanickou pevnost jak v podmínkách vysoké vlhkosti tak v běžných podmínkách.

Organofunkční silany mají obecný vzorec X₃-Si-(CH₂)_n-Y, kde Y je organofunkční reakční skupina a X je hydrolyzovatelná esterová skupina, která je schopná reakce s anorganickým materiálem. Funkční skupinou mohou být vinylová, síranová nebo aminová skupina a mnoho dalších, které mohou reagovat s organickým materiálem jako jsou polymery. K vysvětlení silanových reakcí a jejich vazebných mechanismů k anorganickým materiálům bylo vypracováno několik teorií [78]. Podle nich se musí alkoxyesterové skupiny hydrolyzovat vodou za vzniku silanolových skupin (Si-OH). Tyto silanolové skupiny mají silnou kovalentní vazbu k hydratovanému anorganickému materiálu. Silanolové skupiny po kontaktu s anorganickým kovovým povrchem kondenzují za vzniku siloxanových řetězců a kovovo-siloxanové vazby na rozhraní. Po ponoření kovu do silanového roztoku (např. 2-5 obj.%) se na povrchu kovu vodíkovou vazbou adsorbují silanoly (SiOH), které dále reagují:

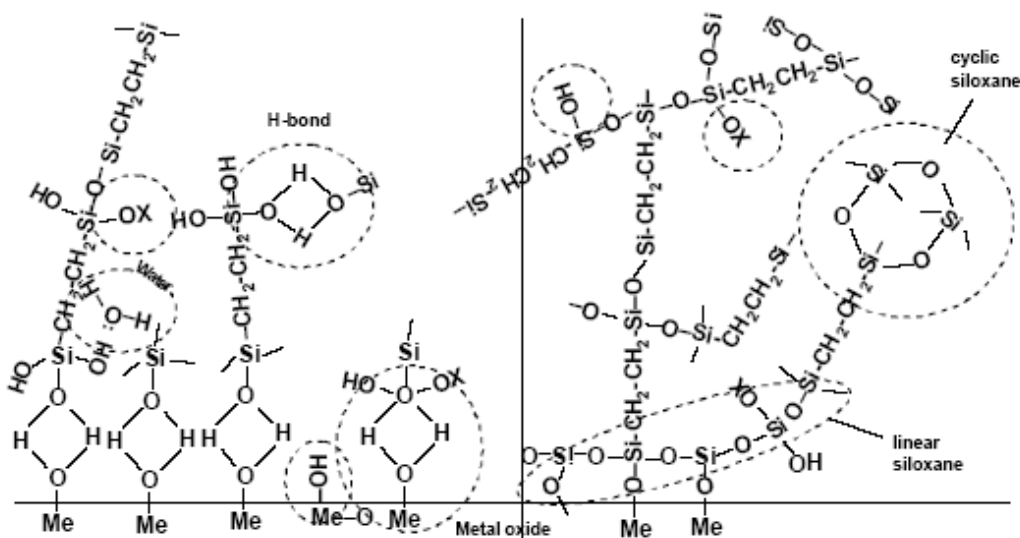


Přebytečné SiOH skupiny se adsorbují na kovovém povrchu a vzájemně kondenzují za vzniku siloxanového (SiOSi) filmu:



Přítomnost aktivnějších silanolových skupin v hydrolyzované silanové směsi je významná vzhledem k dobré reaktivitě na povrchu a následně vyšší tvorby kovovo-siloxanových vazeb (Obrázek 52).

Obrázek 52 - Struktura silanového povlaku na kovovém povrchu

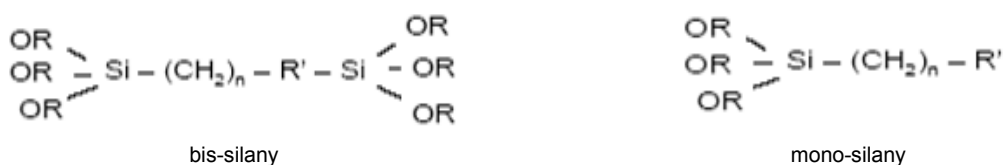


Silany mohou chránit kovy, především hliník a ocel, proti všem typům korozního napadení, ale pro každý kov je vhodnější jiný typ silanu (Tabulka 35) [79 - 84]. Ve srovnání s mono-silany jsou bis-silany pevněji vázány ke kovovému povrchu a poskytují vyšší korozní ochranu (Obrázek 53). Hlavní rozdíl mezi těmito dvěma typy silanů je, že počet hydrolyzovatelných OR skupin v bis-silanové molekule je dvojnásobný oproti mono-silanové molekule. Mono-silanová molekule má pouze 3 OR skupiny, které se mohou vázat na atom křemíku (Si), zatímco bis-silanová molekula má celkem 6 OR skupin a 2 atomy Si atomy. K charakterizaci a vysvětlení korozního chování bis-silanů byla použita elektrochemická impedanční spektroskopie (EIS) [82]. Elektrochemické zkoušky směsi bis-sulfur- a bis-amino silanů vykazují vyšší korozní odolnost než jednotlivé silanové systémy [85].

Tabulka 35 - Silanové povlaky pro vybrané kovové materiály

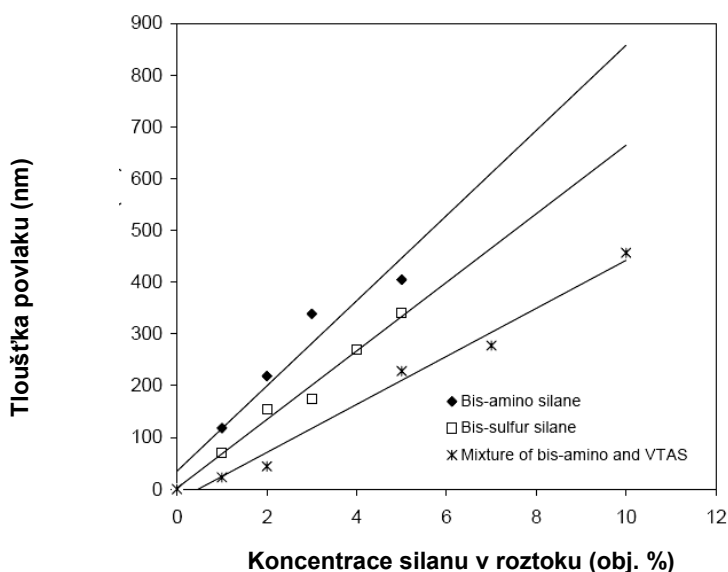
Silan	Chráněný kov
Bis-[3-(triethoxysilyl)propyl]-tetrasulfid (bis-sulfur silan)	Al a slitiny Al, oceli
směs bis-[3-(trimethoxysilyl)propyl]aminu a bis-[3-(triethoxysilyl)-propyl]-tetrasulfidu (směs bis-sulfur a bis-amino silanů)	Al a slitiny Al, oceli, Zn, pozinkované oceli, Cu a slitiny Cu, Mg a slitiny Mg
Bis-[3-(triethoxysilyl)propyl]tetan (BTSE)	Al a slitiny Al, oceli
směs bis-[3-(trimethoxysilyl)propyl]aminu a vinyltriethoxysilanu (směs bis-amino a VTAS)	Al a slitiny Al, oceli, Zn, pozinkované oceli, korozivzdorné oceli, slitiny CrCo

Obrázek 53 - Struktura silanových molekul



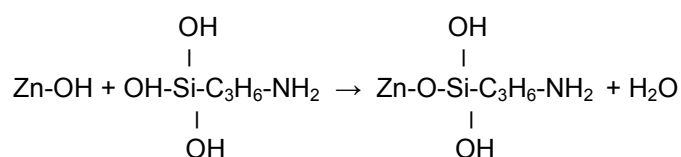
Bez ohledu na typ silanu je tloušťka silanového povlaku vždy závislá na koncentraci silanu v roztoku (Obrázek 54) [81, 82]. Tloušťka povlaku silanu není závislá na době aplikace, např. ponoru. Silanové povlaky s vyšší koncentrací, a tedy i vyšší tloušťkou vytvořeného povlaku, mají tendenci ke vzniku trhlinek a odlupování povlaku [86].

Obrázek 54 - Závislost tloušťky silanového povlaku na koncentraci silanového roztoku



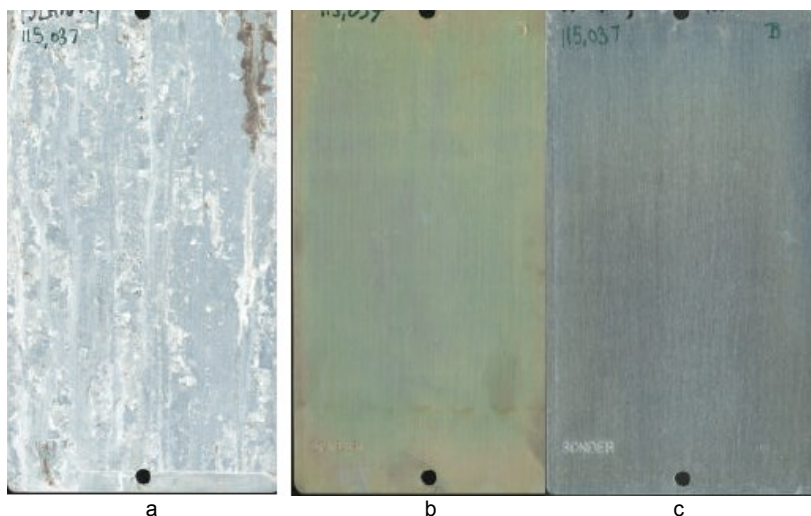
Samotný silanový povlak může chránit kov před korozí po dobu 6 měsíců až jednoho roku a silany je také možné použít jako předúpravu povrchu před nanášením nátěrových hmot. V prvním případě je tloušťka silanových povlaků obvykle okolo 200-400 nm vytvořená z 5% silanových roztoků. V druhém případě se vytváří velmi tenký silanový povlak (~100 nm) z 2% silanových roztoků jako předúprava a korozní úprava před nanášením vrchních povlaků jako jsou epoxidy, polyuretany, polyestery a akryláty.

Nejvíce publikací je věnováno aplikaci silanů jako předúpravy hliníkových slitin před nanášením nátěrových hmot (Obrázek 55). V současné době jsou již studovány anorganicko-organické hybridní povlaky připravené ve formě sol-gelu, např. s prekurzory na bázi metyltriethoxy silanu a tetraethoxy silanu [86], které vytvářejí homogenní a rovnoměrné povlaky. Ověření aplikace silanů na pozinkovaných ocelích je studováno jen omezeně [78, 84]. Publikovány byly výsledky korozních zkoušek povlaku silanů γ -aminopropyl silanu (γ -APS) a bis-1,2(trietoxysilyl)etan (BTSE) na pozinkovaných vzorcích [76]. Monofunkční silan γ -APS se pravděpodobně adsorbuje na povrchu zinkového povlaku následujícím mechanismem:



kde Zn-OH představuje hydrolyzovaný zinkový povrch. BTSE je dvoufunkční silan a může se na povrchu adsorbovat oběma vazbami. Výsledkem je silnější a homogennější vrstva. Tyto vrstvy byly testovány elektrochemickými zkouškami a zkouškou v neutrální solné mlze. Vyšší korozní odolnost byla zjištěna u povlaku BTSE, u povlaku γ -APS má významný vliv na korozní odolnost pH prostředí - v kyselém prostředí je vzhledem k vyšší hydrolyze korozní odolnost vyšší.

Obrázek 55 - Porovnání korozního napadení hliníkové slitiny bez úpravy (a), s chromátem (b) a s povlakem bis-silanu (c) po 54 h v podmínkách zkoušky neutrální solnou mlhou [86]



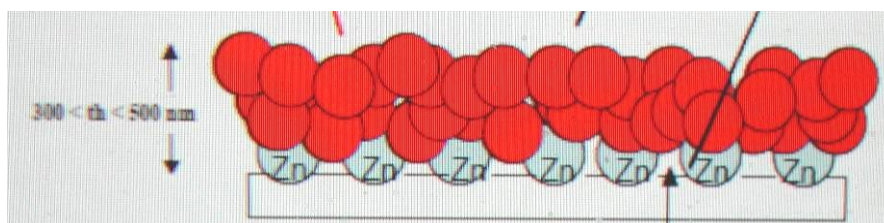
Silanové povlaky nevytvářejí pasivní film, vytvářejí pouze bariérových film. Zvýšení korozní odolnosti vodou ředitelných silanových povlaků lze dosáhnout přidáním inhibitorů koroze (tolyltriazol, benzotriazol, anorganické soli céria). Korozní odolnost systémů byla studována elektrochemickými zkouškami v 0,5 M roztoku NaCl. Anorganický inhibitor vykazuje i částečnou samozacelovací schopnost. Sole céru se vyskytují ve dvou oxidačních stupních: nerozpustné Ce^{III} a částečně rozpustné Ce^{IV} . V silanovém povlaku se vyskytují soli Ce^{III} a v případě katodické reakce se oxidují na Ce^{IV} , které reagují za vzniku vrstvy hydroxidů a oxidů chrání kov před korozi [88].

Další zvýšení korozní odolnosti silanů, např. bis-[3-(triethoxysilyl)-propyl]tetrasulfid silanu, bylo provedeno malým množstvím nanočástic, např. oxidu křemičitého (viz kapitola 4.6). Takto lze zvýšit tloušťku a mechanickou i korozní odolnost silanových povlaků.

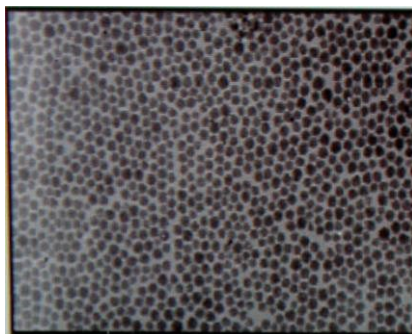
4.6 Povlaky na bázi SiO_2

Pro ochranu zinkových podkladů bylo vyvinut několik technologických postupů pro povlaky na bázi oxidu křemičitého [89, 90]. Povlaky se nanášejí samostatně nebo v kombinaci se silany [91]. Vrstva SiO_2 se vytváří na povrchu kovu různými procesy z vodného roztoku, např. ve formě sol gelu nebo elektrokatalytickým procesem. Povlaky byly charakterizovány SEM/EDS, EMPA a XPS metodami (Obrázky 57 - 58). Povlaky vytvořené ze samotného SiO_2 nejsou souvislé. Vrstva SiO_2 /silan je homogenní, neporézní, bez trhlinek a s vynikající přilnavostí k zinkovému podkladu. Na Obrázku 57 je SEM povlaku po ohybové zkoušce dokládající vynikající přilnavost SiO_2 /silanového povlaku k zinkovému povrchu. Zkoušky prokázaly vyšší přilnavost SiO_2 /silan povlaku na zinkovém povlaku vyloučeném z alkalické lázně než na povlaku vyloučeném z kyselé lázně [91].

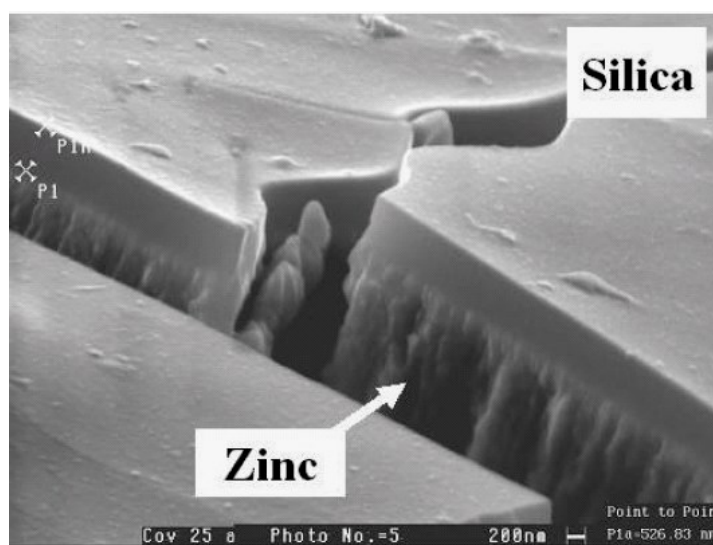
Obrázek 56 - Struktura povlaku SiO_2 na zinkovém povlaku



Obrázek 57 - TEM zobrazení povlaku vytvořeného ze sol gelu o tloušťce 200 nm
Složení povlaku je 17SiO_2 , Na_2O a K_2O . Průměr částic SiO_2 je 8 nm



Obrázek 58 - SEM povlaku SiO_2 po ohybové zkoušce přilnavosti

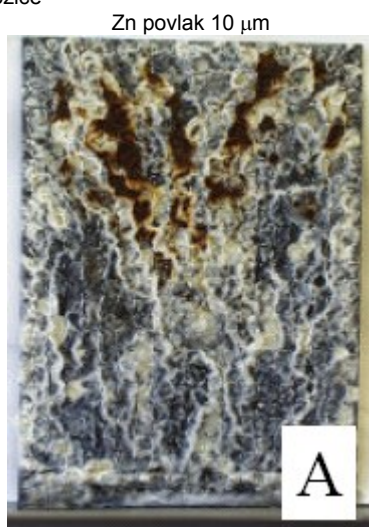


Tloušťka povlaků se pohybuje v rozsahu 90 až 570 nm, přičemž nejvhodnější tloušťka povlaků z hlediska korozní odolnosti a dalších vlastností je 150 – 200 nm. Ochranné korozní vlastnosti povlaků byly sledovány impedanční spektroskopií, měřením polarizačního odporu, termogravimetrií a korozními zkouškami v kondenzační komoře a neutrální solné mlze. V podmínkách zkoušky neutrální solnou mlhou vzniklo korozní napadení podkladové oceli na elektrolytickém (alkalickém) zinkovém povlaku o tloušťce 10 μm po 120 h expozice, kdy byl zinkový povlak s SiO_2 povlakem bez korozního napadení. Na zinkový povlak s SiO_2 povlakem se korozní napadení zinkového povlaku projevilo po 216 h expozice, kdy bylo zjištěno i ojedinělé napadení zinkového povlaku se žlutým Cr^{VI} chromátem.

Měřeními korozní odolnosti SiO_2 povlaků bylo zjištěno, že na povlaku elektrochemicky vyloučeného zinku působí především bariérovým mechanismem. Korozní odolnost těchto povlaků je vyšší než korozní odolnost tradičních chromátových povlaků (Obrázky 59 až 61). Sušením naneseného povlaku se zvýší obsah Si a zvýší se korozní odolnost povlaku. Vyšší teplotou a delší dobou sušení se korozní odolnost povlaku zvýší (Obrázek 62) [92] – nejvhodnější teplota je v rozsahu 80 - 165°C.

Obrázek 59 - Korozní odolnost konverzních povlaků ve zkoušce NSS dle ČSN EN ISO 9227

120 h expozice



216 h expozice



Obrázek 61 - Vzhled vzorků s konverzními povlaky ve zkoušce NSS dle ČSN EN ISO 9227



transparentní chromátový povlak
- 96 h expozice

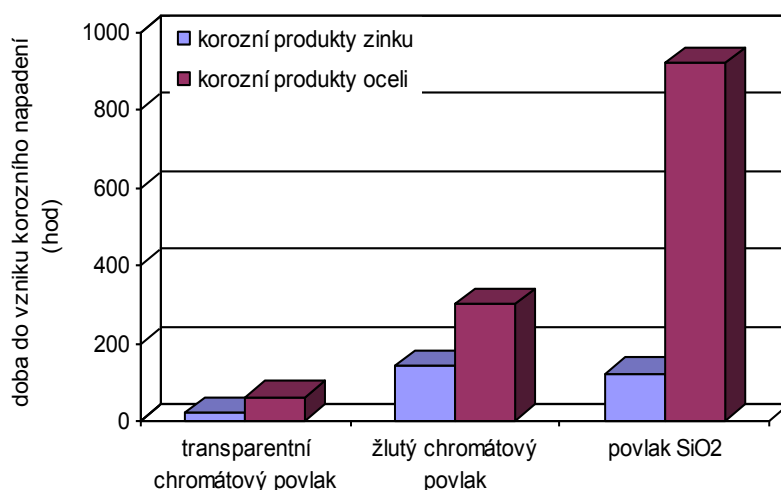


žlutý chromátový povlak
- 168 h expozice

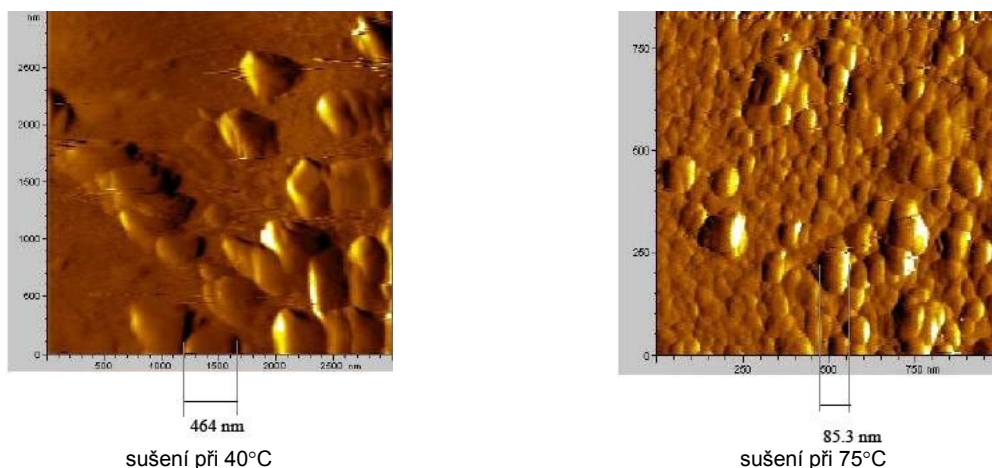


povlak SiO₂
- 1000 h

Obrázek 60 - Korozní odolnost konverzních povlaků ve zkoušce NSS dle ČSN EN ISO 9227



Obrázek 62 - Změna velikosti částic povlaku v závislosti na teplotě sušení

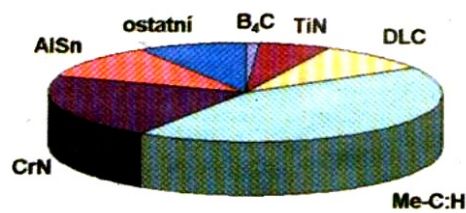


4.7 PVD povlaky

Technologie vytváření vrstev PVD (Physical Vapour Deposition) je založena na odpaření nebo odprášení pevné látky v řízené atmosféře. Podmínky vzniku a vlastností vytvořených vrstev jsou velmi rozmanité. Metoda PVD se v automobilovém průmyslu začala používat ve větší míře v polovině 90. let minulého století k povlakování dílů vstřikovacích systémů dieslových motorů. Povlakováním těmito vrstvami lze zvýšit životnost vačkového ústrojí, klikového ústrojí, pístů, převodovky nebo dílů systému vstřikování paliva. PVD povlaky na bázi nitridů a karbidů Ti, Cr, Zr, Al a další nabízí dobrou odolnost proti otěru, mají vysokou tvrdost a jsou chemicky nereaktivní.

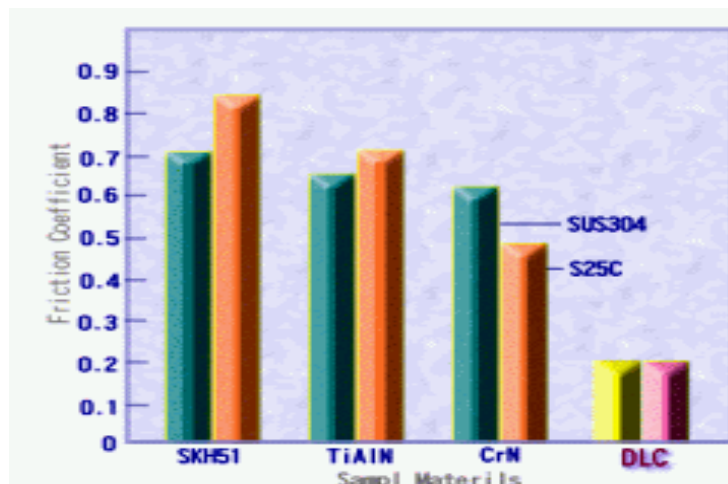
V automobilovém průmyslu se postupně rozšiřují i povlaky DLC (diamon-like-carbon). Tyto vrstvy jsou tvořeny uhlíkovou maticí, v níž jsou atomy vázány podobnými vazbami jako u diamantu, a vyznačují se vysokou tvrdostí a velmi nízkým koeficientem tření (až 10x nižším oproti nepovlakovaným ocelovým dílům) spolu s nízkým otěrem. DLC povlaky jsou při běžných teplotách chemicky odolné prakticky ke všem rozpouštědům, kyselinám a směsi kyselin (např. HNO₃:HF = 7:2) i alkáliím. Např. moderní vysokotlaké systémy vstřikování nafty mají v současné době několik dílů povlakovaných vrstvou DLC [93]. Další díly motoru, jako jsou vačkové hřídele, čepy pístů nebo zdvihátka ventilů, se postupně zavádějí do sériové výroby. Předúprava povrchu před aplikací povlaků se provádí ultrazvukovým odmaštěním s následným vakuovým sušením.

Obrázek 63 - PVD povlaky v automobilovém průmyslu



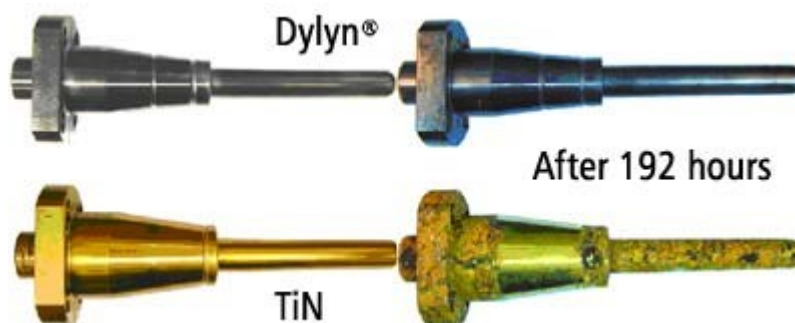
Základní vlastnost PVD a CVD povlaků daná jejich způsobem nanášení je pórovitost. U povlaků se nejčastěji projevují poškození spojená s růstem vrstvy, tj. póry a důlky, kterými může dojít ke koroznímu napadení substrátu (obvykle méně ušlechtilý než povlak). Poréznost vrstev je tedy základním nedostatkem z hlediska korozní odolnosti celého systému (materiál-povlak). Jedna z možností zvýšení korozní odolnosti je utěsnění pórů. Povlaky sami o sobě vykazují velmi dobré korozní vlastnosti a jsou odolné proti působení agresivních prostředí.

Obrázek 64 - Koeficienty tření PVD povlaků



Na řadě průmyslových aplikací byly prováděny korozní zkoušky porovnávací, např. zkouška solnou mlhou (Obrázek 65) nebo byly ověřovány základní vlastnosti nanesených povlaků elektrochemickými zkouškami.

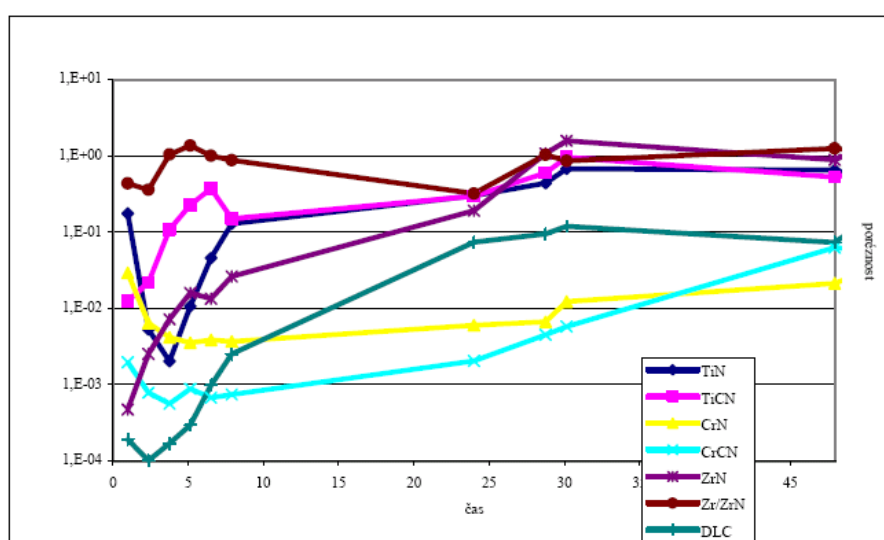
Obrázek 65 - Korozní zkouška automobilových prvků s povlakem DLC a TiN po 192 h v neutrální solné mlze (ASTM B 117)



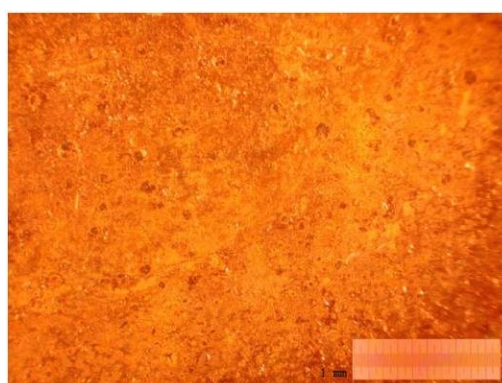
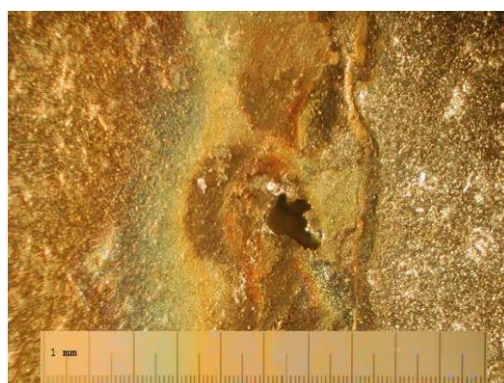
Publikovány byly údaje o 7 typech PVD vrstev (TiN, TiCN, CrN, CrCN, ZrN, Zr/ZrN, DLC) nanesených v tloušťkách 2 - 5 μm na ocel tř.11 a ocel 19 436 - materiály, které snadno podléhají korozi a vliv prostředí se na nich tedy projeví nejintenzivněji [94]. PVD vrstvy byly nanášeny metodou katodového obloukového napařování s dvou katodovým povlakovacím systémem při teplotě 200–450°C, tlaku 0.1-0.16 Pa a přepětí vzorku -70V. Na Obrázku 66 je vidět poréznost jednotlivých povlaků a její změnu v průběhu zkoušky. Nejméně porézní je vrstva DLC, ale během zkoušky došlo k výraznému zhoršení její kvality. Podobný průběh bylo možné sledovat u většiny vrstev. Výjimku tvořily CrN a Zr/ZrN, které měly v průběhu celé zkoušky relativně stabilní hodnoty poréznosti, což svědčí o určité stabilitě systému. Na Obrázku 66 jsou vzorky CrN a TiCN po 48 h elektrochemické zkoušky.

Poréznost vrstev je tedy základním nedostatkem z hlediska korozní odolnosti celého systému (materiál-povlak). Jedna z možností zvýšení korozní odolnosti je utěsnění pórů - až několikanásobné snížení poréznosti.

Obrázek 66 - Poréznost povlaků a změna v průběhu zkoušky



Obrázek 67 - Povlaky CrN a TiCN po 48 h elektrochemické zkoušky



Vzorky byly dále podrobeny zkoušce solnou mlhou podle ČSN EN ISO 9227 a vyhodnoceny metodou ASTM D1654. U všech vzorků došlo ke vzniku bodové koroze a k odloupení povlaku v místě větších korozních bodů. Korozní chování systému souvisí právě s mikrostrukturou povlaku. Vzhledem k tomu, že vrstvy rostou sloupcovitě, vzniká při jejich růstu celá řada poškození (póry, trhliny, vměstky), které umožňují přístup korozního prostředí přímo k substrátu. Dojde tak ke korozi základního materiálu, který je podstatně méně ušlechtilý než povlak a následnému podkorodování a odloupení vrstvy.

Nejméně hutnou vrstvu tvoří TiCN, zatímco CrN a ZrN vytvářejí vrstvu kompaktnější a s menším počtem poškození. Ani tyto povlaky nemají dostatečnou korozní odolnost. Nejodolnější vrstvou byl povlak Zr/ZrN (8,5 % zasažené plochy po 24 h působení prostředí). Vrstva CrCN vykázala dobrou korozní odolnost (44,5 % zasažené plochy po 24 h působení prostředí). Ostatní vrstvy měly po 30 min působení solné mlhy zasaženo 70 – 90 % plochy a to v následujícím pořadí: DLC < CrN < TiN < TiCN. PVD vrstvy mají vysokou tvrdost a mechanickou odolnost, ale všeobecně špatnou korozní odolnost.

4.8 Povlaky fluoroplastů

Fluoroplastové povlaky jsou v automobilovém průmyslu (např. TRW, VDO, Bosch, atd.) dlouhodobě používané jako povrchová úprava takových dílů jako jsou šrouby, matice, spojovací materiál, pružiny, závěsy, díly podvozku, apod., u kterých zajišťují protikorozní ochranu, odolnost proti chemikáliím, elektrickou nevodivost, suché mazání, atd. (Obrázek 68).

Obrázek 68 - Příklad aplikace fluoroplastových povlaků na automobilových součástkách



Tloušťka povlaků pro protikorozní ochranu se pohybuje od 10 μm do 2 mm. Korozní odolnost těchto povlaků se obvykle zkouší urychlenými korozními zkouškami neutrální solnou mlhou. Doba do vzniku poškození je min. 44 h pro polytetrafluoretylen (PTFE) a fluorovaný etylen-propylen (FEP) a min. 1000 h pro perfluoralkoxy - kopolymer tetrafluoretylenu a perfluorovaného vinylesteru (PFA) a kopolymer etylenu a tetrafluoretylenu (ETFE).

5 Sledování korozní odolnosti povrchových úprav součástek pro automobilový průmysl

Náhradní povrchové úpravy za pasivaci šestimocným chromátovým povlakem jsou předmětem studia a výzkumu pro řadu materiálů - zinkové povlaky, slitiny hliníku a hořčíku, apod. U slitin hliníku a hořčíku jsou tyto dodatečné úpravy používány jako předúprava před nanášením nátěrových systémů, ale na zinkových povlacích tvoří konečnou úpravu povrchu. V posledních cca 5 letech byla vyvinuta celá řada náhradních povrchových úprav s různou ochrannou účinností – viz kapitola 4. Vzhledem k velmi širokému rozsahu této problematiky bylo toto studium a experimentální činnost zaměřeny pouze na sledování korozní odolnosti vybraných typů náhradních povlaků za tradiční elektrolytické zinkové povlaky s dodatečnou úpravou chromátováním šestimocným chromem.

Korozní odolnost těchto povlaků se ověřuje především urychlenými korozními zkouškami v podmínkách neutrální solné mlhy, omezeně různými cyklickými zkouškami zahrnujícími zkoušku v prostředí neutrální solné mlhy nebo elektrochemickými zkouškami, ale nejsou dosud publikovány žádné údaje o korozním chování těchto povlaků v reálných atmosférických podmínkách.

Experimentální činnost je zaměřena na typy náhradních povlaků nejrozšířenější u výrobců v ČR, kdy jsou prováděny a vyhodnocovány:

- urychlené korozní zkoušky konverzních povlaků šestimocného chrómu na zinkových povlacích s hodnocením obsahu šestimocného chrómu po zkouškách s různým režimem za účelem posouzení kinetiky difuze šestimocného chrómu z povlaku v různých podmínkách,
- atmosférické korozní zkoušky konverzních povlaků šestimocného chrómu na zinkových povlacích s hodnocením obsahu šestimocného chrómu za účelem posouzení kinetiky difuze šestimocného chrómu,
- kinetika difuze šestimocného chrómu ze zinkových povlaků v podmínkách urychlených korozních zkoušek a v reálných atmosférických podmínkách,
- urychlené korozní zkoušky konverzních povlaků trojmocného chrómu na zinkových povlacích, mikrolamelových povlaků a slitinových zinkových povlaků,
- atmosférické korozní zkoušky slitinových zinkových povlaků,
- nejvhodnější režim korozních zkoušek pro slitinové zinkové povlaky,
- korozní chování sledovaných povrchových úprav (tradičních i náhradních) v různých zkušebních režimech a v atmosférických podmínkách popř. konkrétních místech automobilu.

K urychleným korozním i atmosférickým zkouškám jsou používány převážně vzorky součástek a dílů pro automobilových průmysl s povrchovou úpravou provedenou dle specifikací odběratelů ve standardních podmínkách galvanických nebo jiných výrobních linek. Povrchová úprava zkoušených vzorků byla provedena elektrolytickým zinkováním s následnou úpravou chromátováním, elektrolytickým slitinovým povlakem ZnNi s následnou úpravou chromátováním a zinkovými mikrolamelovými povlaky.

Urychlené korozní zkoušky byly prováděny v standardních zkušebních korozních komorách:

- SKB 400A-TR (fy Liebisch) pro zkoušky neutrální solnou mlhou,
- KSE 300 (fy Liebisch) pro kondenzační zkoušky.

Korozní odolnost zkoušených povrchových úprav je hodnocena vizuálně – doba do vzniku korozních produktů zinkových resp. slitinových povlaků, doba do vzniku korozního napadení podkladové oceli, rozsah korozního napadení, atd.. V případě slitinových zinkových povlaků se korozní napadení tohoto povlaku v první fázi neprojevuje charakteristickými bílými korozními produkty jako čistě zinkové povlaky. Pro zkoušení těchto typů povlaků jsou specifikovány různými výrobci automobilů různé režimy urychlené korozní zkoušky a v technických normách je doporučena pouze urychlená korozní zkouška neutrální solnou mlhou. Ve všech těchto specifikacích je jako základní charakteristika uváděn vznik bílých korozních produktů.

Složení korozních produktů zkoušených povrchových úprav je sledováno především SEM/EDAX analýzou (viz 5.2). Tato metoda umožňuje pouze stanovení celkového obsahu chrómu, ale nelze stanovit jeho mocenství. Proto je u zkoušených zinkových povlaků s dodatečnou povrchovou úpravou šestimocným chromátem obsah šestimocného chrómu sledován spektrofotometricky.

Výsledky zkoušek jsou porovnány s publikovanými údaji a specifikacemi automobilových výrobců. Korozní odolnost povrchových úprav zjištěná v urychlených korozních zkouškách je posouzena ve vztahu ke korozní odolnosti těchto povrchových úprav v reálných podmínkách.

5.1 Korozní zkoušky chromátových povlaků na zinkových povlacích

Při hodnocení kvality chromátových povlaků dle ČSN EN ISO 3613 je korozní odolnost různých vrstev chromátu ověřována urychlenými laboratorními zkouškami v podmínkách solné mlhy podle ČSN EN ISO 9227 *Korozní zkoušky v umělých atmosférách - Zkoušky solnou mlhou* nebo podle jiné ekvivalentní normy a specifikace jednotlivých výrobců, které ale jsou obdobou EN ISO 9227 (např. ASTM B 117). Základní režim zkoušky je 100% relativní vlhkost a teplota $+35 \pm 2^{\circ}\text{C}$ s rozstříkem 5% roztoku NaCl s hodnotou pH 6,5 - 7,2. Obecně mají konverzní povlaky v korozních podmínkách zkoušky solnou mlhou malou odolnost - ke koroznímu napadení zinkového povlaku („bílá rez“) dochází od 6 po 96 hod. Podle technických norem ČSN ISO 4520 *Ochrana proti korozi - Chromátové konverzní povlaky na zinku a kadmium - Technické požadavky* a ISO/DIS 2081 *Metallic coatings — Electroplated coatings of zinc with supplementary treatments on iron or steel* se požadované odolnosti liší podle typu povlaku - Tabulka 36. Dalším kritériem korozní odolnosti systému povrchové úpravy je doba do vzniku koroze podkladové oceli („červená rez“). Tato doba je pak významně závislá na tloušťce zinkového povlaku.

Tabulka 36 - Požadavky technických norem na korozní odolnost chromátových povlaků ve zkoušce solnou mlhou dle ČSN EN ISO 9227 do vzniku bílých korozních produktů zinku

chromátová vrstva	ČSN ISO 452		ISO/DIS 2081	
	pasivace v lázni	expozice (h)	pasivace v lázni	expozice (h)
bezbarvý povlak	Cr ^{III}	6	Cr ^{III}	8 – 16
odbarvený povlak	Cr ^{III}	24	Cr ^{III}	8 – 16
duhový povlak	Cr ^{VI}	72	Cr ^{III} nebo Cr ^{VI}	72 – 96
neprůhledný povlak	Cr ^{VI}	96	Cr ^{III} nebo Cr ^{VI}	72 – 96

* podle typu procesu (závěsový nebo hromadný)

Pro zinkové povlaky s pasivací jsou dále specifikovány požadavky na korozní odolnost v urychlených korozních zkouškách v závislosti na podmínkách prostředí, typu pasivního povlaku a tloušťky zinkového povlaku - Tabulka 37. Po korozních zkouškách musí být povrch bez projevů koroze a i jiných defektů (stupeň 10 podle ČSN EN ISO 10289 – viz Tabulka 8). Někteří výrobci mají v podnikových/oborových normách specifikovány vyšší požadavky na korozní odolnost konverzních povlaků, resp. zinkových povlaků s následnou pasivací.

Nejnižší korozní odolnost mají tradiční modré, transparentní povlaky vznikající z lázni trojmocného chromu [44]. Tradiční žluté chromátové povlaky vykazují vysokou korozní odolnost - až do 200 h do vzniku bílých korozních produktů v podmínkách zkoušky neutrální solnou mlhou, protože mají vyšší tloušťku a vyšší obsah Cr^{VI}. V praxi jsou známy i např. duhové povlaky s korozní odolností do vzniku bílých korozních produktů po více než 300 h. Černé chromátové povlaky obsahují pigmenty, převážně na bázi stříbra. Tím je snížena jejich korozní odolnost na 24 - 72 h do vzniku bílých korozních produktů v podmínkách zkoušky neutrální solnou mlhou, přestože ve srovnání se žlutými chromátovými povlaky je tloušťka povlaku vyšší. I u zinkových povlaků s pasivací se významně projevuje vliv tloušťky zinkového povlaku na korozní odolnost celého systému při hodnocení do vzniku koroze podkladové oceli (Tabulka 38).

Tabulka 37 - Požadavky na korozní odolnost zinkových povlaků s pasivací (viz ISO/DIS 2081)

Stupeň provozních podmínek	Typ pasivace	Korozní odolnost		Minimální tloušťka zinkového povlaku (μm)
		zkouška s SO ₂ dle ČSN ISO 6988 („Kesternich test“) (cykly)	zkouška neutrální solnou mlhou dle ČSN EN ISO 9227 (h)	
1	bez pasivace	1	24	5
	transparentní, modrá, černá pasivace	1	48	
	duhová, zelená pasivace	2	72	
2	bez pasivace	2	48	8
	transparentní, modrá, černá pasivace	3	72	
	duhová, zelená pasivace	4	120	
3	bez pasivace	3	90	12
	duhová, zelená pasivace	5	192	
4	bez pasivace	7	192	25
	duhová, zelená pasivace	10	360	

Tabulka 38 – Korozní odolnost zinkových povlaků s chromátováním ve zkoušce NSS dle ČSN EN ISO 9227

Typ povrchové úpravy		Zvýšení korozní odolnosti (%)	Doba do vzniku koroze ocelového podkladu (h)			
			Tloušťka zinkového povlaku			
			3 μm	5 μm	8 μm	12 μm
-	zinkový povlak	100	-	-	-	-
A	zinkový povlak + modrý chromát	200	12	24	48	72
B	zinkový povlak + transparentní chromát	200	12	36	72	96
C	zinkový povlak + žlutý chromát	350	24	72	120	144
D	zinkový povlak + olivový chromát	450	24	96	144	168
F	zinkový povlak + černý chromát	200	-	36	72	96

Příkladem vlivu tloušťky zinkového povlaku na korozní odolnost povrchové úpravy jsou výsledky zkoušky čepů s povrchovou úpravou Fe/Zn 10c2C (minimální požadovaná tloušťka zinkového povlaku je 10 μm) s různou tloušťkou zinkového povlaku s dodatečnou úpravou duchových chromátů (Obrázek 69). Dle ČSN ISO 4520 *Ochrana proti korozi - Chromátové konverzní povlaky na zinku a kadmium - Technické požadavky* je požadavek na korozní odolnost tohoto chromátového povlaku 72 h v podmínkách zkoušky neutrální solnou mlhou dle ČSN EN ISO 9227 do vzniku bílých korozních produktů. V podmínkách zkoušky je rozdíl mezi vznikem korozního napadení zinkového povlaku zanedbatelný (cca 60 h), ale rozdíl v době korozního napadení je větší než 300 h.

V literatuře jsou pro zkoušení těchto typů povrchových úprav používány i elektrochemické korozní zkoušky [40, 95] a ponorové korozní zkoušky [94].

Experimentálně byly porovnány korozní odolnosti zinkových povlaků s pasivací šestimocným chromem v různých podmínkách včetně expozice v atmosférických podmínkách. První viditelné známky koroze chromátovaných elektrolytických zinkových povlaků je vznik tmavých skvrn na povrchu. Tyto skvrny vznikají v místech porušení pasivního filmu chromátu a jsou následovány korozi zinkového povlaku. Analýzou těchto skvrn (EPMA a SEM analýzy) bylo zjištěno, že ve vrstvě korozních produktů zinku (basický chlorid zinečnatý) vzniklých v podmínkách urychlené korozní zkoušky v neutrální solné mlze se stále vyskytují chromátové ionty a vzniklé tmavé zbarvení povrchu je výsledkem změn optických vlastností chromátového filmu a zinkového povlaku.. Po korozních zkouškách bylo hodnoceno složení povrchových vrstev v místech povrchu s různou intenzitou korozního napadení. Množství Cr iontů v povlaku vzorků po expozici bylo sledováno různými metodami – viz kapitola 5.2.

Obrázek 69 - Korozní odolnost povlaku Fe/Zn 10c2C s různou tloušťkou zinkového povlaku v podmínkách zkoušky NSS

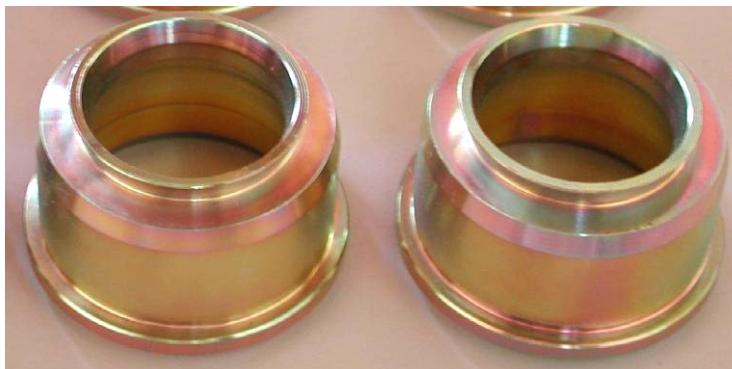
Vzorek 1	Vzorek 2
<p>Tloušťka zinkového povlaku 12,2 μm</p> <p>Doba do vzniku bílých korozních produktů: 336 h</p> 	<p>Tloušťka zinkového povlaku 18,5 μm</p> <p>Doba do vzniku bílých korozních produktů: 408 h</p> 
<p>Doba do vzniku korozních produktů oceli: 672 h</p> 	<p>Doba do vzniku korozních produktů oceli: > 960 h</p> 

5.1.1 Urychlené korozní zkoušky dle ČSN EN ISO 9227

Do těchto korozních zkoušek byly zařazeny výrobky s povrchovou úpravou elektrolytickým zinkováním s následnou pasivací žlutým chromátováním, které byly exponovány v podmínkách zkoušky po různou dobu. Doby zkoušek odpovídaly požadavkům ČSN ISO 4520 a dále vzniku bílých korozních produktů zinkového povlaku a červených korozních produktů podkladové oceli. Vrstvy korozních produktů byly podrobně analyzovány se zřetelem na množství chromu na nekorodujícím povrchu i v korozních produktech.

Vzorky A (hlava Ferrari - povrchová úprava: Fe/Zn (12)8/C, tj. zinkový povlak o tloušťce 8 μm s duhovým chromátem s plošnou hmotností 0,5-1,5 g/m^2 - Obrázek 70), byly podrobeny urychlené laboratorní zkoušce neutrální solnou mlhou NSS dle ČSN EN ISO 9227. Celková doba expozice byla 840 h a s postupnými odběry vzorků po 96 h, 128 h, 504 h a 840 h. První korozní napadení zinkového povlaku ve formě tmavě šedých až bílých bodů (znehodnocení povlaku typu A a C dle ČSN EN ISO 10289) se objevilo po 24 h, tj. povrchová úprava nevyhovuje požadavkům ČSN ISO 4520. Korozní napadení podkladového kovu ve formě velmi malých bodů se projevilo až po 840 h expozice (včetně znehodnocení povlaku typu C a E dle ČSN EN ISO 10289), kdy byla zkouška ukončena. Rozsah korozního napadení je zřejmý z Obrázku 71 a detaily korozních produktů z Obrázku 72. Korozní odolnost povrchové úpravy chromátováním je velmi nízká, ale celková korozní odolnost odpovídá publikovaným údajům.

Obrázek 70 - Vzhled vzorků A se zinkovým povlakem s duhovým chromátem před korozní zkouškou



Obrázek 71 - Vzhled vzorku A po korozní zkoušce

96 h expozice

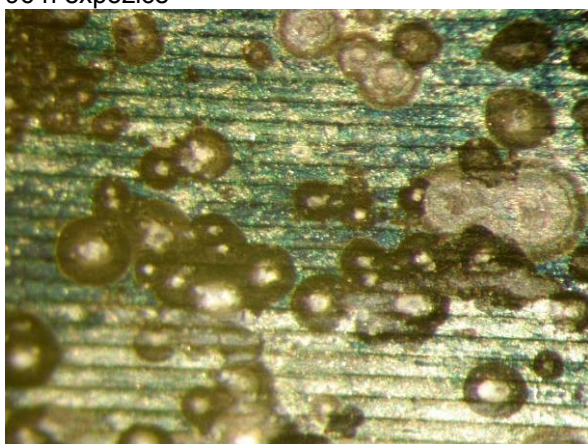


840 h expozice

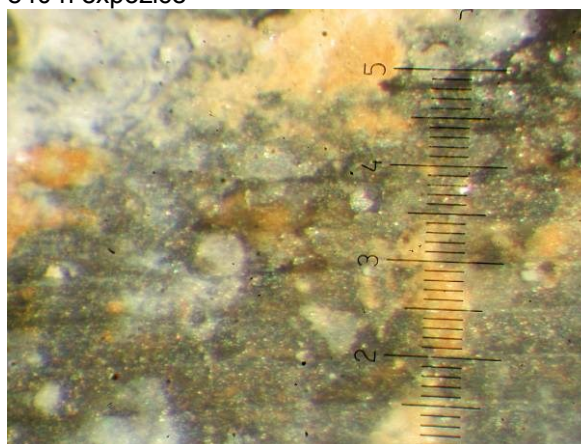


Obrázek 72 - Detaily korozního napadení vzorku po korozní zkoušce (25x zvětšeno)

96 h expozice



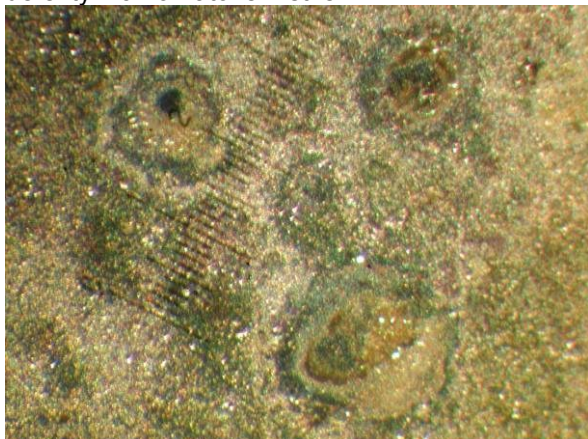
840 h expozice



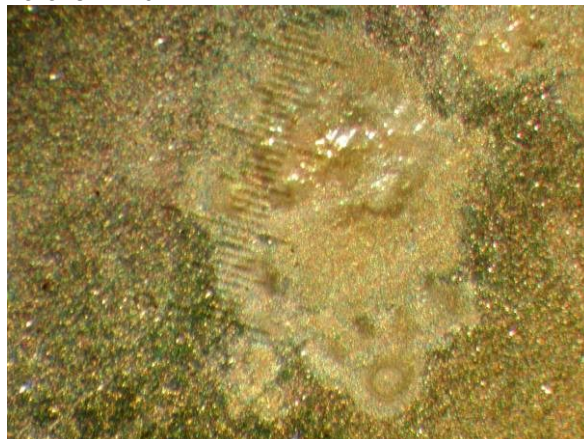
Vzorky B (ploché vzorky o rozměrech 100 x 150 x 2 mm) oceli s elektrolytickým zinkovým povlakem o tloušťce 8 μm s následnou úpravou žlutým chromátováním a utěsněním byly exponovány v podmínkách urychlené korozní zkoušky neutrální solnou mlhou po dobu 168 h. Po 48 h expozice se na vzorcích se zinkovým povlakem vytvořily v celé ploše vzorků velmi drobné světlé body o průměru 0,1 mm. Po 168 h expozice dochází ke vzniku tmavě šedých bodů, které jsou korozními body v zinkovém povlaku. Na detailu povrchu při cca 25x zvětšení jsou patrné změny v chromátové vrstvě (namodralé skvrny, světlé skvrny) i korozní produkty zinku (důlek v povlaku a světle šedé vrstvy korozních produktů zinku (Obrázek 73).

Obrázek 73 - Detail povrchu korozivzdorné oceli s elektrolytickým povlakem zinku s následným chromátováním a utěsněním po 168 h expozice v NSS

defekty v chromátové vrstvě



korozí zinku



5.1.2 Urychlené korozní zkoušky dle ČSN 03 8130

Korozní namáhání materiálů a povlaků v podmínkách zkoušky dle ČSN 03 8130 *Korozní zkouška v kondenzační komoře* v cyklickém režimu je bližší koroznímu namáhání v reálných podmínkách, kde není povrch kontaminován chloridy (např. třídy 1 a 3 - viz Tabulka 3). Cyklické zkoušky s různými režimy mohou lépe simulovat podmínky např. v tropickém prostředí, v prostředí garáže, prostředí vyskytující se při přepravě, apod. Také složení korozních produktů vznikajících na povrchu vzorků po cyklických zkouškách se blíží reálným podmínkám.

Cyklickou korozní zkouškou s režimem 8 h při 35 °C, 100% relativní vlhkosti a kondenzací vlhkosti a 16 h při laboratorních podmínkách byly exponovány vzorky se zinkovým povlakem o tloušťce 8 μm pasivovaným duhovým chromátem (Obrázek 74 a Tabulka 39).

Obrázek 74 - Vzhled vzorků před expozicí



vzorek A



vzorek D



vzorek C



vzorek E

Tabulka 39 - Exponované vzorky s pasivovaným zinkovým povlakem

vzorek	název dílu	povrchová úprava
A1-A6	hlava Ferrari	Fe/Zn (12)8/C
C1-C6	hlava Lancia	Fe/Zn (12)8/C
D1-D6	dvojité čep Ferrari	Fe/Zn (12)8/C
E1-E6	čep Alfa	Fe/Zn (12)B/T2

Korozní napadení vzorků bylo hodnoceno vizuálně:

- první drobné korozní produkty zinkového povlaku se vyskytly po 16 cyklech zkoušky na hranách vzorků,
- po 20 cyklech zkoušky byly bílými korozními produkty pokryty povrchově upravené plochy vzorku D z cca 50%, na ostatních vzorcích se bílé korozní produkty je mírně rozšířily
- po 30 cyklech zkoušky se korozní napadení zinkového povlaku vyskytovalo na všech vzorcích (Obrázek 75) s různou intenzitou
- po 50 cyklech zkoušky se korozní napadení zinkového povlaku vyskytovalo na všech vzorcích (Obrázky 76 - 79) s různou intenzitou. V místech intenzivnějšího korozního napadení, tj. především na hranách dílů, vytvořily korozní produkty zinku objemné vrstvy. U vzorku E došlo k nejintenzivnějšímu napadení ze všech exponovaných vzorků - na vnitřním povrchu dílu se vyskytla i koroze podkladové oceli.

Hodnocení korozního napadení zinkového povlaku po 50 cyklech dle ČSN EN ISO 10289 – znehodnocení povlaku typ C - je uvedeno v Tabulce 40.

Tabulka 40 – Hodnocení korozního napadení zinkového povlaku po 50 cyklech

vzorek	stupeň R _A
A	2
C	5
D	3
E	3

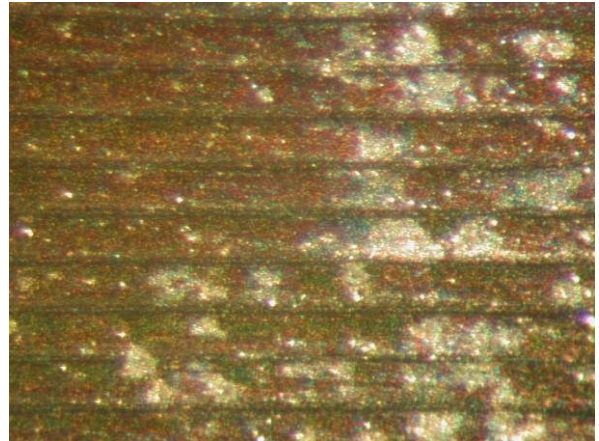
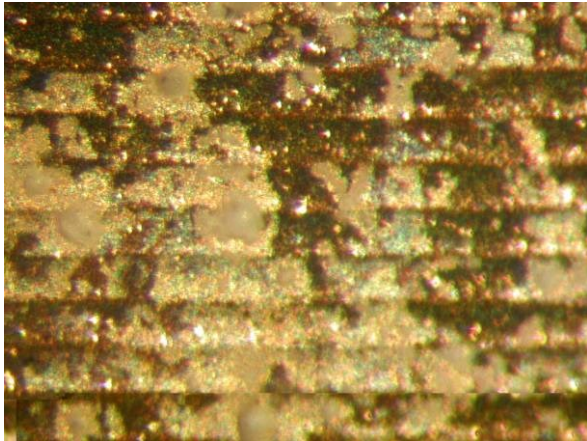
Obrázek 75 - Korozní napadení vzorků po 30 cyklech zkoušky



Obrázek 76 - Korozní napadení vzorku A po 50 cyklech zkoušky



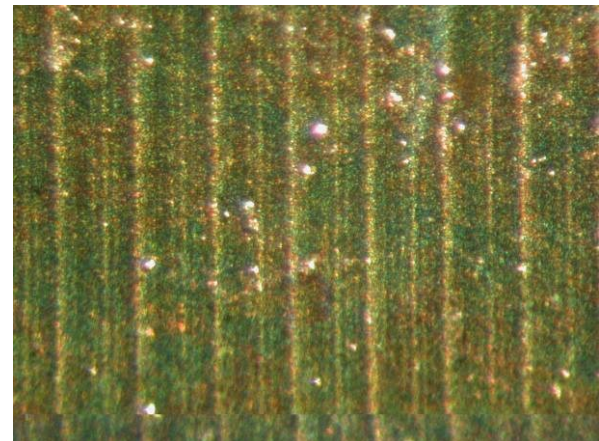
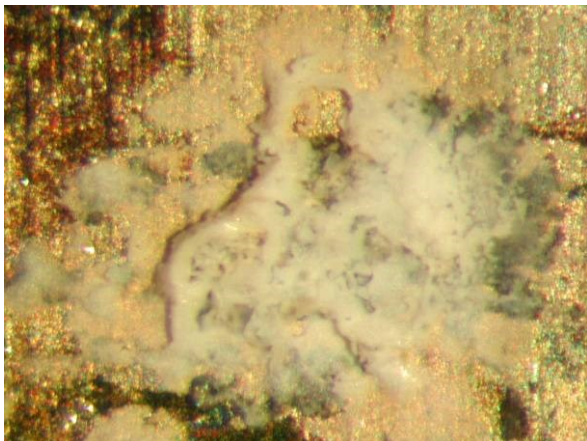
50x zvětšeno



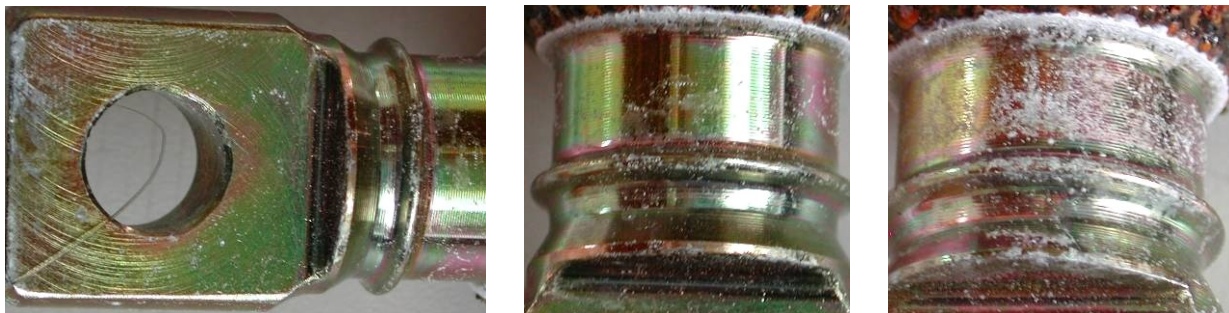
Obrázek 77 - Korozní napadení vzorku C po 50 cyklech zkoušky



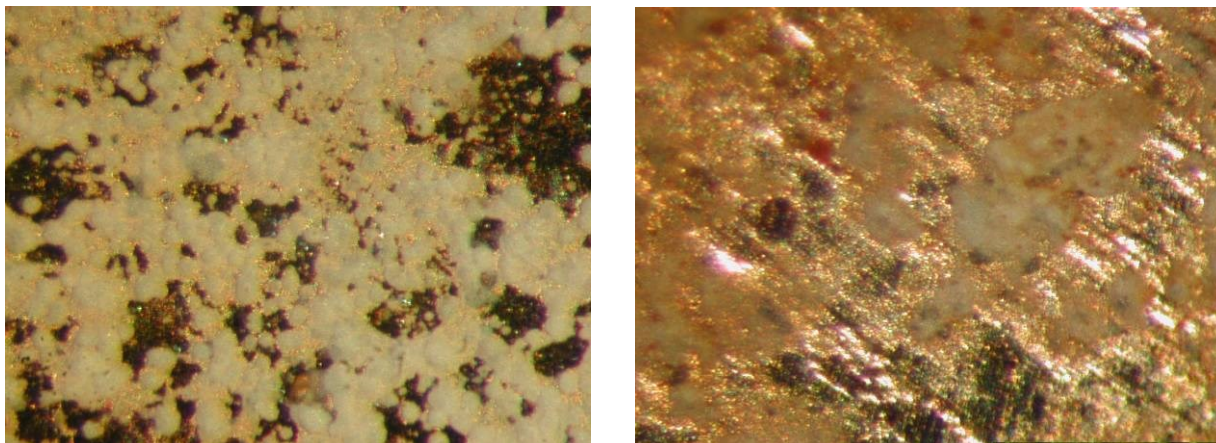
50x zvětšeno



Obrázek 78 - Korozní napadení vzorku D po 50 cyklech zkoušky



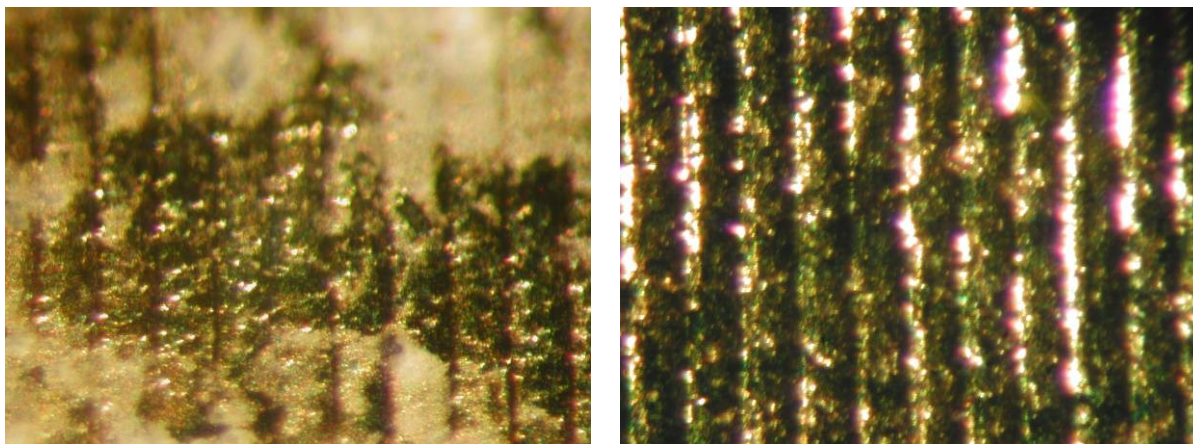
50x zvětšeno



Obrázek 79 - Korozní napadení vzorku E po 50 cyklech zkoušky



50x zvětšeno



5.1.3 Urychlené cyklické korozní zkoušky

Do urychlených cyklických zkoušek VDA a PV 1210 (Kapitola 1.3) byly zařazeny vzorky O a P s povrchovou úpravou elektrolytickým zinkem a žlutým chromátováním Cr^{VI} (O1-4, P1-2) a chromátováním Cr^{III} s utěsněním (O5-8, P3-4) (Obrázek 80). Vzorky byly hodnoceny průběžně:

- zkouška VDA
 - první korozní napadení zinkového povlaku se vyskytlo na vzorcích O5-6 s chromátováním Cr^{III} po 1 cyklu (Obrázek 81),
 - po 2 cyklu se vyskytovalo korozní napadení zinkového povlaku i na vzorcích P1-2 s chromátováním Cr^{VI}
 - po 5 cyklech se na vzorcích O1-2 s chromátováním Cr^{VI} vyskytlo korozní napadení podkladové oceli,
 - po ukončení zkoušky po 10 cyklech se na všech vzorcích O vyskytovalo intenzivní korozní napadení zinkového povlaku i podkladové oceli, na vzorcích O1-2 byla intenzita korozního napadení podkladové oceli cca o 25% vyšší. Na vzorcích P1 i P3 se vyskytovaly skvrny bílých korozních produktů zinkového povlaku a ojedinělé bodové napadení podkladové oceli – především na hranách dílu. Plošně je na vzorku P1 intenzivnější korozní napadení podkladové oceli, na rozdíl od vzorku P3, kde je intenzivnější korozní napadení zinkového povlaku.
- zkouška PV 1210
 - první korozní napadení zinkového povlaku se vyskytlo na všech vzorcích po 14 cyklech (Obrázek 82),
 - po 50 cyklech se na všech vzorcích O vyskytovalo korozní napadení zinkového povlaku, korozní napadení podkladové oceli se vyskytovalo na vzorcích O 3-4 s vyšším rozsahem na vzorcích O7-8,
 - po ukončení zkoušky po 60 cyklech vzniklo korozní napadení podkladové oceli u vzorků O1-4 prakticky na 90% plochy vzorků. Mezi vzorky O3-4 a O7-8 je jen velmi malý rozdíl v intenzitě korozního napadení – vzorky O3-4 vykazují nižší rozsah korozního napadení podkladové oceli. Na povrchu vzorků se korozní produkty zinku vyskytují jen ojediněle. Na vzorcích P2 i P4 vyskytlo korozní napadení podkladové oceli, na vzorku P1 ve formě jednoho bodu na hraně dílu, u vzorku P3 ve formě drobné plošky o rozměru cca 5 mm² na hraně dílu. Rozsah korozního napadení zinkového povlaku je nižší na vzorku P2 a vrstvy bílých korozních produktů jsou méně objemné.

Obrázek 80 – Vzhled vzorků před zkouškami



vzorky O



vzorky P

Obrázek 81 – Vzhled vzorků v průběhu zkoušky VDA

1 cyklus



vzorek O1



vzorek O5



vzorek P1



vzorek P3

5 cyklů



vzorek O5



vzorek O6

10 cyklů



vzorek O1-2



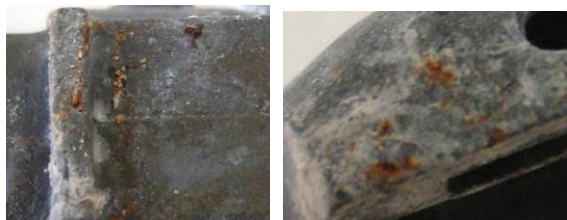
vzorek O5-6



vzorek P1



vzorek P3



Obrázek 82 – Vzhled vzorků v průběhu zkoušky PV 1210

vzorek O3-4 a P2

vzorek O7-8 a P4

14 cyklů



50 cyklů



60 cyklů



5.1.4 Korozní zkoušky v atmosférickém prostředí

V 04/2006 byly na atmosférické stanici SVUOM s.r.o. v Kopistech u Mostu umístěny vzorky dílů se zinkovým povlakem a duhovým chromátem (Tabulka 39 a Obrázek 73). Korozní agresivita této stanice byla hodnocena v roce 2006 expozicí standardních vzorků uhlíkové oceli a zinku dle ČSN ISO 9223 a ČSN ISO 9224 jako stupeň C 2. Roční korozní úbytky standardních vzorků byly v roce 2006 23,3 $\mu\text{m}/\text{r}$ pro uhlíkovou ocel a 1,85 $\mu\text{m}/\text{r}$ pro zinek. Základní environmentální parametry měřené na atmosférické stanici pro rok 2006 a 2007 jsou uvedeny v Tabulce 41.

Tabulka 41 – Průměrné roční environmentální parametry atmosférické stanice Kopisty

rok	teplota ($^{\circ}\text{C}$)	RV (%)	množství srážek (mm)	pH	SO ₂ ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	NO ₂ ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	O ₃ ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)
2005	8,9	77	514,1	6,0	12,6	23,9	47,9
2006	8,9	76	405,5	5,6	18,6	25,7	48,0

Po cca 3 měsících (07/2006) se na plochách vzorků opatřených duhovým chromátovým zinkovým povlakem ojediněle vyskytovalo korozní napadení ve formě drobných skvrn bílých korozních produktů (Obrázek 83). Po roční expozici (04/2007) se u vzorků vyskytovalo korozní napadení zinkového povlaku i podkladové oceli v různém rozsahu a intenzitě (Tabulka 42 a Obrázek 84). Detailní hodnocení bylo provedeno u vzorku D (Obrázek 85).

Obrázek 83 - Korozní napadení vzorku C po 3 měsících expozice na atmosférické stanici

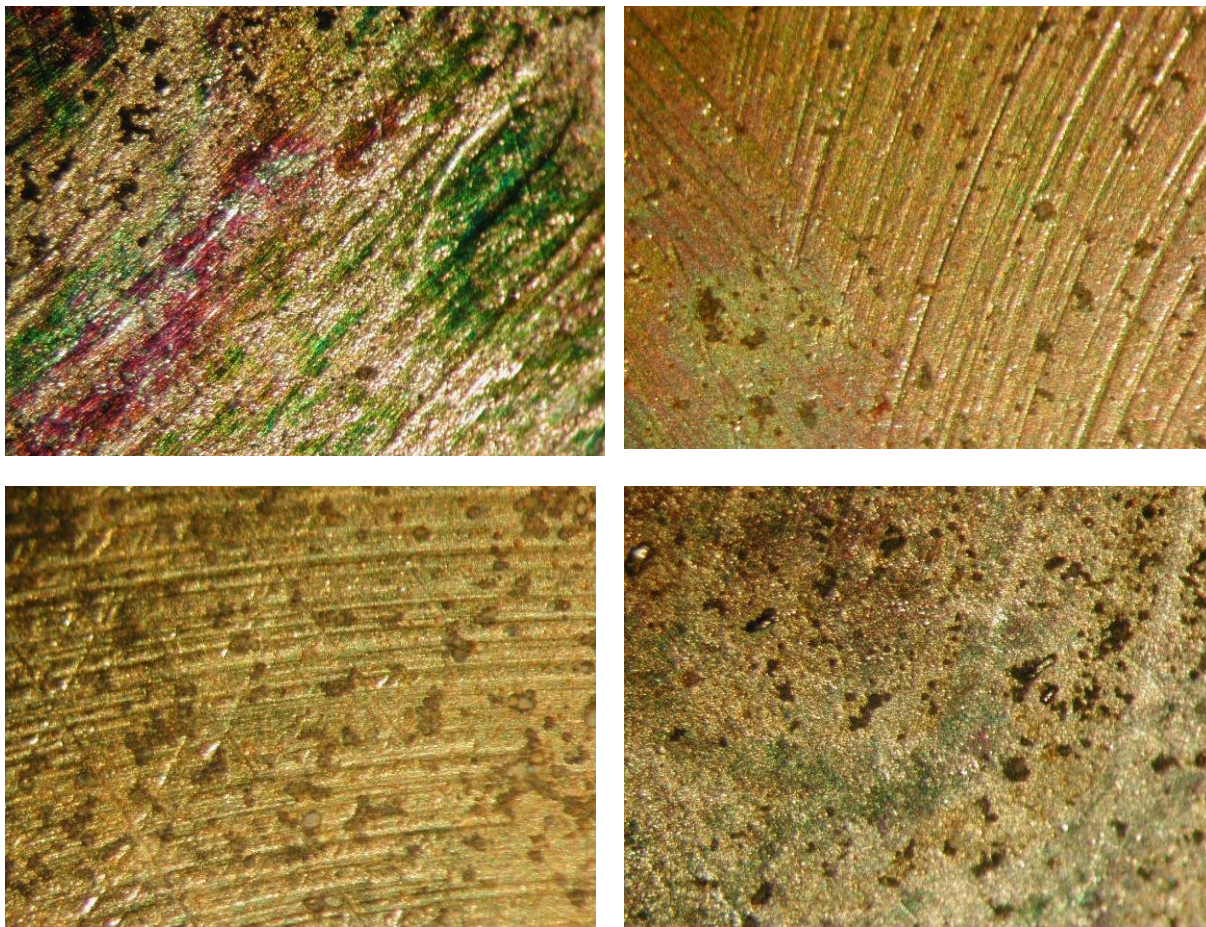


Korozní napadení systému povrchové úpravy zinkového povlaku a žlutého chromátu na bázi šestimocného chromu po 1 roce atmosférické expozice bylo v rozsahu od nepozorovatelné změny chromátového povlaku až po vznik drobných tmavých bodů. Tyto drobné body pokrývají cca 5% plochy vzorků (Tabulka 42). Jejich nerovnoměrný výskyt je pravděpodobně důsledkem nepravidelných tvarů zkoušených součástek.

Tabulka 42 – Hodnocení korozního napadení zinkového povlaku po 1 roce expozice

vzorek	stupeň R _A	
	korozí podkladového kovu	znehodnocení povlaku – typ C
A	4	9
C	6	9
D	4	8
E	8	6

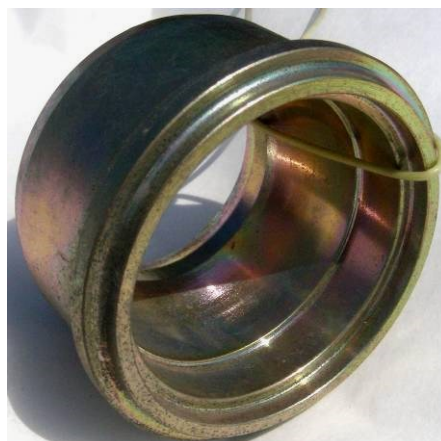
Obrázek 84 – Detaily korozního napadení vzorku D po 1 roce expozice na atmosférické stanici



Po celkem 15 měsících expozice na atmosférické stanici Kopisty (07/2007) bylo u vzorku A zjištěno korozní napadení podkladové oceli – korozní napadení mělo charakter bodového napadení a vyskytovalo se na vnitřní hraně dílu (Obrázek 86). Na vnitřních plochách dílu se vyskytovaly i drobné bílé body korozních produktů zinkového povlaku. Na vnějším povrchu dílu došlo k rozšíření výskyt drobných tmavých bodů, které se vyskytovaly na cca 30 % plochy vnějšího povrchu dílu.

Obrázek 85 - Korozní napadení vzorků A, C a E po 1 roce expozice na atmosférické stanici

vzorek A



vzorek C



vzorek D

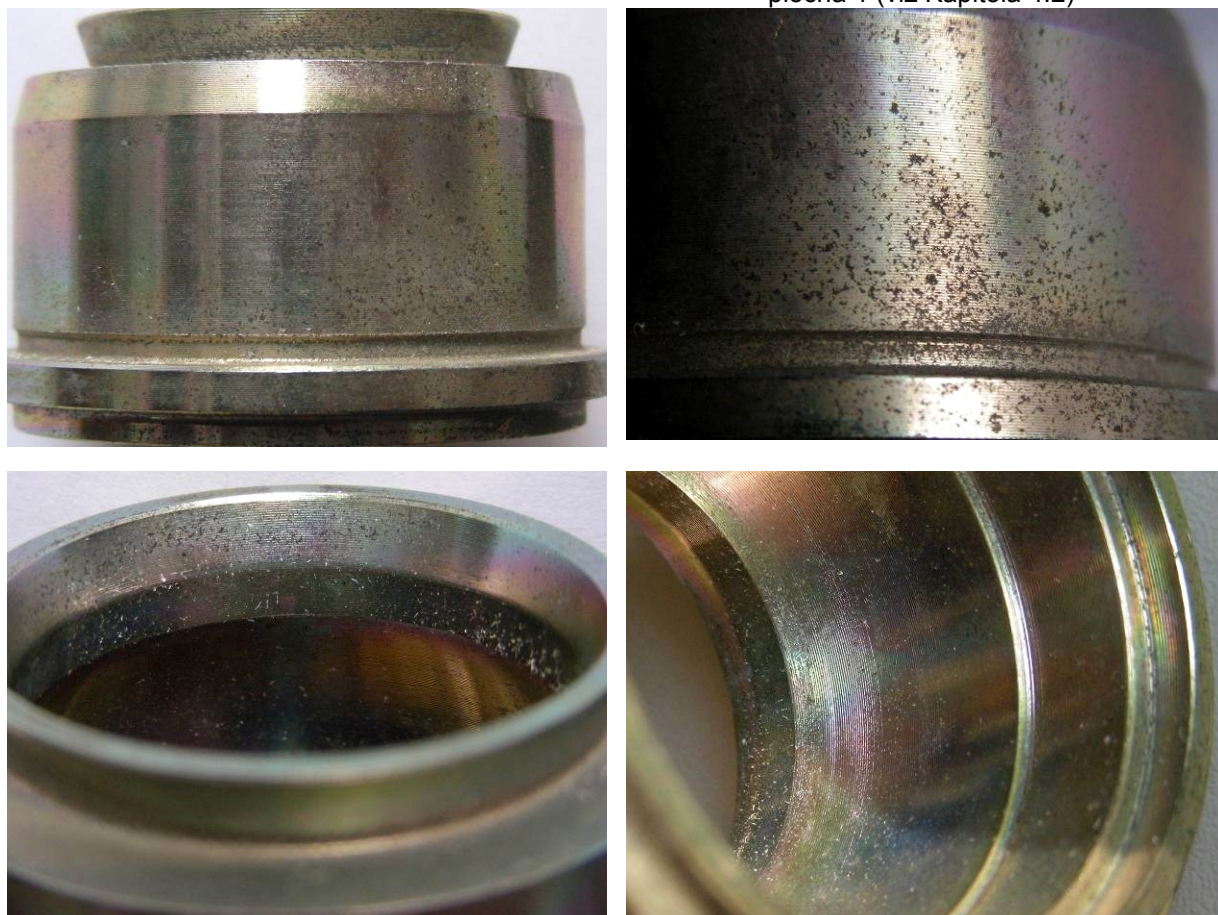


vzorek E



Obrázek 86 - Korozní napadení vzorku A po 15 měsících expozice na atmosférické stanici

plocha 1 (viz Kapitola 4.2)



5.2 Koncentrace Cr^{VI} na povrchu chromátovaných zinkových povlaků

Důvodem pro omezení chromátových povlaků na různých dílech nebo součástkách jsou v literatuře uváděné úbytky Cr^{VI} (Tabulka 43), které přecházejí do životního prostředí [96]. V souvislosti s vývojem alternativních konverzních povlaků byla v poslední době intenzivně sledována kinetika uvolňování chromu v oxidačním stupni VI z konverzních povlaků.

Tabulka 43 - Úbytky iontů Cr^{VI} z upravených podkladů

Elektrolytický povlak	Chromátový konverzní povlak Typ povlaku a odstín	Úbytky iontů Cr ^{VI} (µg/cm ²)
Zinek	transparentní - modrý	Cr ^{VI} 0,05 – 0,1
	transparentní - modrý	Cr ^{III} 0,0
	žlutý	Cr ^{VI} 0,3 – 0,6
	zelený	Cr ^{VI} 0,7 – 0,9
	černý	Cr ^{VI} 0,7 – 1,0
	žlutý s utěsněním vrchním lakem	Cr ^{VI} 0,1 – 0,2
	černý s utěsněním vrchním lakem	Cr ^{VI} 0,02 – 0,1

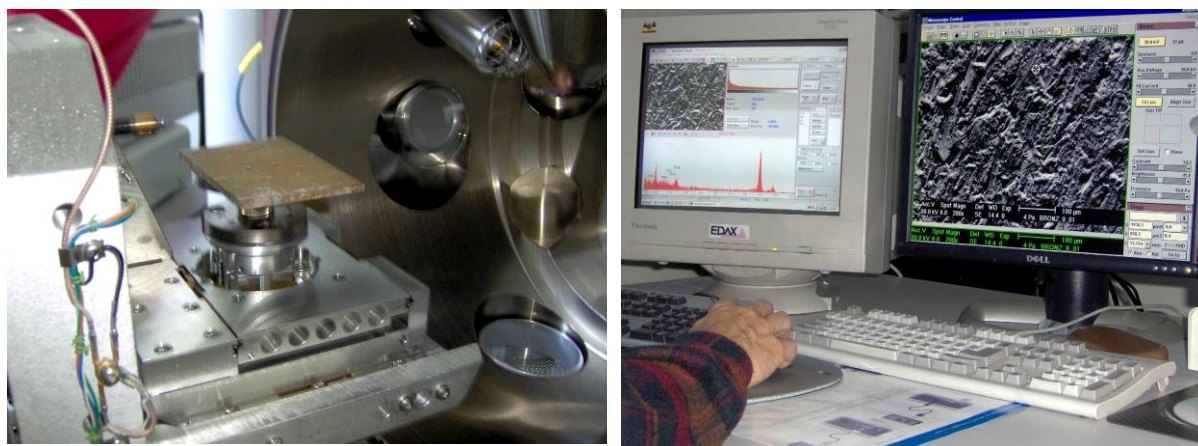
Dle údajů v literatuře byl úbytek chromátových iontů z povlaků konverzních vrstev sledován především pro hliníkové slitiny [98 - 100]. Vylučování chromátů při expozici v podmínkách zkoušky solnou mlhou bylo sledováno elektronovým rastrovacím mikroskopem (SEM) spolu s disperzní rtg. spektroskopií (EDS), elektronovou mikroskopií (EMPA), rtg. emisní spektroskopií (PIXE) a Ramanovou

spektroskopií. Reakce chromátů s povrchem kovu byla sledovány SEM/EDS metodou a Ramanovou spektroskopií. V průběhu expozice vzorků ve zkoušce neutrální solnou mlhou nebyla zjištěna přítomnost chromátových iontů ve shromažďovaném rozprašovaném roztoku ani v roztoku stékajícím z povrchu vzorků. Po 24 h expozice byl zjištěn úbytek $2,8 \mu\text{g Cr}^{\text{VI}}/\text{cm}^2$ z konverzní vrstvy chromátu na hliníku. Rychlost úbytku/vyluhování Cr^{VI} z různých povlaků je závislá na pH roztoku [101]. Vyluhování iontů Cr^{VI} z konverzního povlaku je výrazně nižší než z povlaků základních nátěrů inhibovaných chromanovými antikorozními pigmenty (60 až $200 \mu\text{g Cr}^{\text{VI}}/\text{cm}^2$).

Ve rámci tohoto studia byla provedena řada analýz chromátových vrstev šestimocného chromu po různých korozních zkouškách (urychlených, atmosférických) s cílem posouzení úbytků šestimocného chromu.

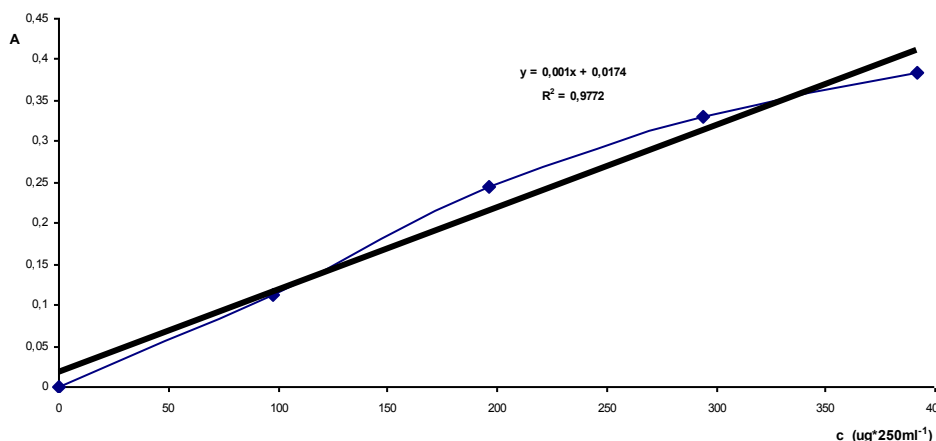
K analýze korozních vrstev vzorků s chromátovými povlaky po korozních zkouškách byl použit rastrovací elektronový mikroskop XL30 ESEM-TMP (FEI PHILIPS) s rtg. difrakčním mikroanalýzátozem EDAX (Obrázek 87). Velmi stabilní proudové hodnoty jsou zárukou spolehlivosti dat chemického prvkového složení zkoumaných materiálů a přesné EDX analýzy. Princip analýzy spočívá v dopadu primárního svazku elektronů o určité energii na povrch vzorku (plošně nebo bodově). V místě impaktu vznikají odražené elektrony (BSE), nebo sekundární záření (sekundární elektrony - SE, Augerovy elektrony, RTG). Pro zjištění prvkového složení je detekováno RTG záření v EDAX (Energy Dispersed X-ray Analyser, v energově dispersním analyzátoru). Detekované sekundární RTG záření je ve spektru rozděleno podle energií charakteristických pro dané prvky. RTG záření se generuje při interakci elektronů primárního svazku s elektrony "zasazených" prvků, bez kvalitativní závislosti na jejich krystalografickém uspořádání. Nejsilnější signál sekundárního RTG-záření je vždy z povrchu vzorku, avšak X-ray se generuje až z hloubky několika mikrometrů, v nepřímé závislosti na krystalografické hustotě látky a atomovém čísle přítomných prvků, přímo však na primárním urychlovacím napětí (tedy na energii primárních elektronů) a na šířce primárního elektronového svazku. Tato metoda neumožňuje stanovení koncentrací Cr v jednotlivých valenčních stupních a proto byla doplněna spektrofotometrickou metodou.

Obrázek 87 – Elektronový rastrovací mikroskop s analyzátozem



Množství šestimocného chromu v konverzním povlaku lze stanovit podle ČSN EN ISO 3613 *Chromátové konverzní povlaky na zinku, kadmium, na slitinách hliníku se zinkem a zinku s hliníkem*. Metoda stanovení obsahu šestimocného chromu v barevných chromátových povlácích založená na měření absorbance roztoku obsahujícího šestimocný chrom spektrofotometrem GENESYS 5 byla použita pro stanovení množství šestimocného chromu u zkoušených vzorků před a urychlenými korozními a atmosférickými zkouškami. Jako první byla zhotovena kalibrační křivka roztoků obsahujících 0 ml, 10 ml, 20 ml, 30 ml a 40 ml standardního roztoku dichromanu draselného (Obrázek 88). Norma doporučuje plochý zkušební vzorek o rozměrech 50 mm x 100 mm, ze kterého se převedou ionty chromu do roztoku. Vzhledem k typům výrobků byly ke stanovení použity části vzorků s definovanou plochou.

Obrázek 88 - Kalibrační křivka ABS vzorků chromátového povlaku při vlnové délce 535 nm



Ze stejného principu vychází i analytická metoda fotometrického stanovení Cr^{VI} difenylkarbazidem po extrakci z povrchu uvedená v ČSN EN 15250 *Stanovení šestimocného chromu v protikorozních ochranných vrstvách – Kvalitativní analýza* [43]. Charakteristické fialovo-růžové zbarvení je intenzivnější se zvyšující se koncentrací Cr^{VI} . Limitní koncentrací pro tuto metodu je 1 mg/m^2 , povlaky s nižší koncentrací šestimocného chromu jsou považovány za bezchromátové.

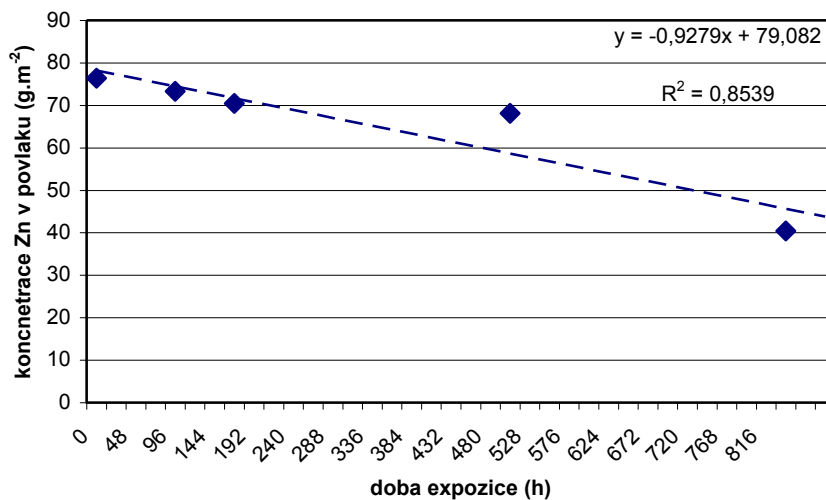
Množství Cr^{VI} , které se při těchto stanoveních vymyje z povlaku, závisí na stáří a tepelné úpravě konverzní vrstvy – u konverzních vrstev starších než 1 týden zůstane většina Cr^{VI} nerozpustného. Po vytvoření povlaku část šestimocného chromu ihned vytvoří nerozpustné sloučeniny a část šestimocného chromu je absorbována ve vrstvě. Stárnutím ubývá absorbovaného, volně pohyblivého šestimocného chromu, který přechází na pevně vázaný nebo se zapojí do tvorby pasivní ochrany a redukuje se na trojmocný chrom.

Spektrofotometrické metody stanovení obsahu celkového chromu a šestimocného chromu byly použity pro sledování změn obsahu chromu v obou valenčních stupních po expozici v různých korozních podmínkách. Výsledky jsou uvedeny v Tabulce 44. Určitý trend se podařilo prokázat pro ionty Cr^{III} , ale výsledky jsou nejednoznačné, což je pravděpodobně způsobeno variabilitou komerčně vyráběných dílů. U vzorku A bylo stanoveno i množství zinku v povlaku (Tabulka 44 a Obrázek 89). Po 1 roce expozice na atmosférické stanici byl roční korozní úbytek zinkového povlaku $6,2 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$, tj. $0,86 \text{ } \mu\text{m}$, což odpovídá dvojnásobné korozní odolnosti zinkového elektrolytického povlaku s chromátovou úpravou oproti hutnímu zinku ($1,85 \text{ } \mu\text{m/r}$). Tento úbytek odpovídá úbytku zinkového povlaku po 168 h expozice v podmínkách NNS zkoušky. Také koncentrace Cr^{III} pro tyto dvě expozice jsou přibližně shodné.

Tabulka 44 – Obsah iontů chromu v povlaku na vzorcích A a B

Expozice	množství Cr ($\text{mg} \cdot \text{m}^{-2}$)		množství Zn ($\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$)
	Cr^{III}	Cr^{VI}	
vzorek A			
před expozicí	353,4	-	76,4
po expozici 96 h NSS	395,0	57,8	73,3
po expozici 168 h NSS	259,3	50,5	70,4
po expozici 504 h NSS	351,3	196,6	68,1
po expozici 840 h NSS	351,3	93,6	40,4
po expozici 50 cyklů v kondenzaci	330,6	122,5	73,3
po 1 roční expozici na atmosféře	224,5	-	70,2
vzorek B			
před expozicí	167,4	160,0	-
po expozici 168 h NSS	138,5	53,0	-

Obrázek 89 – Množství zinku ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$) na vzorku A po expozici v neutrální solné mlze



Analýza povrchu a korozních produktů EDAX metodou byla provedena u vzorků A po 96 h, 128 h a 840 h expozice v místě nezkorodovaného povrchu (vzorek exponovaný 96 h) a v místě různých korozních produktů. Dále byla tato analýza provedena u vzorku exponovaného po dobu 15 měsíců na atmosférické stanici Kopisty (Obrázek 86), a to v místě vizuálně patrných defektů (1) a v místě bez defektů (2). Počet a charakter analyzovaných míst je zřejmý z Obrázku 90. Výsledky jsou uvedeny v Tabulce 45. Porovnání množství chromu je na grafech na Obrázcích 91 a 92.

Na povrchu vzorku po 96 h expozice bylo cca 15% povrchu pokryto korozními produkty zinku - objemné bílé vrstvy i tenké tmavošedé vrstvy. V místech povrchu bez korozních produktů je množství Cr cca 2,2 % (hmot.); množství Zn je cca 74 % (hmot.) a množství Fe je cca 1,3 % (hmot.) - interakce podkladového kovu. V místech objemných korozních produktů je množství Cr cca 1,1 % (hmot.); množství Zn je cca 70 % (hmot.) a množství Fe je cca 5,5 % (hmot.). Velmi specifickým místem je korozní důlek (Obrázek 87 – místo b) - zde je množství Cr cca 0,2 % (hmot.); množství Zn je cca 11 % (hmot.) a množství Fe je cca 80,7 % (hmot.), tj. 0,2 % at. Cr, 8,1 % at. Zn a 67,8 % at. Fe.

Po cca roční expozici na průmyslové atmosféře se na povrchu vzorku A vyskytovalo korozní napadení ve formě objemných částic korozních produktů zinku (plocha 1, místo b) a korozních důlků (plocha 1, místo c a plocha 2, místo b). Korozní produkty vzniklé na atmosféře obsahují velké množství kyslíku (20 až 35 hmot.%) a relativně i vysoké množství síry (až 4 hmot.%) a dusíku (cca 5 hmot.%). Množství Cr je relativně stabilní – cca 1,3 hmot. % a pouze v místě korozního důlku je nižší – 0,7 hmot. %.

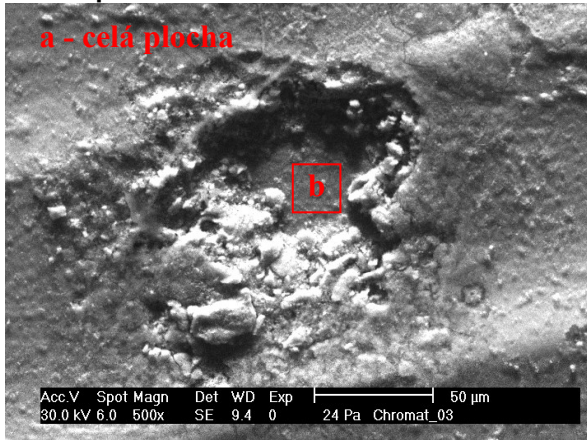
Tabulka 45 - SEM/EDAX analýza povrchu vzorku A po korozní zkoušce (hmot.%)
- průměrné složení nezkorodované plochy (a) a korozních produktů (b, c)

vzorek složení	expozice v NSS			expozice na atmosféře				
	96 h		840 h	plocha 1			plocha 2	
	a	b	b	a	b	c	a	b
C	7,60	5,89	11,44	9,64	13,39	8,65	9,05	19,92
N	-	-	-	5,58	5,15	5,44	3,69	2,70
O	13,91	16,97	5,98	22,96	36,25	35,97	14,58	30,99
S	0,26	0,26	0,15	1,56	4,68	4,14	0,62	2,90
Cl	0,44	0,38	0,37	0,20	0,23	0,10	0,07	0,28
Ca	0,29	0,31	0,44	-	-	-	-	-
Cr	2,16	1,13	0,74	1,58	1,20	1,36	1,78	0,74
Fe	1,26	5,44	59,14	1,16	1,02	0,94	1,08	1,08
Zn	74,10	69,62	21,87	56,07	36,02	42,06	68,23	37,09

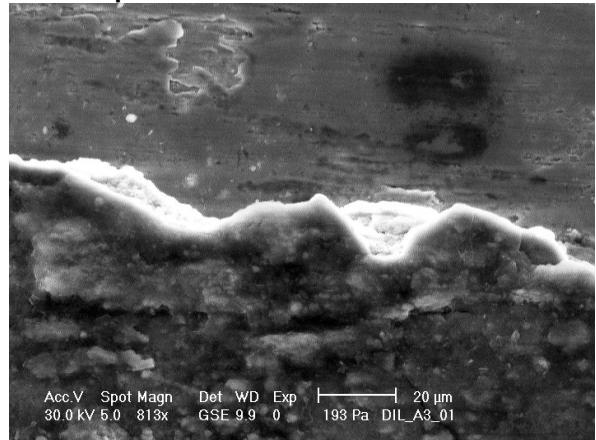
Obrázek 90 - SEM korozních vrstev vzorku A - rozhraní korozních produktů

expozice v solné mlze

96 h expozice



840 h expozice

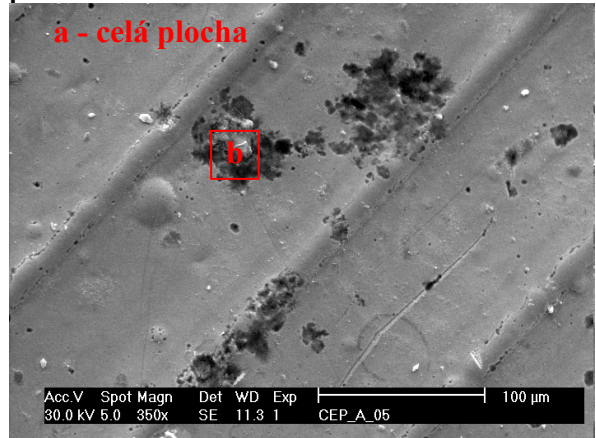


expozice v průmyslové atmosféře (15 měsíců ~ 10 000 h)

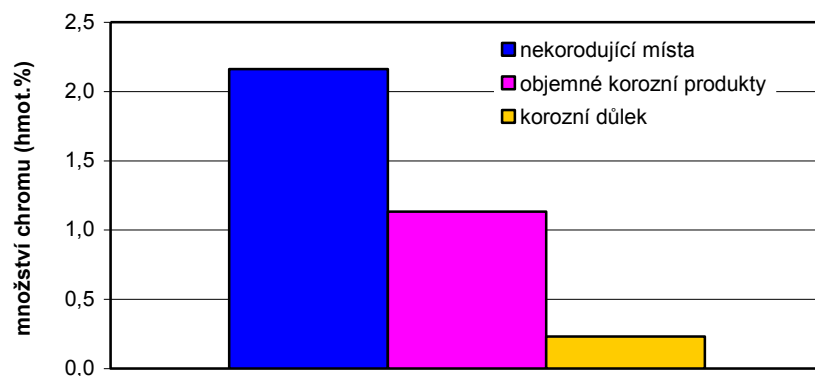
plocha 1



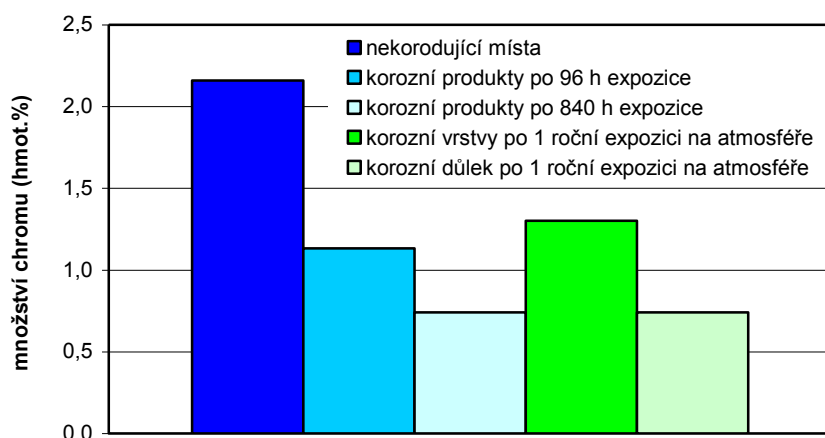
plocha 2



Obrázek 91 - Množství chromu na povrchu vzorku A v jednotlivých vrstvách po 96 h expozice



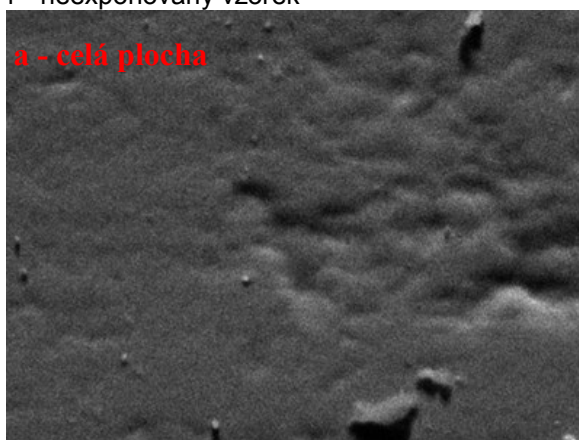
Obrázek 92 - Množství chromu na povrchu vzorku A



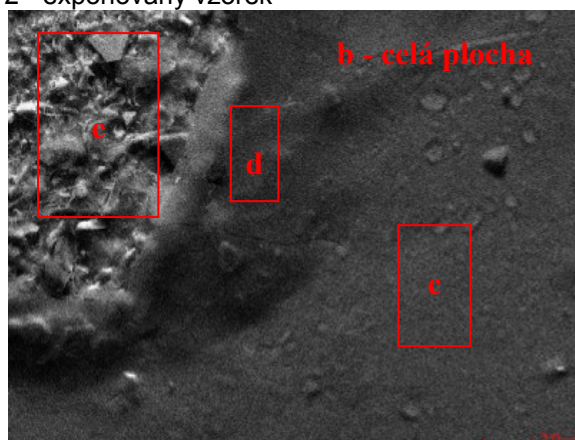
Analýza povrchu a korozních produktů na povrchu vzorku B byla provedena po 168 h expozice v místě výskytu korozních produktů. Počet a charakter analyzovaných míst je zřejmý z Obrázku 93. Výsledky jsou uvedeny v Tabulce 46. Porovnání množství jednotlivých prvků a množství chromu je na grafech na Obrázcích 94 a 95.

Obrázek 93 - SEM korozních vrstev vzorku B

1 - neexponovaný vzorek



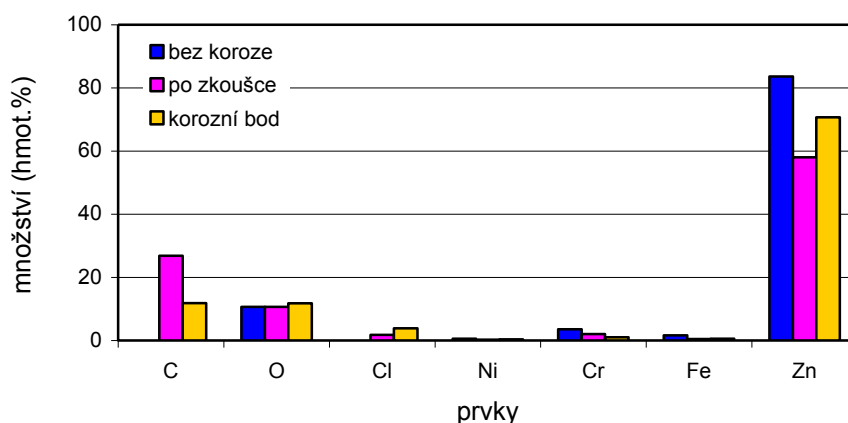
2 - exponovaný vzorek



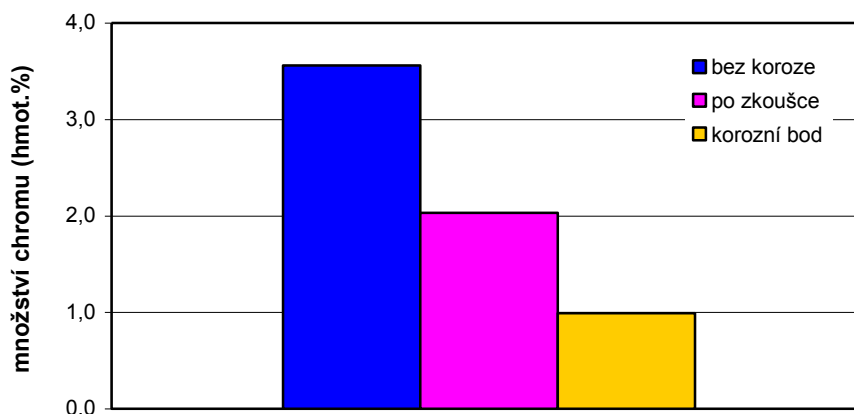
Tabulka 46 - SEM/EDAX analýza povrchu vzorku před (1) a po korozní zkoušce (hmot.%) (2) - průměrné složení nezkorodované plochy (c) a korozních produktů (d, e)

prvky	koncentrace (hmt.%)				
	1	2			
		b	c	d	e
C	0,0	26,8	27,5	27,7	11,8
O	10,7	10,7	8,4	12,4	11,8
Cl		1,8	0,6	1,6	3,9
Ni	0,6	0,3	0,3	0,2	0,4
Cr	3,6	2,0	2,0	2,4	1,0
Fe	1,6	0,5	0,5	0,4	0,6
Zn	83,6	58,0	60,6	55,3	70,7

Obrázek 94 - Množství prvků povrchu vzorku v jednotlivých vrstvách



Obrázek 95 - Množství chromu na povrchu vzorku v jednotlivých vrstvách

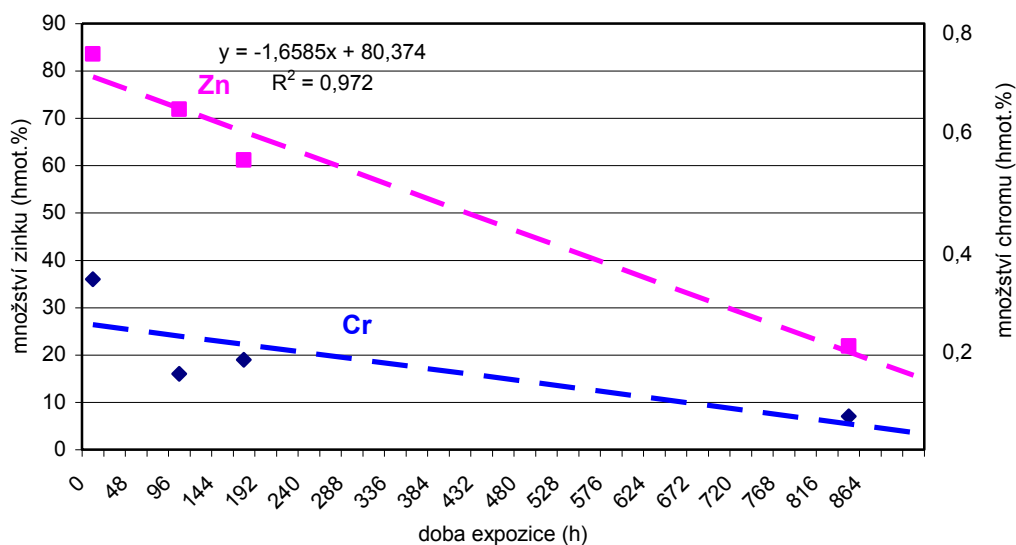


Po expozici 128 h se bílé korozní produkty zinku vyskytovaly na cca 60% plochy. V místech objemných korozních produktů je množství Cr cca 0,4 % (hmot.); množství Zn je cca 10 % (hmot.) a množství Fe je cca 0,2 % (hmot.).

Po expozici 840 h se na cca 90% plochy vyskytovalo souvislé téměř černé korozní produkty zinkového povlaku a na cca 20% plochy se vyskytovaly bílé korozní produkty zinku. Došlo již ke vzniku koroze podkladového kovu. V místech korozních produktů je množství Cr cca 0,8 % (hmot.); množství Zn je cca 22 % (hmot.) a množství Fe je cca 59 % (hmot.). U sledovaných vzorků došlo ke snížení množství Cr na povrchu z 2,2 hmot. % na cca 0,6 hmot. %, tj. jestliže bylo původní předepsané množství Cr^{VI} v povlaku v průměru $5 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$, pak po vystavení povlaku koroznímu prostředí až do vzniku koroze podkladového materiálu se množství Cr^{VI} snížilo na $1,4 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$, a v tomto případě přešlo do okolního prostředí cca $2,6 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2} \text{Cr}^{\text{VI}}$.

Na Obrázku 96 je graficky znázorněna změna koncentrace zinku a chromu v povrchové vrstvě ($5 \mu\text{m}$) chromátovaných zinkových povlaků v průběhu korozní zkoušky dle ČSN EN ISO 9227. Při porovnání s grafem na Obrázku 89 je patrné, že množství zinku v korozních produktech je v korelaci se zbytkovým množstvím zinku ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$) na povrchu podkladové oceli.

Obrázek 96 – Množství Zn a Cr v povrchové vrstvě v průběhu korozní zkoušky



Intenzita korozního napadení zinkových povlaků s pasivací šestimocným chromem v urychlené korozní zkoušce neutrální solnou mlhou podle ČSN EN ISO 9227 odpovídá množství spadu chloridů, tj. době expozice. V podmínkách zkoušky NSS se na povrchu vzorů s chromátovou vrstvou tvoří kapky, které rostou až na kritickou velikost, kdy odpadnou [39]. Při tomto procesu se z povrchu vymývají chloridy i chromany. Množství chromátů v tomto spadu bylo nejvyšší po 24 h expozice a výrazně se snížilo po 96 h expozice. To odpovídá době vzniku prvních bodů či skvrn bílých korozních produktů zinku u většiny zkoušených systémů a také požadovaným hodnotám v normě ČSN ISO 4520. V intervalu 24 - 96 h dochází k vyčerpání ochranné účinnosti pasivní vrstvy šestimocného chromu a další korozní odolnost povrchové úpravy závisí především na korozní odolnosti zinkového povlaku, tj. jeho tloušťce.

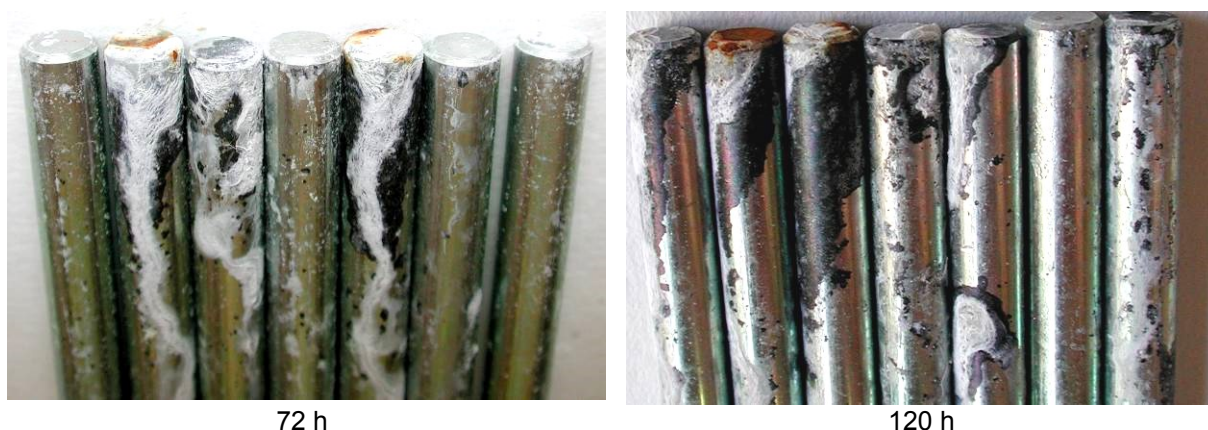
Za předpokladu celkové koncentrace Cr v duhovém chromátovém povlaku na bázi Cr^{IV} v rozsahu 200 až 270 mg.m⁻² (viz Tabulky 15 a16 [24, 25]) a tomu odpovídajícímu množství Cr^{IV} v rozsahu 80 – 220 mg.m⁻² dochází v urychlené korozní zkoušce neutrální solnou mlhou k velmi výraznému a rychlému úbytku iontu Cr^{VI}. Úbytek celkového množství chromu není tak výrazný.

5.3 Korozní odolnost tradičních konverzních povlaků trojmocného chromu

Trojmocný chrom nepasivuje nepokovená místa povrchu. Byla prokázána nižší korozní odolnost povlaků, které je způsobena spíše výskytem takovýchto nepokovených míst než malou tloušťkou povlaku.

Korozní odolnost vzorků F se zinkovým povlakem a transparentním chromátem (součástí vstřikování paliva) byla zkoušena korozní zkouškou v neutrální solné mlze dle ČSN EN ISO 9227. Požadovaná korozní odolnost dle ČSN EN 12329 *Protikorozní ochrana kovů - Elektrolyticky vyloučené povlaky zinku s dodatečnou úpravou na železe nebo oceli* pro transparentní povlaky dobu do vzniku korozního napadení zinkového povlaku je 8 h pro hromadně pokovené výrobky a 16 h pro výrobky pokovené závěsovou technologií. Doba do vzniku koroze podkladové oceli je v normě rozlišena podle tloušťky zinkového povlaku a podle stupně provozních podmínek od 48 h (Zn 5 μm a stupeň provozních podmínek 0) až po 192 (Zn 25 μm a stupeň provozních podmínek 3). U zinkového povlaku s tloušťkou 5 μm došlo ke korozi podkladové oceli obvykle po 72 h (Obrázek 97).

Obrázek 97 - Korozní napadení vzorků F se zinkovým povlakem a transparentním chromátem

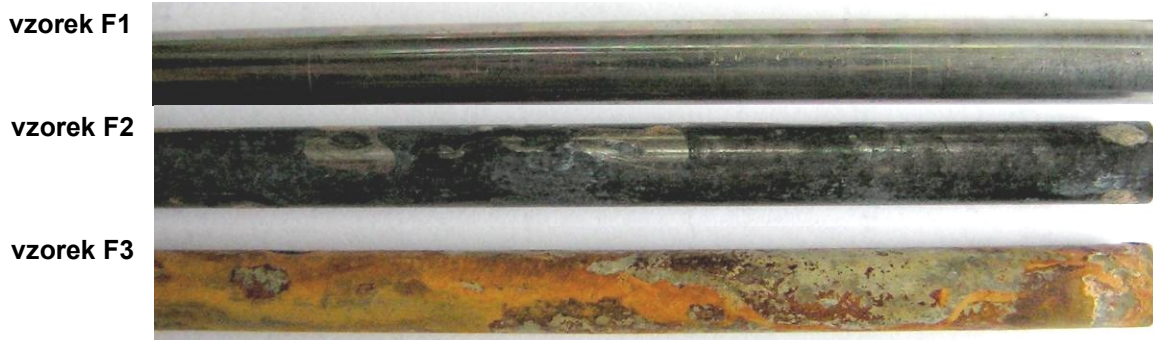


72 h

120 h

Pro porovnání byly vzorky F dále vystaveny urychlené laboratorní zkoušce 2 cyklů dle ČSN ISO 6988. Vzhled povrchu vzorků je zřejmý z Obrázků 98 a 99. Analyzované povrchy jsou uvedeny na Obrázku 100 a výsledky analýzy v Tabulce 47. U vzorku F1 (bez expozice) byl obsah Cr na povrchu cca 1,3 % (hmot.). Ve vrstvě převládá Zn s malým obsahem O, projevuje se nepatrně Fe a Ni. Po zkoušce 120 h v NSS je množství Cr detekované na povrchu vzorku F2 cca 1 % (hmot.); korozní produkty tvoří oxidy, uhličitany a chloridy zinku. Na povrchu vzorku F3 se po 2 cyklech ve zkoušce s SO₂ vytvořila vrstva objemných korozních produktů podkladového kovu. Obsah zinku v této vrstvě je jen cca 15 % (hmot.), ale obsah železa se významně zvýšil - cca 30 % (hmot.) spolu s obsahem kyslíku - cca 33 % (hmot.). Obsah Cr se v této vrstvě pohyboval okolo 0,25 % (hmot.). Porovnání množství jednotlivých prvků je na grafu na Obrázku 101 a porovnání množství chromu je na grafu na Obrázku 102.

Obrázek 98 - Korozní napadení vzorků F



vzorek F1

vzorek F2

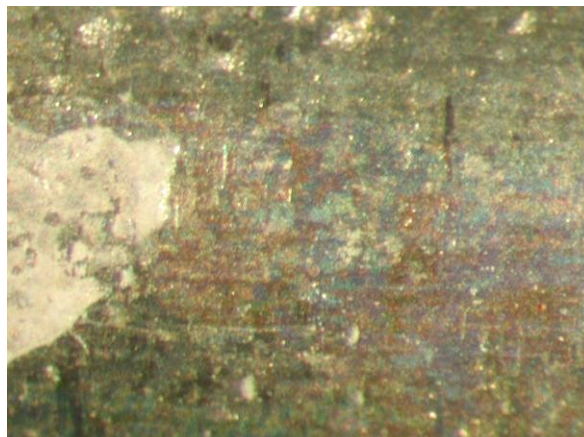
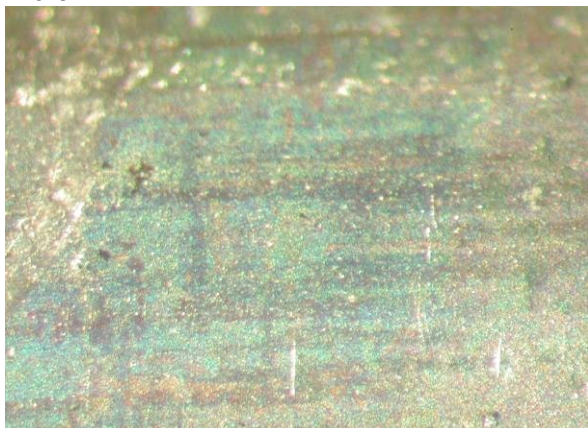
vzorek F3

Tabulka 47 - SEM/EDAX analýza povrchu vzorků po korozní zkoušce (hmot.%)

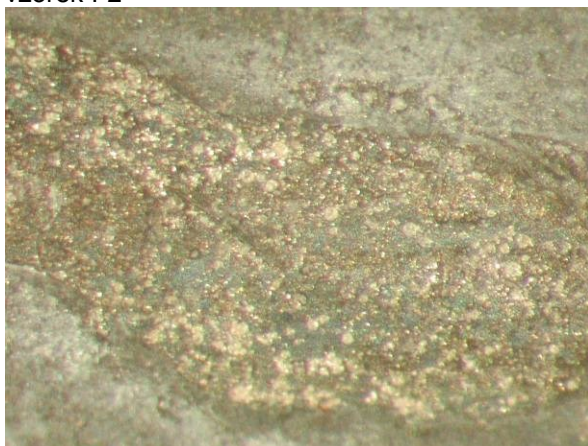
Vzorky Měření	F1		F2			F3		
	a	a	b	c	a	b	c	
C			35.45	44.23	5.32	6.47	8.97	
O	8.72	5.72	10.76	5.28	29.29	33.19	38.75	
S		1.28	4.77	2.90	10.98	13.56	10.98	
Cl		0.34	0.38	0.14	0.19	0.32	0.28	
Cr	1.34	1.16	0.77	0.76	0.25	0.23	0.23	
Fe	3.69	3.18	2.45	2.23	37.21	26.88	32.69	
Ni	0.44	0.58	0.21	0.10	0.24	0.15	0.19	
Zn	85.80	87.74	45.22	44.35	16.52	19.19	7.90	

Obrázek 99 - Vzorky F1 - F3 po korozních zkoušce - detaily

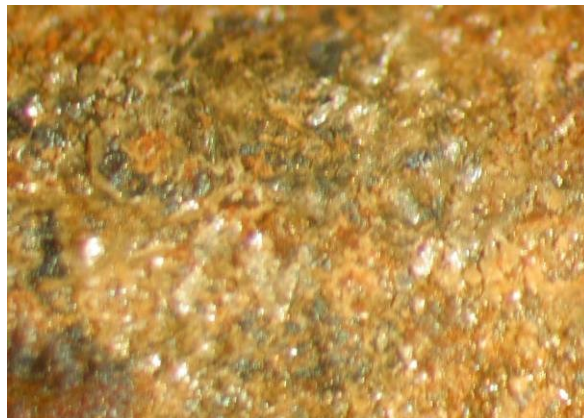
vzorek F1



vzorek F2

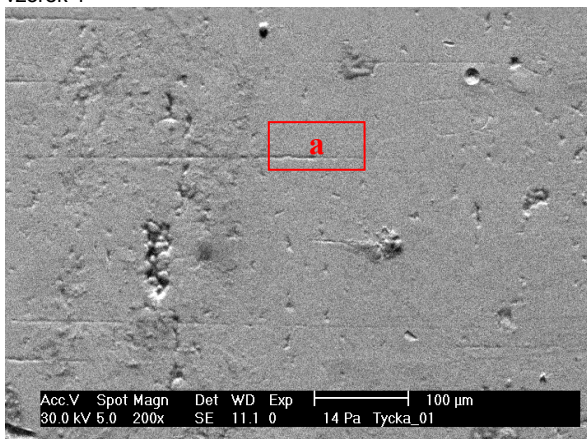


vzorek F3

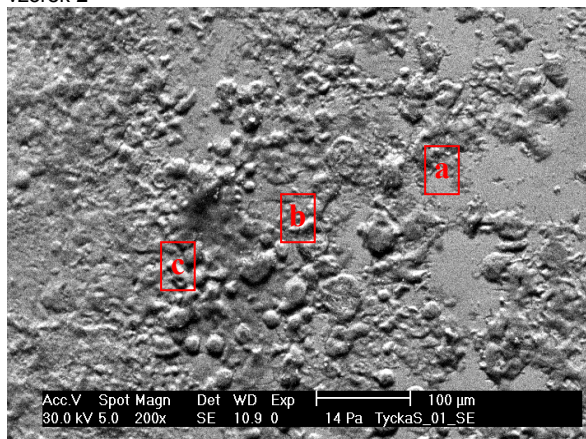


Obrázek 100 - SEM korozních vrstev vzorků F1 - 3

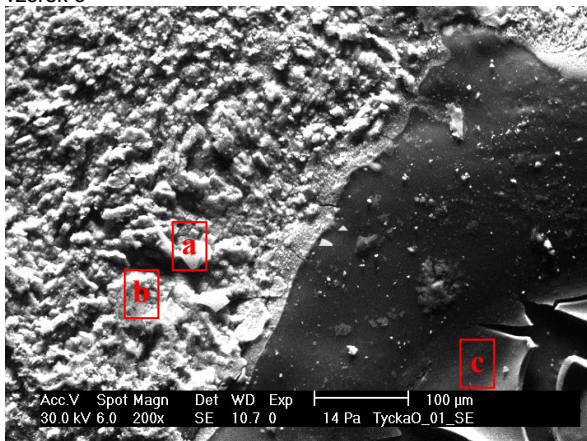
vzorek 1



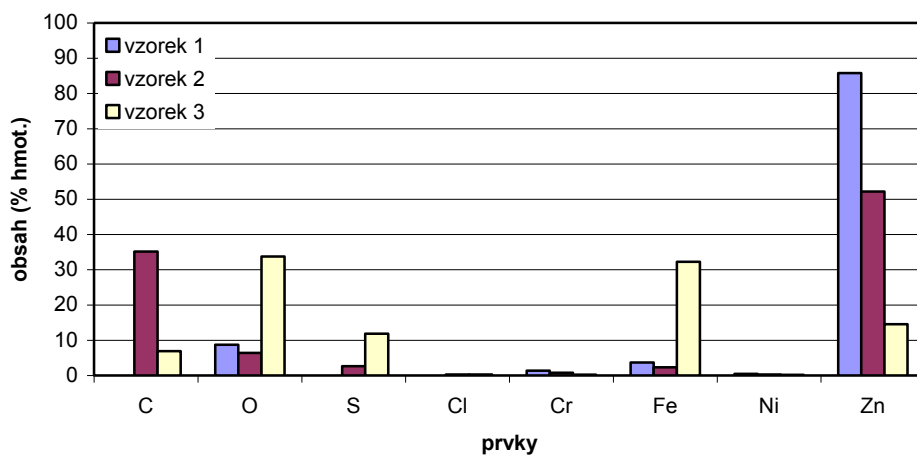
vzorek 2



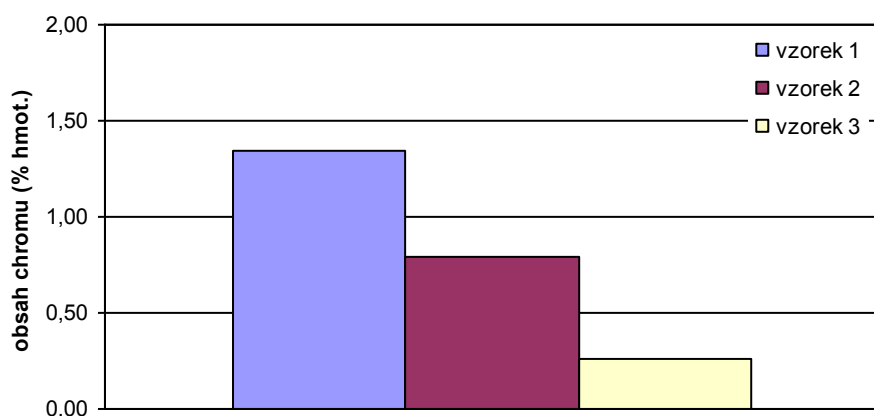
vzorek 3



Obrázek 101 - Množství jednotlivých prvků na povrchu vzorků



Obrázek 102 - Množství chromu na povrchu vzorků



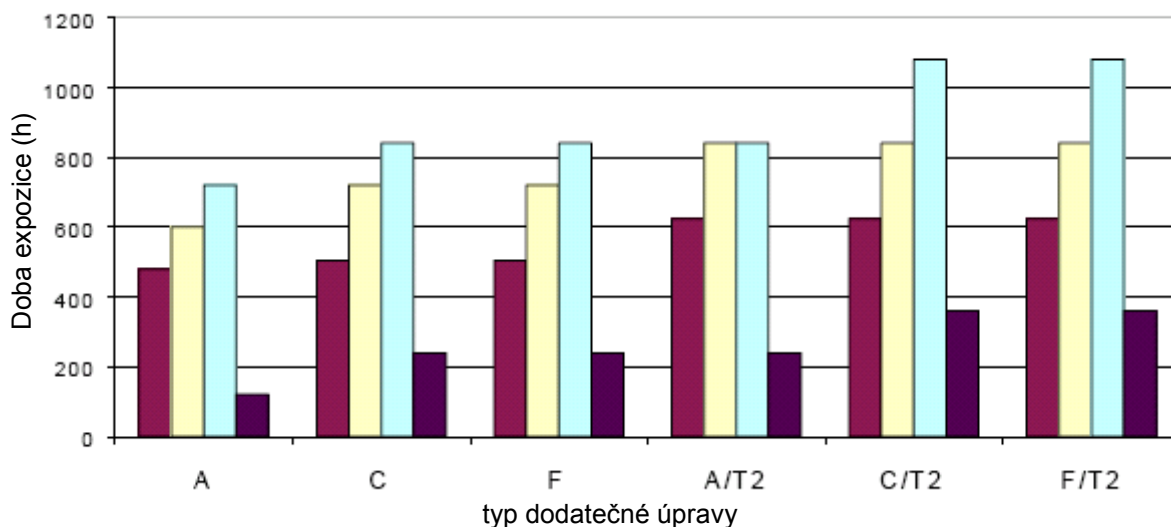
5.4 Korozní zkoušky chromátovaných Zn/Ni povlaků

V současné době se připravuje norma ISO *Electrodeposited coatings and related finishes - Electroplated zinc alloys with nickel, cobalt or iron* pro elektrolytické slitinové zinkové povlaky, která přepokládá zkoušení korozní odolnosti těchto povlaků s různými dodatečnými úpravami (utěsnění, chromátování) zkouškou v neutrální solné mlze. Návrh normy zachovává značení chromátových povlaků A (transparentní), C (žlutý, duhový) a F (černý) podle jejich zbarvení, ale není zda jednoznačně uvedeno, zda jsou tyto chromátové povlaky vytvořeny na bázi Cr^{III} nebo Cr^{VI}.

5.4.1 Korozní chování chromátovaných ZnNi povlaků a složení korozních produktů po urychlené korozní zkoušce dle ČSN EN ISO 9227

Dle připravované ISO normy by měla být korozní odolnost slitinových ZnNi povlaků v podmínkách zkoušky neutrální solnou mlhou v závislosti na tloušťce slitinového povlaku a na typu dodatečné úpravy pro povlaky vytvořené závěsovým způsobem (Tabulka 48 a Obrázek 103).

Obrázek 103 – Korozní odolnost povlaku Zn/Ni (12% Ni) v podmínkách NSS dle ČSN EN ISO 9227



Tabulka 48 – Korozní odolnost povlaku Zn/Ni (12% Ni) v podmínkách NSS dle ČSN EN ISO 9227

Typ chromátování	Korozní odolnost do vzniku napadení (h)							
	Neutěsněné povlaky				Utěsněné povlaky			
	Koroze povlaku	Koroze podkladové oceli			Koroze povlaku	Koroze podkladové oceli		
		5 μm Zn/Ni	8 μm Zn/Ni	10 μm Zn/Ni		5 μm Zn/Ni	8 μm Zn/Ni	10 μm Zn/Ni
A	120	480	600	720	240	624	840	840
C	240	504	720	840	360	624	840	1080
F	240	504	720	840	360	624	840	1080

V rámci výzkumu byly zkoušeny slitinové povlaky Zn/Ni na automobilových součástkách s tloušťkou povlaku 8 μm a následnou povrchovou úpravou bezbarvých chromátování (vzorky G a H) a utěšňujícím povlakem (vzorky J a K) – viz Tabulka 49 a Obrázek 104 [102]. Korozní zkouška byla provedena dle ČSN EN ISO 9227 režimem NSS. První korozní napadení zinkového povlaku vzniklo po 336 h expozice a první korozní napadení podkladové oceli po 840 h expozice ve formě ojedinělých korozních bodů (Obrázek 105). Průběh korozního napadení byl prakticky stejný u všech vzorků se slitinovým Zn/Ni povlakem.

Tabulka 49 – Specifikace zkoušených slitinových povlaků

vzorek	součástka	povrchová úprava
G	čep	Fe/ZnNi (12)8/A
H	hlava	Fe/ZnNi (12)8/A
J	tyč	Fe/ZnNi (12)A/T2
K	hlava	Fe/ZnNi (12)A/T2
N	kroužek	Fe/ZnNi(12)8/A

Obrázek 104 - Vzhled vzorků s Zn/Ni povlakem před korozními zkouškami



vzorek G



vzorek J



vzorek H

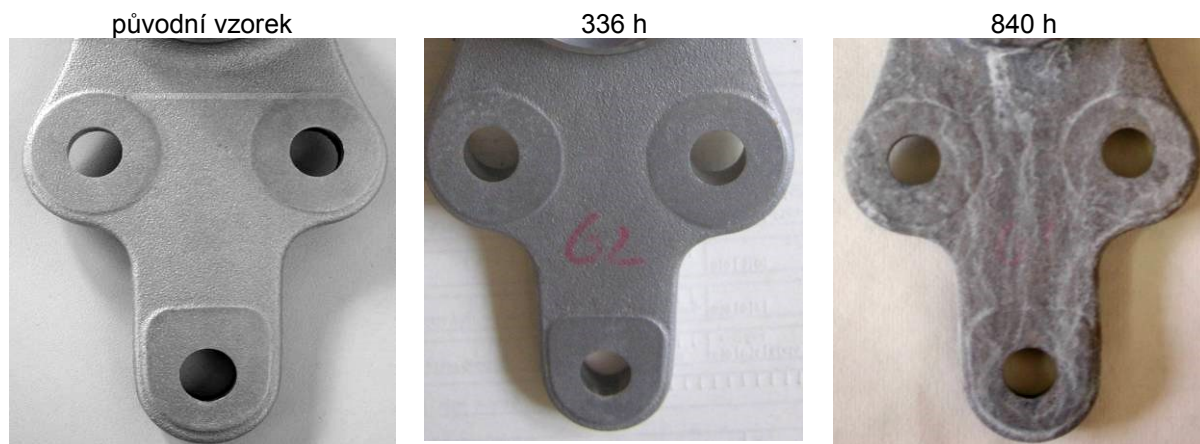


vzorek K

Ve srovnání se zinkovým povlakem o tloušťce 8 μm s duhovým chromátem (specifikace povlaku Fe/Zn (12)8/C dle ČSN ISO 12329) byla korozní odolnost systému výrazně vyšší. Ke korozi zinkového povlaku došlo již po 128 h expozice a korozní produkty podkladové oceli vznikly po 840 h. Korozní odolnost následné úpravy slitinových povlaků (transparentní chromátový povlak s utěšněním) byla

vyšší než korozní odolnost duhového chromátu. Zinkový povlak o tloušťce 8 μm v podmínkách zkoušky odolal ca 500 h a slitinový Zn/Ni povlak o tloušťce 8 μm odolal cca 700 h.

Obrázek 105 - Vzhled vzorku H v průběhu zkoušky NSS



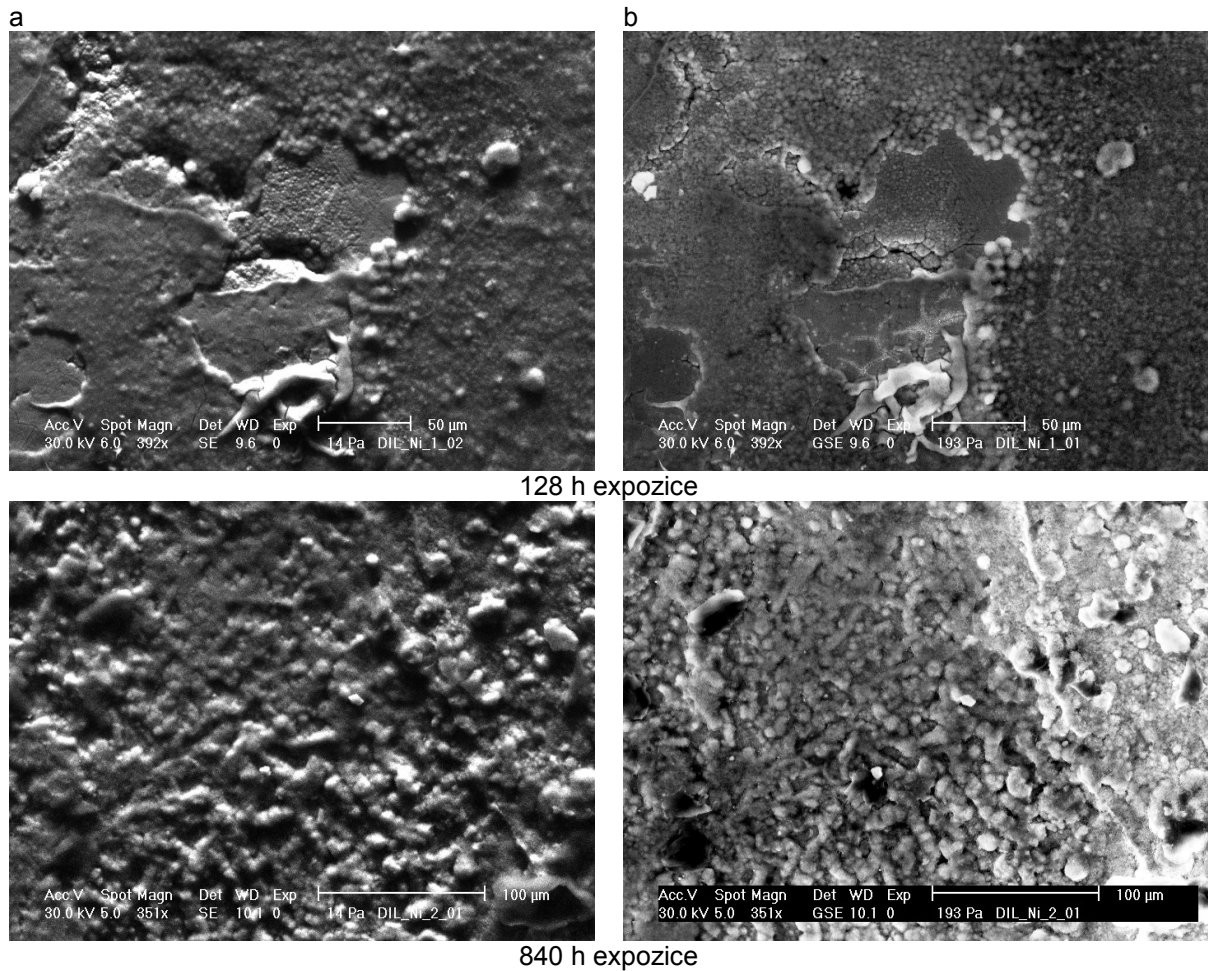
U vzorku bylo provedeno detailní hodnocení složení korozních produktů na elektronovém rastrovacím mikroskopu s rentgenovou analýzou po různě dlouhé době expozice - 128 a 840 h expozic v podmínkách zkoušky dle ČSN EN ISO 9227 (Obrázek 106). Analýza byla provedena v místě rozhraní mezi tmavými a světlými vrstvami korozních produktů v režimu SE (a) a v režimu GSE (b). Hloubka analyzované vrstvy je cca 5 - 7 μm , tj. vzhledem k tloušťce vrstvy korozních produktů se do výsledku promítne i složení vrstvy elektrolyticky vyloučeného povlaku. Výsledky analýz ve formě průměrných hodnot z několika míst analýzy složení vrstev na povrchu jsou uvedeny v Tabulce 50. V průběhu expozice se množství chromu a niklu v povrchové vrstvě povlaku snížilo cca na 50% a množství zinku se zvýšilo cca o 7 hmot.%. Poměr Zn/Ni na povrchu povlaku se v průběhu expozice zvýšil z původních cca 8 až na 18. Výsledky ukazují na to, že korozní produkty tvoří převážně sloučeniny zinku.

ZnNi povlaky vykazují v běžně prováděných zkouškách solnou mlhou vyšší korozní odolnost a lze je aplikovat v nižších tloušťkách pro dosažení požadované odolnosti.

Tabulka 50 - Výsledky analýzy korozních produktů

prvky	expozice	
	128 h	840 h
C	3,7	12,0
O	7,5	15,5
Cl	1,0	0,5
Ca	0,4	0,3
Cr	0,6	0,3
Fe	1,4	1,1
Ni	9,7	3,7
Zn	75,8	66,5

Obrázek 106 - Detail povrchu s korozními produkty na vzorku H z elektronového rastrovacího mikroskopu



V r. 2007 byly provedeny kruhové urychlené zkoušky výrobků s Zn/Ni slitinovým povlakem a transparentním a černým chromátem na bázi Cr^{III} . Cílem kruhových zkoušek bylo dokumentovat jednotlivé fáze korozního napadení povrchové úpravy a vytvořit jednotný standard vizuálního hodnocení pro zkušebny v ČR:

- počátek tzv. „šedého závoje“,
- rozvinutý „šedý závoj“,
- počátek „bílé koroze“,
- rozvinutá „bílá koroze“.

Vzorky byly připraveny jednotně ve vybraných galvanovnách a předány různým zkušebnám v počtu 10 ks. Tloušťka vzorků L s transparentním chromátováním byla μm a tloušťka vzorku M s černým chromátováním byla μm . Vzhled vzorků byl dokumentován před zkouškou a po každých 24 h expozice (Obrázky 107 a 108). U vzorků M byla před zkouškou zjištěna relativně vysoká drsnost povrchu a na hranách vzorků místa o průměru 2 – 5 mm s vyšší nánosem pasivního povlaku, resp. utěsnění (Obrázek 109). Vliv kvality utěsnění na korozní odolnost slitinových ZnNi povlaků je velmi výrazný a může ovlivnit i vizuální hodnocení korozní odolnosti těchto povlaků v urychlených laboratorních zkouškách.

Obrázek 107 – Průběh korozního napadení povrchové úpravy vzorků L

před expozicí



336 h expozice



720 h expozice



2000 h expozice



3176 h expozice



Obrázek 108 – Průběh korozního napadení povrchové úpravy vzorků M

před expozicí



24 h expozice - bílý závoj



144 h expozice



720 h expozice



2000 h expozice

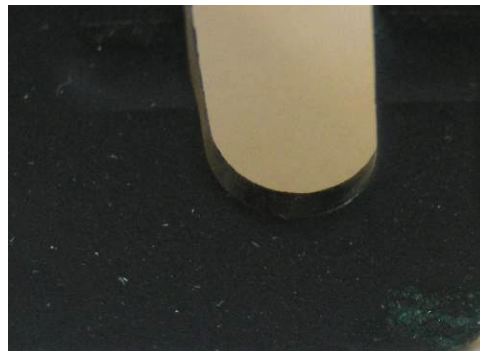
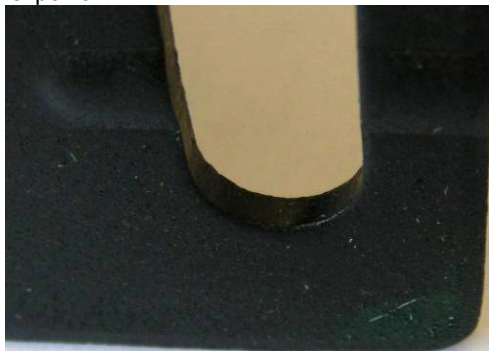


3176 h expozice

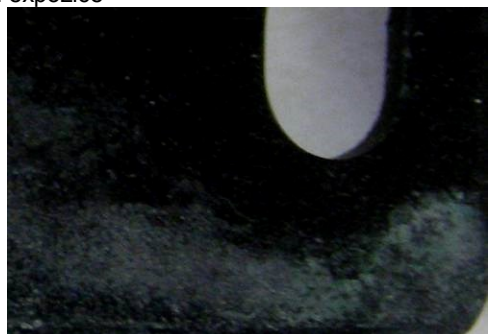


Obrázek 109 – Detaily napadení míst vzorku M s vyšším nánosem utěšňovače

před expozicí



24 h expozice



168 h expozice



600 h expozice



3176 h expozice



Vzorky L vykazují velkou variabilitu v době výskytu jednotlivých typů korozního napadení Zn/Ni povlaku a podkladu. Již po 48 h expozice bylo u vzorku L zjištěno bodové korozní napadení vedoucí až k podkladové oceli (Obrázek 110). Ke vzniku charakteristického „šedého závoje“ došlo u některých vzorků po 96 h expozice, ale u většiny vzorků nastal počátek „šedého závoje“ po 144 h expozice. První koroze slitinového povlaku ve formě tmavých bodů byla ojediněle na hranách vzorků zjištěna po 168 h a ke vzniku charakteristického korozního napadení slitinového zinkového povlaku došlo po 336 h. Po 600 h expozice se na vzorcích objevily ojedinělé body intenzivní koroze povlaku vedoucí až

k bodové korozi podkladové oceli. Po 720 h nedošlo k významnému rozšíření korozního napadení slitinového povlaku ani podkladové oceli. Intenzivní korozní napadení slitinového povlaku ve formě souvislého povlaku bílých korozních produktů zinku, tmavých bodů a bodového/důlkového napadení bylo zjištěno po 2000 h expozice. Důlky/body mají různý charakter od velmi malých bodů až po důlky o průměru 1 – 2 mm (Obrázek 110). Doba do vzniku bodového korozního napadení Zn/Ni povlaku je velmi různá (600 až 2000 h) a je pravděpodobně podmíněna mikrostrukturou nebo jinými vlastnostmi Zn/Ni povlaku. Expozice byla ukončena po 3176 h, kdy bylo patrné výraznější korozní napadení povlaku.

Obrázek 110 – Příklady bodového napadení Zn/Ni povlaku

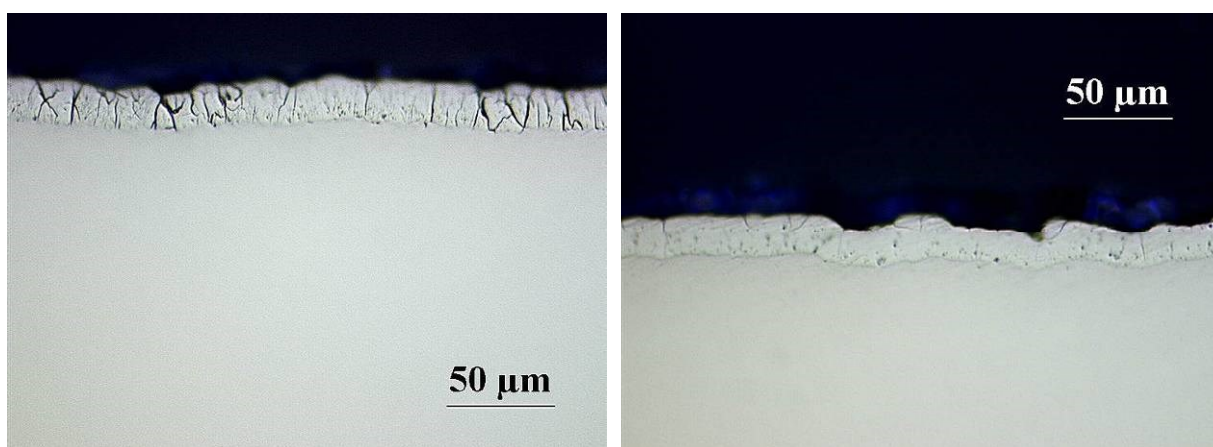


Vzorky M vykazují velkou variabilitu v době výskytu jednotlivých typů korozního napadení Zn-Ni povlaku a podkladu. Ke vzniku bílého závoje došlo u vzorků M již po 24 h expozice a v místech s vyšším nánosem pasivního povlaku se projevilo výrazné zbarvení do zelena. Tento bílý závoj není typický pro Zn/Ni povlaky, ale s největší pravděpodobností se jedná o produkty hydrolýzy a dalších

reakcí nevhodného utěšňovacího povlaku. Vznik korozních produktů slitinového povlaku byl zjištěn po 720 h. U vzorků M došlo ke koroznímu napadení podkladové oceli po 2000 h expozice, toto korozní napadení se šířilo od hran a otvorů vzorku. První bodové korozní napadení ZnNi povlaku s černou pasivací a utěsněním bylo zjištěno po 3176 h expozice, kdy byla zkouška ukončena (Obrázek 110).

U vzorku L po 3176 h expozice bylo provedeno detailní hodnocení struktury povlaku metalografickým výbrusem v místech s různou intenzitou korozního napadení a chemická analýza zastoupení jednotlivých významných prvků (Zn, Ni, Cl) ve vrstvě povlaku a korozních produktů. Výsledky metalografického hodnocení ukazují, že ve struktuře Zn/Ni povlaku jsou po expozici trhliny, které vedou před šířku povlaku až k podkladové oceli. Některé z těchto trhlin jsou otevřené a jiné jsou překryté nebo uzavřené objemnými korozními produkty (Obrázek 111). Uzavření trhlin objemnými korozními produkty je patrné ze znázornění vyšší koncentrace chloridů v trhlinách (tmavší místa na Obrázku 112). Koncentrace Zn i Ni je rovnoměrná v celé vrstvě povlaku.

Obrázek 111 – Trhliny v Zn/Ni povlaku po 3176 h expozice v neutrální solné mlze



5.4.2 Ověření vlivu tepelného namáhání na korozní chování chromátovaných Zn/Ni povlaků

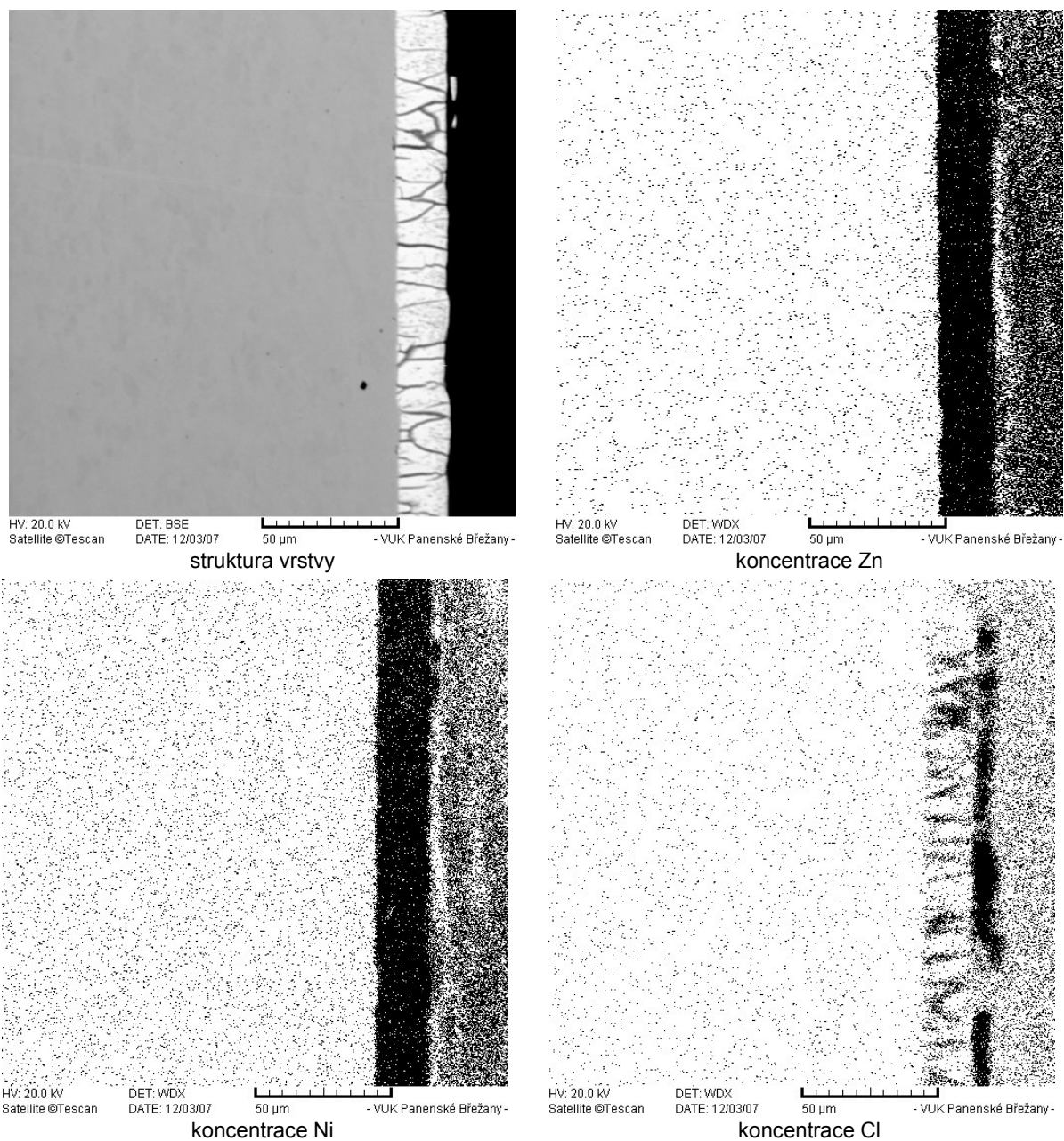
Urychlenou korozní zkouškou v neutrální solné mlze dle ČSN EN ISO 9227 byly testovány vzorky N se slitinovým povlakem Zn/Ni o tloušťce 8 µm s následným chromátováním (Fe/ZnNi(12)8/A), které byly před zkouškou vystaveny různému tepelnému namáhání:

- vzorek N1-2 - 2 h při 150°C
- vzorek N3-4 - 24 h při 120°C
- vzorek N5 - bez tepelného namáhání.

Tepelné namáhání nemělo žádný vliv na vzhled povlaku před zkouškou. Korozní produkty zinku ve formě bílý a šedých skvrn se na všech vzorcích vyskytly po 48 h expozice. Rozsah korozního napadení slitinového povlaku odpovídal době expozice v podmínkách zkoušky.

K prvnímu koroznímu napadení podkladového kovu došlo u vzorku N5 bez tepelného napadení po 1008 h expozice (Obrázek 113). K prvnímu koroznímu napadení podkladového kovu ve formě velmi malého korozního bodu došlo u vzorku N1, tj. vzorku tepelně namáhaného po dobu 2 h při 150°C, po 1680 h expozice v NSS. Zkouška byla ukončena po 2016 h expozice. Vzhled vzorků je zřejmý z Obrázků 114 - 116.

Obrázek 112 – Zastoupení sledovaných prvků v povlaku Zn/Ni

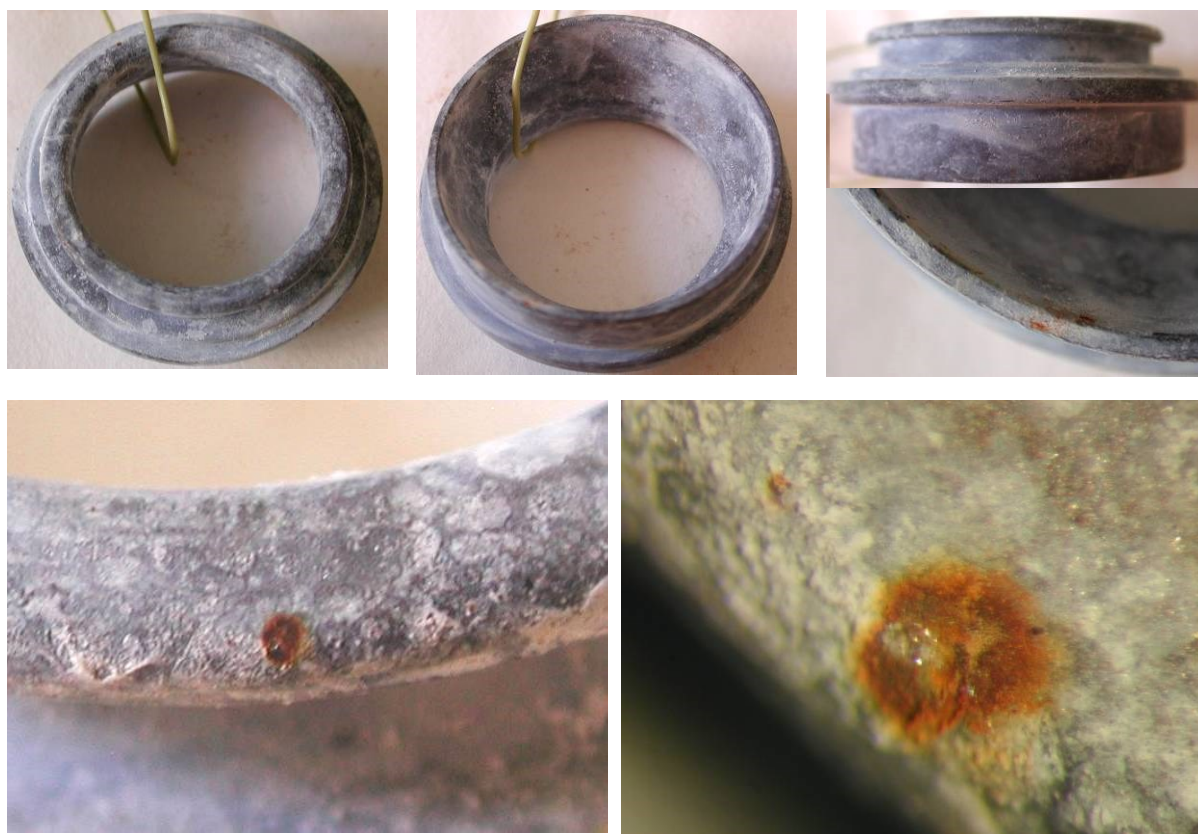


Obrázek 113 - Korozní napadení vzorku N5 bez tepelného namáhání po 1008 h expozice v NSS



Po korozní zkoušce byly zjištěny jen velmi malé rozdíly mezi korozním napadením vzorků N1 a N2 a vzorků N3 a N4. U vzorků N1 a N2 se vyskytovalo intenzivní napadení ZnNi povlaku ve formě bílých korozních produktů na 100% plochy a ojedinělé korozní napadení základního kovu ve formě bodů o průměru 1 mm převážně na hranách dílů (Obrázek 114). U vzorků N3 a N4 se vyskytovalo intenzivní napadení Zn/Ni povlaku ve formě bílých korozních produktů na 100% plochy. Při hodnocení povrchu při zvětšení cca 50x byly nalezeny velmi malé body korozního napadení podkladového kovu (Obrázek 115). U vzorku N5 se vyskytovalo intenzivní napadení Zn/Ni povlaku ve formě bílých korozních produktů na 100% plochy a intenzivní napadení základního kovu ve formě 3 skvrn o ploše cca 100 mm² a dále řady menších skvrn a bodů o průměru 1 - 3 mm (Obrázek 116). Korozní produkty ZnNi povlaku na všech vzorcích tvoří i relativně objemné vrstvy, i když méně objemné než jsou vrstvy korozních produktů čistě zinkového povlaku.

Obrázek 114 - Korozní napadení vzorků N1 a N2 po 2016 h expozice v NSS



Obrázek 115 - Korozní napadení vzorků N3 a N4 po 2016 h expozice v NSS



Obrázek 116- Korozní napadení vzorku N5 po 2016 h expozice v NSS



Z výsledků zkoušky je zřejmé, že korozní odolnost Zn/Ni povlaku s následným chromátováním je výrazně ovlivněna tepelnou úpravou [103]. Podmínky tepelné úpravy (teplota, doba) mají jen malý vliv na korozní odolnost povlakového systému. Tyto výsledky jsou v souladu s údaji uvedenými v literatuře (viz Tabulka 26) jak z hlediska koroze slitinového povlaku, tak koroze podkladové oceli. Některé specifikace výrobců automobilů požadují ale vyšší odolnost pasivní vrstvy do vzniku korozních produktů zinku (viz Tabulka 25).

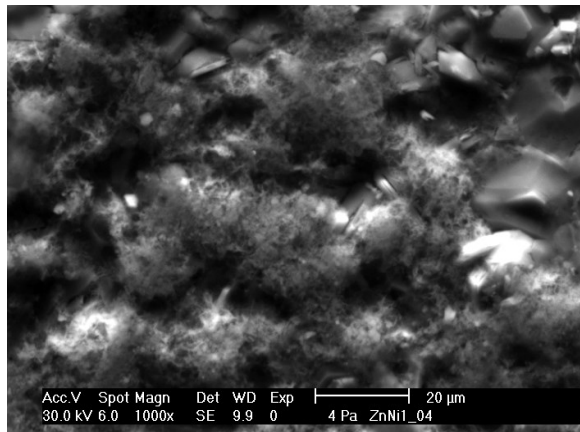
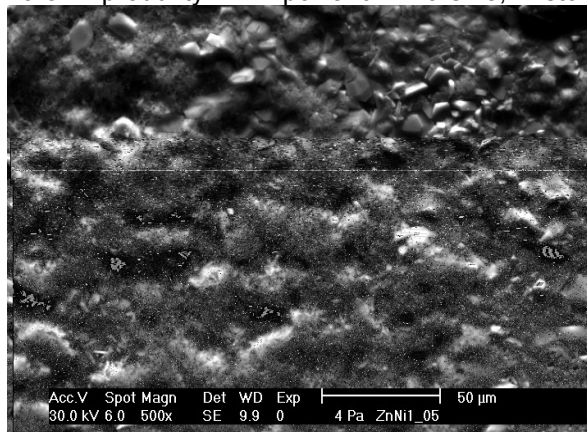
SEM a EDAX analýza byla provedena u vzorku 1 v místě objemné vrstvy bílých korozních produktů (místa 1 a 2) a u vzorku 5 v místech korozního napadení Zn/Ni povlaku (místo 3) a v místech koroze podkladové oceli (místo 4) (Obrázek 117). Z výsledků analýzy nejsou zřejmé žádné významné rozdíly ve složení korozních vrstev u sledovaných kovů (Cr, Zn, Ni) – Tabulka 51.

Tabulka 51 - Složení vrstev korozních produktů po 2016 h expozice

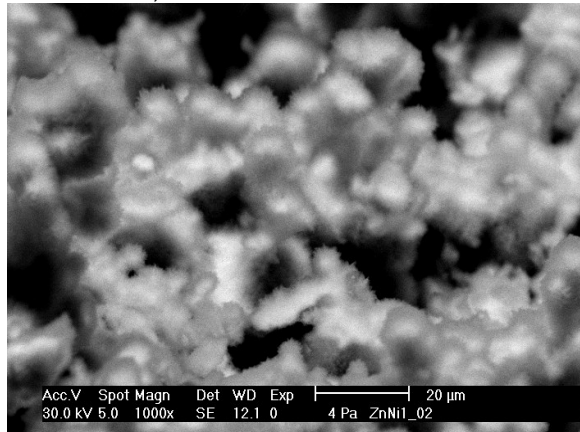
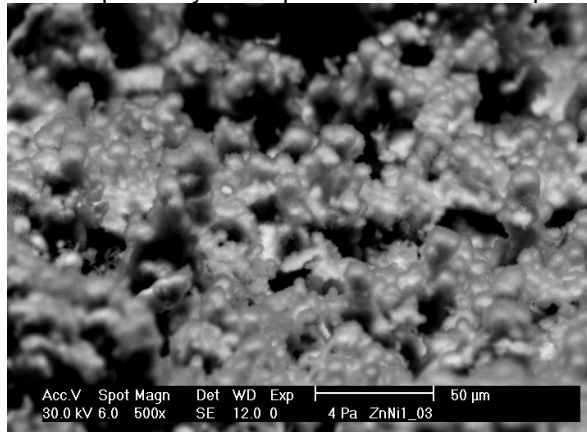
prvky	vzorek 1		vzorek 5	
	místo hodnocení		místo hodnocení	
	1	2	3	4
C	15,1	16,3	15,3	12,1
O	15,4	16,8	7,8	14,8
Cl	2,1	2,2	7,2	0,2
Cr	0,1	0,1	0,0	0,0
Fe	0,9	1,0	0,5	1,2
Ni	1,7	1,3	2,3	0,9
Zn	62,6	59,7	40,0	39,0

Obrázek 117 - Detaily povrchu vzorku

korozní produkty Zn/Ni povlaku - vzorek 5, místo 3



korozní produkty Zn/Ni povlaku a ocelového podkladu - vzorek 5, místo 4



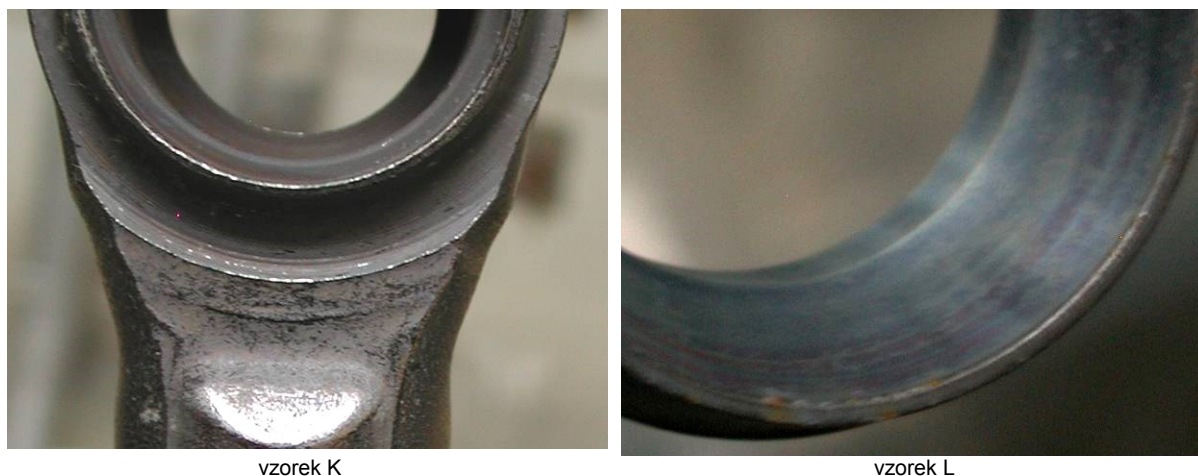
5.4.3 Korozní chování chromátovaných Zn/Ni povlaků a složení korozních produktů po urychlené korozní zkoušce dle ČSN 03 8130

Do cyklické zkoušky dle ČSN 03 8130 s režimem 8 h při 35 °C, 100% relativní vlhkosti a kondenzací vlhkosti a 16 h při laboratorních podmínkách byly zařazeny vzorky Zn/Ni povlaků s chromátováním (vzorky G, H, K, N). U vzorku G nebyla do hodnocení zahrnuta část povrchu bez povrchové úpravy. Korozní napadení vzorků bylo hodnoceno vizuálně:

- po prvním cyklu se drobné bílé korozní produkty vyskytly na hraně vzorku K a ostatní plocha vzorku byly pokryta tmavou vrstvou korozních produktů („šedý závoj“),
- po 20 cyklech zkoušky byly vzorky pokryty tenkou šedou vrstvou („šedý závoj“ - Obrázek 118) a u vzorku K a N se na hranách vyskytlo i bodové korozní napadení podkladové oceli,
- po 30 cyklech se vyskytovalo bodové korozní napadení podkladové oceli výrazně u vzorků H, K a N (Obrázek 119),
- po 50 cyklech se na vzorku G vyskytovalo intenzivní korozní napadení slitinového povlaku ve formě objemných bílých vrstev okolo hran, bodové korozní napadení podkladové oceli se vyskytovalo výrazně u vzorků H, K a N (Obrázky 120 - 123). K nejintenzivnějšímu rozvoji korozního napadení podkladové oceli došlo u vzorku N. U vzorku G nedošlo ke koroznímu napadení na vnitřním povrchu dílu.

SEM a EDAX analýza byla provedena u vzorku N v místě korozního napadení Zn/Ni povlaku (Obrázek 124). Z výsledků analýzy nejsou zřejmé žádné významné rozdíly ve složení korozních vrstev u sledovaných kovů (Cr, Zn, Ni) – Tabulka 52.

Obrázek 118 - Korozní napadení vzorků po 20 cyklech zkoušky - detaily



vzorek K

vzorek L

Obrázek 119 - Korozní napadení vzorků po 30 cyklech zkoušky - detaily



vzorek K - bílo-šedé korozní produkty slitinového povlaku



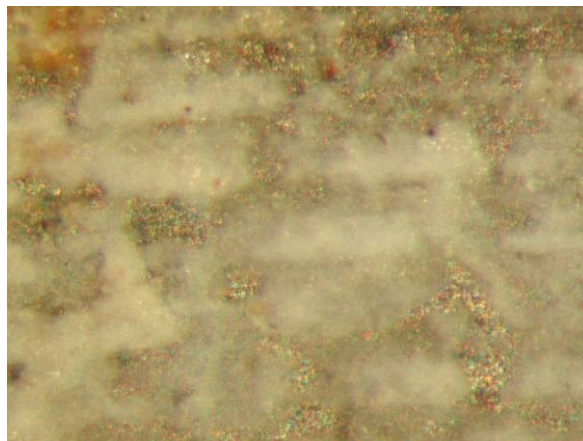
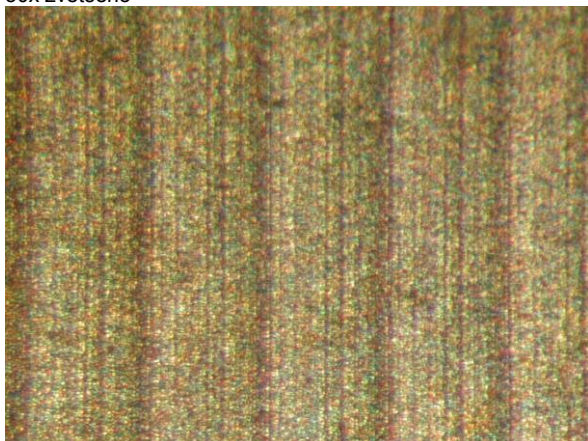
vzorek L
bodové korozní napadení slitinového povlaku - korozní napadení podkladové oceli

vzorek H

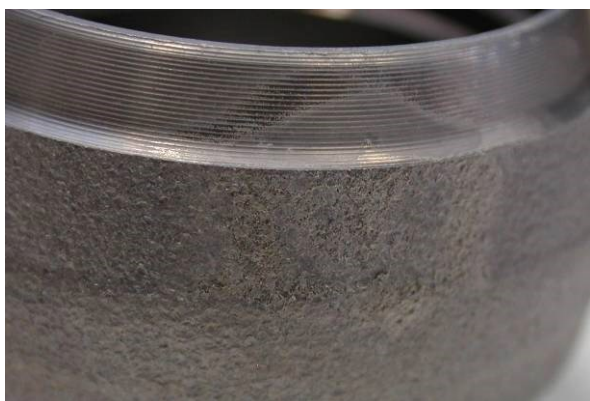
Obrázek 120 - Korozní napadení vzorku G po 50 cyklech zkoušky - detaily



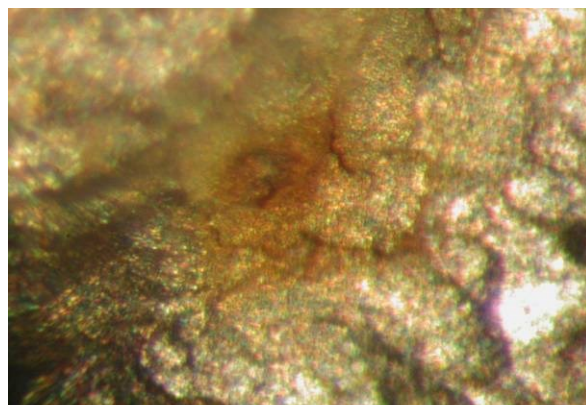
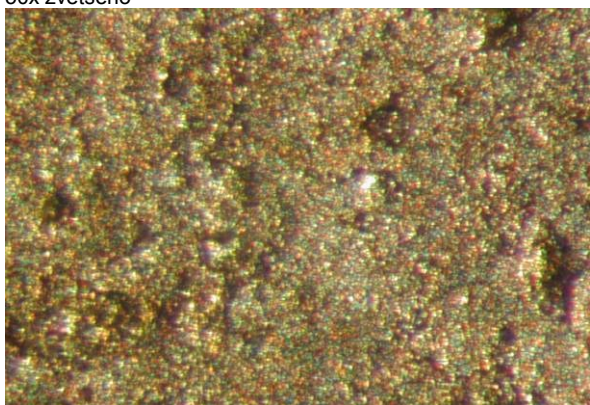
50x zvětšeno



Obrázek 121 - Korozní napadení vzorku H po 50 cyklech zkoušky - detaily



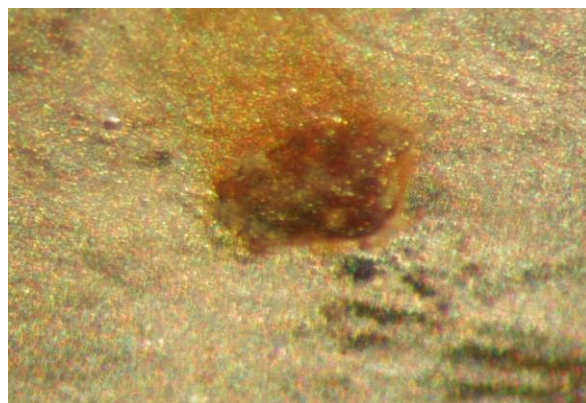
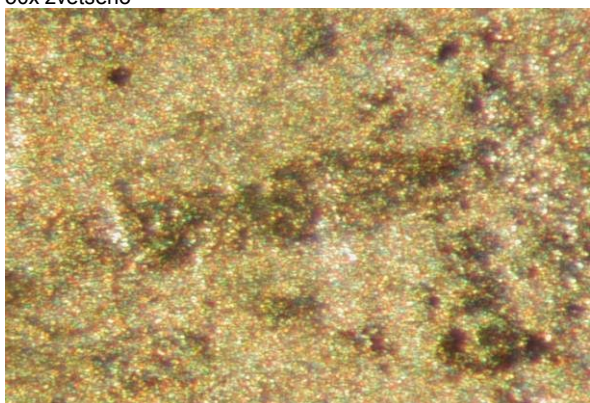
50x zvětšeno



Obrázek 122 - Korozní napadení vzorku K po 50 cyklech zkoušky - detaily



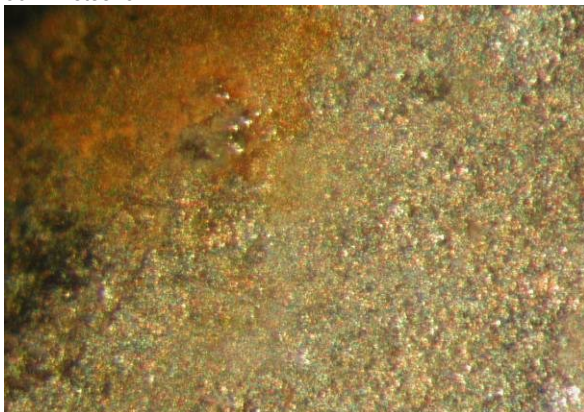
50x zvětšeno



Obrázek 123 - Korozní napadení vzorku N po 50 cyklech zkoušky - detaily

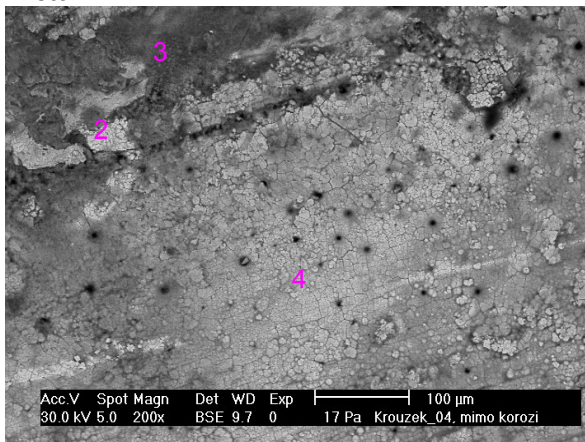


50 x zvětšeno

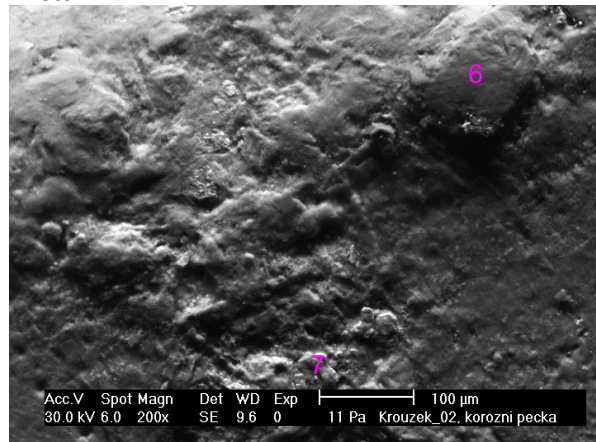


Obrázek 124 - Detaily povrchu vzorku N s místy analýzy

místo A



místo B



Tabulka 52 - Složení vrstev korozních produktů po 50 cyklech expozice

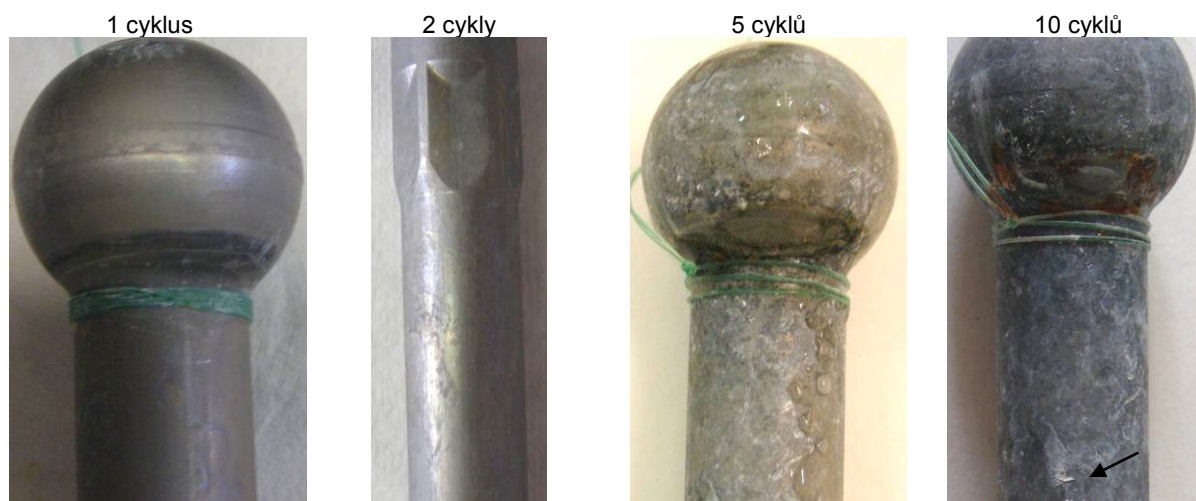
prvek	místo hodnocení A				místo hodnocení B		
	1	2	3	4	5	6	7
C	16,6	17,3	22,7	12,0	16,2	18,1	10,5
O	12,7	8,1	15,8	10,8	17,4	21,6	16,3
Cl	0,2	0,2	0,4	0,1	0,2	0,3	0,4
Cr	0,7	0,7	1,1	0,9	0,3	0,1	0,7
Fe	8,0	3,4	26,5	2,4	7,6	10,1	9,7
Ni	9,5	11,2	4,2	11,2	3,9	1,0	8,7
Zn	51,0	57,9	26,9	61,1	51,7	10,8	51,5

5.4.4 Korozní chování chromátovaných Zn/Ni povlaků a složení korozních produktů po urychlených cyklických korozní zkoušce

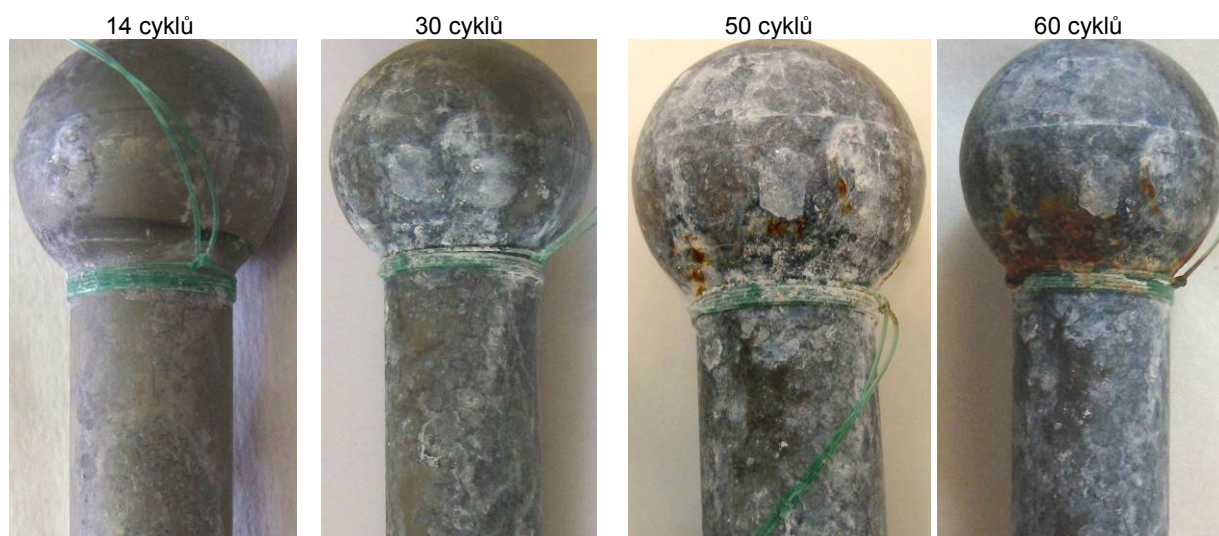
Do urychlených cyklických zkoušek VDA a PV 1210 (Kapitola 2.3) byly zařazeny vzorky J s povrchovou úpravou elektrolytickým Zn/Ni povlakem a chromátováním. Vzorky byly hodnoceny průběžně:

- zkouška VDA
 - po 1 cyklu zkoušky se projevilo mírné korozní napadení povlaku (Obrázek 125),
 - po 5 cyklech se na vzorku vyskytovalo intenzivní korozní napadení zinkového slitinového povlaku i korozní napadení podkladové oceli v místech s intenzivnějším korozním namáháním,
 - po 10 cyklech se na vzorku vyskytovalo intenzivní korozní napadení zinkového slitinového povlaku i bodové korozní napadení podkladové oceli (pod hlavou čepu, v ploše, v závitech).
- zkouška PV 1210
 - první korozní napadení zinkového povlaku se vyskytlo po 14 cyklech (Obrázek 126),
 - po 33 cyklech se na vzorku vyskytovalo intenzivní korozní napadení povlaku,
 - po 50 cyklech se v místech s intenzivnějším korozním namáháním projevilo bodové korozní napadení podkladové oceli,
 - po 60 cyklech zkoušky se korozní napadení podkladové oceli projevilo na další místech dílu – závit, přechod od kulové hlavy k dřívku, pokrytí povrchu dílu korozními produkty zinku odpovídá době expozice v podmínkách korozní zkoušky.

Obrázek 125 - Průběh korozního napadení vzorku J ve zkoušce VDA



Obrázek 126 – Průběh korozního napadení vzorku J ve zkoušce PV 1210



U vzorků po expozici byl stanoven obsah niklu ve zbytkovém povlaku (viz Kapitola 5.4.6).

5.4.5 Korozní chování chromátovaných Zn/Ni povlaků a složení korozních produktů po atmosférické korozní zkoušce

Do zkoušky byly zařazeny vzorky Zn/Ni povlaků s chromátováním G, J a K (viz Tabulka 26). Expozice vzorků byla zahájena v 04/2006 byly na atmosférické stanici SVUOM s.r.o. v Kopistech u Mostu – viz 4.1.3.

Po cca 3 měsících (07/2006) se na plochách vzorků opatřených Zn/Ni slitinovým povlakem ojediněle vyskytovalo korozní napadení ve formě drobných skvrn bílých korozních produktů, ale i bodové korozní napadení podkladové oceli na hranách (Obrázek 127).

Obrázek 127 - Korozní napadení vzorků po 3 měsících expozice na atmosférické stanici



Po roční expozici (04/2007) se u vzorků vyskytovalo korozní napadení zinkového slitinového povlaku jen v omezeném rozsahu ve formě bílých skvrn korozních produktů s výjimkou vzorku J, kde se bodové korozní napadení zjištěné po 3 měsících expozice rozšířilo až do rozměrné skvrny, a vzorku K, kde se bodové korozní napadení zjištěné po 3 měsících expozice vyskytovalo s větší četností (Obrázek 128). Tento typ korozního napadení má charakter bodového (pittingového) korozního napadení - viz . V reálných podmínkách se prokázalo, že slitinové Zn/Ni povlaky mají tendenci k bodové korozi povlaku již po krátké době expozice, a to v tvarově podmíněných místech povrchu součástí (hrany). Rovnoměrná koroze Zn/Ni povlaku je velmi nízká a jen ojediněle se projevuje světlými, resp. bílými korozními produkty povlaku.

Obrázek 128 - Korozní napadení vzorků po roční expozici na atmosférické stanici

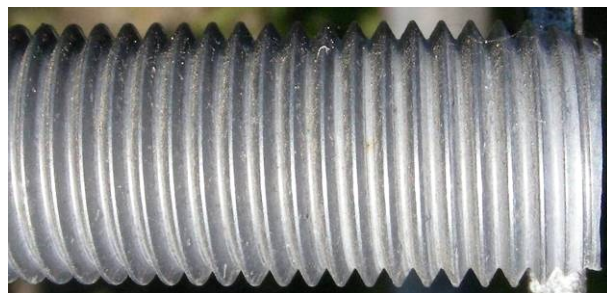
vzorek G



vzorek H



vzorek J

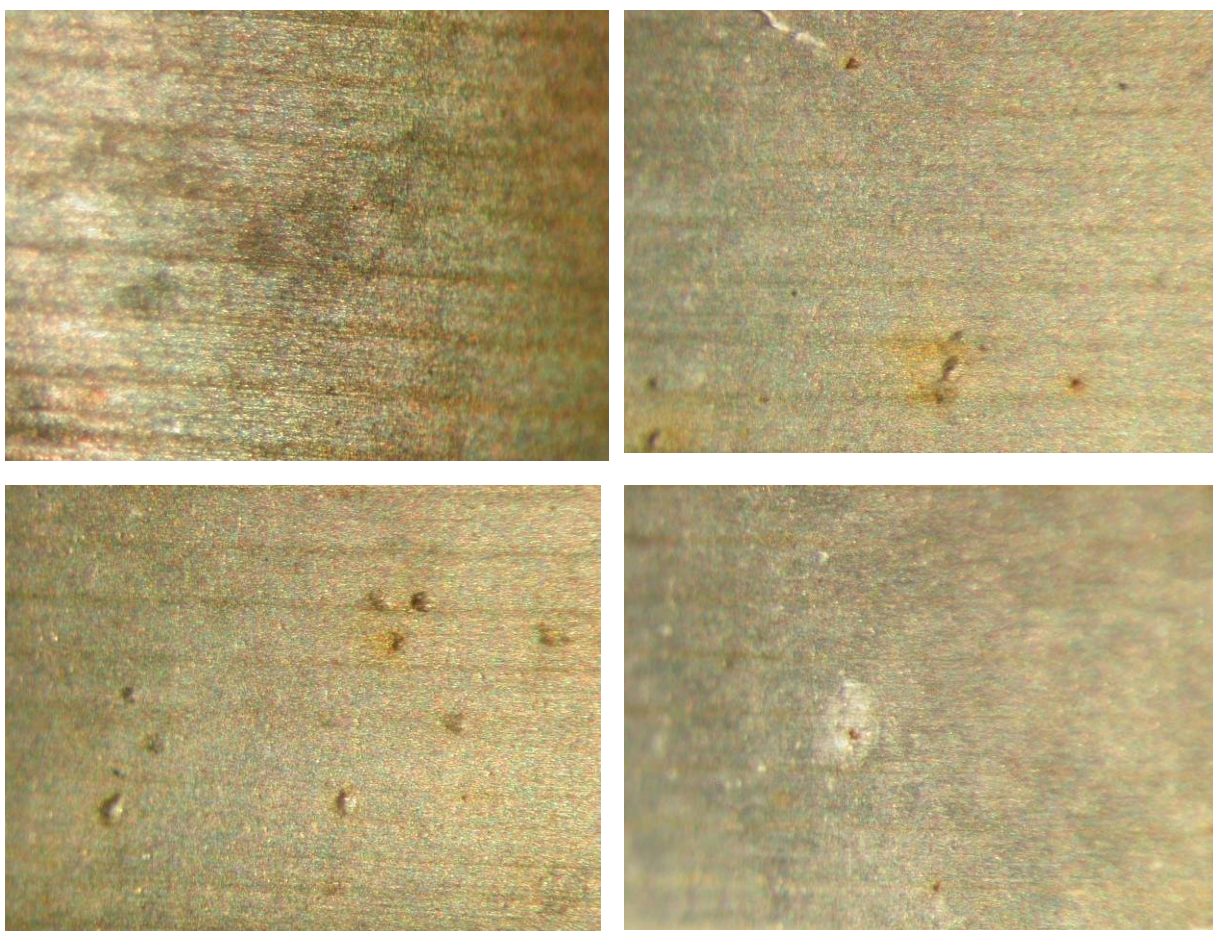


vzorek K

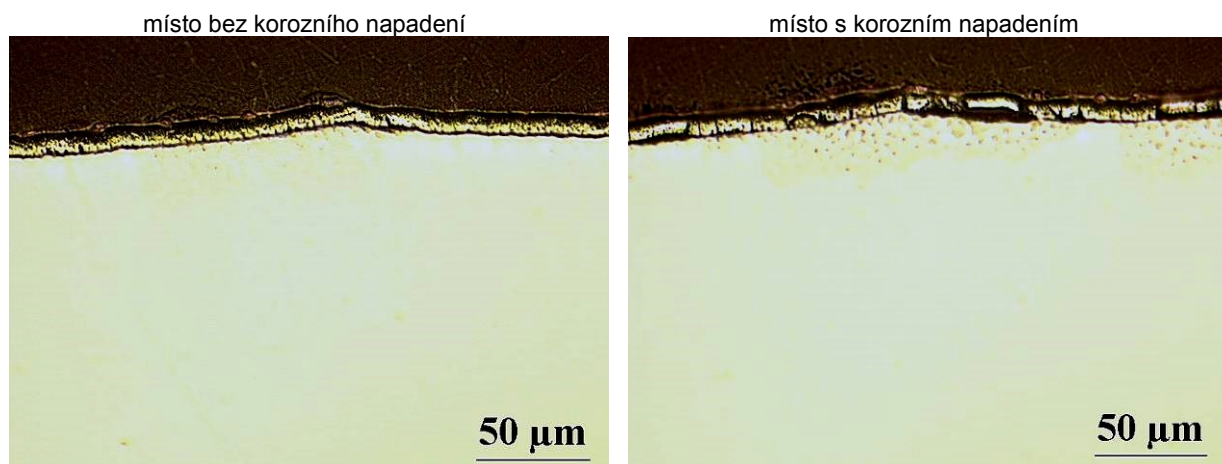


Detailní hodnocení bylo provedeno u vzorku G (Obrázek 129). V místě bodového korozního napadení bylo provedeno metalografické hodnocení korozního napadení (optický mikroskop Nikon Epiphot 200) a chemická mikroanalýza (řádkovací elektronový mikroskop DSM 940 se spektrometrem Microspec WDX-3PC). Metalografickým výbrusem byla potvrzena tloušťka slitinového povlaku 8 μm . V místech bez korozního napadení je povlak souvislý a dobře přilnavý k základnímu materiálu, kde kopíruje jeho nerovnosti, např. stopy po obrábění. V místech korozního napadení je povlak popraskaný, částečně i odloupený od základního materiálu vlivem pnutí vyvolaného objemnou vrstvou korozních produktů na rozhraní povlak-základní materiál (Obrázek 130). Spektrální analýza (EDS mapování) byla provedena na povrchu vzorku a na ploše metalografického výbrusu (řez kolmý k povrchu) (Obrázky 130 a 132). Hustota tmavých bodů je přímo úměrná koncentraci daného prvku. Na Obrázku 112 je patrné, že na povrchové vrstvě vznikla síť drobných trhlinek, ve kterých jsou patrné korozní produkty – zesílený signál síry (S) a snížený signál niklu (Ni) a částečně i zinku (Zn) v nejvíce korozně napadených místech. V povrchových vrstvách byly detekovány i další prvky (Si, Al, Cl), které ale nejsou významné pro sledovaný mechanismus korozního chování slitinových povlaků.

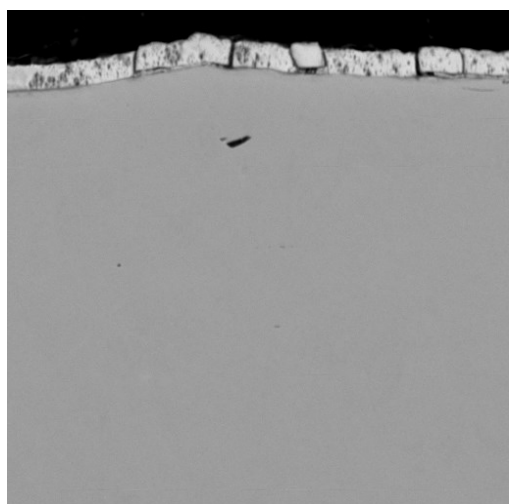
Obrázek 129 – Detaily korozního napadení vzorku G po roční expozici na atmosférické stanici



Obrázek 130 – Metalografický výbrus povlaku na vzorku G po 1 roční expozici na atmosférické stanici

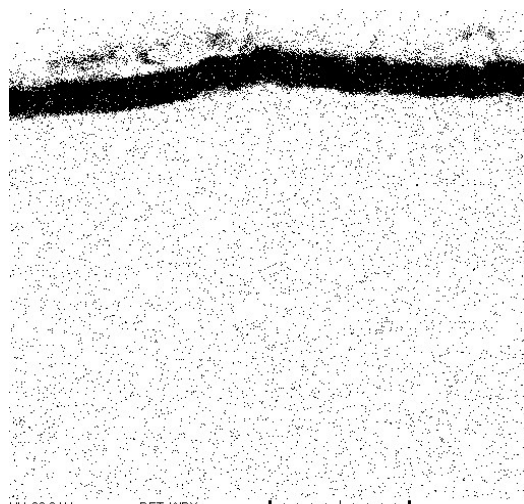


Obrázek 132 – Spektrální analýza řezu povlaku



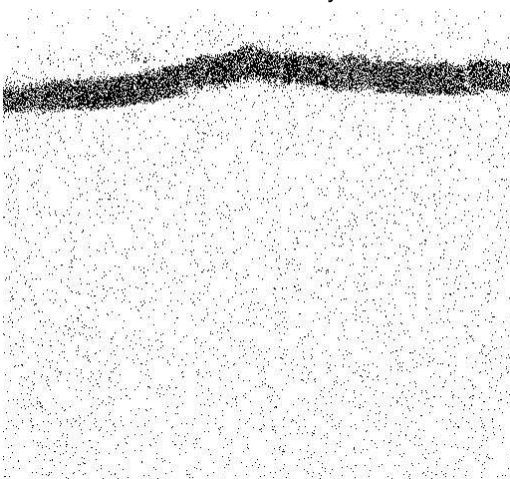
HV: 20.0 kV
Satellite ©Tescan
DET: BSE
DATE: 06/25/07
50 µm
- VUK Panenské Břežany -

struktura vrstvy



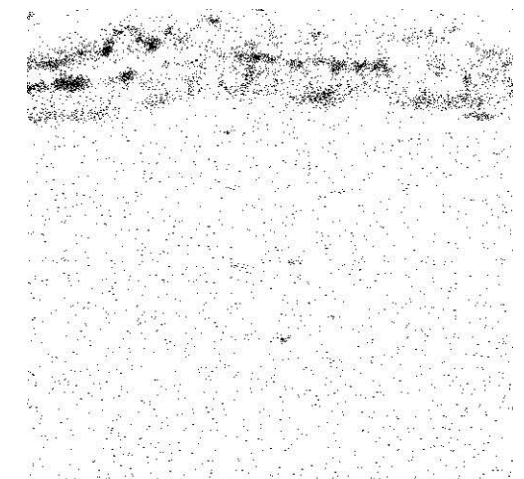
HV: 20.0 kV
Satellite ©Tescan
DET: WDX
DATE: 06/25/07
50 µm
- VUK Panenské Břežany -

koncentrace Zn



HV: 20.0 kV
Satellite ©Tescan
DET: WDX
DATE: 06/25/07
50 µm
- VUK Panenské Břežany -

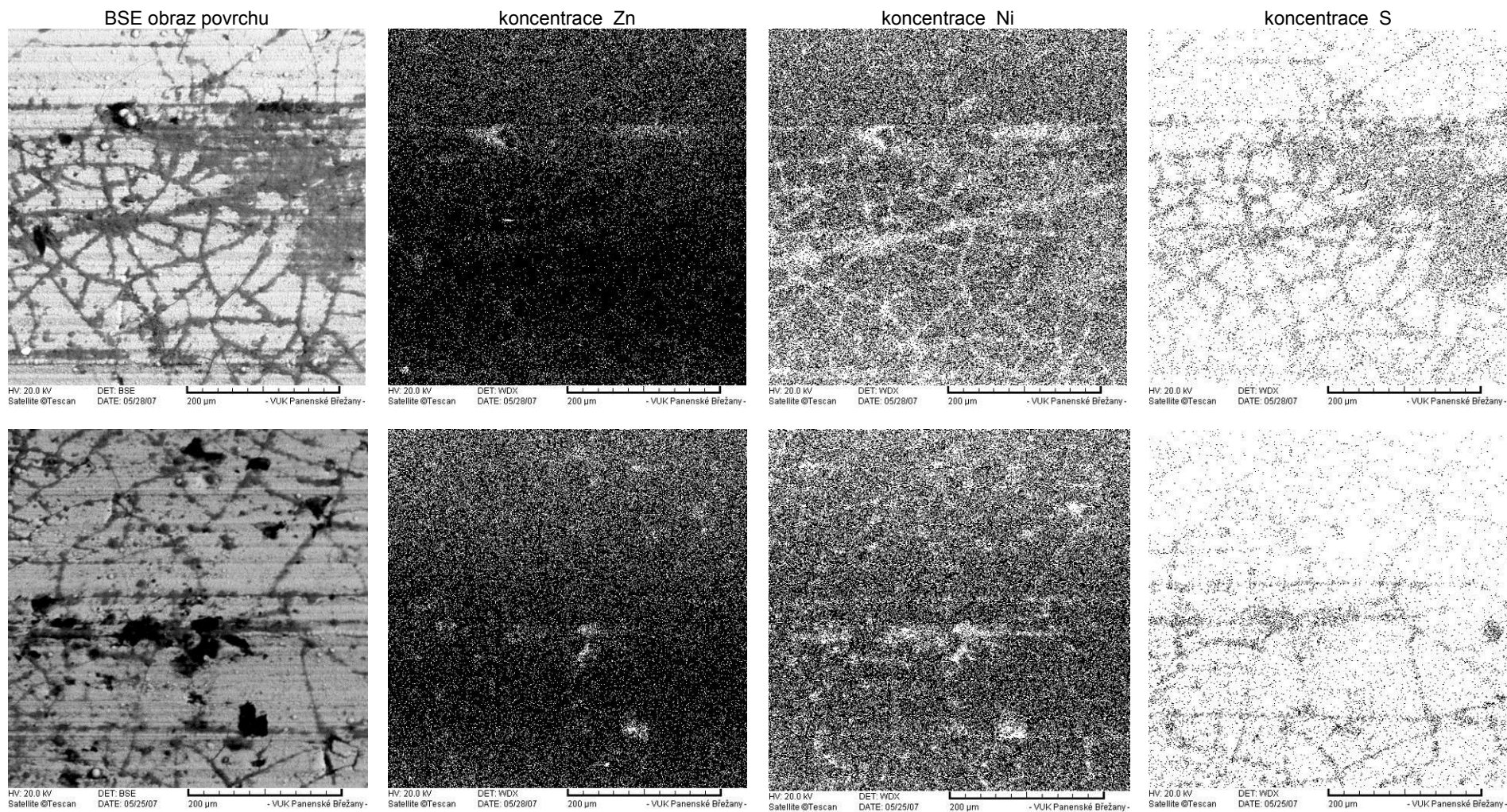
koncentrace Ni



HV: 20.0 kV
Satellite ©Tescan
DET: WDX
DATE: 06/25/07
50 µm
- VUK Panenské Břežany -

koncentrace S

Obrázek 131 – Spektrální analýza povrchu vzorku



5.4.6 Sledování obsahu niklu v povlacích Zn/Ni po korozním namáhání

Literatura uvádí, že u slitinových Zn/Ni povlaků dochází k rychlejší korozi a úbytku zinku z povlaku a v povlacích se zvyšuje zastoupení niklu, což je příčinou vzniku bodového korozního napadení. Změny v množství Ni ve slitinovém Zn/Ni povlaku po expozicích v různých podmínkách byly analyticky sledovány a vyjádřeny jako faktor obohacení f_{Ni} vypočtený na základě rovnice:

$$f_{Ni} = \frac{Ni_{exposed}}{Ni_{original}}$$

kde $Ni_{exposed}$ je množství niklu v povlaku po expozici v korozním prostředí a $Ni_{original}$ je množství niklu v neexponovaném povlaku.

V literatuře jsou uvedeny údaje o zvýšení koncentrace Ni v povlaku Zn/Ni (11% Ni) z původní hodnoty 11,1% na 27 % po expozici 7 týdnů v cyklické zkoušce Volvo Indoor Corrosion Test [59]. Ve vrstvě korozních produktů byl obsah Ni pouze 3,8 %. Faktor f_N je 2,4. Po expozici 6 měsíců v reálném prostředí automobilu se obsah Ni v povlaku zvýšil na cca 16%, faktor f_N je 1,5. Výsledky krátkodobé expozice v podmínkách zkoušky NSS (Tabulka 21) ukazují, že již po 48 h expozice se obsah Ni v povlaku zvýšil cca 2 krát, faktor f_N je 1,8.

Z analýzy vrstev korozních produktů vzorků s povlakem Zn/Ni po expozici v různých zkušebních podmínkách (Tabulka 53) je zřejmé, že se zvyšujícím se korozním napadením se zvyšuje obsah Zn v korozních produktech.

Tabulka 53 – Obsah Zn a Ni ve vrstvách korozních produktů (průměrné hodnoty)

Parametr	neexponovaný povrch	kondenzační zkouška (50 cyklů)	zkouška NSS dle ČSN EN ISO 9227		
			128 h	840 h	2016 h
koncentrace Ni (hm. %)	10,6	4,5	9,7	3,7	1,6
poměr Zn/Ni	5,6	10,0	7,8	18,0	35,9
faktor obohacení f_{Ni}	-	0,4	0,9	0,3	0,2

Změny obsahu niklu v celé vrstvě Zn/Ni povlaku byly sledovány u vzorků J (Fe/ZnNi (12)A/T2) po expozici různých korozních prostředích. Ze střední části vzorku s průměrným korozním napadením byly odebrány vzorky o délce 100 mm a průměru 13 mm (plocha 40 820 mm²). Stanovení množství niklu bylo provedeno gravimetrickou metodou podle normy ČSN EN 10271 *Ocelové ploché výrobky elektrolyticky pokovené slitinou zinek-nikl (ZN) – Technické podmínky*.

Tabulka 54 – Obsah Zn a Ni v ZnNi povlaku

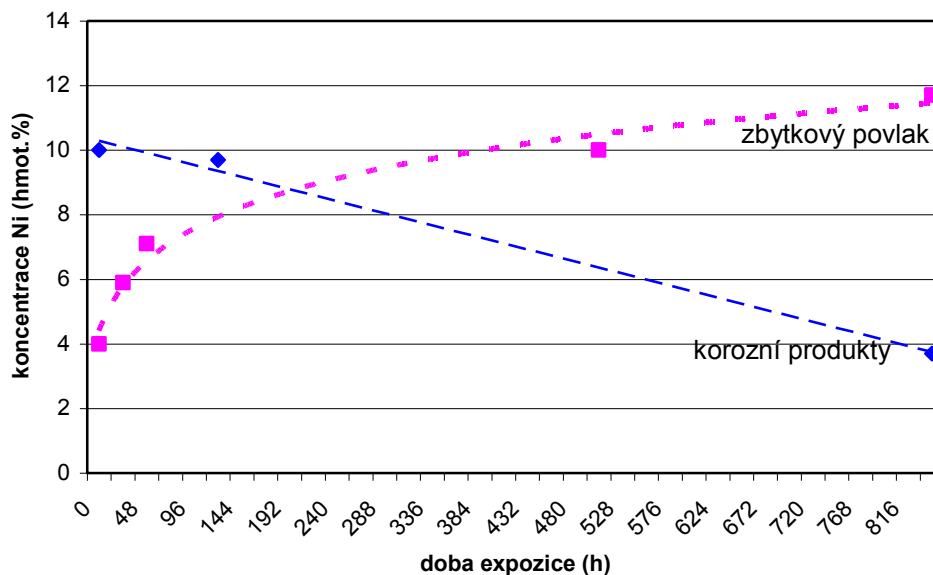
Parametr	ne-exponovaný povrch	zkouška NSS* (504 h)	zkouška NSS* (840 h)	zkouška VDA (10 cyklů)	zkouška PV 1210 (60 cyklů)
plošná hmotnost povlaku (g.m ⁻²)	17,0	5,1	4,8	5,7	5,9
koncentrace Ni (hm. %)	4,0	10,0	11,7	11,2	8,5
faktor obohacení f_{Ni}	-	2,5	2,9	2,8	2,1

* zkouška NSS podle ČSN EN ISO 9227

Výsledky uvedené v Tabulce 54 ukazují, že při expozici v podmínkách zkoušek došlo k úbytku tloušťky povlaku cca o 1/3 a ke zvýšení obsahu niklu ve zbytkovém povlaku v odpovídacím poměru. Při korozním procesu dochází přednostně ke korozi zinku a v povlaku se zvyšuje koncentrace niklu z původní hodnoty cca 12% až na 24 – 36 % (faktor obohacení 2 až 3 podle doby a způsobu expozice) (Obrázek 133). Při porovnání koncentrace Ni v povrchové vrstvě korozních produktů a ve

celkové zbytkové vrstvě Zn/Ni povlaku se potvrzuje, že v korozní produktech se nikl téměř nevyskytuje.

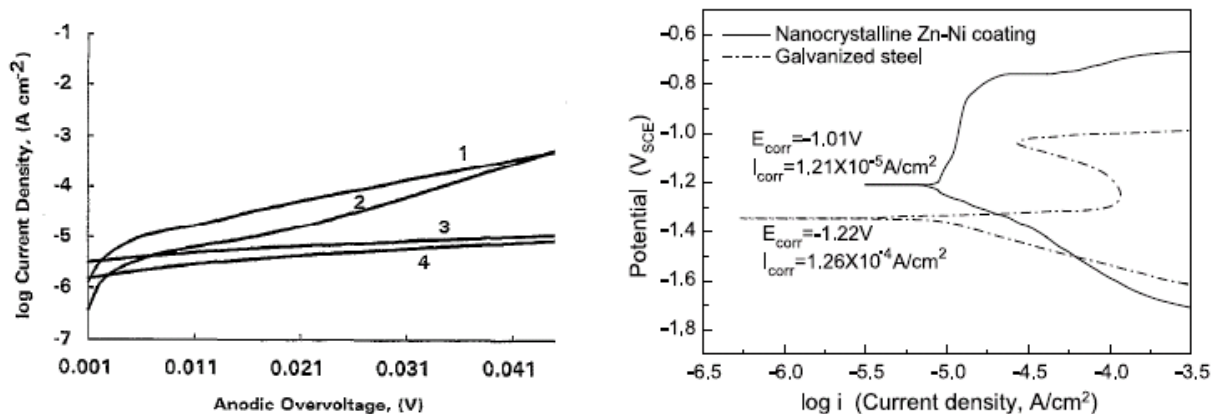
Obrázek 133 – Koncentrace niklu v Zn/Ni povlaku při expozici ve zkoušce neutrální solnou mlhou podle ČSN EN ISO 9227



5.4.7 Elektrochemické korozní zkoušky Zn/Ni povlaků

Znalosti o korozním chování elektrolytických povlaků na bázi Zn/Ni v chloridových roztocích jsou velmi omezené a týkají se spíše hodnocení jejich korozní odolnosti na základě korozního potenciálu a korozního proudu v roztoku 0,5 M NaCl [53] nebo 0,9 M NaCl [50]. Výsledky těchto elektrochemických zkoušek ukazují na vyšší korozní odolnosti ZnNi povlaků ve srovnání se zinkovými povlaky (Obrázek 134).

Obrázek 134 – Výsledky elektrochemických zkoušek



Anodická polarizační křivka Zn (1), ZnFe (2), Zn/Co (3) a Zn/Ni (4) povlaků v 0,9 M roztoku NaCl

Potenciodynamické polarizační křivky Zn a Zn/Ni povlaků v 3% NaCl roztoku

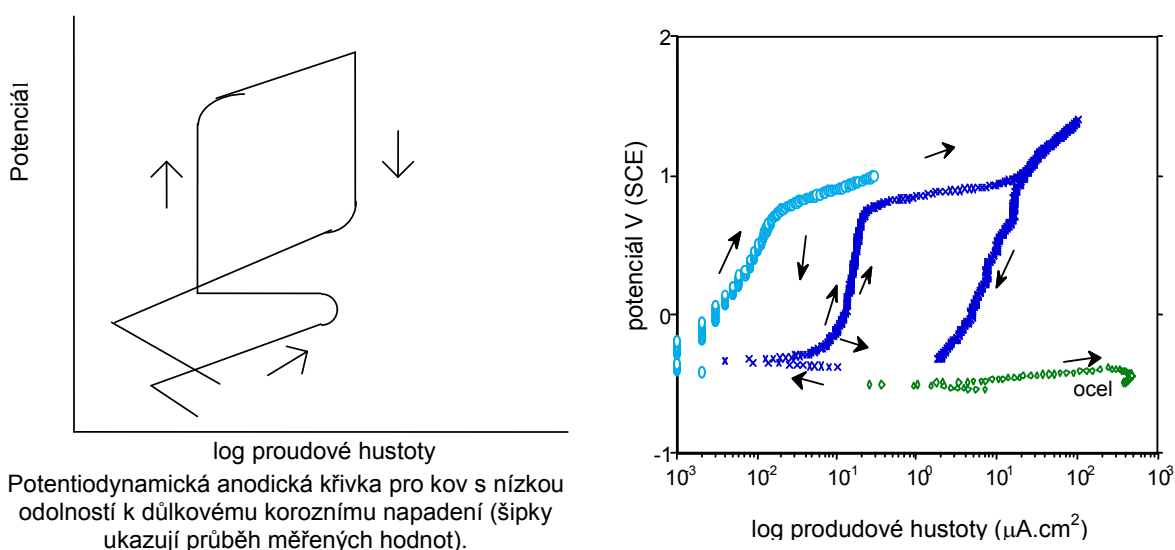
Náchylnost těchto povlaků k lokálnímu napadení byla zkoumána jen z hlediska možného odzinkování, ke kterému dochází při jejich polarizaci na vyšší hodnoty potenciálu nebo při déle trvající korozi např. v roztocích 0,1 M NaCl, 0,1 M NaHCO₃ a 0,1 M (NH₄)₂SO₄ [58]. Údaje o porušení pasivního stavu a bodové korozi ZnNi povlaků nebyly prozatím studovány.

Důlková koroze je lokální intenzivní napadení pouze na malé ploše exponovaného povrchu, které proniká do hloubky materiálu/povlaku vyšší rychlostí než je rovnoměrná koroze povrchu, obvykle probíhá v úhlu 90° k povrchu. Exponovaný povrch mimo rostoucí důlek je katodicky chráněn redukcí kyslíku na hydroxylový iont. V této katodicky chráněné oblasti mimo korozní důlek nedochází k rozpouštění kovu na povrchu. Katodický povrch je obvykle v porovnání k anodě (důlku) velmi velký a tato skutečnost ještě zvyšuje korozní rychlost.

V korozním důlku dochází k rozpouštění kovu. Důlková koroze je autokatalytická reakce, které po iniciaci roste s vyšší koncentrací chloridových iontů a snižuje se se zvyšujícím se pH korozního prostředí. Doba do vzniku důlku může být od velmi krátké, dny, do velmi dlouhé, několik let. Důlková koroze má řadu mechanismů. Většina z nich zahrnuje porušení pasivní vrstvy na povrchu kovu. Kovy, které jsou citlivé k důlkové korozi, jsou obvykle dobře pasivovatelné kovy, které jsou odolné k rovnoměrnému koroznímu napadení.

Jednou z metod pro měření citlivosti materiálů k důlkové korozi je zkouška cyklickou potenciodynamickou polarizací (cyclic polarization scan CPP). Při zkoušce CPP se provádí anodický polarizační scan z aktivního do pasivního stavu následovaný porušením pasivního stavu, které je spojeno s potenciálem bodové koroze. Při tomto potenciálu se hodnota proudové hustoty zvyšuje nad hodnotu korozní proudové hustoty v pasivním stavu. Anodický polarizační scan je ukončen při dosažení potenciálu, při kterém probíhá bodová koroze (při omezení proudové hustoty na 1000 μA/cm² mohou být hodnoty tohoto potenciálu až o několik stovek milivoltů vyšší než je hodnota potenciálu bodové koroze). Směr polarizace je pak obrácen a materiál se s poklesem potenciálu při reversním scanu repasivuje. Tato repasivace je spojena s repasivačním potenciálem, při kterém hodnota proudové hustoty opět dosahuje hodnoty korozní proudové hustoty v pasivním stavu. Jestliže při návratu do katodické oblasti zůstává proudová hustota na vyšší hodnotě, tj. vyšší než je počáteční křivka proudové hustoty, znamená to, že materiál je citlivý k důlkovému koroznímu napadení v daném prostředí (roztoku) (Obrázek 135). Na Obrázku 135(b) je uvedeno několik potenciodynamických křivek pro různé materiály: materiál s dobrou odolností k lokálnímu koroznímu napadení, jeden pasivovatelný materiál s nízkou odolností k lokálnímu koroznímu napadení a ocel, která je snadno korodujícím materiálem bez schopnosti pasivace.

Obrázek 135 – Příklady potenciodynamických křivek pro sledování citlivosti materiálů k důlkovému koroznímu napadení



Pro úvodní studium korozního chování těchto povlaků v podmínkách možného výskytu bodové koroze je vhodné použít roztoky na bázi boritanového pufru. Toto prostředí obsahující různé koncentrace NaCl může pro daný typ povlaku ovlivňovat mechanismus poškození v závislosti na obsahu chloridových iontů. Elektrochemické zkoušky povlaku na vzorku J (Fe/ZnNi (12)A/T2) byly provedeny ve dvou roztocích:

- a) roztok 1: 0,075 M roztok $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ + 0,15 M roztok H_3BO_3 + 0,1 M NaCl,
- b) roztok 2: 0,075 M roztok $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ + 0,15 M roztok H_3BO_3 + 0,5 M NaCl.

Při použití modifikované metody CPP uplatňované při studiu bodové koroze jiných slitin [104] se pracovalo s trojúhelníkovým kmitem potenciálu rychlosti $dE/dt = \pm 2,5 \text{ mV/s}$ mezi potenciály -12,5 až -0,25 V proti SCE (nasycená kalomelová elektroda). Maximální hodnota proudové hustoty byla u obou měření omezena na $i_{\text{max}} = 1 \text{ mA/cm}^2$. při tomto postupu lze pracovat za stejných parametrů i u povlaků s jinými obsahy Ni aniž by došlo k nadměrné korozi elektrody při potenciálech vyšších než E_p (potenciál bodové koroze). S použitím uvedeného postupu byl vyhodnocen vliv dvou různých koncentrací NaCl na dva parametry bodové koroze (Obrázek 134):

- potenciál bodové koroze E_p ,
- repasivační potenciál E_r .

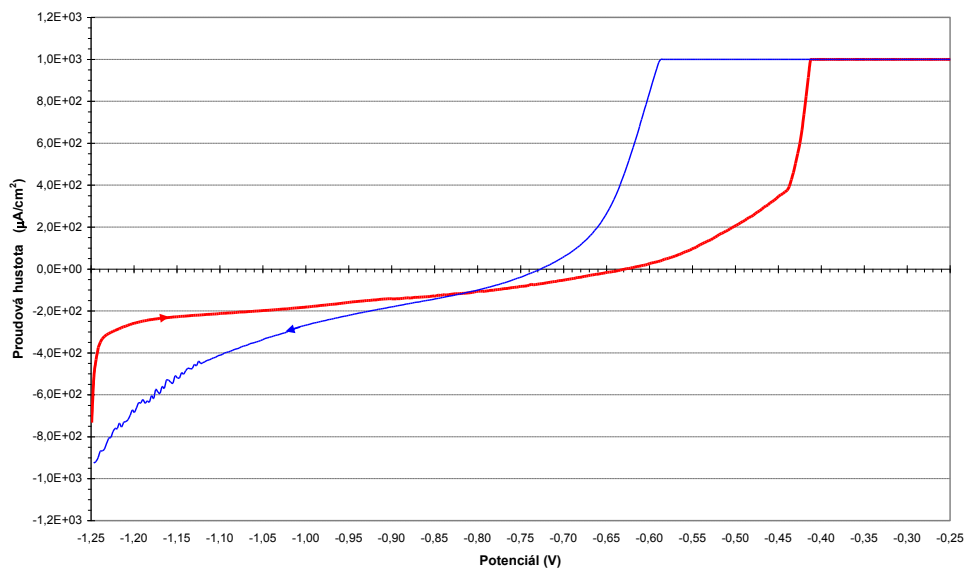
Hodnoty E_p a E_r byly odečteny z potenciodynamických křivek získaných měřením na potenciostatu WEINKING v modifikované zkoušce CPP pro hodnotu $i = 400 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ (Obrázek 136). Tato hodnota odpovídá maximální hodnotě korozního proudu v pasivním stavu zjištěné v roztoku 1. V tomto roztoku pravděpodobně při postupném zvyšování potenciálu dochází k tvorbě povrchové vrstvy obohacené o Ni [58], která však nemůže zastavit nástup bodové koroze při dosažení potenciálu E_p . V Tabulce 53 jsou uvedeny hodnoty potenciálů E_p a E_r získané v modifikované zkoušce CPP. Výsledky ukazují, že hodnoty těchto potenciálů poskytují dobrou indikaci vlivu chloridových iontů na náchylnost Zn/Ni povlaku k bodové korozi.

Tabulka 53 – Hodnoty E_p a E_r v modifikované CPP elektrochemické zkoušce

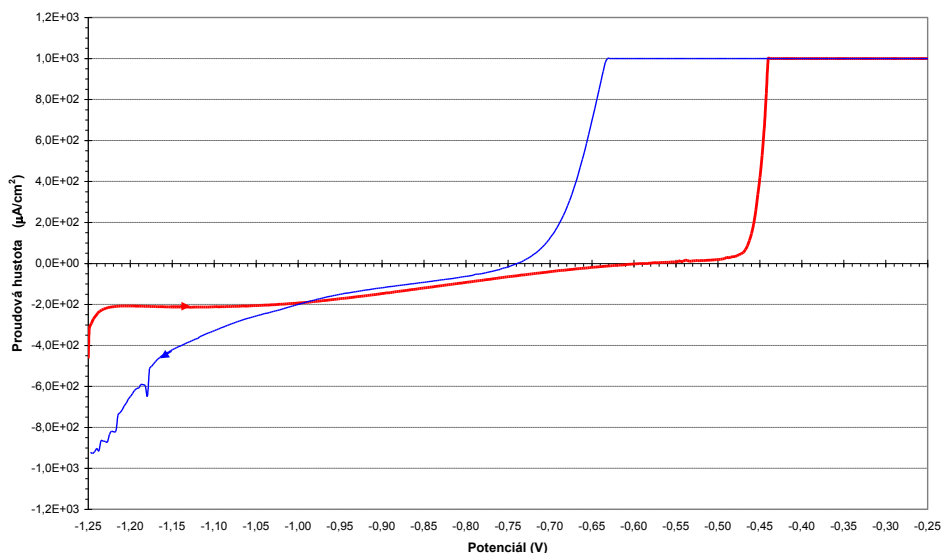
Roztok	E_p (mV)	E_r (mV)
1	-438	-635
2	-452	-719

Obrázek 136 – Potenciodynamické křivky povlaku ZnNi s 12% Ni o tloušťce 12 μm

roztok 1



roztok 2

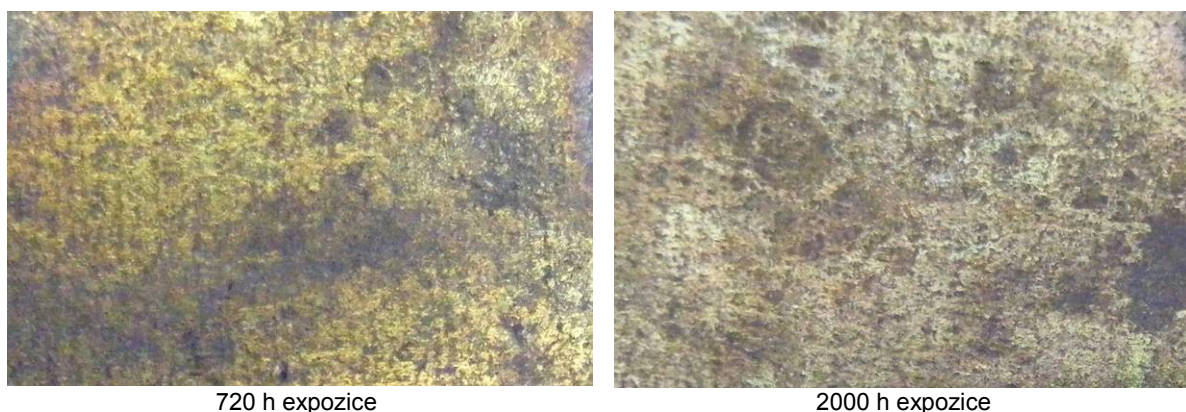


5.4.8 Shrnutí výsledků

Povlaky Zn/Ni jsou katodické ochranné povlaky, které se v korozním prostředí rozpouštějí a chrání podkladovou ocel před korozním napadením. Je důležité porozumět koroznímu mechanismu těchto povlaků, rychlosti koroze a předpokládané životnosti Zn/Ni povlaků při použití v reálných prostředích.

Vzorky s povrchovou úpravou slitinovým Zn/Ni povlakem s dodatečnou pasivací trojmocným chromem byly sledovány celou řadou urychlených korozních zkoušek. Zn/Ni povlaky v běžně prováděných zkouškách solnou mlhou vykazují vyšší korozní odolnost a pro dosažení požadované odolnosti lze aplikovat v nižších tloušťkách než zinkové povlaky. U vzorků byla provedena pasivace bezbarvým chromátem, který je tvořen pouze ionty trojmocného chromu. Při korozním procesu dochází především k rozpouštění zinku ze slitinového Zn/Ni povlaku (Obrázek 137). K tomuto rovnoměrnému napadení Zn/Ni povlaku dochází v podmínkách zkoušky NSS až po cca 700 – 800 h expozice. Na základě publikovaných výsledků [59] lze předpokládat i částečný úbytek (rozpuštění) niklu v množství cca $0,12 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{r}^{-1}$.

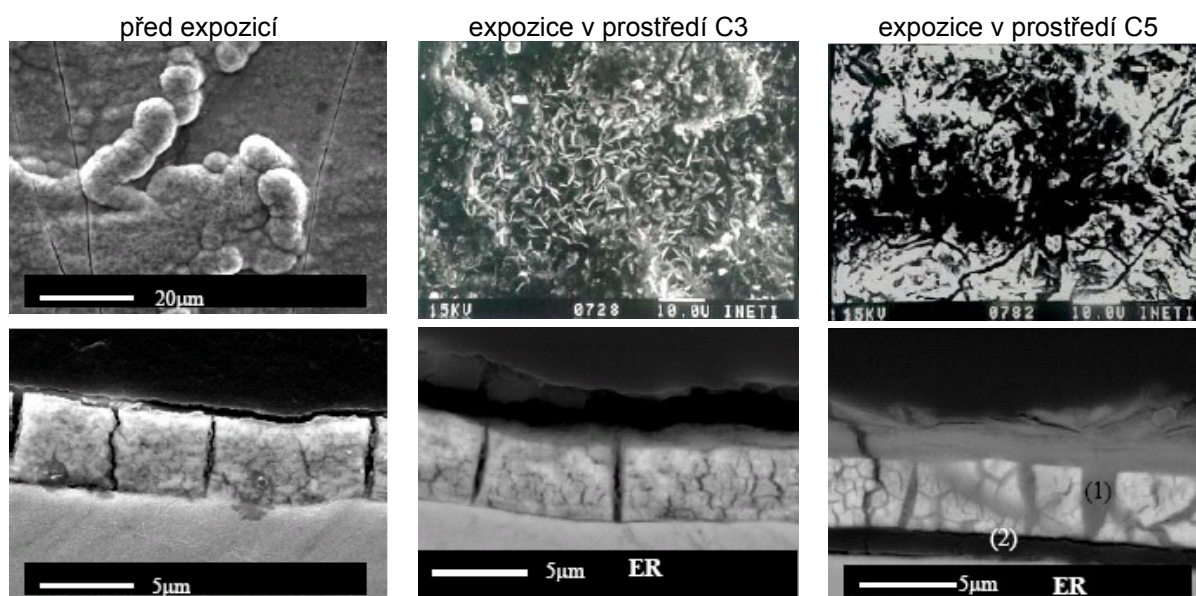
Obrázek 137 – Příklady koroze Zn/Ni povlaku ve formě rovnoměrného napadení



Výsledky ukazují nejen na vyšší korozní odolnost Zn/Ni slitinových povlaků ve porovnání se elektrolyticky vyloučenými zinkovými povlaky, ale také na významně odlišný korozní mechanismus obou typů elektrolytických povlaků v laboratorních i atmosférických podmínkách. Analýza korozních produktů i zbytkového povlaku po expozici v různých zkušebních podmínkách potvrzuje, že při korozi dochází k přednostnímu úbytku zinku z povlaku a zbytkový povlak se obohacuje o nikl z původních hodnot cca 12% až na 24, resp. 36% (viz 5.4.6). Zbytkový povlak se stává výrazně elektrochemicky ušlechtlejší a může se projevovat sklonem k bodovému koroznímu napadení. Toto bylo prokázáno i elektrochemickými zkouškami (viz 5.4.7).

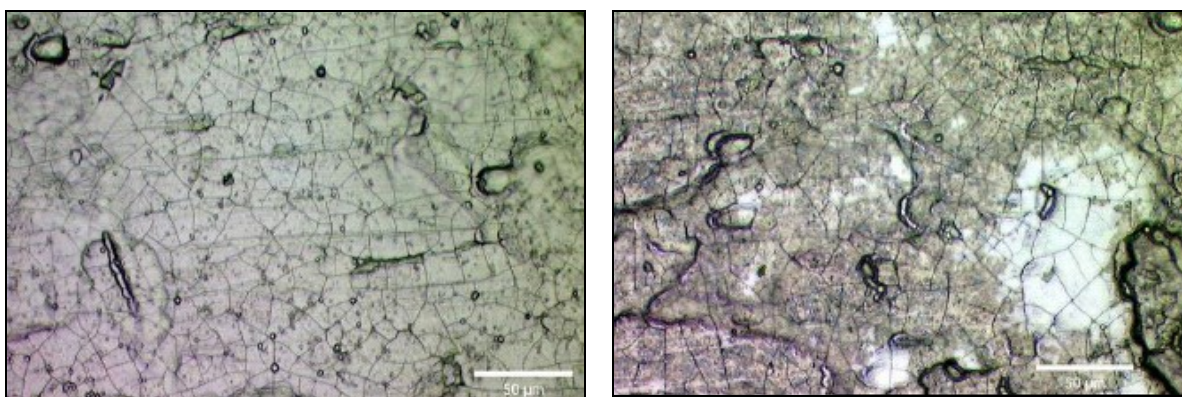
V literatuře je uveden vznik jemné trhlínkové struktury na povrchu Zn/Ni povlaků již na neexponovaných povlacích. Po expozici v korozním prostředí jsou tyto trhliny patrné pod vrstvou korozních produktů (Obrázek 138) [20, 59, 105, 106], a tato skutečnost byla zjištěna i v rámci provedených zkoušek (Obrázky 106 b), 124, 131 a 133). Tyto trhliny vedou až k podkladové oceli a jejich vzdálenost je cca 5 – 10 μm . Trhlinky v povlaku vedou ke vzniku větších anodických oblastí (otevřené oblasti Zn/Ni povlaku) a k anodickému rozpouštění zinku. Vznik trhlínkové struktury povlaku může být významným faktorem způsobujícím snížení korozní odolnosti povlaku a iniciovat vznik důlkového korozního napadení. V korozně agresivním prostředí korozní produkty zinku vyplňují vzniklé trhlinky (viz Obrázky 106b), 112, 129 a 134c)) a zabraňují snížení korozní odolnosti povlaku.

Obrázek 138 – Struktura Zn/Ni povlaku po expozici 12 měsíců na atmosférických stanicích [20]



Tím by bylo možné vysvětlit, že přestože slitinové povlaky Zn/Ni vykazují tendenci k lokální důlkové korozi a lokální důlkové korozní napadení těchto povlaků vzniká po relativně krátké expozici v málo znečištěných atmosférických podmínkách a např. v podmínkách zkoušky v kondenzační komoře (viz 5.4.3, 5.4.4 a 5.4.5), v podmínkách vysoce korozního prostředí obsahujícího chloridové ionty, resp. salinitu, kdy rychle vzniknou objemné korozní produkty zinku, které uzavřou tyto trhlinky, dojde k lokálnímu důlkovému koroznímu napadení až po dlouhé době expozice. Pro tento předpoklad svědčí i to, že v podmínkách urychlené korozní zkoušky s SO₂ došlo ke koroznímu napadení podkladové oceli se ZnNi povlakem již po 11 cyklech na rozdíl od Zn povlaku, kde k tomuto napadení došlo až po 15 cyklech. Málo objemné molekuly plynného SO₂ mohou trhlinkami rychleji proniknout k povrchu podkladové oceli a vyvolat její korozi. Toto „podkorodování“ Zn/Ni povlaku bylo pozorováno i po roční expozici na atmosférické stanici Kopisty, kde je atmosféra relativně více znečištěna SO₂ (Obrázek 130). Na toto korozní chování Zn/Ni povlaků nemá výrazný vliv dodatečné chromátování. Trhlinková struktura i důlkové napadení bylo zjištěno na Zn/Ni povlacích, které byly bez i s dodatečnou úpravou chromátování (Obrázek 139) [59].

Obrázek 139 – Struktura povrchu povlaku Zn/Ni s chromátováním Cr^{III}



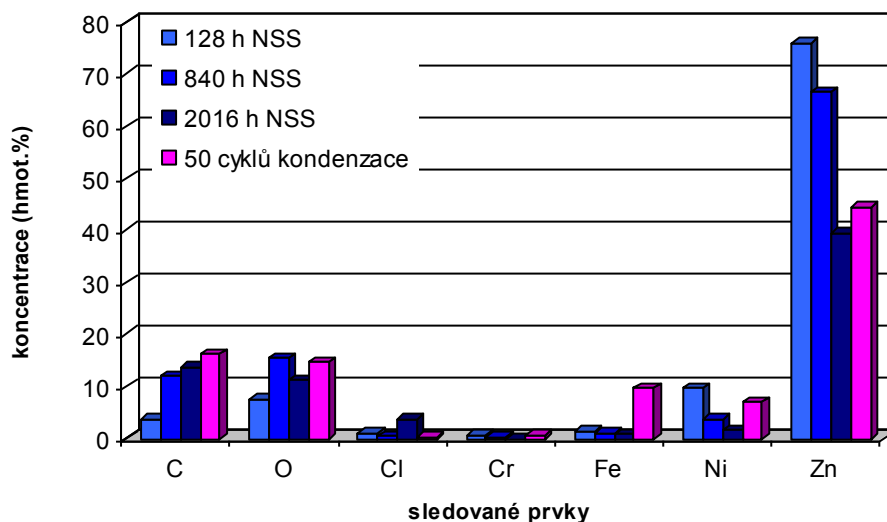
neexponovaný vzorek

vzorek po 6 měsících expozice v reálných podmínkách automobilu

V rámci provedených zkoušek bylo také sledováno množství různých prvků na povrchu vzorků a v korozních produktech, ale přesné složení těchto produktů (oxidy, hydroxidy, uhličitany, atd.) nebylo možné stanovit. Po atmosférické expozici byly v trhlinkách Zn/Ni povlaku zjištěny prvky působící jako stimulatory koroze (S, Cl) podle typu atmosférického prostředí v dané lokalitě (Obrázek 131) [20].

Množství Cr zjištěné na povrchu povlaků, resp. v korozních produktech je ovlivněno dobou expozice v podmínkách korozní zkoušky, kdy se po 2000 h expozice v podmínkách zkoušky solnou mlhou snížilo na nulovou hodnotu (Obrázek 140). Po 50 cyklech (1200 h) byla průměrná koncentrace Cr iontů v místech bez korozního napadení podkladové oceli cca 1,0 hmot.% a v místech koroze podkladu byla tato koncentrace cca 0,4 hmot. %. V podmínkách zkoušky neutrální solnou mlhou dle ČSN ISO 9227 vznikají objemné korozní produkty zinku, např. ZnO, Zn(OH)₂, ZnCO₃, Zn₅(CO₃)₂(OH)₆, apod.. Množství niklu v korozních produktech je velmi malé, ve výsledcích analýz se projeví vliv povlaku. Výsledky jsou ovlivněny charakterem, resp. objemem vznikající vrstvy, protože nejintenzivnější odezva mikroskopu je z hloubky cca 5 µm. V případě tenkých vrstev korozních produktů, např. po expozici v podmínkách cyklické korozní zkoušky dle ČSN 03 8130, se ve výsledcích analýzy projeví složení povlaku. Vysoká koncentrace Fe je daná místem analýzy v oblasti koroze podkladové oceli (viz Tabulka 52).

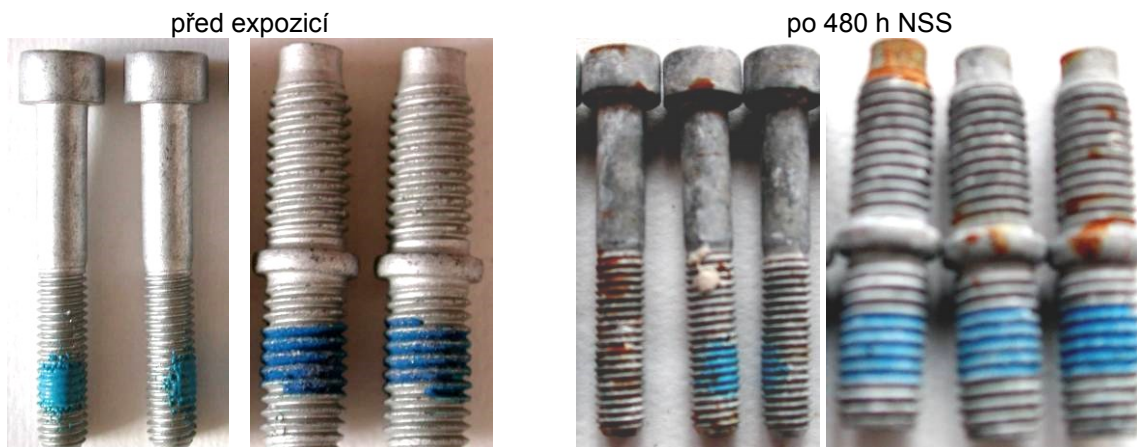
Obrázek 140 - Množství dominantních prvků na povrchu vzorku s povrchovou úpravou Zn/Ni a s chromátováním Cr^{III}



5.5 Korozní zkoušky neelektrolytických lamelových zinkových povlaků

Zkoušeny byly povlaky na bázi zinkových mikrolamel na různých typech výrobků (Obrázek 141 a Tabulky 54 a 55). Na součástkách se korozní odolnost povlaků průměrně pohybuje v rozmezí od 480 do 840 h, ale došlo ke korozi podkladové oceli již po 48 h, a to na hranách součástek.

Obrázek 141 - Spojovací díly s povlakem Delta Seal



Korozní zkoušky s různými režimy byly provedeny na šroubech s povrchovou úpravou mikrolamelovými povlaky Delta Tone 900 a Delta Protekt KI 1000 (Obrázek 142) [105]. Ze srovnání výsledků je zřejmé, že i u těchto povlaků je korozní odolnost daná tloušťkou povlaku, resp. počtem vrstev a jejich porozitou. Vzhledem k větší poróznosti dvouvrstvého povlaku Delta – Tone 900 bylo v podmínkách zkoušek všeobecné kondenzace a všeobecné kondenzace s plynným SO₂ korozní napadení tohoto povlaku nejintenzivnější. Elektrolytický zinkový povlak má v těchto podmínkách vyšší korozní odolnost, korozní napadení bylo lokalizováno do místa zeslabení povlaku na hranách hlavy šroubu a okraji závitové části. Mikrolamelové povlaky vykazují podstatně vyšší korozní odolnost než elektrolytické zinkové povlaky v podmínkách zkoušek solnou mlhou. U vzorků bylo provedeno hodnocení korozního napadení na metalografických výbrusech (Obrázek 143).

Tabulka 54 - Korozní odolnost různých součástek s povrchovou úpravou zinkovými mikrolamelovými povlaky

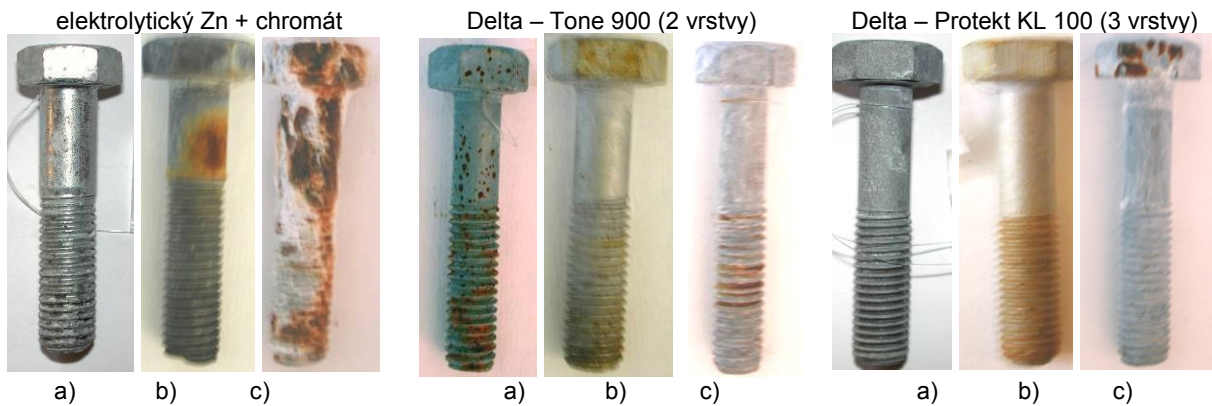
Díl	Materiál	Povrchová úprava	Doba do vzniku koroze podkladové oceli (h)	Vzhled dílů po 1000 h expozice
plochá páka	ocel 11 373	Delta Tone	48	
equalizér		Geomet 321B	408	
hruška	ocel 17042	Geomet 321B	600	
třmen		Geomet 321B	790	
čep	ocel 12 020	Delta Tone	840	
táhlo	ocel 11 373	Delta Tone	840	detail 
pojistný kroužek	ocel	Dacromet	840	
matice M10	ocel	Dacromet	840	

Tabulka 55 - Korozní odolnost různých součástek s povrchovou úpravou zinkovými mikrolamelovými povlaky (porovnání s jinými povrchovými úpravami) - pokračování

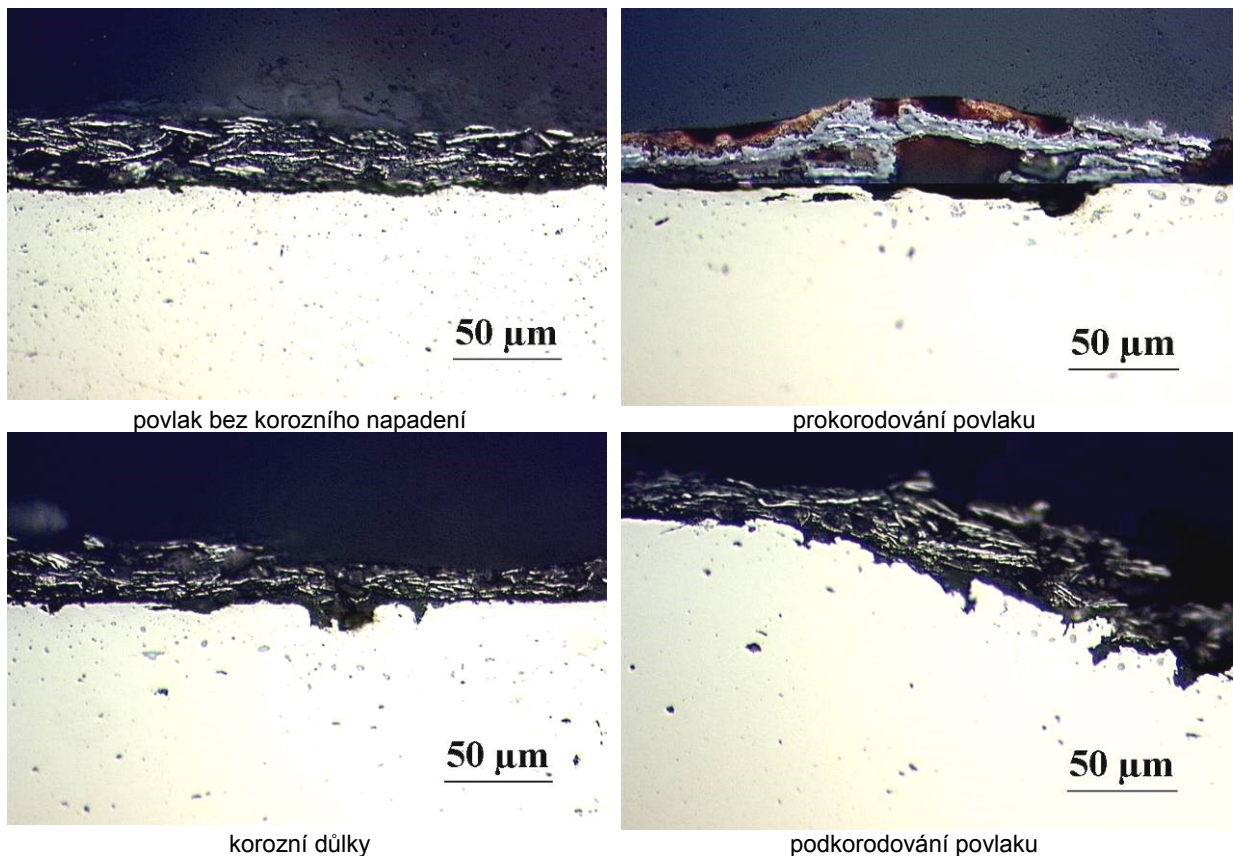
Díl	Materiál	Povrchová úprava	Doba do vzniku koroze podkladové oceli (h)	Vzhled dílů po 1000 h expozice
pružina zkrutná	ocel	žárové zinkování	384	
pružina tlačná	ocel	Delta Tone	840	
vačka	ocel 17 042	nitridace	48	 po 264 h
vačka	ocel 1.7225	Geomet 321B	600	
západka	ocel 17 225	nitridace	48	 po 264 h
západka	ocel 1.7225	Geomet 321B	408	
kolík táhla	ocel 1.4125	Geomet 321B	408	
osička	ocel 15142	nitridace	48	 po 264 h
osička	ocel 15142	nitridace + Geomet 321B	600 - 790	

Obrázek 142 - Korozní napadení šroubů s různou povrchovou úpravou po expozici ve zkouškách:

- a) 30 cyklů v podmínkách čisté kondenzace
- b) 30 cyklů ve zkoušce dle ČSN ISO 6988
- c) 1000 h v NSS dle ČSN EN ISO 9227



Obrázek 143 – Dvouvrstvý povlak mikrolamelového zinku Delta-Protpekt KL 100 o tloušťce 7,5 μm po expozici 1000 h ve zkoušce NSS podle ČSN EN ISO 9227

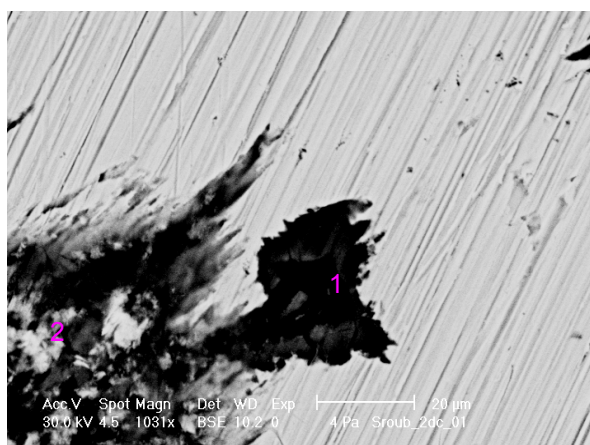


V místě korozního napadení povlaků bylo provedeno i hodnocení SEM/EDAX (Obrázek 144). Výsledky analýzy jsou uvedeny v Tabulce 56. Vliv korozních stimulátorů je ve vrstvách korozních produktů patrný (Cl, S). V místech analýz 1 – 4 jsou patrné prvky tvořící mikrolamelový povlak Zn, Ti, C a Si, na rozdíl od elektrolytického povlaku, kde se vyskytuje jen Zn.

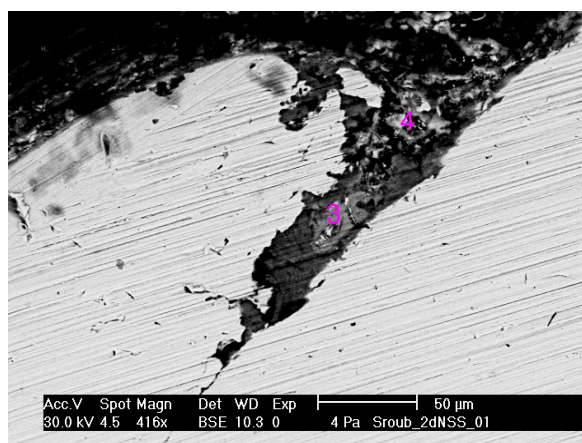
Tabulka 56 – Analýzy vrstev korozního napadení

prvek	místo hodnocení						
	1	2	3	4	5	6	7
Zn	25,1	44,5	36,9	33,5	0,6	36,1	21,9
Fe	14,1	10,0	6,9	10,7	21,4	8,5	53,7
Cr	0,2	0,2	0,2	0,1	0,4	0,4	1,1
Ti	<u>5,7</u>	<u>2,7</u>	<u>2,8</u>	<u>6,1</u>	0,3	0,3	0,2
C	22,4	24,0	19,9	15,6	54,2	29,6	9,6
O	19,6	13,9	16,5	16,6	20,9	18,5	10,3
Cl	0,2	0,0	<u>8,0</u>	<u>6,1</u>	0,1	0,1	0,0
Al	1,3	3,3	6,0	6,5	0,6	1,1	0,3
Si	<u>2,2</u>	0,0	<u>1,2</u>	<u>2,1</u>	0,3	0,8	0,2
P	8,9	0,3	1,0	2,1	0,0	0,4	0,0
S	0,2	0,1	0,1	0,1	0,0	<u>4,1</u>	<u>2,7</u>

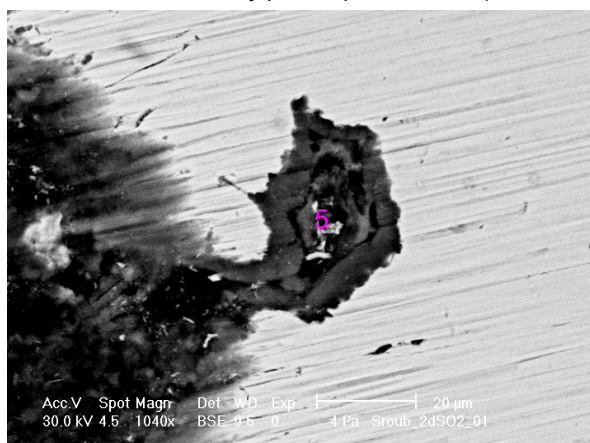
Obrázek 144 – SEM/EDAX analýza vzorků šroubů po korozních zkouškách



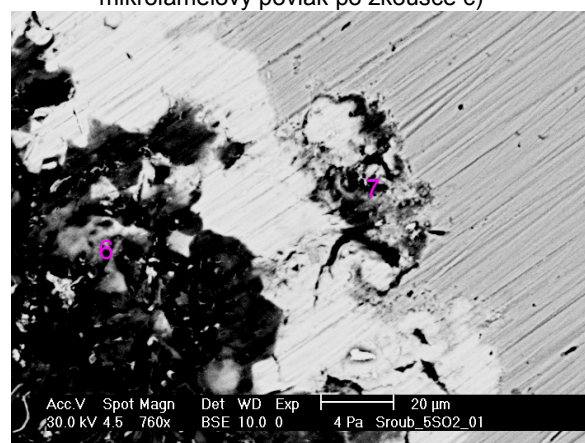
mikrolamelový povlak po zkoušce a)



mikrolamelový povlak po zkoušce c)



mikrolamelový povlak po zkoušce b)



elektrolytický Zn povlak po zkoušce b)

Korozní odolnost mikrolamelových povlaků zkoušených na řadě součástí a spojovacích dílů se ve srovnání s elektrolyticky vyloučeným zinkovým povlakem vyšší, ale v řadě případů bylo zjištěno, že korozní odolnost byla nižší než uvádějí technické specifikace dodavatelů. Nejvíce korozně napadeným místem jsou stejně jako u jiných povlaků hrany a závity.

Ke koroznímu napadení mikrolamelových zinkových povlaků dochází při průniku korozního prostředí k zinkovým lamelám, resp. k podkladové oceli. Při korozi zinkových lamel dochází ke zvýšení jejich objemu a narušování celistvosti a soudržnosti pojivové složky povlaku. Jiný případ je, že se v povlaku vyskytnou nespojitosti, kterými korozní prostředí rychle pronikne k podkladovému materiálu, kde způsobí jeho korozní napadení a podkorodování povlaku. Z Obrázku 143 je patrné, že tloušťka mikrolamelového povlaku není rovnoměrná a pravděpodobně se na hranách snižuje podobně jako u jiných typů organických povlaků (nátěrových povlaků).

6 Predikce životnosti povrchových úprav na základě korozních zkoušek

Urychlené korozní zkoušky jsou významnou součástí hodnocení kvality materiálů a součástek pro automobilový průmysl. Existuje celá řada mezinárodních, národních i oborových norem, které se v některých případech významně liší svými podmínkami. Zároveň tyto normy obsahují přísné požadavky na kritéria přijatelnosti povrchových úprav – hodiny expozice v korozní zkoušce bez vzniku korozního napadení. Požadavky automobilových výrobců na korozní odolnost povrchových úprav jsou mnohem přísnější než požadavky mezinárodních technických norem, např. ČSN EN ISO 4520.

Často se lze také setkat s požadavkem odvození životnosti materiálu nebo povrchové úpravy na základě urychlených laboratorních zkoušek - nejčastěji zkoušek v solné mlze (ČSN EN ISO 9227 a obdobné normy ASTM, DIN apod.). Málokdy existuje přímý vztah mezi odolností proti působení solné mlhy a odolností proti korozi v jiných prostředích, protože různí činitelé ovlivňující korozi (např. vytváření ochranných vrstev) značně závisí na konkrétních podmínkách. Proto se nedoporučuje považovat výsledky zkoušek za přímou informaci o protikorozní odolnosti kovových materiálů ve všech prostředích, kde mohou být používány. Urychlené zkoušky mohou být dobrým porovnáním různých typů povrchových úprav. Nemohou ale modelovat všechny faktory atmosférického prostředí. U některých povrchových úprav mohou urychlené zkoušky prokázat přítomnost defektů ve vrstvě - póry, trhlinky, místa s nižší tloušťkou vrstvy, apod.

Ideální korozní zkoušku lze definovat jako zkoušku, při které se v krátké době, nejlépe několika hodin ale i několika dnů nebo týdnů, hodnotí chování materiálů, dílů nebo zařízení, a jejich výsledky lze korelovat k podmínkám používání výrobků po dobu několika let. Takové urychlené zkoušky nejsou dosud definovány z několika důvodů:

- podmínky používání materiálů a součástek nelze dostatečně přesně definovat a mohou se měnit ve velmi širokém rozmezí (např. poloha na vozidle);
- pro urychlení korozního působení během zkoušky musí být určité korozní podmínky velmi zesíleny, a to může vyvolat jiný mechanismus koroze a vznik jiných produktů koroze než v reálných podmínkách dlouhodobého používání výrobků;
- různé materiály reagují velmi odlišně v podmínkách urychlených zkoušek.

Pro řadu sledovaných povrchových úprav – tradiční zinkové elektrolytické povlaky s různými typy dodatečné povrchové úpravy (chromátování, chromitování, utěsnění, atd.), zinkové lamelové povlaky – jsou požadavky urychlených korozních zkoušek obecně specifikovány jak výrobcí, tak v technických normách a vyjadřují kvalitu povlaku, tj. povlak je bez defektů, které by měly za následek korozní napadení povlaku v kratší než požadované době. Za současného splnění požadované tloušťky povlaku lze předpokládat, že daná povrchová úprava bude účinná po požadovanou dobu životnosti dílu/součástky.

Naproti tomu elektrolytické slitinové Zn/Ni povlaky vykazují řadu specifických projevů korozního chování, které se liší od výše uvedených povlaků, a používané urychlené korozní zkoušky a sledované parametry poškození povlaků nejsou v souladu s reálným chováním těchto povlaků. Hodnocení těchto povlaků není vhodné provádět pouze na základě urychlených korozních zkoušek v neutrální solné mlze.

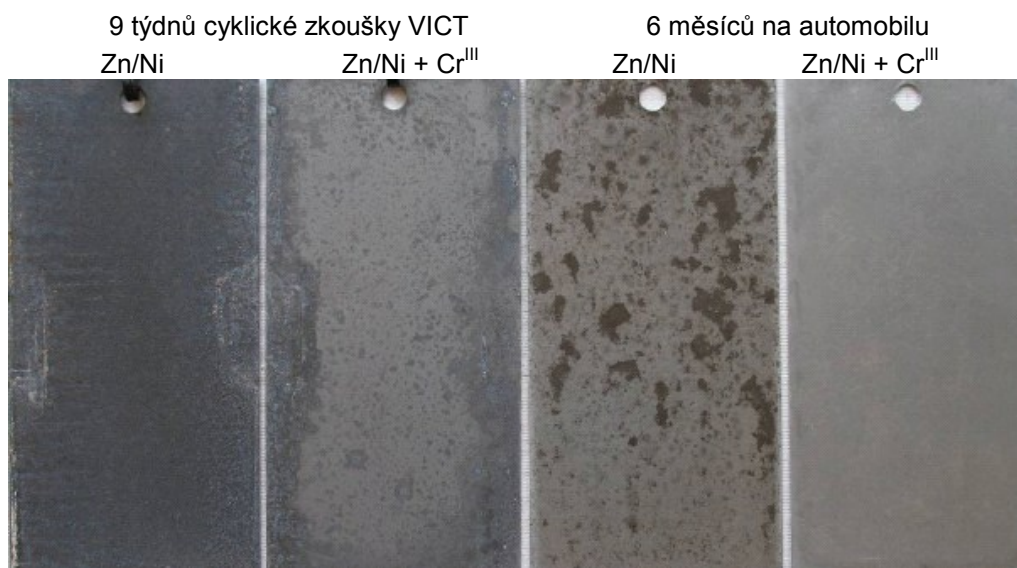
6.1 Porovnání výsledků urychlených korozních zkoušek s korozním chováním Zn/Ni povlaků v reálných podmínkách

Laboratorní urychlené zkoušky nelze přímo transformovat na reálné podmínky používání materiálů a/nebo součástek. Urychlení zkoušek může vést k odlišnému mechanismu korozního děje, a proto je velmi důležité zvolit vhodný režim urychlené laboratorní zkoušky pro získání výpovědischopných údajů. Nejpoužívanější urychlená korozní zkouška je zkouška neutrální solnou mlhou (ČSN EN ISO 9227), ale v automobilovém průmyslu se stále častěji uplatňují různé cyklické zkoušky, které lépe simulují korozní namáhání v atmosférickém prostředí.

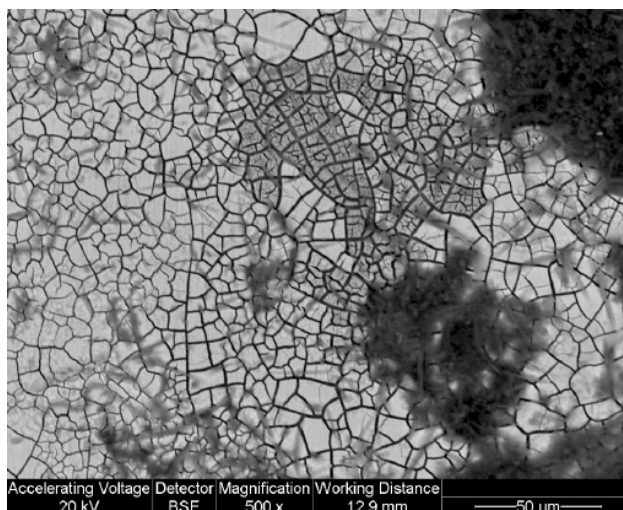
V literatuře je uvedena řada urychlených zkoušek různě modifikujících teplotně-vlhkostní namáhání s působením postřiku solné mlhy a/nebo s působením jiného korozního stimulátoru (plynné znečištění, postřik kyselým deštěm, apod.). Pro transformaci výsledků těchto modifikovaných zkoušek na podmínky skutečného namáhání při provozu automobilu byla používána různá kritéria (vzhled a rozsah korozního napadení zinkového povlaku a podkladové oceli, hmotnostní úbytek zinkového povlaku, apod.) a uvedeny i různé faktory urychlení v porovnání k reálné expozici na automobilu (2 roky expozice, 1 m nad úroveň vozovky, levá strana vozidla, rovnoměrné působení korozního namáhání, cca 150 000 km provozu ve Švédsku) [108] a porovnání automobilů, které byly vystaveny působení posypových solí a automobilů bez tohoto vlivu [109]. Na automobilu s vlivem posypových solí (chloridů) byly průměrné korozní úbytky oceli cca 55 μm a zinkového žárového povlaku cca 7 μm a na automobilu bez vlivu posypových solí pak byly roční úbytky oceli cca 8 μm a zinkového žárového povlaku cca 0,6 μm . V urychlených laboratorních zkouškách se tyto úbytky pohybovaly v rozsahu 50 až 200 μm pro ocel a 8 až 90 μm pro zinkový žárový povlak podle typu zkoušky a doby expozice. Roční korozní úbytky oceli se v atmosférickém prostředí ČR pohybují v rozsahu 13 – 23 μm a roční korozní úbytky zinku se pohybují v rozsahu 0,1 – 0,2 μm . Výsledky ukazují, že urychlení korozního namáhání v jednotlivých modifikovaných laboratorních zkouškách oproti skutečnému namáhání a degradaci se pohybuje od 4 do 900 oproti běžnému atmosférickému namáhání a od 6 do 27 oproti namáhání na automobilu a je velmi významně ovlivněno typem urychlené korozní zkoušky.

Porovnání různých spojovacích prvků s povrchovou úpravou v reálném prostředí provozu 3 let na nákladních vozidlech (cca 300 000 km provozu ve Švédsku) a urychlených laboratorních korozních zkoušek Volvo Indoor Corrosion Test (VICT - vlhkostní cyklický test - 35°C a 90/45% RV, 12 h cyklus) a General Motors GM9504P-cycle B test ukázalo výrazný rozdíl v korozním chování v jednotlivých zkušebních podmínkách [110]. Vzorky Zn/Ni bez a s následnou úpravou Cr^{III} exponované 9 týdnů v cyklické zkoušce VICT (126 cyklů) vykazovaly výrazné korozní napadení na rozdíl od vzorků exponovaných v reálných podmínkách automobilu, které byly znečištěné prachem. Tmavé skvrny na vzorku bez pasivace po expozici v reálných podmínkách jsou způsobeny především zadržení prašného znečištění v místech s vyšší hustotou trhlinek (Obrázky 145 a 146).

Obrázek 145 – Vzhled vzorků Zn/Ni po expozici v různých podmínkách



Obrázek 146 – Struktura Zn/Ni povlaku po expozici 6 měsíců v reálných podmínkách automobilu



V automobilovém průmyslu bylo sledováno i korozní napadení různých zinkových a slitinových povlaků na plochých površích v místech štěrbin karosérie [111]. Korozní napadení bylo sledováno vizuálně – maximální rozšíření napadení od okraje štěrbin na modelových vzorcích pěti různými urychlenými korozními zkouškami (cyklické zkoušky – mokrá a suchá perioda, kdy byla mokrá perioda realizována jako postřik solnou mlhou, ponor nebo kondenzace) a na reálných automobilech po 5 – 11 letech provozu (v oblastech s používáním posypových solí). Z povlaků sledovaných v rámci disertační práce byly do těchto zkoušek zařazeny elektrolyticky vylučované povlaky zinku o tloušťce 3, 7 a 10 μm a slitinový povlak ZnNi o tloušťce 4 μm . Korozní napadení vzorků i reálných automobilů bylo rozděleno do 4 stupňů:

- stupeň 1 – koroze zinkového/slitinového povlaku (doba trvání τ_1),
- stupeň 2 – částečné odkorodování zinkového/slitinového povlaku (doba trvání τ_2),
- stupeň 3 – koroze podkladové oceli se zbytkovou vrstvou korozních produktů zinkového/slitinového povlaku (doba trvání τ_3),
- stupeň 4 – koroze podkladové oceli (doba trvání τ_4).

Pro určení vztahu mezi urychlenými korozními zkouškami a atmosférickou korozí byl definován vztah založený na korozní rychlosti zinku a oceli – Perforation Corrosion Index (PCI):

$$PCI = \frac{V_{steel}}{V_{coating}}$$

$$\text{kde } V_{coating} = t_{coating} / (\tau_1 + \tau_2 + \tau_3)$$

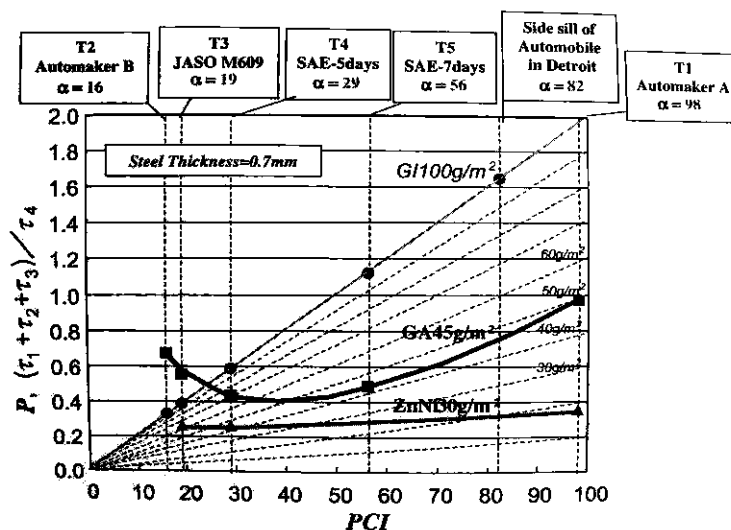
$$V_{steel} = t_{steel} / \tau_4$$

kde $t_{coating}$ a t_{steel} jsou tloušťky povlaku a podkladové oceli. Tento korozní index může sloužit k porovnání účinnosti různých urychlených zkoušek ve vztahu k reálným korozním podmínkám. Protikorozně ochranný účinek P povlaku ve vztahu k podkladové oceli je definován:

$$P = (\tau_1 + \tau_2 + \tau_3) / \tau_4$$

Ze vztahu P-PCI je možné určit chování povlaku v reálných korozních podmínkách (Obrázek 145). Protože PCI lze stanovit pro různá místa automobilu, může tato metoda sloužit k predikci životnosti různých součástí v automobilu a výběru nejhodnější metody urychlené korozní zkoušky. Z výsledků realizovaných zkoušek bylo zjištěno, že v reálných podmínkách štěrbin automobilové karosérie má největší vliv na korozní odolnost tloušťka kovového povlaku a nikoliv jeho typ. Tomu také odpovídaly výsledky většiny urychlených korozních zkoušek s výjimkou zkoušky dle metody JASO M609-91, která není vhodná pro modelování tohoto typu korozního namáhání.

Obrázek 147 – Ochranný účinek P zinkových povlaků v různých podmínkách jako funkce korozního indexu PCI



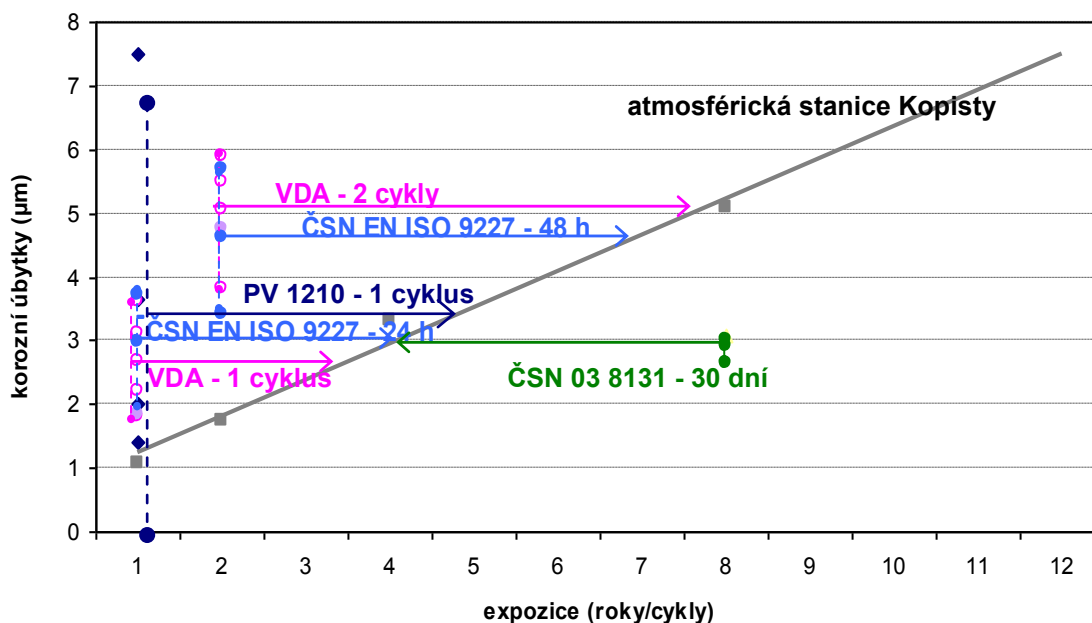
Korozní indexy jsou poměrně často používaným kritériem pro hodnocení korozních chování materiálů nebo povlaků. Pro hodnocení korozního chování elektrolytických zinkových/slitinových povlaků, respektive těchto povlaků s dodatečnou úpravou chromátováním, nejsou korozní indexy běžně používány. Vzhledem k tomu, že tato povrchová úprava je většinou realizována na součástkách s velmi variabilní tloušťkou podkladové oceli od několika mm do desítek mm i pro jeden typ součástky a/nebo dílu, nelze do rovnic zahrnout korozi oceli v celé tloušťce stěny součástek a dílů. Také nejsou k dispozici dostatečné údaje o korozním chování elektrolytických Zn slitinových povlaků v reálných podmínkách použití v automobilu. V úvahu lze vzít pouze poměr korozních rychlostí zinku a oceli v běžných atmosférických podmínkách ČR:

$$PCI = \frac{r_{corrsteel}}{r_{corrzinc}} = 18 \text{ až } 28.$$

Za předpokladu vyšší korozní odolnosti elektrolytických povlaků obecně a slitinových Zn/Ni povlaků může být hodnota korozního indexu PCI pro atmosférickou korozi 80 až 120. Za předpokladu, že není přípustná žádná koroze podkladové oceli ($\tau_4 = 0$), lze do vztahu $P = \tau_1 + \tau_2 + \tau_3$ s určitou aproximací dosadit reálné hodnoty. Potom by byla hodnota $P = 46,4$ a hodnota $V_{coating} = 0,17$.

Pro porovnání korozního namáhání, kterému byly vystaveny povrchové úpravy sledované v rámci této studie, byla vyhodnocena korozní agresivita v různých urychlených korozních zkouškách expozicí standardních vzorků zinku a porovnána s korozní rychlostí těchto vzorků v atmosférických podmínkách ČR (Tabulka 57 a Obrázek 148) [112]. Pro porovnání byly jako referenční materiál použity standardní ploché vzorky zinku o rozměrech 50 x 100 x 1 mm, které byly exponovány v různých místech zkušebních komor danými zkušebními režimy. Po expozici byly stanoveny hmotnostní úbytky zinku gravimetricky po intervalovém moření v nasyceném roztoku glycinu (ČSN ISO 8407). Z výsledků je zřejmé, že rozptyl korozních úbytků je v podmínkách řady zkoušek velmi vysoký, a tím je ještě obtížnější transformovat výsledky urychlených zkoušek na predikci odolnosti povlaku v reálných podmínkách. Nejmenší rozptyl korozních úbytků zinku je v podmínkách relativně dlouhodobé zkoušky v kondenzační komoře. Průměrné hodnoty korozního úbytku zinku po expozici 30 dní v kondenzační komoře a 24 h v neutrální solné mlze odpovídají úbytku po cca 3,5 letech v atmosférických podmínkách průmyslové lokality. V cyklických zkouškách kombinujících vliv salinity, vlhkosti a sucha odpovídají korozní úbytky zinku po 1 cyklu cca 2 letům expozice v atmosférických podmínkách pro VDA test, resp. cca 3 letům v atmosférických podmínkách pro PV test 1210.

Obrázek 148 – Rozsah korozních úbytků zinku v různých podmínkách



Tabulka 57 – Korozní rychlost zinku v různých zkušebních režimech

Zkušební metoda / doba zkoušky	Korozní úbytek (μm)	Koeficient urychlení
atmosférické prostředí se stupněm korozní agresivity C3 - 1 rok	1,3	-
ČSN EN ISO 9227 – 48 h NSS	4,6	3,5
ČSN 03 8131 – 30 dní	2,9	2,2
VDA test – 1 cyklus	2,7	2,1
PV 1210 – 1 cyklus	3,6	2,8

V podmínkách zkoušky ČSN EN ISO 9227 - NSS se pro zinkové povlaky uvádí korozní odolnost 100 h na 1 μm tloušťky povlaku, tj. pro povlaky o tloušťce 8 μm by ke korozi podkladové oceli nemělo dojít dříve než po 800 h expozice. V literatuře se uvádí, že korozní odolnost Zn/Ni povlaků je v podmínkách urychlené korozní zkoušky neutrální solnou mlhou vyšší 4,6 [53] až 7 krát. Při použití těchto předpokladů by ke korozi podkladové oceli u vzorků se Zn/Ni povlakem o tloušťce 8 μm mělo dojít minimálně po 3680 h expozice. Ve skutečnosti bylo v podmínkách zkoušky neutrální solnou mlhou zjištěno korozní napadení podkladové oceli Zn/Ni povlaků po cca 1000 až 2000 h, ale některé vzorky L a M vykazovaly po 3016 h jen ojedinělé lokální bodové korozní napadení. V případě hodnocení pouze plošného rovnoměrného napadení Zn/Ni povlaků lze předpokládat dosažení této korozní odolnosti. Zároveň bylo zjištěno lokální bodové korozní napadení již po relativně krátké době expozice – 3 měsíce na atmosférické stanici a 48 h v neutrální solné mlze.

6.2 Návrh metodiky urychlených korozních zkoušek Zn/Ni povlaků

V disertační práci bylo provedeno porovnání korozního chování vybraných typů povrchových úprav aplikovaných v automobilovém průmyslu pro ověření jejich kvality. Ve většině těchto urychlených zkoušek (mezinárodní, národní, oborové normy a předpisy) se využívá pouze vizuální hodnocení exponovaných povrchových úprav s dvěma základními kritérii:

- doba do vzniku koroze povlaku,
- doba do vzniku koroze základního materiálu.

Pro porovnání korozní odolnosti testovaných povlaků (elektrolytický Zn povlak s chromátováním Cr^{VI}, elektrolytický Zn/Ni slitinový povlak, elektrolytický Zn/Ni slitinový povlak, mikrolamelové zinkové povlaky) v urychlených laboratorních zkouškách a v reálných podmínkách byla zvolena výše uvedená kritéria (Tabulka 58). Zn/Ni povlaky ale vykazují specifické korozní chování i v podmínkách urychlených korozních zkoušek.

Tabulka 58 – Korozní odolnost zkoušených povlaků ve zkoušce NSS

Povlakový systém	Tloušťka povlaku (μm)	Koroze zinkového/alternativního povlaku (h expozice)	Koroze podkladového kovu (h expozice)
Zn + Cr ^{III}	8	8	120
Zn + Cr ^{VI}	8	24 - 48	700 - 840
Zn/Ni + Cr ^{III} /A	8	128	1000 - 3000
Zn mikrolamely	20	24	400 - 800

Lokální důlkové napadení Zn/Ni povlaku se projevilo ve všech provedených zkouškách ve velmi širokém rozsahu z hlediska doby expozice (Obrázek 149). Toto bodové napadení ve výrazně ovlivněno tvarem dané součástky a existencí trhlinkové struktury v Zn/Ni povlaku (Obrázek 150). Příčiny lokálního bodového napadení Zn/Ni povlaku jsou pravděpodobně odlišné podle podmínek expozice:

- v podmínkách urychlené korozní zkoušky neutrální solnou mlhou, resp. cyklických zkoušek včetně tepelného namáhání zahrnujících tuto expozici, kde dochází k rychlému koroznímu úbytku zinku a současnému obohacování zbytkového povlaku o niklu je pravděpodobně příčinou bodového korozního napadení povlaku vznik povlaku s vyšším elektrochemickým potenciálem. Provedením elektrochemických zkoušek povlaků s různou koncentrací niklu (odpovídající odhadovanému obohacení zbytkového povlaku v průběhu urychlené korozní zkoušky neutrální solnou mlhou) by bylo možné stanovit dobu urychlené korozní zkoušky, kdy lze předpokládat vznik bodového korozního napadení povlaku a výskyt koroze podkladové oceli v tomto místě.
- v podmínkách méně intenzivního korozního namáhání je pravděpodobně příčinou bodového korozního napadení Zn/Ni povlaků průnik prostředí těmito trhlinkami k podkladové oceli.

V reálném prostředí automobilu bude docházet pravděpodobně k oběma předpokládaným mechanismům bodového korozního napadení Zn/Ni povlaků v závislosti na místě použití dané součástky na automobilu, především z hlediska možného působení posypových solí. Pro posouzení vhodnosti dané povrchové úpravy součástky by tedy mělo být uvažováno s tímto specifickým korozním chováním Zn/Ni povlaků a provádět urychlené korozní zkoušky různými režimy. Cyklické zkoušky zařazující expozici s neutrální solnou mlhou poskytují pro slitinové Zn/Ni povlaky obdobné výsledky jako trvalá expozice v neutrální solné mlze a doba zkoušky je neúměrně prodloužena. S tím se zvyšují i náklady na provádění zkoušek. Proto lze pro díly/součástky, které budou vystaveny působení posypových solí, uvažovat s obvyklou zkouškou podle ČSN EN ISO 9227. Pro součástky, které nebudou vystaveny tomto působení je vhodnější kondenzační zkouška. Do hodnocení korozního napadení Zn/Ni povlaků je nutné zařadit další parametry:

- doba do vzniku šedobílého „závoje“
- doba do vzniku bodového korozního napadení.

Vzhledem k tomu, že vizuální posuzování povlaků v průběhu zkoušek je velmi subjektivní, je nutné, aby všichni pracovníci, kteří tyto povlaky posuzují, měli dostatečné zkušenosti s hodnocením koroze.

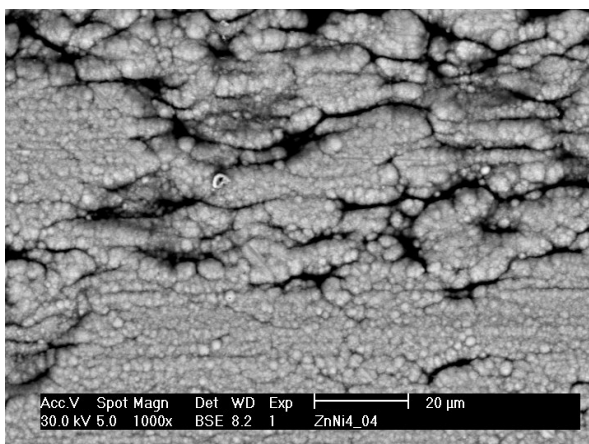
Obrázek 149 – Příklady lokálního bodového korozního napadení Zn/Ni povlaků



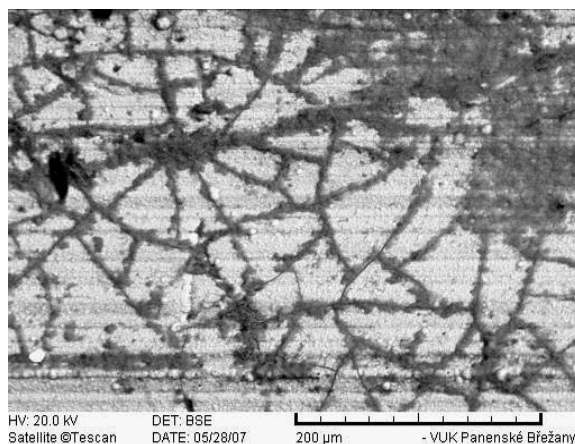
Dále by měli automobiloví výrobci definovat přípustný rozsah tohoto bodového napadení. Např. v případě hliníkových materiálů s povrchovou úpravou anodickou oxidací je v podnikové normě fy Boeing určen přípustný počet důlků a jejich průměr po době expozice v urychlené korozní zkoušce. Průměr korozních důlků ve slitinovém Zn/Ni povlaku se v urychlených korozních zkouškách i v atmosférické korozní zkoušce pohyboval od 0,1 do cca 5 mm. Četnost důlků byla výrazně podmíněna tvarem a členitostí povrchu dílu/součástky. Hodnocení povrchové úpravy by mělo být rozlišeno pro rovnou plochu a pro např. hrany dílu/součástky.

Návrh požadavků na urychlené korozní zkoušky elektrolytických slitinových Zn/Ni povlaků je uveden v Tabulce 60 na základě jejich rozdělení podle stupně korozního namáhání (Tabulka 59). Tento návrh vychází z výsledků provedených urychlených zkoušek a dalších hodnocení. Pro Zn/Ni povlaky jsou doby expozice do vzniku sledovaného korozního napadení v jednotlivých zkouškách velmi obdobné. Provádění zkoušek podle tohoto návrhu nezvyší náklady na zkoušky.

Obrázek 150 – Příklady trhlinek na různě exponovaném Zn/Ni povlaku



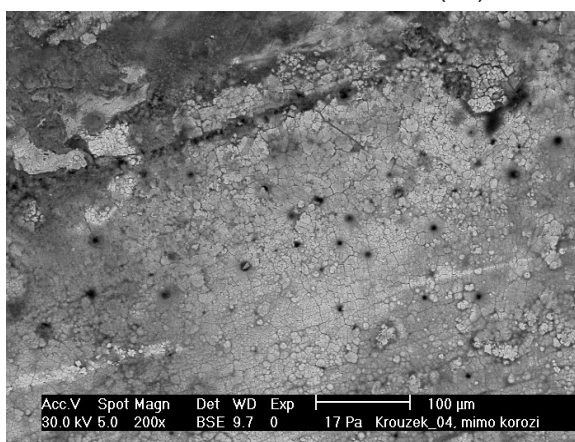
neexponovaný povlak



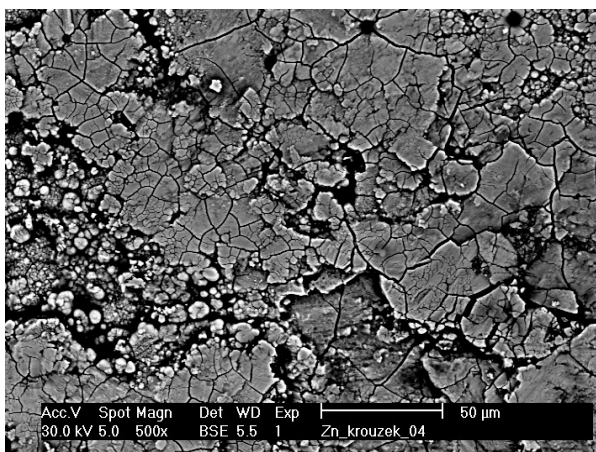
1 rok v atmosférické zkoušce (C3)



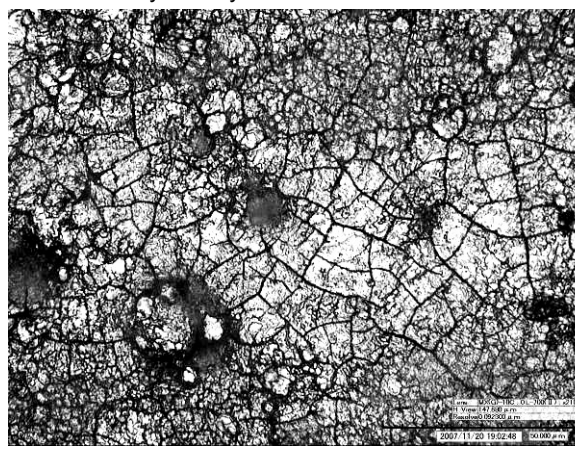
128 h v NSS zkoušce



50 cyklů v cyklické vlhkostní zkoušce



50 cyklů v cyklické vlhkostní zkoušce (po odstranění korozních produktů)



Tabulka 59 – Návrh na rozdělení povrchových úprav podle stupně korozního namáhání

Třída	Korozní namáhání	Účinnost protikorozní ochrany	Skupiny dílů	Příklad předmětných prvků
A	Malé korozní namáhání: Prvky nepřímo vystavené styku s atmosférickými vlivy	Lehká ochrana	Díly, které nejsou po montáži viditelné, nebo jejichž protikorozní ochrana slouží pouze po dobu přepravy, nebo díly pro jejichž funkci není ochrana proti korozi nutná	Pedály, kostra sedadel, upevňovací prvky, dveřní panty, atd. montované uvnitř kabiny
B	Střední korozní namáhání. Prvky s převážně konstrukčními vlastnostmi, které jsou vystaveny atmosférickým vlivům a které jsou přímo nebo nepřímo vystaveny slunečnímu záření	Střední ochrana	Díly v prostoru pro pasažéry a v chráněných montážních místech. Díly, které jsou často nebo stále viditelné po montáži	Konstrukce, rám a příslušné prvky, včetně prvků pro upevnění Prvky pod mřížkou chladiče, mosty náprav a nápravy
C	Vysoké korozní namáhání. Prvky vystavené přímému styku s atmosférickými vlivy	Vysoká ochrana	Prvky montované v motorovém prostoru	Motor a příslušné prvky
D			Díly, u nichž je protikorozní ochrana podmínkou pro zajištění bezvadné funkce	Karosérie, zpětná zrcátka, stěrače, prvky pro připevnění karosérie (šrouby, vruty, matice, podložky) atd.

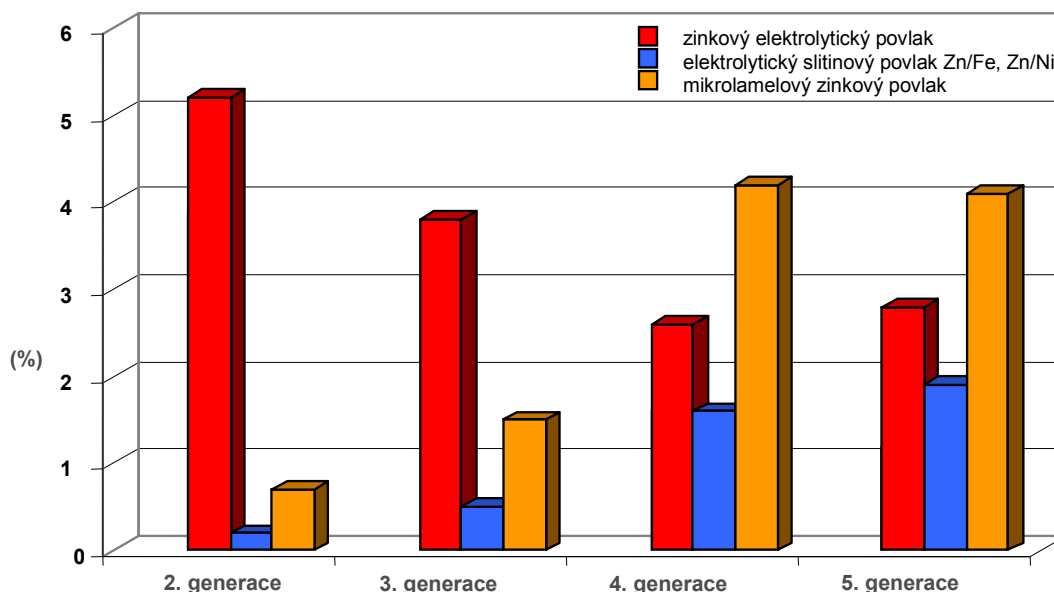
Tabulka 60 – Návrh požadavků na korozní odolnost elektrolytického slitinového ZnNi povlaku v urychlených laboratorních zkouškách

Třída	Charakter korozního namáhání	Korozní zkouška	Doba do vzniku šedobílého závoje (h)	Doba do vzniku rovnoměrného korozního napadení Zn/Ni povlaku (h)	Doba do vzniku lokálního bodového korozního napadení podkladové oceli (h)
A	Zkoušky v prostředí s vysokou vlhkostí, zkoušky v prostředí s vysokou vlhkostí s kondenzací	ČSN 03 8131/ IEC 60068-2-78, IEC 60068-2-30	300 - 400	400 – 500	800 - 900
B	Zkoušky v prostředí s vysokou vlhkostí, zkoušky v prostředí s vysokou vlhkostí s kondenzací	ČSN 03 8131/ IEC 60068-2-78, IEC 60068-2-30	400	500	1000
	Zkoušky s cyklickým střídáním vlhkosti (suchá/mokrý) a zahrnující také periodu s postřikem solnou mlhou	ISO 11474, ISO 14993; ISO 11997-1:Cycle B; ISO 11997-2; ISO 16151; ISO 16701, ISO 20340	200 - 300	700 - 800	1000 - 1200
	Kontinuální zkoušky solnou mlhou	ČSN EN ISO 9227 (NSS)	300 – 400	700	1000
C	Zkoušky s cyklickým střídáním vlhkosti (suchá/mokrý) a zahrnující také periodu s postřikem solnou mlhou	ISO 11474, ISO 14993; ISO 11997-1:Cycle B; ISO 11997-2; ISO 16151; ISO 16701, ISO 20340	200 - 300	700 - 800	1000 - 1200
	Kontinuální zkoušky solnou mlhou	ČSN EN ISO 9227 (NSS)	300 – 400	700	1000
D	Kontinuální zkoušky solnou mlhou	ČSN EN ISO 9227 (NSS)	400	800	2000

Závěr

V této disertační práci je uveden přehled možných náhradních povrchových úprav automobilových součástí za povrchovou úpravu elektrolytickým zinkováním s následným chromátováním šestimocným chromem. Cílem studie bylo porovnání mechanismu korozního poškození náhradních povrchových úprav ve srovnání s tradiční pasivací šestimocným chromem. V automobilovém průmyslu v ČR byly tyto náhradní povrchové úpravy intenzivně zavedeny v letech 2004-2005 a v současné době jsou již některé z nich, např. slitinový Zn/Ni povlak s pasivací, silnovrstvé trojmocné pasivní povlaky, běžně aplikovány (Obrázek 151).

Obrázek 151 – Trendy povrchových úprav v automobilovém průmyslu (Volkswagen)



Zavedení nových typů povrchových úprav místo tradiční technologie elektrolytického zinkování s následnou úpravou chromátováním znamená i změny v požadavcích na korozní odolnost povrchových úprav, na prováděné zkoušky. Zavedení nových metod hodnocení [113], protože používané parametry (doba do koroze zinkového povlaku, doba do koroze podkladové oceli) nejsou dostatečně objektivní a jsou především pro slitinové povlaky ovlivněny subjektivní zkušeností hodnotícího pracovníka. Bylo by velmi účelné sjednocení požadavků automobilových výrobců na prováděné urychlené korozní zkoušky. Zavedení těchto povlaků, především elektrolytického slitinového Zn/Ni povlaku, znamená i zavedení nových metod pro urychlené korozní zkoušky povlaků a pro jejich hodnocení. Tradičně používaná zkouška neutrální solnou mlhou podle ČSN EN ISO 9227 včetně všech modifikací není vhodná, protože mechanismus korozního chování a tvorby korozních produktů je zcela odlišný od korozního chování v reálných podmínkách.

Komerčně vyráběné automobilové součástky s různými typy povrchových úprav (tradiční i náhradní) jsem exponovala v různých urychlených korozních zkouškách i expozicích v atmosférických podmínkách. Po provedených zkouškách jsem provedla hodnocení korozního napadení s využitím řady metod. Získané výsledky lze zobecnit:

1. Korozní chování tradičních elektrolytických povlaků s následnou pasivací chromátovými povlaky na bázi Cr^{VI} je jednoznačně dané odolností jednotlivých aplikovaných vrstev:
 - odolnost chromátových vrstev je daná obsahem Cr^{VI} , a po vyčerpání jeho účinné koncentrace (přeměně/redukce na Cr^{III}) v pasivaci korozních projevů, dochází ke korozi zinkového povlaku,
 - korozní odolnost zinkového povlaku je úměrná tloušťce jeho vrstvy a korozním podmínkám,

- množství Cr na povrchu chromátovaných dílů po 1 roce expozice v atmosférických podmínkách se snížilo o cca 35%. Lze předpokládat, že již po cca 3 letech expozice nebude zinkový povlak exponovaný na volné atmosféře obsahovat žádný Cr a po 10 letech plánované životnosti automobilu včetně všech jeho součástí bude likvidovaný automobil obsahovat minimum chromu v těchto povrchových vrstvách.

2. Korozní chování a odolnost alternativních povlaků je velmi rozdílné:

- pasivní povlaky na bázi Cr^{III} mají relativně nízkou korozní odolnost, kterou lze významně zvýšit aplikací utěšňovacích povlaků. V případě výskytu defektů v elektrolytickém zinkovém povlaku není Cr^{III} povlak schopen zajistit zvýšenou korozní ochranu.
- povlaky na bázi zinkových mikrolamel mají relativně vysokou korozní odolnost (až 1000 h v NSS zkoušce), která je daná tloušťkou povlaku, jeho celistvostí a odolností pojivové složky povlaku. U součástí se složitým tvarovým řešením a velkým počtem hran nebo závitů dochází na těchto místech k rychlému výskytu korozního napadení. Ke koroznímu napadení mikrolamelových zinkových povlaků dochází při průniku korozního prostředí k zinkovým lamelám, resp. k podkladové oceli. Při korozi zinkových lamel dochází ke zvýšení jejich objemu a narušování celistvosti a soudržnosti pojivové složky povlaku. Jiný případ je, že se v povlaku vyskytují nespojitosti, kterými korozní prostředí rychle pronikne k podkladovému materiálu, kde způsobí jeho korozní napadení a podkorodování povlaku. Tloušťka mikrolamelového povlaku není rovnoměrná a pravděpodobně se na hranách snižuje podobně jako u jiných typů organických povlaků (nátěrových povlaků).
- Zn/Ni povlaky mají zcela odlišný mechanismus korozní odolnosti a korozního napadení v závislosti na intenzitě působících prostředí. Tyto vlivy byly podrobně popsány v předcházejících Kapitolách, především 5.4.8.

Na základě těchto výsledků a hodnocení korozní agresivity jednotlivých zkušebních režimů v porovnání s reálným prostředím automobilu jsem navrhla doplňující kritéria pro hodnocení náhradních ZnNi povlaků v průběhu urychlených korozních zkoušek a dále i metodiku urychlených korozních zkoušek v závislosti na použití součástí s touto povrchovou úpravou.

Poděkování

Za odborné vedení v průběhu celého doktorského studia děkuji školiteli Prof. Ing. Janu Suchánkovi, CSc..

Dále bych ráda poděkovala za podporu a spolupráci spolupracovníkům ze SVUOM s.r.o., jmenovitě ing. Jaroslavě Benešové, pí Haně Divišové, ing. Jaroslavu Kvapilovi a pí Markétě Parákové, kteří mi umožnili provádět urychlené korozní zkoušky a hodnocení výsledků.

Literatura

1. Kreislová K., Nová legislativa pro technologii povrchových úprav, sborník konference 37. celostátní aktiv galvanizérů, Jihlava 3. - 5. února 2004
2. www.mdsystem.com
3. Leth-Olsen H., Luksepp T., Corrosivity of artificial road mud on aluminium, to understand required conditions for development of test methods for adhesive bonding, input to European Aluminium Association Working Group GTP4, March 2003
4. Leth-Olsen H., Luksepp T., Improved and simplified corrosion screening test for adhesive bonded light metals
5. Kajiyama H., Fujita S., Fujii K., Sakai M., Development of new accelerated corrosion test for zinc-coated steel sheets used in electrical appliances, Galvatech '04 Conference proceedings, 2004
6. Dragonovská D., Bačová V., Diagnostikovanie povrchov galvanických povlakov, Sborník přednášek 40. celostátního aktivu galvanizérů, ISBN 978-80-903709-1-3, únor 2007
7. Zemanová M., Chovancová M., Pasivačné vrstvy na pulzne vylúčenom zinkovom povlaku, Sborník přednášek 40. celostátního aktivu galvanizérů, ISBN 978-80-903709-1-3, únor 2007

8. Pfeifer A.R., Shaw G., Environmentally Friendly Fastener Finishes, Metal Coatings International, PF Online Feature Article
9. Claverie S., Chaix J.P., Compatibility between cadmium and zinc-nickel deposits, European Coatings, No. 6, Vol. 83, 2007, pp. 33-40
10. Wald F., Sokol Z., Gregor D., Zkušební protokol o zkoušce předpínací síly pro metodu řízené utahování matice momentem, pootočením a kombinovanou metodou, zpráva ČVUT v Praze, Praha 2001, s. 198
11. Kreislová K., Korozní zkušebnictví v povrchových úpravách, sborník konference 38. celostátní aktiv galvanizérů, Jihlava 1. - 3. února 2005
12. Tidblad J., Kucera V., Samie F., Schreiner M., Melcher M., Kreislova K., Knotkova D., Lefevre R.A., Ionescu A., Sneath R., Varootsod C., De Santis F., Mezinskis G., Sidraba I., Henriksen J., Kobus J., Ferm M., Faller M. Reiss D., Yates T., Watt J., Hamilton R., O'Hanlon S., 2004, Publishable final report of the EU 5FP RTD Project "Model for multi-pollutant impact and assessment of threshold levels for cultural heritage" (MULTI-ASSESS). Contract number: EVK4-CT-2001-00044
13. Kobus J., Blasiak M., Pérez C., Kwiatkowski L., Effect of natural conditions on corrosion rates of zinc and zinc coating, proceeding of conference EUROCORR 2005, 4-8 September 2005, Lisbon 2005
14. Julve E., Gustems L.L., Corrosion Science, 35, 1273, 1993
15. Patč V., Vliv chromátování na životnost zinkových povlaků, Korozie a ochrana materiálů, 26, 1982, 5, str. 92-94
16. Ševčíková J., Halama M., Kašper A., Analýza pozinkovaných plechov, korodovaných v atmosféře Košíc, sborník konference AKI 2005, Prachatice, 2005
17. Fullston D., Galvanized passivation and zinc surface treatment effects on corrosion rates, Proceedings Corrosion and Prevention 2005, Gold Coast, Australia, 2005, paper 035
18. Leygraf C., Odnevall Wallinder I., Environmental aspects of zinc runoff, International Symposium Coil coated Steel: Durability, functionality and environmental aspects, 30 November 2005, Le Carré des Sciences, Paris
19. Ramanauskas R., Quintana P., Bartolo-Perez P., Diaz-Ballote L., Effect of corrosion products on the atmospheric corrosion of electrodeposited zinc and zinc alloy coatings, Corrosion, 56, No 6, 2000, pp. 588 - 597
20. Marques M.J.F., Simoes A.M., Almeida E., Anticorrosive behaviour of electrodeposited zinc coatings: prephosphated zinc and zinc-nickel alloy, proceeding from EFC conference Corrosion and Material Protection 2007, Prague, 1.-4.10.2007
21. Hubová L., Korozie zinku, Technik č. 9, 2001, str. 9
22. Kreislova K., Knotkova D., Burcher M.G., Corrosion Rate and Wash-off Rate of Zinc from Exposed Galvanized Steel – An Update, proceeding of conference Lead&Zinc'05, Kyoto, Japan
23. Almeida E., Diamantino T.C., Figueiredo M.O., Sád C.: Oxidising alternative species to chromium VI in zinc galvanised steel surface treatment. Part I – A morphological and chemical study, Surface and Coating Technology, 106 (1998), 8 - 17
24. Gardner A., Scharf J., High Performance Alternative to Hexavalent Chromium Passivation of Plated Zinc and Zinc Alloys, Society of Automotive Engineers, 2001
25. Wilcox G.D., Wharton J.A., Trans IMF 75, B141, 1997
26. Hulser P., Replacement of Hexavalent Chrome Passivations on Galvanized Steel, SurTec GmbH,
27. Le Bozec N., Nazarov A., Persson D. et al., proc. Of Electrochemical Society Meeting, paper 558, San Francisco, 2001
28. Amirudin A., Barreau C., Hellouin R., Thierry D., Prog. Org. Coat. 25, 339, 1995
29. Akiyama E., Markworth A.J., McCoy J.K. et al., J.Electrochem.Soc. 150, B83, 2003
30. Akiyama E., Markworth A.J., McCoy J.K., Frankel G.S., Xia L., McCreery R.L., Storage and Release of Soluble hexavalent Chromium from Chromate Conversion Coatings on Al Alloys – Kinetics of Release, Journal of The Electrochemical Society, 150, (2), B83-B91, 2003
31. Zhao J., Frankel G., McCreery R.L., Journal of The Electrochemical Society, 145, 2258, 1998
32. Jelinek T.W., Galvanisches Verzinken, 1982, Leuze Verlag, Saulgau
33. Buchheit R., Guan H., Laget V., Mamidipally S., Schmuty P., Self-healing chromate-free conversion coatings, Symposium Corrosion of Metals and Alloys, USA, 2000
34. Prošek T., Thierry D., sborník konference AKI 2003, Bystřice nad Pernštejnem
35. Zhao J., Frankel G., McCreery R.L., J.Electrochem. Soc., 145, 2258, 1998
36. Le Bozec N., Joiret S., Thierry D., Persson D., J.Electrochem.Soc., 150, B561, 2003
37. Prošek T., Thierry D., Corrosion, 60, 12, 1122-1133, 2004
38. Martyak N.M., McCaskie J.E., Harrison L., Met. Finish. 94, 1996, 65

39. Zhang X., Sloof W.G., Hovestad A. van Westing E.P.M., Terryn H., de Wit J.H.W., Characterization of chromate conversion coatings on zinc using XPS and SKPFM, *Surface and Coating Technology*, 197, 2005, pp. 168-176
40. Zhang X., van den Bos C., Sloof W.G., Terryn H., Hovestad A. and de Wit J.H.W., Effect of Drying Temperature on Chromate Conversion Coatings on Zinc, *Journal of Corrosion Science and Engineering*, Volume 6, 2003, Paper 57
41. Long Z.L., Zhou Y.C., Xiao L., Characterization of black chromate conversion coating on the electrodeposited zinc-iron alloy, *Applied surface science*, Vol. 218, No. 1-4, pp. 123-136, 2003
42. Thiery L., Pommier N., Hexavalent chromium-free passivation treatments in the automotive industry, Coventya SAS, France, 2004
43. Sonntag B., Sundaram V., Substitution of Cr(VI)-coating chromate coating by the European automobile industry, Atotech
44. Brunclík V., Coventya na českém trhu a s ní nové produkty vstřícné k životnímu prostředí, Sborník přednášek 40. celostátního aktivu galvanizérů, ISBN 978-80-903709-1-3, únor 2007
45. Kloubek J., Několik poznatků z technologie chromátování, sborník přednášek 38. celostátního aktivu galvanizérů, Jihlava 1.- 3.2.2005
46. Bishop C.V., Vogel R., Kochilla J.R., Wenefors Ch., Corrosion resistant films from trivalent chrome based solutions applied to electrodeposited zinc and zinc alloys, Atotech USA
47. Panagopolulos C.N., Agathocleous P.E., Papachristos V.D., Michaelides A., Sliding wear behaviour of zinc-iron alloy electrodeposits, *Surface and Coating Technology*, Vol. 123, No. 1, pp. 62-71, 2000
48. Leidheiser H., Suzuki J., *J. Electrochem., Soc.*, 128, p. 242, 1981
49. Lin C.S., Lee H.B., Hsieh S.H., Microstructure and Formability of ZnNi Alloy Electrodeposited Sheet Steel, *Metallurgical and Materials Transactions*, Vol. 31A, February 2000, pp. 475
50. Ramanauskas R., Quintana P., Maldonado L., Pomés R., Pech-Canul M.A., Corrosion resistance and microstructure of electrodeposited Zn and Zn alloy coating, *Surface and Coating Technology*, 92, 1997, pp. 16-21
51. Bruet-Hotellaz J., Bonino P., Rousset A., Structure of zinc-nickel alloy electrodeposits, *Journal of Materials Science*, 34, 1999, pp. 881-886
52. Gudaviciute L., Kalinichenko A., Juskenas R., Ramanauskas R., Pulse and reverse plating effect on the structure and corrosion properties of Zn and Zn alloy coating, *Chemija*, 2004, 15 (4), pp. 22-28
53. Liu G.Y., Lian J.S., Niu L.Y., Jiang Z.H., Investigation of nanocrystalline zinc-nickel alloy coatings in an alkaline zincate bath, *Surface and Coating Technology*, 191, 2005, pp. 59-67
54. Vilche J.R., Juttner K., Lorenz W.J., Kautek W., Paatsch W., Dean M.H., Stimming H., *J. Electrochem., Soc.*, 136, p. 3773, 1989
55. Ramanauskas R., *Appl. Surf. Sci.*, 153, p.53, 1999
56. Alfantazi A.M., Erb U., Corrosion Properties of Pulse-Plated Zinc-Nickel Alloy Coating, *Corrosion*, Vol. 52, No 11, 1996, pp. 880-888
57. Wang P.S., Liang M.R., Lee S. L., Lin J. C., The Properties of Zn-Ni electrodeposition on Aluminium Alloys, *Corrosion Prevention and Control*, Vol. 46, No. 4, 1999, pp. 27-31
58. Ivaskevic E., Selskis A., Sudavicius A., Ramanauskas R., Dealloying of electrodeposited zinc-nickel alloy coating, *Chemija*, T. 12, No 3, pp. 204 – 209, 2001
59. Aslund J., Release rates and environmental impact of zinc-nickel coatings in the automotive industry, Master of Science Thesis, KTH, Stockholm, 2006
60. Vostatek P., Perma Shield – Systémy pro nejvyšší korozní nároky, sborník přednášek 38. celostátního aktivu galvanizérů, Jihlava 1.- 3.2.2005
61. Vostatek P., Automobilový průmysl bez Cr³⁺, sborník konference Nové a progresivní technologie povrchových úprav, ČVUT, 2005
62. Dutra de Menezes D., Sathler L., Ribeiro de Oliveira J., Vidal de Castro L.C., Corrosion Resistance Evaluation of Replacement Coatings Applied to Bolts, proceeding from conference EUROCORR 2004, Nice, 2004
63. Wharton J.A., Wilcox G.D., Baldwin K.R., *Trans. IMF*, 74 (6), 1996, 210
64. Wharton J.A., Wilcox G.D., Baldwin K.R., *Trans. IMF*, 77 (4), 1999, 152
65. Mourtalier V., Gigandet M.P., Ricq L., Pagetti J., *Appl. Surf. Sci.*, 183, 2001, 1
66. Nylund A., *Aluminium Transactions*, 2(1), 2000, 121
67. Lin C. S., Fang S. K., Formation of Cerium Conversion Coatings on AZ31 Magnesium Alloys *J. Electrochem. Soc.*, Volume 152, Issue 2, pp. B54-B59, 2005

68. Kobayashi Y., Fujiwara Y., Corrosion Protection of Cerium Conversion Coating Modified with a Self-Assembled Layer of Phosphoric Acid Mono-*n*-Alkyl Ester, *Electrochem. Solid-State Lett.*, Volume 9, Issue 3, pp. B15-B18, 2006
69. Arenas M.A., Bethencourt M., Botana F.J., de Damborenea J., Marcos M., Inhibition of 5083 aluminium alloy and galvanized steel by lanthanide salts, *Corrosion Science* 43 (1), 157-170, 2001
70. Blin F., Lepry S.G., Deacon G.B., Junk P.C., Forsyth M., The nature of the surface film on steel treated with cerium and lanthanum cinnamate based corrosion inhibitors, *Corrosion Science* 48 (2), 2006
71. Xiao X., Long Y., Zhong P., Qi Y., Study of molybdate-zirconium fluoride passivating technology for zinc plating coating, *Corrosion Science and Protection Technology*, Vol. 17, No. 3, 2005, pp. 194-186
72. Tang P.T. Bech-Nielsen G., Moller P., Molybdate-Based Alternatives To Chromating As a Passivating Treatment for Zinc, Plating and Surface Finishing, November 1994, 20-23
73. Pearce C., Hexavalent chromium free finishes, Anochrome Group
74. Minas H.-J., The 2000/53/CE and the subsequent 525/CE Directives - What alternatives to Hexavalent Chromium?, Hexavalent-chromium-free zinc flake coatings, Dorken MKS-Systeme GmbH
75. Z-3746/01 Ověřování povlaků Delta-MKS, Projekt LN00B051, Dílčí projekt V10 – Korozní inženýrství, Centrum leteckého a kosmického výzkumu, 2001
76. Franquet A., van Schftinghen T., de Graeve I., Laha P., Le Pen C., Terryn H., Vereecken J., Silane coating of metal substrates, Vrije Universiteit Brussel
77. Hyung-Joon Kim, Jinming Zhang, Roe-Hoan Yoon, Gandour R., Development of environmentally friendly nonchrome conversion coating for electrogalvanized steel, *Surface and Coating Technology*, 188-189, 2004, 762-767
78. Plueddemann, E. P., *Silane Coupling Agents*, 2nd ed., Plenum Press, New York, 1991
79. van Ooij W.J., Child T. F., *CHEMTECH*, 28, 26 (1998)
80. Subramanian V., Ph. D. Dissertation, University of Cincinnati, Department of Materials Science and Engineering, 1999
81. Sundararajan G. P., M. S. Thesis, University of Cincinnati, Department of Materials, Science and Engineering, 2000
82. van Ooij W.J., *Proc. Adv. Techniques for Replacing Chromium* (Johnstown, PA: Concurrent Technologies, Corp) 421 (1996)
83. Sabata A., van Ooij W.J., Yasuda H.K., *Surf. Interface Anal.*, 20, 485 (1993)
84. Subramanian V., van Ooij W.J., *CORROSION*, 54, 204 (1998)
85. Zhu D., Ph. D. Dissertation, University of Cincinnati, Department of Materials, Science and Engineering, 2002
86. Bexell U., Grehk T.M., A corrosion study of hot-dip galvanized steel sheet pre-treated with γ -mercaptopropyltrimethoxysilane, *Surface and Coating Technology*. Vol. 201, No 8, 2007, pp. 4734-4742
87. Wang X., Sun Y., Liu S., H.Sun. Y.Sheng, Preparation and corrosion characterization of organic-inorganic hybrid coatings, *Corrosion Science and Protection Technology*, Vol. 18, No.4, 2006, pp. 292-294
88. Hughes A.E., Nikpour T., Influence of salt fog fallout on the failure of chromated aluminium alloy 2024-T3 panels in neutral salt fog, *Corrosion*, Vol. 61, No. 3, 2005, pp. 285-291
89. van Schftinghen T., PhD studie, Vrije Universiteit Brussel, v tisku
90. Simon C., *Nanosized Silica Coatings As An Alternative To Cr-Pre-treatments of Steels*
91. Maurin G., Nogueira R.P., Persello J., Pommier N., *New Silica-based Coating for the protection of Electrogalvanized Steel against Corrosion*, proceedings of EUROCORR 2004, Nice, 2004
92. Simon C., Latyr N.A., Pommier N., *Optimisation of Nanosized Silica Formulations for Corrosion Protection of Electrogalvanised Steels*, proceeding from conference ICEPAM 2004
93. Vyskočil J., *Technologie PVD patří v řadě odvětví mezi stěžejní*, MM průmyslové spektrum, 6-2006, str. 14-15
94. Machníková E., Jiříček I., Vošta J.: *Korozní odolnost iontově nanosených povlaků na ocelovém substrátu*, studentská vědecká činnost, VŠCHT
95. Nie S., Cai X., Xiong S., *Corrosion resistance of alternatively deposited layers of electroless Ni-P and electroplated Zn-Ni on cast steel substrate in neutral 5 wt-% NaCl solution*, *Corrosion Engineering, Science and Technology*, Vol, 41, No. 1, March 2006, pp. 51-66
96. BREF - *Návrh referenčního dokumentu o nejlepších dostupných technikách pro povrchové úpravy kovů a plastů s použitím elektrolytických nebo chemických postupů*, MPO, červenec 2004

97. Grasso L., Serge Fantoli A., Ienco M.G., Oinasco M.R., Angelini E., Rosalbino F., Corrosion Resistance of Cr(III) Based Conversion Layer on Zinc Coatings in Comparison with a Traditional Cr(IV) Based Passivation Treatment, *la metallurgia italiana*, 6/2006, str. 31-39
98. Zhao J., Frankel G., McCreery R.L., *Journal of the Electrochemical Society* 145 (1998), pp. 2258-2264
99. Chidambaram D., Jaime Vasquez M., Halada G.P., Clayton C.R., *Surface and Interface Analysis* 35 (2003), pp. 226-230
100. Furman S.A., Scholes F.H., Hughes A.E., Jamieson D.N., Macrae C.M., Glenn A.M., Corrosion in artificial defects. II Chromate reaction, *Corrosion Science* 48 (2006), pp. 1827-1847
101. Scholes F.H., Furman S.A., Hughes A.E., Nikpour T., Wright N., Curtis P.R., Macrae C.M., Intem S., Hill A.J., *Progress in Organic Coatings*, submitted for publication
102. Kreislová K., Korozní chování slitinových elektrolytických povlaků ZnNi, *MM Průmyslové spektrum*, č. 4, duben 2006, ISSN 1212-2572, pp.56-57
103. Kreislová K., L. Kopecký, Korozní zkoušky slitinových ZnNi povlaků, *Sborník přednášek a prezentací 3. mezinárodní odborný seminář Progresivní a netradiční technologie povrchových úprav*, Brno 23.-24.11.2006, ISBN 80-239-8275-3, str. 10-20
104. Eremiáš B., Převorovský D., Faltus J., 4th International Power Cycle Chemistry Conference IAPWS proceedings, Praha, září 2002
105. Fabri Miranda F.J., Margarit I.C.P., Mattos O.R., Marcia O.E., Wiart R., Corrosion behaviour of zinc-nickel alloy electrodeposited coatings, *Corrosion*, Vol. 55, No. 8, 1999, pp. 732-742
106. Lambert M.R., Hart R.G., Townsend H.E., Corrosion mechanism of Zn-Ni alloy electrodeposited coatings, SAE report 831817, proceedings of the 2nd automotive corrosion prevention conference, 1983, USA, pp. 81-87
107. Kreislová K., Svoboda Z., Kvapil J., Kreibich V., Hlaváček V., Korozní vlastnosti lamelových zinkových povlaků, sborník konference the 1st regional Trencin V4 Networking on R&D, 15.-16.4.2004, Trenčín, Slovenská republika
108. Strom M., Strom G., A statistically designed study of atmospheric corrosion simulating automotive field conditions under laboratory conditions – final Volvo report on the AISI cosmetic corrosion set of materials, P 268, proceedings of the 6th Automotive Corrosion and Prevention Conference, USA, 1993, pp. 117- 135
109. Le Bozec N., Blandin N., Thierry D., Accelerated corrosion tests in the automotive industry: a comparison of the performance towards cosmetic corrosion, proceeding of EUROCORR 2007, 9.-13.9.2007, Freiburg,
110. Skar J.I., Isacsson M., Galvanic corrosion of die cast magnesium exposed on vehicles and in accelerated laboratory tests, SAE Technical Paper No. 2006-01-0255
111. Fujita S., Mizuno D., Corrosion and corrosion test methods of zinc coated steel sheets on automobiles, *Corrosion Science* 49 (2007), pp. 211 – 219
112. Knotkova D., Kreislova K., Changes in corrosion rates in atmospheres with changing corrosivity, proceeding from EFC conference Corrosion and Material Protection 2007, Prague, 1.-4.10.2007
113. Kreislová K., Aplikace nové BAT technologie v automobilovém a elektrotechnickém průmyslu, náhrada toxického chrómu Cr^{VI} v povrchových úpravách, sborník Envikongres Brno 2006, 24.5.2006