



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ
ÚSTAV MATERIÁLOVÝCH VĚD A INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING

PASIVACE HLINÍKU A HLINÍKOVÝCH SLITIN V PASIVAČNÍCH LÁZNÍCH BEZ SLOUČENIN CHROMU

PASSIVATION OF ALUMINUM AND ALUMINUM ALLOYS IN PASSIVATION BATHS
WITHOUT CHROMIUM COMPOUNDS

DIPLOMOVÁ PRÁCE
MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

Bc. PAVEL MACHÁČ

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

Ing. EVA NOVOTNÁ, Ph.D., Paed IGIP

BRNO 2010

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství

Ústav materiálových věd a inženýrství

Akademický rok: 2009/2010

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

student(ka): Bc. Pavel Macháč

který/která studuje v **magisterském navazujícím studijním programu**

obor: **Materiálové inženýrství (3911T011)**

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma diplomové práce:

Pasivace hliníku a hliníkových slitin v pasivačních lázních bez sloučenin Cr6+

v anglickém jazyce:

Passivation of Aluminum and Aluminum Alloys in passivation baths without Cr6+ Compounds

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Studium korozní odolnosti pasivovaných povrchů hliníku a hliníkových slitin při zkouškách v umělých atmosférách

Cíle diplomové práce:

Charakteristika pasivační účinnosti na hliníku a hliníkových slitinách při použití přípravků bez sloučenin chromu

Seznam odborné literatury:

- 1.Roberge, Pierre R.: Handbook of corrosion engineering. 2000
- 2.Ash, M., Ash, I.: Handbook of preservatives . 2004
- 3.ČSN 03 8135 Ochrana proti korozi. Kovy, slitiny a kovové povlaky. Korozní zkoušky v kapalinách a parách. Všeobecné požadavky. 1990

další literární a internetové prameny podle aktuální potřeby

Vedoucí diplomové práce: Ing. Eva Novotná, Ph.D., Paed IGIP

Termín odevzdání diplomové práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2009/2010.

V Brně, dne 22.1.2010

L.S.

prof. Ing. Ivo Dlouhý, CSc.
Ředitel ústavu

prof. RNDr. Miroslav Doupovec, CSc.
Děkan fakulty

Abstrakt

Tato diplomová práce se zabývá hodnocením účinnosti ochranných konverzních povlaků vzniklých pasivací kovů a jejich slitin v přípravcích bez sloučenin chromu. V teoretické části je nejdříve přiblížena problematika elektrochemické koroze kovů, následně jsou pak uvedeny různé možnosti ochrany proti korozi. Hlavní část je přitom věnována chromátovým konverzním povlakům, popisu jejich ochranné účinnosti (včetně unikátní schopnosti jejich samozhojování) a dále popisu nových konverzních povlaků bez sloučenin chromu jako možných alternativních náhrad povlaků chromátových, jejichž použití je díky obsahu šestimocného chromu, jenž je vysoce toxický, oxidující a také karcinogenní a tím tak vysoce nebezpečný jak pro životní prostředí, tak pro lidské zdraví, omezováno.

Experimentální část je věnována hodnocení účinnosti konkrétního konverzního povlaku, nahrazujícího v různých aplikacích již poměrně běžně povlaky chromátové. Jedná se o povlak vzniklý pasivací chráněného kovu či slitiny v zirkoničitanovém přípravku Pragokor BP, který neobsahuje sloučeniny chromu ani jiné toxické a ekologicky závadné látky. Dále byl rovněž testován vliv utěsnění vzniklého povlaku v přípravku Pragokor Seal Al a dalších úprav zahrnujících vytvoření dodatečného povlaku konzervačního vosku WAXENG nebo povlaku zinku vytvořeného za studena. Účinnost uvedených povlakových systémů pak byla hodnocena na hliníku a oceli a to prostřednictvím laboratorní urychlené a atmosférické korozní zkoušky.

Klíčová slova

Elektrochemická koroze, pasivace, konverzní povlaky, chromátové konverzní povlaky, zirkoničitanový přípravek Pragokor BP, korozní zkoušky.

Abstract

This diploma thesis deals with evaluation of efficiency of protection conversion coatings created by passivation metals and alloys in passivation baths without chromium compounds. The theoretical part is initially concerned with question of electrochemical corrosion of metals, consequently there are mentioned different methods of corrosion protection. The main section of theoretical part of this thesis deals with chromate conversion coatings, description of their protective efficiency (including their unique self-healing effect) and then with account of new chromate-free conversion coatings occurring as chromate alternatives, whose usage is constrained because of their content of hexavalent chromium, which is highly toxic, oxidizing and also carcinogenic and thereby very dangerous for human body and the environment.

Experimental part of this thesis is concerned with evaluation of efficiency of particular conversion coating which is quite commonly use in some applications as chromate alternative. It is chromate-free conversion coating which is created by passivation of metals or alloys in passivation bath Pragokor BP, which contains zirconium fluorocomplexes and is without any chromium or other toxic or ecologically unhealthy compounds. The influence of sealing of the coating in preparation Pragokor Seal Al and also other surface treatments such as application of conservation wax WAXENG or cold application of zinc coating were tested too. Efficiency of mentioned surface treatments was then evaluated on aluminum and steel by laboratory accelerated and atmospheric corrosion testing.

Keywords

Electrochemical corrosion, passivation, conversion coating, chromate conversion coating, preparation Pragokor BP containing zirconium fluorocomplexes, corrosion tests.

MACHÁČ, P. *Pasivace hliníku a hliníkových slitin v pasivačních lázních bez sloučenin chromu*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2010. 130 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Eva Novotná, Ph.D., Paed IGIP.

Tímto bych chtěl poděkovat vedoucí diplomové práce Ing. Evě Novotné, Ph.D., Paed IGIP za cenné připomínky, rady, trpělivost a čas, který mi věnovala při přípravě této práce.

Prohlašuji, že jsem na předkládané diplomové práci pracoval samostatně dle pokynů vedoucího diplomové práce a s použitím uvedené literatury.

V Brně dne

.....
Podpis diplomanta

1. ÚVOD	8
2. CÍLE PRÁCE.....	10
3. TEORETICKÁ ČÁST	11
3.1 KOROZE.....	11
3.1.1 <i>Definice koroze</i>	11
3.1.2 <i>Základní rozdělení a mechanismy koroze</i>	12
3.1.3 <i>Chemická koroze</i>	12
3.1.4 <i>Elektrochemická koroze</i>	13
3.1.4.1 <i>Mechanismus elektrochemické koroze</i>	13
3.1.4.2 <i>Depolarizační reakce</i>	15
3.1.4.3 <i>Anodické rozpouštění kovů</i>	15
3.1.4.4 <i>Kinetika elektrochemické koroze</i>	18
3.1.4.5 <i>Pasivita</i>	20
3.1.5 <i>Dělení koroze</i>	27
3.1.5.1 <i>Dělení podle korozního prostředí</i>	27
3.1.5.2 <i>Dělení podle materiálu</i>	27
3.1.5.3 <i>Nejběžnější dělení koroze kovů v elektrolytech</i>	28
3.2 OCHRANA PROTI KOROZI	29
3.2.1 <i>Volba vhodného materiálu</i>	29
3.2.2 <i>Vhodné konstrukční řešení a technologie výroby</i>	30
3.2.3 <i>Ochranné povlaky</i>	31
3.2.3.1 <i>Předúpravy povrchu materiálů</i>	32
3.2.3.2 <i>Kovové povlaky</i>	33
3.2.3.3 <i>Anorganické povlaky</i>	34
3.2.3.4 <i>Organické povlaky</i>	39
3.2.4 <i>Úprava korozního prostředí</i>	41
3.2.4.1 <i>Destimulace prostředí</i>	42
3.2.4.2 <i>Změna fyzikálních parametrů prostředí</i>	42
3.2.4.3 <i>Inhibice korozních procesů</i>	43
3.2.5 <i>Elektrochemická ochrana</i>	44
3.2.5.1 <i>Anodická ochrana</i>	44
3.2.5.2 <i>Katodická ochrana</i>	44
3.3 CHROMÁTOVÉ KONVERZNÍ POVLAKY	45
3.3.1 <i>Úvod</i>	45
3.3.2 <i>Historie</i>	46
3.3.3 <i>Tvorba konverzních chromátových povlaků</i>	46
3.3.3.1 <i>Faktory ovlivňující tvorbu konverzních chromátových povlaků</i>	46
3.3.3.2 <i>Typy konverzních chromátových povlaků</i>	48
3.3.3.3 <i>Postup výroby konverzních chromátových povlaků</i>	51
3.3.4 <i>Morfologie, struktura a složení konverzních chromátových povlaků</i>	51
3.3.5 <i>Vlastnosti konverzních chromátových povlaků</i>	53
3.3.5.1 <i>Korozní ochrana a její mechanismus</i>	53
3.3.5.2 <i>Zlepšení přilnavosti nátěrů</i>	56
3.3.5.3 <i>Stárnutí a ohřev povlaků</i>	56
3.4 KONVERZNÍ POVLAKY BEZ SLOUČENIN ŠESTIMOCNÉHO CHROMU	57
3.4.1 <i>Povlaky vytvářené z roztoku trojmocného chromu</i>	58
3.4.2 <i>Povlaky na bázi zirkonia a titanu</i>	59

3.4.3 Povlaky na bázi ceru	60
3.4.3.1 Cerátování.....	60
3.4.3.2 Cerem modifikované böhmitové povlaky	61
3.4.4 Sol-gel metody	62
3.4.5 Povlaky na bázi manganu.....	63
3.4.5.1 Tvorba oxidu obsahujícího mangan v alkalických podmínkách	63
3.4.5.2 Manganové konverzní povlaky	63
3.4.6 Povlaky na bázi kobaltu.....	64
3.4.7 Povlaky na bázi molybdenu	65
3.4.8 Samosestavené monomolekulární vrstvy (SAM).....	66
3.4.9 Vodivé polymery	66
3.4.10 Silany	67
4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	69
4.1 EXPERIMENTÁLNÍ MATERIÁL	69
4.2 PŘÍPRAVA VZORKŮ	69
4.2.1 Výroba vzorků.....	69
4.2.2 Tvorba ochranných povlaků	70
4.2.2.1 Pasivace v přípravku Pragokor BP	70
4.2.2.2 Pasivace a následné utěsnění v přípravku Pragokor Seal Al	72
4.2.2.3 Povlak konzervačního vosku	74
4.2.2.4 Zinkový povlak.....	75
4.3 DRUHY KOROZNÍCH ZKOUŠEK.....	77
4.4 ZVOLENÉ DRUHY ZKOUŠEK A JEJICH METODIKA	78
4.4.1 Laboratorní urychlená zkouška	78
4.4.2 Atmosférická zkouška	82
4.5 VYHODNOCENÍ VÝSLEDKŮ.....	83
4.5.1 Ochranné povlaky na hliníku.....	84
4.5.1.1 První porušení ochranných povlaků	84
4.5.1.2 Hodnocení změny vzhledu vzorků	85
4.5.1.3 Hodnocení nerovnoměrné koroze.....	94
4.5.1.4 Metalografické vyhodnocení	94
4.5.2 Ochranné povlaky na oceli.....	98
4.5.2.1 První porušení ochranných povlaků	99
4.5.2.2 Hodnocení změny vzhledu vzorků	100
4.5.2.3 Kvantifikace koroze určením hmotnostních úbytků.....	111
4.5.2.4 Metalografické vyhodnocení	114
5. DISKUZE VÝSLEDKŮ	120
5.1 OCHRANNÉ POVLAKY NA HLINÍKU	120
5.2 OCHRANNÉ POVLAKY NA OCELI.....	121
6. ZÁVĚR	123
7. SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ	124
8. SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ.....	129
9. SEZNAM PŘÍLOH	130

1. Úvod

Pod pojmem koroze si lidé často vybaví proces způsobující znehodnocení materiálu působením okolního prostředí, přičemž většinou vyvstane na mysl klasická červenohnědá rez, charakteristická pro ocelové výrobky. Málokdo si však již uvědomuje, jak velký problém koroze materiálů ve skutečnosti představuje. Koroze totiž způsobuje obrovské škody nejenom na samotném napadeném materiálu, jak by se mohlo často na první pohled jevit. Je však třeba zamyslet se poněkud hlouběji a uvědomit si, že s tímto nežádoucím jevem jsou právě naopak neodmyslitelně spojené také další škody a to hned v několika sférách, především pak v ekonomické a ekologické a v neposlední řadě jsou to také škody na zdraví, v nejhorším případě až na životech.

O tom, že koroze je opravdu vážným problémem z hlediska ekonomiky svědčí například fakt, že ze světové produkce kovů je každoročně 10 až 12% nevratně zničeno jejich přeměnou v korozní produkty. Každá osmá až desátá vysoká pec na světě tak pracuje pouze na kompenzaci korozních ztrát [1]. Na 35. ročníku tradiční konference projektování a provozu povrchových úprav tak odborníci z oblasti povrchových úprav vyhlásili tvrdý boj proti korozi. V přednášce prof. Ing. P. Nováka z VŠCHT zde bylo uvedeno, že korozi kovů přichází Česká republika ročně téměř o 160 miliard Kč, což je pro představu hodnota asi 80x vyšší než roční ztráty způsobené požáry. Ztráty jsou způsobeny tím, že korozi nelze zcela zabránit, ale také tím, že nejsou dostatečně využívány současné technické možnosti protikorozní ochrany. Aplikací současných technologií by bylo možné ztráty snížit o 20-30% [2]. Uvedená hodnota 160 miliard Kč ročně je podle mého názoru opravdu vysoká a zpočátku se mi zdálo, že až nereálné číslo (pro srovnání schodek státního rozpočtu pro rok 2009 poznamenaný světovou ekonomickou krizí byl (v historii České republiky rekordních) 192,4 miliardy korun [3]), ale bohužel není vůbec nadnesené, neboť se běžně uvádí, že v České republice vznikají vlivem přímých ztrát koroze škody ve výši 3 až 4 % hrubého domácího produktu jehož hodnota pro rok 2009 byla podle českého statistického úřadu 3630,4 mld. korun [4], z toho 3 resp. 4% je přibližně 109 až 145 mld. Přímé korozní ztráty zahrnují především náklady na protikorozní ochranu a její udržování, dále však zahrnují také znehodnocení vlastního materiálu a tak toto číslo zřejmě není zas tak nereálné, když si uvědomíme, že odhadovaná plocha kovového fondu v ČR je přes 10 mld. m², z toho pouze asi 65% je chráněno povlakem, kdežto 35% (tj. zhruba 3 až 4 mld. m²) je naprosto nechráněno. Navíc vedle přímých korozních ztrát existují ještě ztráty nepřímé, což jsou například ztráty způsobené snížením nebo zastavením výroby v důsledku poškození daného zařízení korozi, náklady na renovace, likvidaci havárií, atd. Škody způsobené vlivem nepřímých ztrát koroze jsou často bohužel ještě vyšší než v případě ztrát přímých, jsou proto většinou také významnější, avšak jejich odhad je mnohem obtížnější.

Z uvedených čísel musí být myslím každému zřejmé, že význam protikorozní ochrany je obrovský a neměl by tak být v žádném případě podceňován. Základním principem protikorozní ochrany je přitom prevence koroze a tím snížení ztrát vznikajících jejím vlivem. Snížení finančních ztrát je jistě velmi důležité, avšak význam protikorozní ochrany spočívá rovněž ve snížení možného obecného ohrožení, způsobeného například netěsností systémů rozvádějících nebo skladujících hořlavé, výbušné nebo toxické látky, případně narušením statiky ocelových nebo železobetonových konstrukcí a mnohým dalším. V historii se objevuje nemalé množství nehod, havárií či dokonce obrovských katastrof způsobených právě podceněním protikorozní ochrany. Jasným příkladem z této oblasti je zajisté katastrofa v Bhópálu v Indii (1984), což je největší známá průmyslová havárie v historii, při které během prvních 3 dnů po jejím uskutečnění zemřelo přibližně 8000 lidí a odhaduje se, že do dnešního dne jich zemřelo dalších přibližně 20 000 [5]. V chemické továrně tehdy během nehody uniklo do okolí cca 40 tun vysoce toxického metylizokyanátu, kyanovodíku a dalších látek poškozujících lidské zdraví. Katastrofa byla způsobena vniknutím většího množství vody do

zásobníku metylizokyanátu, což mělo za následek náhlý nárůst teploty a tlaku. Následná exploze uvolnila jedovatý mrak uvedených nebezpečných látek, který byl roznesen do okolí. Jedním z hlavních viníků této katastrofy byla bohužel právě koroze, která porušila stěny nádrží. Podobných případů havárií způsobených korozi existuje celá řada, přitom se vždy nemusí jednat pouze o havárie postihující lidské zdraví či životy. Vlivem korze určitých systémů dochází často například k rozsáhlému znečištění životního prostředí.

K zabránění těchto situací by měl pomoci především kvalitní systém protikorozi ochrany a také monitoring případné koroze. Paradoxem přitom je, že používaný systém protikorozi ochrany, který má zabraňovat nehodám vedoucím mimo jiné právě ke znečištění životního prostředí, je často k tomuto prostředí sám velmi necitlivý.

Vlastní systém protikorozi ochrany je velmi složitý a zahrnuje velké množství různých možností a metod, které jsou založeny na odlišných principech a mechanismech vedoucích k zabránění nebo alespoň zpomalení korozi procesu. O těchto jednotlivých možnostech boje proti korozi bude následně podrobněji pojednáno v teoretické části této práce. Jak již však bylo zmíněno, možnosti systému protikorozi ochrany jsou nesmírně rozsáhlé, proto je práce zaměřena převážně na jeden typ ochrany, kterým jsou anorganické konverzní povlaky typické především pro ošetření hliníku a jeho slitin. Mezi nejpoužívanější typ těchto povlaků patřila dlouhou dobu pasivace součástí v lázních obsahující šestimocný chrom, tzv. chromátování, kterému je proto v práci věnována značná pozornost. Tento typ ochrany se sice vyznačuje vynikající protikorozi odolností výrobků tímto způsobem ošetřených, avšak bohužel je to právě jeden z případů, který není zrovna příznivý k lidskému zdraví a k životnímu prostředí, jelikož zahrnuje sloučeniny šestimocného chromu. Tyto sloučeniny jsou totiž silně toxické a navíc také rakovinotvorné. Z těchto důvodů je věnováno velké úsilí eliminaci šestimocného chromu v procesech vytváření konverzních povlaků a tím omezení zdravotního rizika na pracovišti, respektive možnosti znečištění životního prostředí. V poslední době tak můžeme zaznamenat obrovský rozvoj ve vývoji nových, tzv. bezchromanových povlaků, to je povlaků alternativních k chromátování z hlediska jejich protikorozi účinnosti, avšak vznikajících v pasivačních lázních bez sloučenin šestimocného chromu a tak značně šetrnějších k lidskému zdraví i k životnímu prostředí. Přehled nejnámějších ze skupiny těchto povlaků a jejich stručná charakteristika jsou rovněž uvedeny v závěru teoretické části této práce. Jeden z těchto povlaků, konkrétně ten, který je ze skupiny alternativních povlaků chromátování v dnešní době nejpoužívanější, je následně v experimentální části práce zkoumán z hlediska účinnosti protikorozi ochrany jím poskytované.

2. Cíle práce

Cílem této práce je seznámit se podrobněji s problematikou koroze kovových materiálů, obzvláště pak s korozi elektrochemickou ve vodném prostředí. Dalším cílem je potom rozbor problematiky ochrany proti korozi, především se zaměřením na nové konverzní ochranné povlaky bez sloučenin šestimocného chromu, používané hlavně k ochraně hliníku a jeho slitin jako náhrada za dosud velmi rozšířené, bohužel však lidskému zdraví i životnímu prostředí nebezpečné chromátování.

Hlavním cílem experimentální části je pak seznámení se s problematikou technologického postupu vytváření konverzních ochranných povlaků, vznikajících pasivací hliníku a jeho slitin v přípravných neobsahujících sloučeniny chromu, a následná charakteristika jejich ochranné účinnosti proti korozi provedením modifikovaných korozních zkoušek.

3. Teoretická část

3.1 Koroze

Je jasné, že o protikorozi ochraně nelze hovořit bez toho, aniž by bylo nejdříve uvedeno alespoň něco málo o samotné korozi. Koroze je však fenomén, o němž by šlo napsat nepřeborné množství různých informací a postřehů. Jelikož má být však tato práce zaměřena především na protikorozi ochranu, budou v této kapitole uvedeny pouze základy koroze, nezbytné pro další pochopení mechanismů jednotlivých metod protikorozi ochrany.

Co je to koroze? Koroze je v podstatě velmi jednoduchý jev, jenž je způsobován samotnou přírodou, která tak člověka svým způsobem jakoby trestá za to, že se naučil oddělovat některé atomy, které ona už miliony let téměř nerozlučně spojuje. Kovy se totiž v přírodě vyskytují v drtivé většině v podobě oxidů. To, co horníci těží, není čisté železo, ale ruda, což chemicky představuje oxid železa, tedy železo svázané s kyslíkem. Úkolem hutního průmyslu je potom tyto prvky od sebe oddělit a získat užitečný kov. K tomu, aby tedy lidé mohli používat kovy, musí k jejich výrobě a úpravě dodat určité množství energie. Vzniká tak energeticky bohatý produkt, kov, který však zpravidla není v prostředí stabilní a podléhá samovolně korozi, při které přechází do stabilnějšího stavu s menším obsahem energie a méně uspořádanou strukturou, do korozních produktů, které jsou vzhledem i složením blízké výchozí surovině pro výrobu - rudě. Proto je také někdy koroze označována za metalurgii obráceně [6]. Velmi vtipný, zároveň však hodně výstižný výrok pak pronesl Manuel Morcillo, ředitel španělského Národního výzkumného metalurgického ústavu: „Tak jako se o člověku říká, prach jsi a v prach se obrátíš, platí o kovech, že oxidy jsou a v oxidy se obrátí.“ [7]. Jak bude uvedeno dále, o některých kovech toto platí více, o jiných méně a o malé skupince kovů to dokonce neplatí vůbec.

3.1.1 Definice koroze

V literatuře existuje mnoho různých definic pojmu koroze, jako jedna z nejuvýstižnějších mně však připadá tato: „Koroze je chemický nebo chemickofyzikální proces interakce kovového materiálu (výrobku) s prostředím, který zapříčiňuje tvorbu korozních produktů a jehož důsledkem je ovlivnění spolehlivosti materiálu (výrobku) na určité hladině pravděpodobnosti“ [1]. Právě tuto definici jsem uvedl proto, neboť z jejího znění jsou velmi dobře patrné tři dílčí úrovně pojetí pojmu koroze:

- koroze jako chemický či chemickofyzikální proces (tj. hledisko korozní vědy, která tak studuje především mechanismus a také kinetiku tohoto procesu)
- koroze jako ovlivnění spolehlivosti výrobku = důsledek procesu (tj. hledisko korozního inženýrství, zkoumající znehodnocení materiálu v důsledku koroze)
- koroze jako jevová forma = korozní produkt (významné jsou především forma, složení a vlastnosti korozních produktů)

Vzájemné prolínání korozní vědy a korozního inženýrství s teorií a praxí spolehlivosti technických výrobků za současného využití poznatků teorie pravděpodobnosti je potom významné především při predikci životnosti výrobku v daných provozních podmínkách (tj. v daném korozním prostředí). Z definice dále vyplývá, že základními činiteli korozního procesu jsou daný kovový materiál a korozní prostředí, mezi nimiž dochází k vzájemné

interakci. Tato interakce však probíhá za určitých podmínek, které jsou tvořeny celou řadou dalších, neméně významných činitelů. Přehled všech těchto základních korozních činitelů je uveden v tab. 3.1.1-1 [1].

Tab. 3.1.1-1 Přehled základních činitelů korozního systému [1]

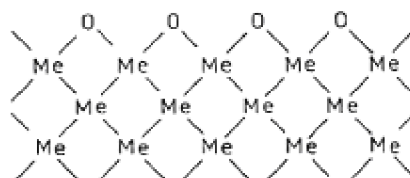
činitelé materiálu	chemické složení kovu, resp. slitiny
	struktura a její nehomogenity
	vnitřní pnutí v kovu
	přítomnost nečistot a nežádoucích příměsí
	jakost povrchu
	čistota povrchu
činitelé konstrukce	kombinace materiálů (materiálová skladba)
	konstrukční uspořádání
	druh spojování
činitelé prostředí	chemické složení a jeho různorodost
	přítomnost stimulantů nebo inhibitorů koroze
	oxidačně-redukční vlastnosti
	teplota a teplotní změny
	mechanické vlivy
	hydrodynamické podmínky
	přítomnost tuhé fáze
chemický a fyzikální charakter tuhé fáze	
časový činitel	čas interakce
	četnost časových intervalů interakce předpokládaného průběhu
	četnost časových intervalů interakce při nesplnění podmínek průběhu

3.1.2 Základní rozdělení a mechanismy koroze

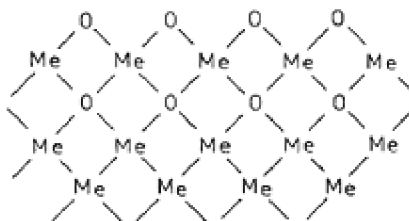
Základní rozdělení korozních procesů je na korozi chemickou a elektrochemickou. Hlavní rozdíl spočívá v tom, že chemická koroze narozdíl od koroze elektrochemické probíhá v nevodivých prostředích. Z toho tedy plyne, že elektrochemická koroze probíhá naopak v prostředích elektricky, přesněji iontově vodivých, tj. v elektrolytech. Ačkoli by se mohlo zdát, že oba tyto typy koroze a mechanismy jejich působení musí být zákonitě naprosto odlišné, opak je pravdou. V první teorii elektrochemické koroze, kterou založil již v roce 1830 De la Rive, je sice ještě mechanismus chemické a elektrochemické koroze ostře oddělen, avšak novější teorie z roku 1938 založená na nových poznatcích v oboru elektrochemie uvedených Frumkinem a následně aplikovaných na korozní děje Wagnerem a Traudem, již vede ke sblížení názorů na mechanismus chemické a elektrochemické reakční kinetiky, a tím tedy také ke sblížení dříve odlišných názorů na mechanismus koroze ve vodivých a nevodivých prostředích. Tento směr vývoje názorů je ostatně logičtější již vzhledem k tomu, že v obou případech koroze se jedná o oxidačně redukční chemickou reakci mezi kovem a jeho prostředím [8].

3.1.3 Chemická koroze

Tato koroze je charakteristická tím, že narozdíl od elektrochemické probíhá v nevodivých prostředích a to většinou v plynech. Při vlastním procesu chemické koroze potom dochází k přímé interakci materiálu s tímto plynem, kdy nejprve dochází k adsorpci plynu na mezifázovém rozhraní (tj. na kovovém povrchu) a následně pak k tvorbě vlastních korozních produktů (většinou oxidů, sulfidů, atd.), jak je vidět na obr. 3.1.3-1 [1].



a)



b)

**Obr. 3.1.3-1 Chemická koroze kovu v prostředí obsahujícím kyslík [1];
a) adsorpce kyslíku na povrchu, b) vznik vrstvy oxidu**

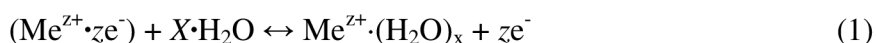
Vznik vlastních korozních zplodin při chemické korozi je tedy podmíněn chemickou reakcí mezi materiálem a prostředím, tato reakce však probíhá bez účasti elektrolytu a tedy bez vzniku elektrochemického článku [9]. Typickým případem chemické koroze je například koroze kovů v plynech za vysokých teplot (vznik okují).

3.1.4 Elektrochemická koroze

Tato koroze je typická tím, že probíhá v elektrolytech, a že při ní dochází ke vzniku elektrochemického článku (galvanického nebo koncentračního) a tedy k přenosu elektronů na větší vzdálenost, tj. k průchodu elektrického proudu [9]. Tento typ korozních procesů probíhá ve velmi významných a rozšířených korozních prostředích, jakými jsou například atmosféra, voda, roztoky kyselin, zásad, solí, atd. Z toho důvodu bude o elektrochemické korozi a jejím mechanismu pojednáno trochu podrobněji.

3.1.4.1 Mechanismus elektrochemické koroze

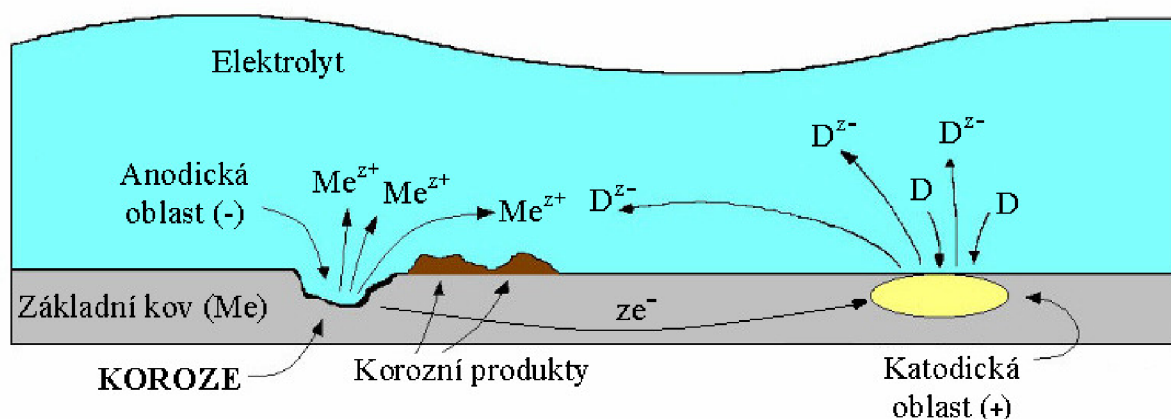
Jak již bylo uvedeno, k elektrochemické korozi materiálu dochází v přítomnosti elektrolytu. Ponořením kovu do elektrolytu, ve kterém je termodynamicky nestabilní, se tento kov stává elektrodou a jeho povrchové ionatomy se snaží přejít do roztoku ve formě iontů, resp. hydratovaných iontů. To lze popsat následující jednoduchou rovnicí:



Vystupující ionatom přitom za sebou v kovu zanechává příslušný počet elektronů, v důsledku čehož vznikne na fázovém rozhraní mezi kovem a kapalinou rozvrstvení elektrických nábojů. Kov nabývá oproti kapalině zápornější náboj. Toto rozvrstvení má za následek vznik přitažlivých sil mezi opačně nabitými částicemi a zablokování děje za vzniku elektrické dvojvrstvy a ustáleného stavu mezi vybižením iontů a rozpouštěním povrchových iontomů. Úhrnná rychlost rozpouštění je tak nulová. Hovoříme o tzv. polarizaci děje. Aby děj probíhal dále tak rychle jako je tomu ve skutečnosti, je třeba jakýmkoliv způsobem porušit rovnováhu přitažlivých sil v dvojvrstvě. Zrušení těchto přitažlivých sil se při korozi uskutečňuje tím, že některá složka prostředí přijímá elektrony, které zůstávají v kovu a tím se sama redukuje. To lze opět popsat jednoduchou rovnicí:



Složka prostředí, která se této reakce zúčastňuje, se nazývá depolarizátor. Soustava kov-korozní prostředí je tedy soustavou dvou vzájemně se ovlivňujících redox systémů (anodického a katodického), ve které součást prostředí oxiduje kov na jeho ionty (tzv. anodická oxidace kovu) a sama se redukuje příjmem elektronů kovu (tzv. katodická redukce depolarizátoru) [8]. To je zjednodušeně zobrazeno na obr. 3.1.4.1-1 [10].



Anodická reakce (oxidace (rozpuštění) kovu): $(Me^{z+} \cdot ze^-) + X \cdot H_2O \rightarrow Me^{z+} \cdot (H_2O)_x + ze^-$

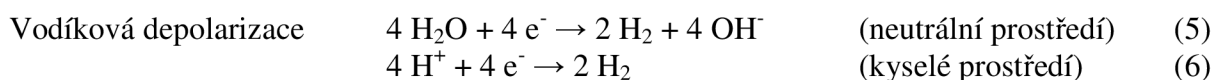
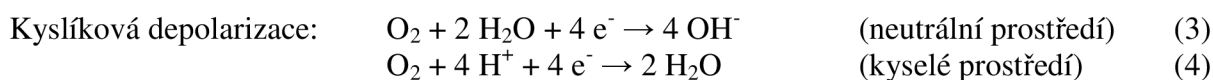
Katodická reakce (redukce depolarizátoru): $D + ze^- \rightarrow D^{z-}$

Obr. 3.1.4.1-1 Schéma elektrochemického korozního procesu [10]

Na tomto obrázku je naznačeno, že anodická a katodická reakce, představující dohromady korozní proces, probíhají každá na jiném místě povrchu. Obecně však platí, že mohou probíhat také na tomtéž místě, to však pouze v případě zcela homogenní plochy kovu (např. plocha monokrystalu) a také zcela homogenního složení roztoku po celé ploše dotyku s kovem. V technické praxi jsou však jak na povrchu kovu, tak ve složení roztoku určité nehomogenity, které vedou k tomu, že rychlost anodické a katodické reakce není ve všech místech povrchu stejná. Obě tyto dílčí reakce se tak přesunují na rozdílná místa korodujícího kovu, mezi kterými pak probíhá měřitelný elektrický proud – vzniká tzv. korozní článek, který je pro elektrochemickou korozi charakteristický, nikoliv však nutný, jak bylo nejprve uváděno v původní teorii elektrochemické koroze (De la Rive - 1830), která tak nepřipouštěla možnost průběhu koroze na zcela homogenních površích. Současná teorie elektrochemické koroze (Wagner, Traud - 1938) vychází sice taktéž z představ iniciace a průběhu korozního procesu heterogenně na daném povrchu, avšak nepovažuje už toto za podmínku nutnou a připouští tak i možnost koroze zcela homogenního povrchu ve zcela homogenním roztoku, kde dílčí anodická i katodická reakce probíhají na totožném místě povrchu. V praxi však platí, že jednotlivé dílčí reakce korozního procesu stejně v drtivé většině případů probíhají na jiných místech povrchu a to i v případě, kdy na kovový povrch lze v daném roztoku elektrolytu pohlížet jako na zcela homogenní elektrodu. V tomto případě mluvíme o tzv. korozních mikročláncích, tvořených v důsledku existence mikronehomogenit povrchu materiálu či prostředí.

3.1.4.2 Depolarizační reakce

Jako depolarizátory mohou fungovat různé složky elektrolytu, ve vodných prostředích jsou to však nejčastěji ionty vodíku (tzv. koroze s vodíkovou depolarizací) nebo rozpuštěný kyslík (tzv. koroze s kyslíkovou depolarizací). V uvedených případech pak mají depolarizační reakce následující tvar [6]:



3.1.4.3 Anodické rozpouštění kovů

Jak již bylo zmíněno výše, vložením kovu do elektrolytu obsahujícího ionty tohoto kovu, stává se tento kov elektrodou, na které probíhá elektrodová reakce, která ve zjednodušeném tvaru vypadá takto:



Mezi změnou volné entalpie ΔG (Gibbsovy energie) této reakce, jejíž záporná (kladná) hodnota určuje možnost (nemožnost) samovolného průběhu uvažované reakce, a elektrodovým potenciálem dané kovové elektrody existuje následující vztah

$$\Delta G = -zFE, \quad (8)$$

kde z je počet elektronů vyměněných při reakci (tj. změna mocenství), F je Faradayův náboj (= 96 484 C) a E je elektrodový potenciál [8].

Pro průběh elektrodové reakce, a tím také koroze daného kovu, má tedy hodnota elektrodového potenciálu velký význam. Pro rovnovážný stav mezi elektrodou a roztokem pak existuje přesně definovaný tzv. rovnovážný potenciál E_r . Jestliže je hodnota potenciálu povrchu elektrody E rovna potenciálu rovnovážnému E_r , pak nemůže tato reakce navenek probíhat ani ve směru redukce, ani ve směru oxidace. Jedná se tedy o stav dynamické rovnováhy, kdy je rychlost redukční i oxidační reakce stejná. Elektrodová reakce může probíhat teprve tehdy, jestliže potenciál povrchu elektrody je odlišný od potenciálu rovnovážného, tedy za platnosti vztahu

$$E - E_r = \eta \neq 0, \quad (9)$$

kde η je tzv. přepětí reakce. Tato veličina je nesmírně důležitá, neboť vyjadřuje nejen možnost či nemožnost průběhu reakce, ale také zároveň hnací sílu dané reakce, jelikož je úměrná změně volné entalpie reakce dle vztahu

$$\Delta G = -zF(E - E_r) = -zF\eta \quad (10)$$

V případě, že hodnota $\eta > 0$, běží reakce ve směru oxidace a naopak při $\eta < 0$ běží reakce ve směru redukce.

Z uvedených vztahů vyplývá, že rovnovážný potenciál E_r má pro průběh korozních reakcí poměrně zásadní význam a je definován tzv. Nernstovým – Petersovým vztahem [1]

$$E_r = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{Me}^{z+}} \quad (11)$$

z něhož vyplývá, že hodnota rovnovážného potenciálu závisí jednak na termodynamické stabilitě daného kovového materiálu, vyjádřené jeho standardním elektrodoým potenciálem E^0 (tj. na elektrochemické ušlechtilosti kovu) a také na aktivitě iontů kovu v roztoku. Ze vztahu dále vyplývá, že standardní potenciál kovu je vlastně roven rovnovážnému potenciálu a sice za standardních podmínek. Hodnota standardního potenciálu pak udává, jak moc ochotně dochází k přeměně kovu na jeho ionty, tj. k jeho oxidaci. Čím kladnější je tato hodnota, tím je kov ušlechtilejší a tedy stabilnější. Naopak, čím je hodnota E^0 zápornější, tím je kov méně ušlechtilý a tím snadněji a ochotněji probíhá jeho přeměna v ionty. Hodnotu elektrodoého potenciálu nelze stanovit absolutně, ale je měřitelná proti druhé srovnávací (referenční) elektrodě. Standardní rovnovážné potenciály elektrochemických reakcí jsou smluvně tabelovány proti tzv. vodíkové elektrodě, pro kterou byla hodnota jejího rovnovážného potenciálu smluvně prohlášena za nulovou při všech teplotách [6].

Podle takto získaných hodnot standardních elektrodoých potenciálů různých kovů (viz. tab. 3.1.4.3-1 [1]) lze tyto kovy seřadit do tzv. řady elektrochemické (termodynamické) ušlechtilosti kovů.

Tab. 3.1.4.3-1 Standardní potenciály E^0 vybraných kovů a některých jejich reakcí [1]

Kov	Elektrodová reakce	Standardní potenciál E^0 [V]
Hořčík	$Mg \rightarrow Mg^{2+} + 2e^-$	-2,37
Niob	$Nb \rightarrow Nb^{3+} + 3e^-$	-1,86
Hliník	$Al \rightarrow Al^{3+} + 3e^-$	-1,66
Titan	$Ti \rightarrow Ti^{3+} + 3e^-$	-1,21
Vanad	$V \rightarrow V^{2+} + 2e^-$	-1,18
Mangan	$Mn \rightarrow Mn^{2+} + 2e^-$	-1,18
Zinek	$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$	-0,76
Chrom	$Cr \rightarrow Cr^{3+} + 3e^-$	-0,74
Železo	$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$	-0,44
Kadmium	$Cd \rightarrow Cd^{2+} + 2e^-$	-0,40
Nikl	$Ni \rightarrow Ni^{2+} + 2e^-$	-0,25
Molybden	$Mo \rightarrow Mo^{3+} + 3e^-$	-0,20
Cín	$Sn \rightarrow Sn^{2+} + 2e^-$	-0,14
Železo	$Fe \rightarrow Fe^{3+} + 3e^-$	-0,04
Měď	$Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^-$	0,34
Měď	$Cu \rightarrow Cu^+ + e^-$	0,52
Stříbro	$Ag \rightarrow Ag^+ + e^-$	0,80
Platina	$Pt \rightarrow Pt^{3+} + 3e^-$	1,19
Zlato	$Au \rightarrow Au^+ + e^-$	1,68

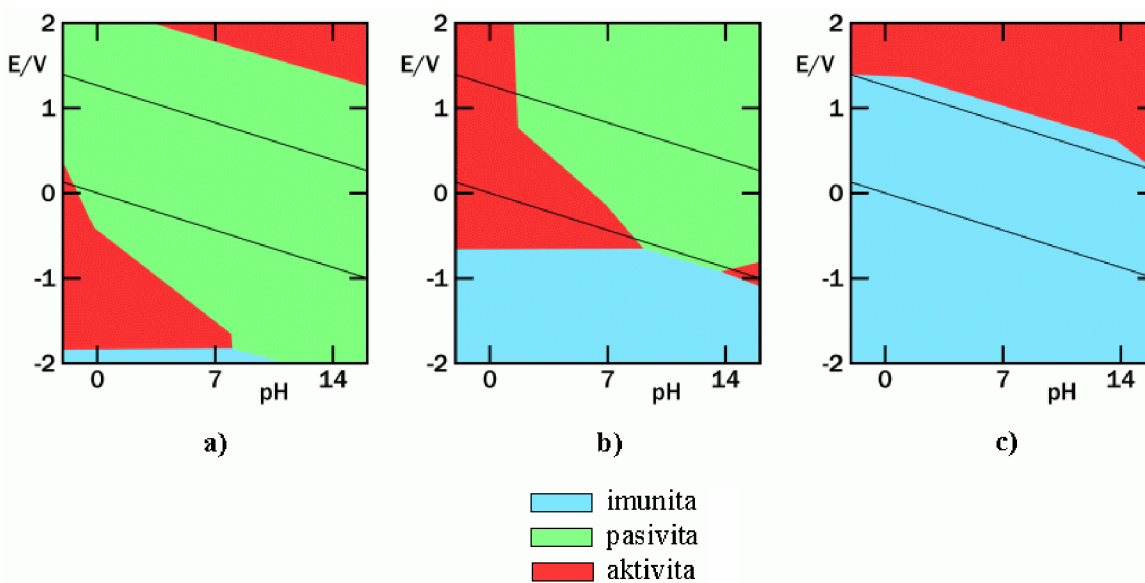
Podle postavení v této řadě jsou pak někdy kovy hodnoceny také z hlediska jejich korozní odolnosti, což je však velmi nepřesné, neboť i kovy elektrochemicky méně ušlechtilé mohou být poměrně značně korozně odolné, jak je ostatně patrné z obr. 3.1.4.3-1 [8]. Je to způsobeno především tím, že řada ušlechtilosti kovů vychází z podmínky rovnováhy s ionty příslušného kovu v roztoku, ale korozní prostředí obsahuje těchto iontů obvykle jen velmi málo a rovnováha je dosahována jen velmi zřídka. Hlavní však je, že řada sestavená podle ušlechtilosti kovů nepočítá se vznikem tuhých korozních produktů a s tím spojeným možným přechodem kovu do pasivního stavu (viz. níže) [6]. Je proto důležité si uvědomit, že korozní odolnost kovu není dána pouze jeho termodynamickou stabilitou (tedy odolností proti oxidaci), ale naopak, že mnohem více záleží na kinetice koroze, čili na tom, jak rychle koroze kovu v daných podmínkách probíhá.

Elektrochemická ušlechtilost	Korozní odolnost
Mg	Mn
Al	Mg
Ti	Zn
Zr	Cd
Mn	Fe
Zn	Sn
Cr	Al
Fe	Pb
Cd	Ni
Ni	Cu
Sn	Cr
Pb	Ag
Cu	Ti
Ag	Zr
Au	Au
Pt	Pt

Obr. 3.1.4.3-1 Srovnání elektrochemické ušlechtilosti a průměrné korozní odolnosti vybraných kovů [8]

Je tedy zřejmé, že řada termodynamické ušlechtilosti kovů není pro posuzování jejich korozní odolnosti vhodná. Tomuto účelu mnohem lépe vyhovují diagramy potenciál – pH, tzv. Pourbaix diagramy (Obr. 3.1.4.3-2 [6]), které tedy poskytují spolehlivější a dokonalejší vodítko k posuzování korozní odolnosti kovů než řada standardních potenciálů. Tyto diagramy poprvé sestavil M.Pourbaix, po němž jsou také pojmenovány. Na vodorovné ose těchto diagramů je hodnota pH korozního prostředí, na vertikální ose pak potenciál E , který lze do jisté míry pokládat za míru oxidační schopnosti prostředí vyjádřenou tzv. redox potenciálem, což je měřitelná veličina na inertní elektrodě. Diagramy $E - pH$ vymezují oblasti oxidační schopnosti prostředí a pH, v nichž je termodynamicky stabilní buď kov (*imunita*), jeho ionty (*aktivita = koroze*), nebo nerozpustné sloučeniny (oxidy, hydroxidy), jejichž vlivem je korozní proces často velmi razantně zpomalen nebo téměř zastaven (*pasivita*) [6]. Pasivita je velmi významnou vlastností některých kovů a proto jí bude dále v textu věnována samostatná kapitola.

Pomocí diagramů potenciál – pH lze provést zhodnocení jednotlivých kovů buď podle jejich termodynamické ušlechtilosti, tj. pouze podle jejich imunity, nebo podle jejich tzv. praktické ušlechtilosti, zahrnující jak imunitu, tak také pasivitu. Seřadí-li se tedy kovy podle velikosti ploch vymezujících pouze jejich imunitu, obdrží se tzv. termodynamická stupnice, která se dost podobá řadě standardních potenciálů. Seřazením kovů dle velikosti ploch vymezujících imunitu a zároveň pasivitu se získá stupnice praktické ušlechtilosti. Tyto dvě stupnice se mohou v řadě případů značně lišit (viz. obr. 3.1.4.3-1 [8]), je však jasné, že korozní odolnost kovu vystihuje lépe stupnice praktické ušlechtilosti, která totiž uvažuje odolnost kovu způsobenou jak imunitou, tak také pasivitou. A tak kov označovaný pomocí termodynamické stupnice za neušlechtilý (tj. termodynamicky nestabilní) může díky tvorbě ochranných vrstev v daném korozním prostředí natolik zpomalit korozní děje, že pak bude korozně odolnější, než kov za daných podmínek termodynamicky stabilnější [8].



**Obr. 3.1.4.3-2 Pourbaix diagramy vybraných kovů [6];
a) titan, b) železo, c) zlato**

Z uvedeného obrázku lze vyvodit, že jak titan, tak zlato, jsou velmi korozně odolné kovy, přičemž jejich odolnost je založena na zcela odlišném principu. Odolnost zlata je dána jeho vysokou termodynamickou stabilitou, čili ušlechtilostí (elektrodotový potenciál $E^0 = 1,68$ V), zatímco titan, označovaný jako neušlechtilý kov (elektrodotový potenciál $E^0 = -1,21$ V) získává svou korozní odolnost díky snadné tvorbě ochranné pasivní vrstvy.

3.1.4.4 Kinetika elektrochemické koroze

Jak již bylo naznačeno v předchozím textu, kinetika korozního procesu je stejně tak důležitá, ne-li dokonce ještě důležitější než jeho termodynamika. Rychlost elektrochemické reakce probíhající na elektrodě je možno vyjádřit elektrickým proudem podle vztahu [1]:

$$\frac{m}{\tau} = \frac{M}{z \cdot F} \cdot I \quad (12)$$

kde m/τ je rychlost reakce (hmotnost zkorodovaného kovu m za čas τ), M je molární hmotnost kovu, I je procházející proud, z je počet vyměněných elektronů při dané elektrochemické přeměně a F je Faradayův náboj (96 487 C/mol).

V oblasti koroze se pak pro vyjádření rychlosti korozního procesu často využívá právě toho, že úbytek kovu za určitý čas je úměrný prošlému proudu, respektive proudové hustotě j (tj. proudu vztáženému na jednotku plochy). Pro hrubý odhad odpovídá číselná hodnota proudové hustoty v $A \cdot m^{-2}$ přibližně korozní rychlosti v mm za rok [6]. Hodnota této proudové hustoty tak potom vyjadřuje míru rychlosti daného korozního procesu. Je však třeba si uvědomit, že pokud jde o samotný korozní proces, nejedná se o jediný děj, nýbrž o několik dílčích dějů, které se navíc mohou vzájemně ovlivňovat. Výčet těchto jednotlivých dějů by byl poměrně složitý, v podstatě se však jedná o tyto tři základní děje:

- transportní děje přivádějící reagující složky korozního prostředí k povrchu kovu,
- interakce kovu a prostředí (chemické děje),
- transportní děje odvádějící reakční produkty od povrchu kovu,

přičemž jeden nebo více těchto dějů může omezovat rychlost koroze. Jelikož se v případě korozního procesu totiž často jedná o řadu následných, vzájemně závislých reakcí a dějů, uplatňuje se zde obecně platné pravidlo pro následné reakce, a sice, že výsledná rychlost úhrnného děje (koroze) je omezena rychlostí nejpomalejší z následných reakcí [8]. Tímto nejpomalejším dějem přitom může být libovolný pochod a navíc hraje svou roli i to, zda při daném korozním procesu vnikají rozpustné či nerozpustné korozní zplodiny. V případě, že nejpomalejším dějem je transport látek k fázovému rozhraní (nebo od něj), je rychlost koroze dána rychlostí tohoto transportu – zpravidla difuze. V případě, že nejpomalejším dějem je průběh korozních reakcí (oxidační a/nebo redukční), je rychlost koroze určena rychlostí těchto reakcí, které lze vyjádřit následujícími vztahy [1]:

$$\circ \text{ anodický děj: } \quad j_a = j_0 \cdot \exp\left[\frac{\alpha z F}{RT} \cdot \eta\right] \quad (13)$$

$$\circ \text{ katodický děj: } \quad j_k = -j_0 \cdot \exp\left[-\frac{(1-\alpha) z F}{RT} \cdot \eta\right] \quad (14)$$

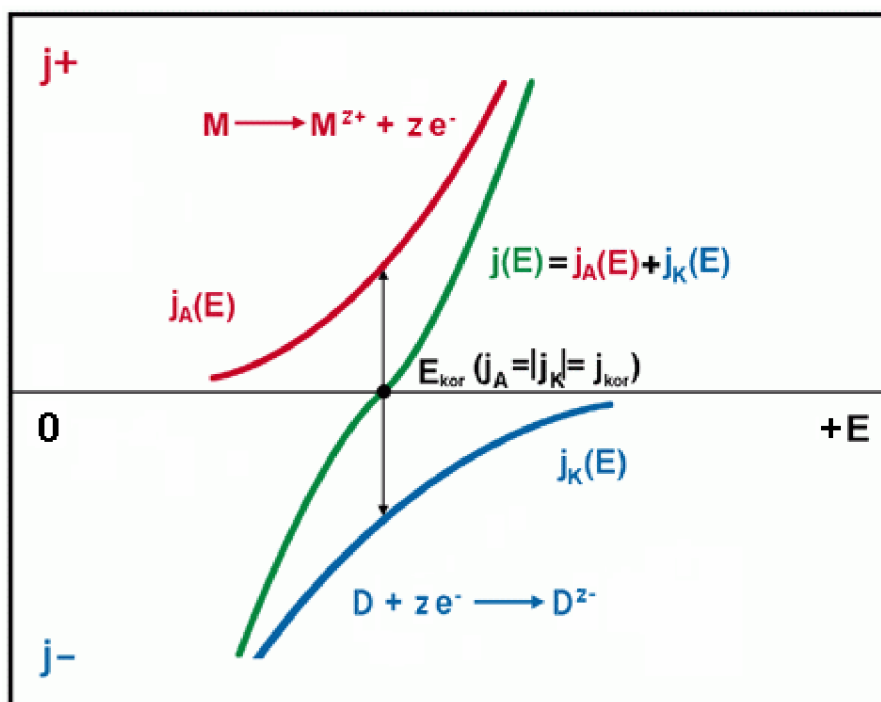
v nichž j_0 jsou výměnné proudové hustoty elektrodoých reakcí, η jejich přepětí a α koeficient elektrodové reakce [8]. Toto vyjádření rychlostí pomocí dílčích proudových hustot naznačuje, že rychlosti jsou v obou případech exponenciálně závislé na přepětí dané reakce. To je patrné také z grafického vyjádření těchto vztahů, známého pod pojmem korozní diagram (obr. 3.1.4.4-1 [6]). Oba hlavní dílčí děje korozního procesu - anodický a katodický probíhají tedy rychlostí podle uvedených rovnic, přitom však musí být splněna podmínka elektroneutality tím, že součet dílčích proudových hustot je roven nule:

$$j_a + j_k = 0 \quad (15)$$

To je dáno tím, že elektrony vznikající při anodické oxidaci kovu se nemohou nikde hromadit a musí být bezprostředně spotřebovány katodickou depolarizační reakcí, podobně jako nemohou v elektrolytu převládat aniony nad kationy, nebo naopak. Touto podmínkou jsou tak oba děje vzájemně svázány a nazývají se tzv. *spřažené děje*. Přitom potenciál daného systému E se vždy samovolně posune na takovou hodnotu, aby byla tato podmínka splněna, a tedy aby se obě rychlosti dílčích dějů vyrovnaly. Potenciál, který se tímto způsobem samovolně ustaví, se nazývá smíšený, respektive tzv. *korozní potenciál* E_{kor} (obr. 3.1.4.4-1 [6]). Při korozním potenciálu je pak tedy celkový proud nulový, to znamená že platí

$$j_a = -j_k = j_{kor} \quad (16)$$

kde j_{kor} je tzv. korozní proudová hustota (tj. míra rychlosti daného korozního procesu).



Obr. 3.1.4.4-1 Korozní diagram, $j = f(E)$ [6]

Uvedené křivky na obr. 3.1.4.4-1 [6] znázorňují závislost mezi potenciálem E a rychlostí koroze vyjádřenou proudovou hustotou. Červená a modrá křivka vyjadřují rychlost dílčích reakcí (anodické ($j_a = f(E)$) a katodické ($j_k = f(E)$) reakce) a tudíž se nazývají tzv. dílčí polarizační křivky, zelená je potom součtová křivka těchto dvou křivek, vyjadřuje celkovou rychlost elektrodové reakce ($j = f(E)$) a nazývá se celková polarizační křivka. Její matematické vyjádření udává tzv. Butlerova-Volmerova rovnice [1]:

$$j = j_0 \cdot \left[\exp\left(\frac{\alpha z F}{RT} \cdot \eta\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha) z F}{RT} \cdot \eta\right) \right] \quad (17)$$

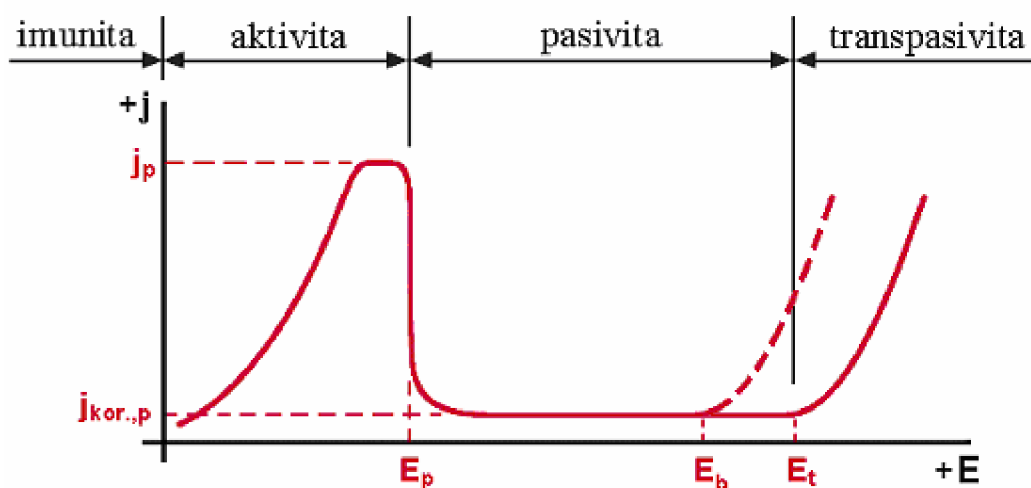
3.1.4.5 Pasivita

Jak už bylo zmíněno v předchozím textu, korozní proces zahrnuje dva hlavní dílčí děje: výstup iontů kovu do roztoku (oxidační reakce) a interakci oxidační složky prostředí s elektrony zbylými v kovu (redukční reakce). Oba tyto děje jsou svou povahou chemické a v jejich průběhu se tak na fázovém rozhraní hromadí reakční produkty, tj. ionty kovu a produkty depolarizační reakce. Podle vzájemných vztahů těchto reakčních produktů a také jejich vztahů k ostatním složkám roztoku potom rozeznáváme jejich tři hlavní formy a sice reakční zplodiny rozpustné, nerozpustné a plynné. Typ formy korozních zplodin pak podstatným způsobem ovlivňuje průběh další koroze. V případě, že korozní produkty jsou rozpustné nebo nerozpustné, ale neizolují povrch kovu (ponechávají aspoň místy přímý styk kovu a roztoku), probíhá koroze tak, že ionty kovu jsou transportovány od povrchu kovu do prostředí a naopak složky prostředí procházejí vrstvou korozních produktů k povrchu. Tento typ korozních dějů je obvykle poměrně rychlý a je označován jako *koroze v aktivním stavu*. V druhém případě, kdy vznikající korozní zplodiny jsou tuhé, nerozpustné a vytvářejí na kovovém povrchu homogenní vrstvu oddělující kov od korozního prostředí, probíhá koroze rozpouštěním této vrstvy. Tento děj je obvykle hodně pomalý a nazývá se *koroze v pasivním stavu*. Vedle těchto dvou stavů pak existuje ještě třetí, tzv. *imunní stav*, kdy koroze neprobíhá, neboť její průběh není termodynamicky možný. Z uvedeného vyplývá, že v pasivním stavu

dochází ke zpomalení korozního děje a proto je studium pasivity velmi významné. Toto studium probíhá už téměř 200 let a přitom stále příčiny a definice pasivace nebyly doposud jednoznačně určeny.

V současné době existují dvě hlavní teorie pasivního stavu kovů. První teorie je tzv. adsorpčně-bariérová, podle které dochází k výraznému zpomalení anodického rozpouštění kovu adsorpcí méně než jedné vrstvy atomů kyslíku na povrchu, čímž dochází k zablokování aktivních center tohoto povrchu. Účinek kyslíku se tak blíží účinkům adsorpčních inhibitorů. Druhá teorie (teorie bariérově-pasivačních vrstev [1]) vychází z představy vzniku větší trojrozměrné vrstvy na povrchu, složené z oxidů či jiných sloučenin daného kovu. Obě tyto teorie jsou v podstatě založeny na samovolném vzniku bariéry, která odděluje povrch kovu od daného korozního prostředí, tím zpomaluje jejich vzájemnou interakci a daný kov tak chrání. Mezi teoriemi tak neexistuje ostrá hranice, což je v souladu také s praxí, kdy se většinou jedná o jejich vzájemnou kombinaci.

Obecně lze však říct, že pasivita je jev, při kterém dochází k výraznému zpomalování anodického děje (koroze) daného kovu a to za podmínek, kdy podle hodnoty termodynamické ušlechtilosti by kov měl být v korozně aktivním stavu [1]. To je zřejmé také z obr. 3.1.4.5-1 [6], na kterém je zobrazena polarizační křivka dílčího anodického děje pasivovatelného kovu, která je poměrně jednoduše dostupná měřením.



Obr. 3.1.4.5-1 Polarizační křivka anodického děje pasivovatelného kovu [6];

E_p – pasivační potenciál

E_b – průrazový potenciál

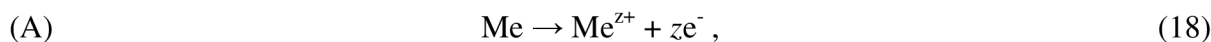
E_t – transpasivační potenciál

j_p – kritická pasivační proudová hustota

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

Mechanismus pasivace

Uvedený obrázek 3.1.4.5-1 [6] je v souřadnicích potenciál – proudová hustota, které však mohou být pro zjednodušení nahrazeny obecnějšími souřadnicemi rychlost koroze – míra oxidační schopnosti prostředí. Z obrázku vyplývá, že rychlost anodického rozpouštění kovu v aktivní oblasti (reakce A),



popsanou rovnicí (13) nelze libovolně zvyšovat rostoucím potenciálem E, respektive přepětím η . Tato rychlost může být totiž omezena jednak rychlostí transportních dějů a především pak tím, že při dostatečně velkém přepětí může být dosaženo potenciálu, který odpovídá termodynamickým podmínkám vhodným pro uskutečnění jiné reakce, a sice reakce vedoucí ke vzniku oxidu či jiné pevné sloučeniny (reakce B):



Postupným zvyšováním přepětí vzrůstá tedy rychlost reakce (A) dle vztahu (13), a to až do hodnot, kdy za daných okolností (určité podmínky difuze a konvekce elektrolytu) vzroste koncentrace kovových iontů u povrchu elektrody natolik, že dojde k překročení součinu rozpustnosti kovového hydroxidu, či jiné soli daného kovu. Vznikají tak tedy tuhé produkty anodické reakce, nazývané primární pasivní vrstva. Rychlost rozpouštění této vrstvy je potom sice již řídicí pro rychlost anodického děje, oproti rychlosti rozpouštění klasické oxidační pasivní vrstvy je však tato rychlost ještě poměrně vysoká a primární pasivní vrstva tak zpravidla ještě neposkytuje kovu vhodné ochranné vlastnosti. Maximální rychlost, které může reakce (A) dosáhnout zvyšováním přepětí je vyjádřena tzv. kritickou pasivační proudovou hustotou j_p , charakteristickou pro daný kov a dané prostředí. Jedná se o proudovou hustotu, po jejímž dosažení vzniká primární pasivní vrstva. Překročí-li pak anodický děj tuto rychlost, proběhne reakce (B), čímž vznikne vlastní oxidační pasivní vrstva.

Kritická pasivační proudová hustota

Z předchozího textu vyplývá, že kritická pasivační proudová hustota je významnou kinetickou charakteristikou, která v podstatě udává proud potřebný k zapasivování jednotky povrchu kovu (obvykle 10 až 10^4 Am^{-2} [6]) a charakterizuje tak vlastně schopnost tohoto kovu přecházet do pasivního stavu, tedy jeho tzv. pasivovatelnost. Hodnota j_p , jež může být určena měřením, je přitom ovlivňována mnoha faktory. Je to například vliv součinu rozpustnosti sloučeniny tvořící primární pasivní vrstvu, který je pro případ vznikajícího jednomocného iontu kovu dán vztahem

$$K_s = [\text{Me}^+] \cdot [\text{A}^-] \quad (20)$$

Sloučenina tvořící primární pasivní vrstvu pak vzniká při překročení tohoto součinu rozpustnosti. Jednoduchou matematickou úpravou vztahu (20) dostáváme vztah

$$[\text{Me}^+] = \frac{K_s}{[\text{A}^-]} \quad (21)$$

z něhož je patrné, že čím vyšší je hodnota součinu rozpustnosti K_s , tím vyšší je také koncentrace kovového kationu na povrchu (vznikajícího anodickou reakcí v aktivním stavu), potřebná k vytvoření primární pasivní vrstvy a tím pádem také vyšší hodnota j_p . Závislost mezi j_p a koncentrací anionu $[\text{A}^-]$ je přesně opačná. Pokud je navíc vznikající sloučeninou hydroxid daného kovu, je uvedeným anionem $[\text{A}^-]$ anion hydroxylový $[\text{OH}^-]$ a hodnota j_p je tak ovlivněna také hodnotou pH roztoku. Ze vztahu (21) je zřejmé, že kritická pasivační proudová hustota závisí na koncentraci anionu nepřímo úměrně, je tedy nižší při vyšší koncentraci $[\text{OH}^-]$, tj. při vyšší hodnotě pH a naopak.

Výrazný vliv na hodnotu kritické pasivační proudové hustoty má také teplota, která jednak ovlivňuje rozpustnost sloučenin tvořících primární pasivní vrstvu a jednak ovlivňuje také rychlost transportních dějů u povrchu elektrody, konkrétně pak difuzi kovového kationu od

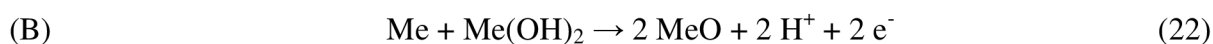
povrchu kovu. Ve většině případů platí, že s rostoucí teplotou roste hodnota j_p , neboť roste rozpustnost sloučenin tvořících primární pasivní vrstvu (viz. vztah (21): vyšší $K_s \Rightarrow$ vyšší j_p) a také se zvyšuje rychlost difuze iontů kovu od povrchu, což má opět za následek vyšší potřebnou rychlost anodického děje k vytvoření primární pasivní vrstvy, tj. vyšší hodnotu j_p . Zvýšení teploty se může za určitých podmínek projevit i opačným způsobem, a to v případě, kdy by vyšší teplota podmiňovala vznik jiného typu primární vrstvy s menší rozpustností.

Hodnota j_p závisí také na dalších faktorech ovlivňujících rychlost difuze kovových iontů v elektrolytu, případně konvekci tohoto elektrolytu. Tímto faktorem je např. pohyb roztoku (samovolný či nucený), který urychluje transport kovových iontů od povrchu, tím oddaluje dosažení hodnoty součinu rozpustnosti sloučeniny tvořící primární vrstvu a zvyšuje tím hodnotu kritické pasivační proudové hustoty.

Pasivační potenciál

Jak dále vyplývá z obrázku 3.1.4.5-1 [6], po překročení určité kritické hodnoty potenciálu dochází k výraznému zpomalení anodického děje, tj. rozpouštění kovu. Jinými slovy dochází k vlastní pasivaci kovu. Touto kritickou hodnotou potenciálu je tzv. pasivační potenciál E_p , jenž odpovídá potenciálu dostatečnému pro průběh reakce tvorby oxidu (či jiné pevné sloučeniny) na kovu, tj. reakce (19). Tím dochází k vytvoření vlastní pasivní vrstvy, jež má u řady kovů výrazný ochranný účinek.

Vzhledem k obtížnému transportu vody primární pasivní vrstvou však častěji dochází k reakci základního kovu s kyslíkem vázaným v primární vrstvě. Reakce typu (B), tj. reakce vedoucí ke vzniku oxidické pasivní vrstvy, pak nemá tvar rovnice (19), ale pro dvojmocný kov může vypadat např. takto [8]:



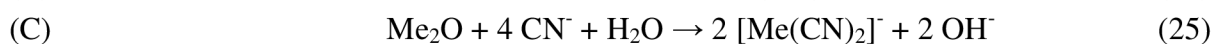
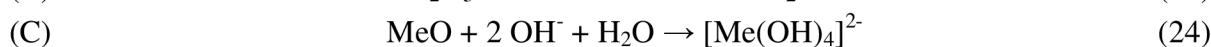
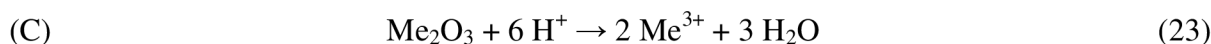
Růst pasivní vrstvy

Po dosažení termodynamických podmínek vhodných pro reakci vzniku oxidové vrstvy (tj. reakce (19) či (22)) jsou dány podmínky také pro její další růst. Rychlost růstu oxidové vrstvy přitom závisí především na možnostech transportu kovových, respektive i kyslíkových iontů již existující vrstvou. Při rostoucí tloušťce vrstvy se tento transport zpomaluje a tím se zpomaluje také její růst. To lze vysvětlit následujícími ději. Vzniklá oxidická pasivní vrstva může mít různou strukturu, od amorfni až po krystalickou. Většinou se jedná právě o strukturu krystalickou, která však obsahuje hodně poruch a to především vlivem časté nestechiometrie chemického složení. Vrstva má tak strukturu, která svým charakterem odpovídá struktuře polovodičů. Zmíněné ionty jsou přes tuto vrstvu transportovány difuzí přes její poruchy. Tato difuze by za normálních teplot byla pomalá, v daném případě je však urychlována jednak koncentračním gradientem poruch napříč vrstvou mezi rozhraními kov-vrstva a vrstva-roztok a jednak elektrickým polem působícím na vrstvu. A tak při konstantním rozdílu koncentrací poruch na rozhraní vrstvy a při konstantním elektrickém napětí dochází při rostoucí tloušťce vrstvy k postupnému snižování gradientu koncentrace poruch a také k poklesu intenzity el. pole a tím ke zpomalení nebo dokonce až k zastavení difuze a tedy ke zpomalení či zastavení růstu vrstvy.

Koroze v pasivním stavu

Jak bylo řečeno, po vytvoření pasivní vrstvy dochází k výraznému zpomalení koroze, avšak ne k jejímu úplnému zastavení. V pasivním stavu tedy koroze také probíhá, ale velmi pomalu a také poněkud jiným způsobem. Pasivní vrstva vytvoří mezi kovem a roztokem kompaktní bariéru, která brání jejich vzájemnému styku a přímé interakci. V tomto stavu je to

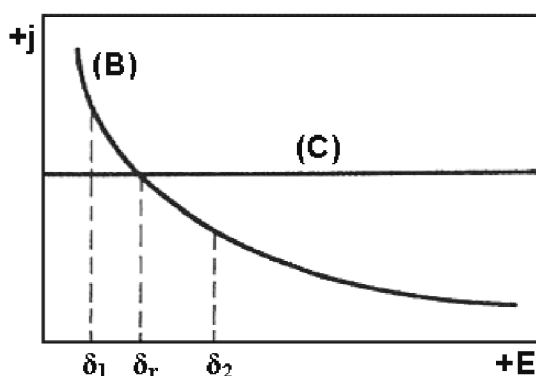
pak však sama vrstva, která je nyní v přímém styku s daným korozním prostředím a je jím podle svého charakteru více či méně napadána a to např. reakcemi tohoto typu (C) [8]:



Z uvedených rovnic je patrné, že reakce charakterizující rozpouštění pasivní vrstvy nejsou oxidačně-redukční (kov zůstává ve stejném oxidačním stupni) a tím pádem rychlost rozpouštění těchto vrstev, tj. rychlost koroze v pasivním stavu, je nezávislá na potenciálu. To je ve shodě také s průběhem anodické polarizační křivky v pasivní oblasti (viz. obr. 3.1.4.5-1 [6]). Rozhodujícím faktorem pro rychlost koroze v pasivním stavu, která je vyjádřena tzv. korozní proudovou hustotou v pasivním stavu $j_{\text{kor.,p}}$, je rozpustnost pasivní vrstvy v daném korozním prostředí. Čím je rozpustnost sloučenin tvořících pasivní vrstvu nižší, tím nižší je také rychlost koroze v pasivním stavu. Rozpustnost vrstvy však není jediným faktorem ovlivňujícím rychlost koroze v pasivním stavu. Neméně důležitá je samozřejmě také jejich homogenita a bezpórovitost.

Tloušťka pasivní vrstvy

Co se týká tloušťky pasivní vrstvy, její hodnotu nelze vyslovit s všeobecnou platností, neboť závisí nejen na daném základním materiálu, ale také na agresivitě daného prostředí. Jak bylo uvedeno výše, koroze v pasivním stavu odpovídající rychlosti rozpouštění pasivní vrstvy probíhá jako reakce na rozhraní pasivní vrstva-elektrolyt a lze tedy předpokládat, že není na tloušťce vrstvy závislá (obr.3.1.4.5-2 [8]). Naopak pro rychlost růstu této vrstvy platí ve vztahu k její tloušťce silná závislost, která již byla rovněž popsána v předchozím textu (rychlost růstu se s přibývajícím tloušťkou zpomaluje) a graficky je opět zobrazena na obr. 3.1.4.5-2 [8]. Hlavní princip ustavení tloušťky pasivní vrstvy na daném kovu v daném korozním prostředí pak spočívá v tom, že tloušťka vrstvy bude taková, při které jsou rychlosti jejího růstu a destrukce stejné, tj. jsou stejné rychlosti reakcí typu (B) a (C). Hodnota tloušťky vrstvy δ_r je tedy určena ustavením jakési dynamické rovnováhy mezi rychlostí jejího růstu a rozpouštěním, jak je také patrné z obr. 3.1.4.5-2 [8].



Obr. 3.1.4.5-2 Ustálení tloušťky pasivní vrstvy na hodnotě δ_r , kdy se vyrovnávají rychlosti reakcí růstu (B) a rozpouštění vrstvy (C) [8]

Tloušťka vrstvy se tedy ustálí na hodnotě δ_r . Pokud je vrstva z nějakého důvodu tenčí (δ_1), je rychlejší růst vrstvy a naopak je-li vrstva tlustší (δ_2), je rychlejší reakce jejího rozpouštění. Z toho vyplývá, že tloušťka vrstvy vždy konverguje k hodnotě δ_r . Jedním z důsledků ustálené rychlosti reakcí v pasivním stavu je tak schopnost zacelovat náhodně vzniklá poškození,

slabší místa či póry. V těchto místech, kde má vrstva tedy menší tloušťku či dokonce průchod až k povrchu se reakce růstu vrstvy (B) může zrychlit vůči reakci její destrukce (C) dostatečně na to, aby dané místo zacelila. Z obr.3.1.4.5-2 [8] lze dále také odvodit, že v agresivnějším prostředí s vyšší rychlostí reakce (C) se ustaví menší tloušťka pasivní vrstvy a v méně agresivnějších bude naopak tloušťka vrstvy větší.

Transpasivita

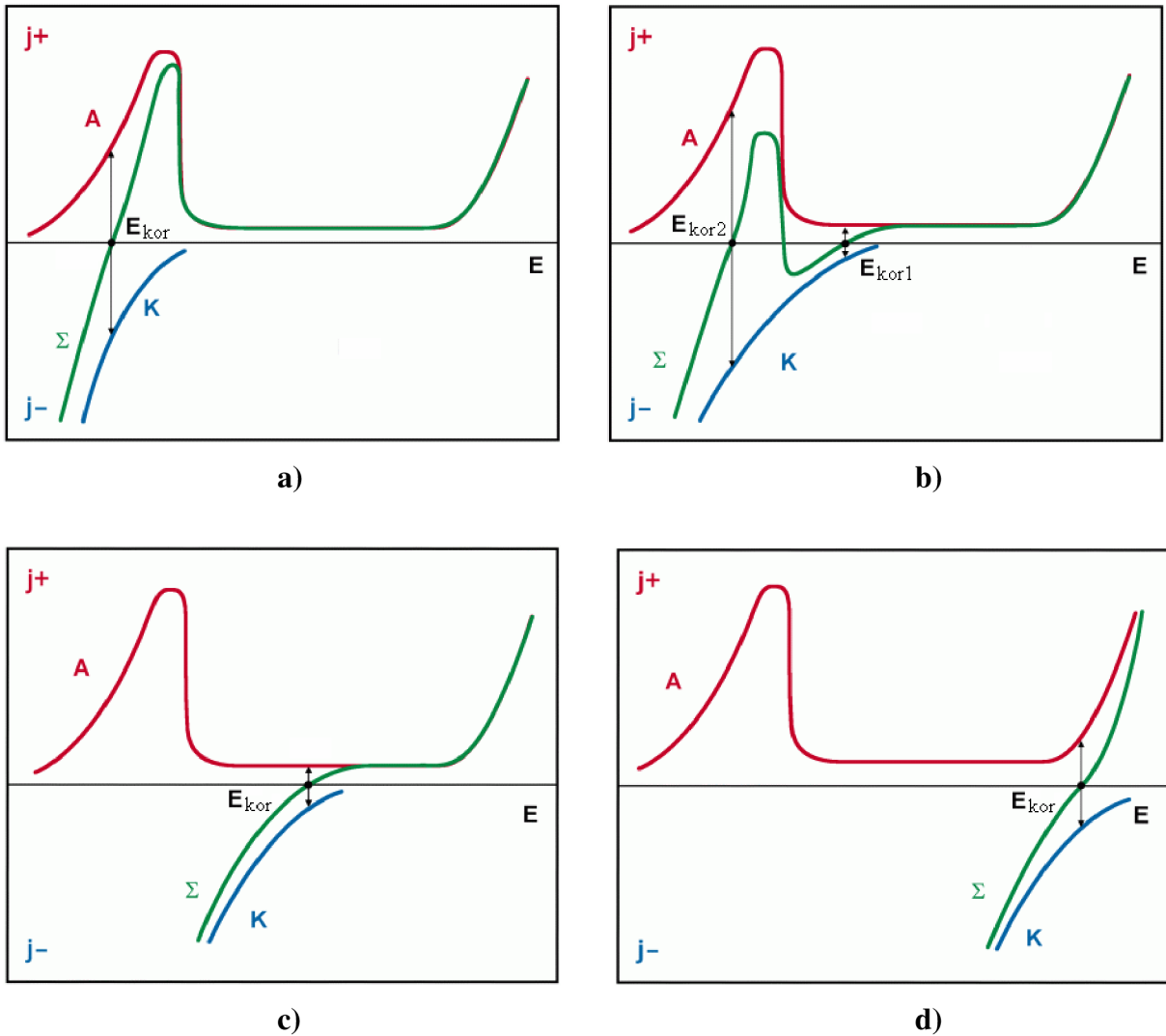
Pokud se ještě jednou vrátíme k obr.3.1.4.5-1 [6], vidíme, že oblast pasivity není omezena pouze zleva oblastí aktivity, avšak také zprava, a to oblastí tzv. transpasivity. Transpasivita je jev spjatý především s kovy, které mohou tvořit oxidy ve více oxidačních stupních. Z těchto oxidů má pak dobré ochranné vlastnosti většinou pouze jeden, a to zpravidla ten, v němž je kov v nižším oxidačním stupni. Při překročení oblasti potenciálů, v nichž jsou tyto oxidy stabilní, dochází k jejich rozrušování anodickou oxidací na sloučeniny příslušného kovu ve vyšším oxidačním stupni, jež mohou být rozpustnější a nejeví proto ochranné účinky. Průběh rychlosti reakce rozrušování pak jeví exponenciální závislost na přepětí, podobně jako jiné elektrodové reakce. Potenciál, při kterém se vrstva začíná rozrušovat se nazývá tzv. transpasivační potenciál E_t (obr. 3.1.4.5-1 [6]).

Transpasivita přitom není jediná možná varianta porušení pasivační vrstvy. Kromě dříve uvedeného přirozeného rozpouštění vrstvy vlivem různých iontů či komplexotvorných činidel (reakce 23 až 25), různých mechanických účinků, rekrystalizace vrstvy a s ní spojenou pórovitostí, je to porušení působením speciálních agresivních anionů prostředí, konkrétně iontů halogenových, zejména pak chloridových. Rozdíl mezi tímto porušením a klasickým rozpouštěním vrstvy, případně transpasivitou je ten, že halogenové ionty koncentrují svůj účinek do malé plochy a způsobují tak nerovnoměrné napadení povrchu kovu. To je způsobováno tím, že halogenový anion vytěsňuje z pasivní vrstvy anion kyslíkový a tím tak převede špatně rozpustný oxid na rozpustnější sloučeniny. K takovému typu porušení vrstvy dochází samozřejmě pouze za přítomnosti určité koncentrace daných agresivních iontů v roztoku (např. chloridové ionty v přímořské atmosféře, v roztocích posypových solí,...) a také po dosažení určité hodnoty potenciálu – tzv. průrazového potenciálu E_b (obr. 3.1.4.5-1 [6]). Čím vyšší je potom hodnota tohoto potenciálu, tím odolnější je daný kov vůči bodovému napadení své pasivní vrstvy.

Pasivace jako antikoroziční ochrana

Z obr. 3.1.4.5-1 [6] a také z uvedeného textu je možno snadno odvodit, že pasivní oblast, ve které se aplikuje protikoroziční ochrana pasivací, odpovídá intervalu potenciálů mezi potenciálem pasivačním a transpasivačním, resp. průrazovým. Pro správnou funkci pasivity jako protikoroziční ochrany je tedy nezbytné, aby se koroziční potenciál E_{kor} daného systému kov-koroziční prostředí nacházel uvnitř tohoto intervalu. Toho lze docílit v podstatě dvojnásobným způsobem. Jednak je možno daný kov soustavně anodicky polarizovat do oblasti vhodného potenciálu vnějším proudem nebo lze k tomuto účelu využít prostředí s vhodnými oxidačními účinky, tzv. pasivační prostředí (obr.3.1.4.5-3c) [6]).

Je třeba si však uvědomit, že vyvolaná pasivita není jevem kovu trvale propůjčeným, nýbrž je spjata s použitím kovu v prostředí, které je schopno tuto pasivitu alespoň udržet [8]. Pokud totiž dané prostředí není schopno pasivitu samovolně vyvolat nebo přinejmenším předem vyvolanou pasivitu (vnějším proudem či pasivujícím prostředím) alespoň udržet, může dojít k aktivaci kovu a oxidační účinky prostředí, jež byly slabé pro udržení kovu v pasivitě, mohou pak naopak korozi tohoto kovu v aktivním stavu ještě urychlovat. Jednotlivé možnosti, které tak mohou v různých prostředích nastat jsou uvedeny na obr. 3.1.4.5-3 [6].



Obr. 3.1.4.5-3 Polarizační diagramy různých systémů kov-prostředí [6];

- a) systém stabilní pouze v aktivním stavu**
- b) systém stabilní buď v aktivním nebo pasivním stavu**
- c) systém přecházející samovolně do pasivního stavu**
- d) systém stabilní pouze v transpasivním stavu**

Z uvedených obrázků je patrné, že na ustavení hodnoty korozního potenciálu E_{kor} má vliv jak průběh anodické, tak katodické polarizační křivky. Průběh těchto křivek a s tím související jak pasivovatelnost daného kovu, tak jeho odolnost v pasivním stavu, je přitom ovlivňován řadou činitelů. Pasivovatelností kovu se rozumí míra obtížnosti převedení tohoto kovu v daném prostředí z aktivního do pasivního stavu, která je charakterizována hodnotami pasivačního potenciálu E_p a kritické pasivační proudové hustoty j_p . Korozní odolnost v pasivitě a stabilita pasivního stavu je pak charakterizována hodnotou pasivní proudové hustoty $j_{kor,p}$ a šířkou pasivní oblasti, to je potenciálovým rozdílem mezi pasivačním potenciálem E_p a potenciálem transpasivačním E_t , resp. průrazovým E_b . Jednotlivé faktory ovlivňující pasivovatelnost i stabilitu pasivity jsou téměř shodné, i když jejich vlivy se mohou uplatňovat odlišně. Mezi tyto faktory pak patří jak vlastnosti daného kovu (složení, struktura, vnitřní pnutí, stav povrchu,...), tak také vlastnosti prostředí (složení, koncentrace, teplota, proudění,...) [6].

3.1.5 Dělení koroze

V naší i anglické literatuře lze najít více jak 100 termínů, které by bylo možno chápat jako druhy resp. typy koroze. Třídění koroze podle druhů není přesto navzdory existujícím terminologickým doporučením ani v anglicky psané literatuře zcela ustálené a to především proto, že pro možné třídění je mnoho různých hledisek. Třídít lze například podle vzhladu (makroskopického nebo mikroskopického), podle místa vzniku, podle prostředí, podle průmyslového odvětví, podle materiálu, podle produktů, podle příčiny, podle mechanismu a podle mnoha dalších hledisek [11]. Vzhledem k tomuto velkému množství různých kritérií třídění budou v této kapitole uvedeny a rozděleny pouze ty nejzákladnější typy koroze.

3.1.5.1 Dělení podle korozního prostředí

Nejzákladnějším rozdělením korozních dějů podle reakčního prostředí je dělení na korozi v elektricky nevodivých prostředích (neelektrolytech) a v prostředích elektricky vodivých (elektrolytech). Do první této skupiny pak z hlediska mechanismu patří především koroze chemická, do druhé potom elektrochemická. Další podrobnější dělení korozních dějů v těchto dvou skupinách je uvedeno v následujícím schématu [9]:

- koroze v elektricky nevodivém prostředí
 - koroze v oxidujících plynech
 - koroze v redukujících plynech
 - koroze v nevodivých kapalinách
- koroze v elektricky vodivém prostředí
 - koroze v důsledku elektrochemického článku
 - koroze v důsledku galvanického článku
 - článek vyvolaný heterogenitou materiálu (bimetalický článek)
 - článek vyvolaný heterogenitou podmínek
 - koroze v důsledku koncentračního článku
 - koroze v důsledku termogalvanického článku
 - koroze v důsledku článku aktivní/pasivní
 - koroze v důsledku elektrolytického článku
 - koroze bludnými proudy

Možné je také dělení koroze dle bližší specifikace daného korozního prostředí. V tomto případě se pak jedná například o následující typy koroze: atmosférická koroze, koroze ve vodách, půdní koroze, mikrobiální koroze, koroze v betonu, koroze v lidském organismu, koroze ve vodných roztocích průmyslových elektrolytů, koroze v taveninách, koroze v organických látkách, atd.

3.1.5.2 Dělení podle materiálu

Koroze je většinou spojována pouze s kovy a jejich slitinami, avšak ve skutečnosti postihuje téměř všechny druhy materiálů. Zjednodušené rozdělení koroze podle napadeného materiálu pak může vypadat např. následovně [12]:

- koroze kovů a jejich slitin
 - koroze železa (rezivění) a kovů skupiny železa (Co, Ni, Cr, Ti, ...) a jejich slitin
 - koroze neželezných kovů (Al, Cu, Zn, ...) a jejich slitin
 - koroze ušlechtilých kovů (Ag, Pt, Au, ...) a jejich slitin

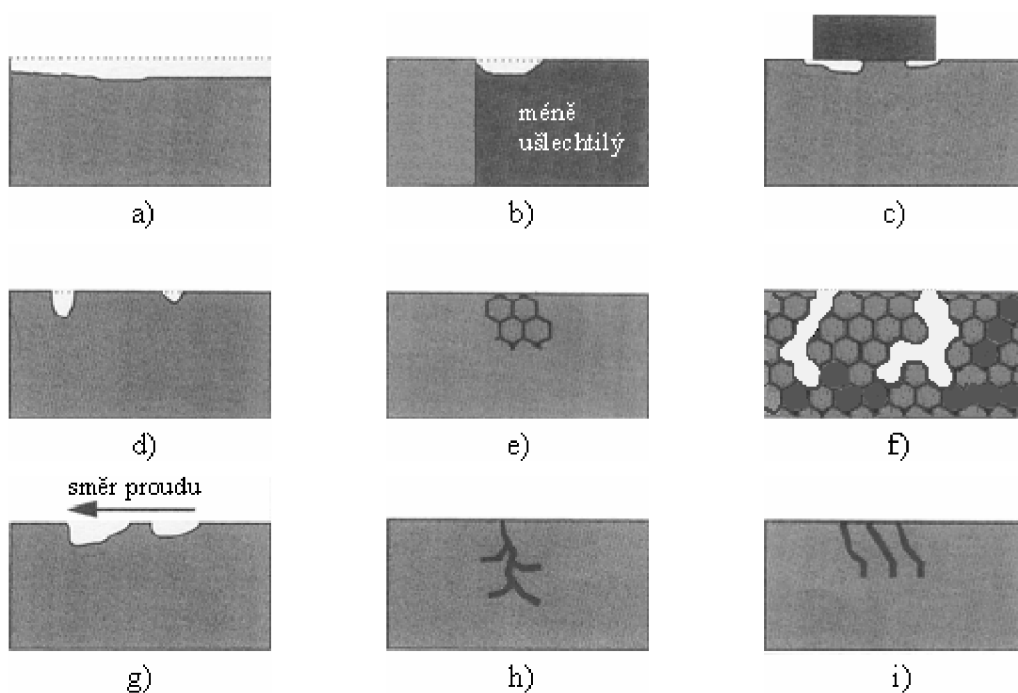
- koroze plastů
 - koroze (chemická prostředí)
 - stárnutí (atmosféra)
- koroze kompozitů

3.1.5.3 Nejběžnější dělení koroze kovů v elektrolytech

Uvedené předchozí terminologické dělení koroze dle korodujícího materiálu či korozního prostředí nemá většinou příliš valný význam, neboť důkladný popis korozního systému, tj. dané kombinace kov – působící prostředí, by měl být naprosto samozřejmý a jeho uvádění přímo v názvu koroze je tedy zbytečné. Za účelné lze spíše pokládat následující nejběžnější dělení kovů v elektrolytech [11]:

- rovnoměrná koroze
- nerovnoměrná koroze
 - koroze působením makročlanků
 - koroze štěrbinová
 - koroze bodová
 - koroze mezikrystalická
 - koroze selektivní
 - koroze erozní
 - prostředím vyvolané praskání
 - korozní praskání
 - korozní únava
 - poškození vyvolané vodíkem

Schématické znázornění jednotlivých druhů koroze je vedeno na obr. 3.1.5.3-1 [13].



Obr. 3.1.5.3-1 Schématické znázornění jednotlivých druhů koroze [13];

a) rovnoměrná koroze, b) koroze působením makročlanků, c) koroze štěrbinová, d) koroze bodová, e) koroze mezikrystalická, f) koroze selektivní, g) koroze erozní, h) korozní praskání, i) korozní únava

3.2 Ochrana proti korozi

V předchozích kapitolách byly uvedeny základní poznatky o korozních procesech, především o termodynamických možnostech jejich vzniku, jejich mechanismech a kinetice. Aplikacemi těchto poznatků lze vhodnými způsoby zabránit jednotlivým formám poškozování povrchů materiálů působením okolního prostředí nebo je alespoň omezit na technicky přijatelnou mez. Eliminovat nebo technicky významně snížit pravděpodobnost tohoto znehodnocování povrchů výrobků je tedy hlavní úkol ochrany proti korozi, přičemž hlavní důraz je kladen na prevenci korozního napadení.

Vzhledem k různým podmínkám, kterým jsou konstrukční materiály vystaveny, však nelze použít jednotného, univerzálního systému ochrany a je nutno volit případ od případu podle charakteru kovu a podmínek jeho namáhání nejúčelnější způsob ochrany. Při návrhu je velmi důležité vzájemné sladění a kombinace jednotlivých způsobů provádění ochrany při současném zvážení hlediska ekonomické efektivity a ekologického působení [14].

Požadované úrovně protikorozní ochrany lze přitom dosáhnout těmito hlavními způsoby, respektive častěji jejich vzájemnou kombinací [1]:

- volba dostatečně odolných konstrukčních materiálů
- konstrukční a technologická řešení, bránící vzniku míst se sníženou jakostí ochrany a umožňující racionální použití dalších opatření
- použití ochranných povlaků
- úprava korozního prostředí
- použití elektrochemické ochrany
- použití dočasné ochrany

3.2.1 Volba vhodného materiálu

Při volbě materiálu je konstruktér, případně materiálový inženýr, veden snahou o splnění požadovaných funkcí daného zařízení za co nejnižší cenu, proto volba optimálního materiálu pro dané podmínky může být zdrojem podstatných úspor v pořizovacích nákladech. Bohužel často dochází k tomu, že je hledán materiál vyhovující především z hlediska mechanických či fyzikálních vlastností a jeho korozní odolnosti v daných podmínkách již není věnována tak velká pozornost, ať už neúmyslně nebo úmyslně s cílem snížit pořizovací náklady. Počáteční výhody snížených nákladů, plynoucí z volby materiálu s nižší než požadovanou korozní odolností se však později mohou projevit nárůstem nákladů na opravu nebo dokonce výměnu daného zařízení při jeho poruše, nemluvě o zvýšených bezpečnostních a ekologických rizicích.

Nejprimitivnější způsob výběru korozně odolného materiálu pro danou konkrétní aplikaci je výběr na základě jeho termodynamické ušlechtilosti, tj. hodnoty jeho standardního potenciálu. Už v předchozím textu (kap. 3.1.4.3) však bylo prokázáno, že toto není vhodný způsob, neboť neuvažuje schopnost materiálu jeho možného přechodu do pasivního stavu v daném prostředí. To již berou v potaz tzv. Pourbaix diagramy, které jsou tak vhodnějším nástrojem pro volbu materiálu do daného provozního prostředí. Obě tyto metody jsou však pouze informativního charakteru a dávají pouze základní informaci o odolnosti daného materiálu pro dané prostředí.

Ve skutečnosti je korozní proces mnohem složitější a může být navíc ovlivněn celou řadou náhodných faktorů. Přestože tedy víme stále více o zákonitostech, které řídí korozní procesy a jsme schopni v určité míře předpovědět chování materiálů v korozním prostředí, je třeba stále většinu informací o korozní odolnosti získávat experimentálně [6].

V současné době je k dispozici řada podkladových materiálů (různé sborníky,...), popisujících i tabelárně vhodnost či nevhodnost různých konstrukčních materiálů a jejich

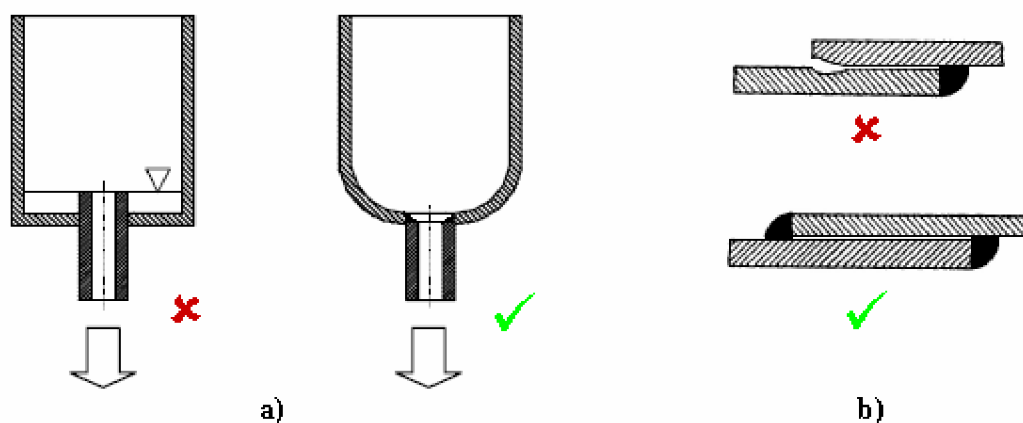
vzájemných kombinací pro předpokládaná korozní prostředí. I zde je však třeba brát v úvahu, že řada údajů v různých sbornících se liší, což je dáno především odlišností podmínek, za kterých byla korozní odolnost experimentálně hodnocena [1].

3.2.2 Vhodné konstrukční řešení a technologie výroby

Součástí každého projektu a konstrukce by mělo být také úplné vyřešení ochrany proti korozi, přičemž již samotné konstrukční řešení má zaručit co největší minimalizaci negativního působení potenciálního korozního prostředí. Optimální konstrukční řešení je tak podmíněno respektováním všech poznatků a pravidel platných pro protikorozní ochranu. K základním pravidlům, která by měla být v konstrukční praxi respektována a na jejichž splnění by měl trvat každý korozní inženýr, patří především tyto zásady:

- zkrácení doby styku povrchu s prostředím

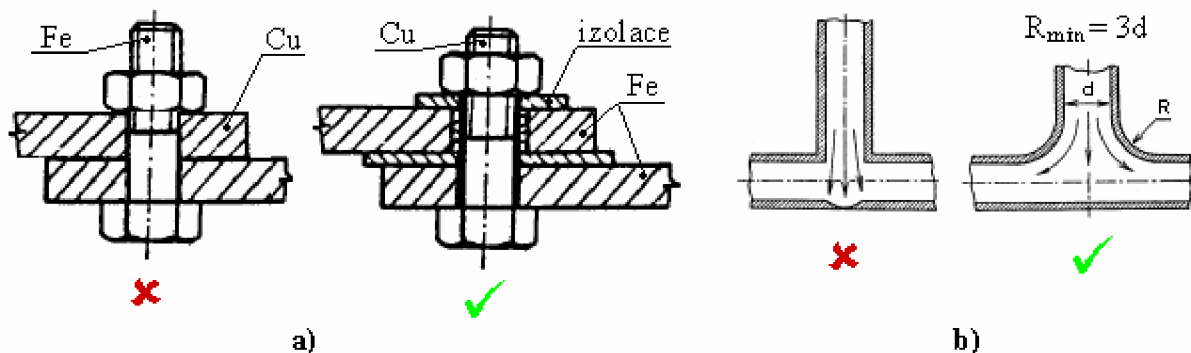
Čím kratší je doba, kterou agresivní prostředí na materiál působí, tím je to z hlediska ochrany proti korozi lepší. Je proto účelné konstrukčně řešit výrobky tak, aby tato doba byla minimální. Do této podmínky spadá mimo vhodný tvar výrobku také vyvarování se přítomnosti různých štěrbin a švů, vznikajících především špatným provedením šroubových spojů, svařování či nýtování (obr. 3.2.2-1 [14]).



**Obr. 3.2.2-1 Zkrácení doby styku povrchu s prostředím [14];
a) vhodným konstrukčním řešením tvaru výrobku, b) zabráněním vzniku štěrbin**

- zrovnoměnění korozních podmínek

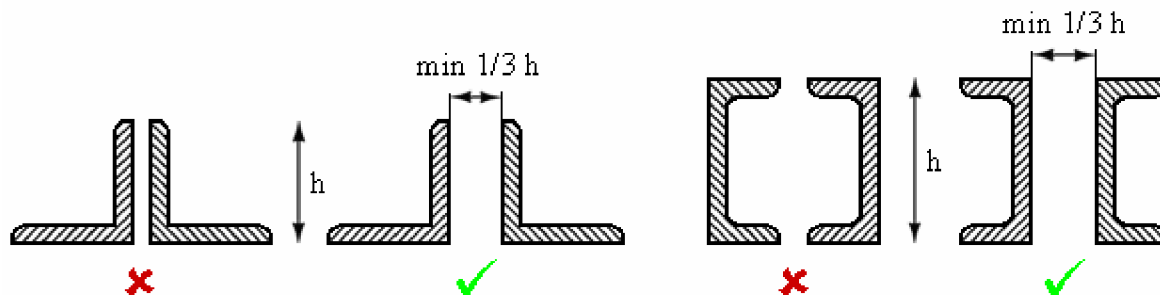
Toto opatření směřuje k tomu, aby nedošlo neúměrným zvýšením účinku některého korozního činitele k urychlení korozní reakce. Jedná se o mnoho různých dějů a jejich možných zabránění, nejznámější je však případ zamezení vzniku různých korozních makročlánků (bimetalických, koncentračních, vyvolaných heterogenitou podmínek, apod.). Způsobů zamezení vzniku korozních článků existuje celá řada, nejjednodušším příkladem v případě bimetalického článku je použití izolace (obr. 3.2.2-2a) [14]).



**Obr. 3.2.2-2 Zrovnoměrnění korozních podmínek [14];
a) zamezením vzniku makročlánku, b) konstrukční úpravou ohybů potrubí**

➤ přizpůsobení konstrukce povrchovým úpravám

Konstrukční řešení musí umožňovat provedení, respektive i obnovu předpokládaných povrchových úprav daného výrobku. Požadavky, které jednotlivé povrchové úpravy na tvar a kvalitu povrchu kladou se od sebe liší tak, jak se odlišují vlastnosti těchto ochranných a technologií jejich vytváření. Schématické znázornění těchto konstrukčních úprav je na obr. 3.2.2-3 [6].



Obr. 3.2.2-3 Umístění profilu pro umožnění obnovy povlaku [6]

Vedle konstrukce mají značný vliv na znehodnocování materiálu korozí také jednotlivé výrobní operace a technologie, kterými je materiál zpracováván. Při nich totiž může dojít např. k lokální změně struktury (např. při svařování nebo tepelném zpracování), k lokálnímu zvýšení vnitřních pnutí (např. při tvářeni) či k lokálnímu zvětšení drsnosti povrchu, přičemž všechny uvedené případy mohou vést k negativnímu ovlivnění korozní odolnosti vznikem korozních makročlánků.

3.2.3 Ochranné povlaky

Jak bylo naznačeno v úvodu kapitoly o volbě vhodného materiálu, funkční vlastnosti materiálu jsou často protichůdné vzhledem k jeho korozní odolnosti. Pro většinu aplikací přitom konečná volba materiálu zaručí obvykle právě získání výrobku s dobrými funkčními vlastnostmi, omezení aplikace výrobku je pak často dáno jeho korozní odolností.

Vhodné řešení tohoto rozporu je založeno na tom, že nositelem korozní odolnosti je povrch materiálu, kdežto funkční vlastnosti jsou určovány základním kovem (jádrovým materiálem). Na této myšlence je potom postaveno celé povrchové inženýrství, jehož cílem je tedy dosáhnout takového stavu výrobku, který bude vykazovat jak vyhovující vlastnosti povrchu z hlediska korozní odolnosti, tak také zároveň dostatečné funkční vlastnosti. Tohoto stavu výrobku je přitom dosaženo jeho vhodnou povrchovou úpravou.

Vhodná povrchová úprava pak tedy propůjčuje materiálu kvalitativně nové vlastnosti, odlišné od vlastností základního materiálu. Důvodem použití povrchových úprav však není pouze získání požadovaných mechanických, korozních nebo jiných funkčních vlastností, ale také hledisko ekonomické, které je vždy velmi významné. Typickým příkladem toho je volba vhodných ochranných povlaků.

Ochranné povlaky totiž umožňují vhodně kombinovat výhodné mechanické a cenové vlastnosti základního, levného, méně odolného materiálu s vynikající korozní odolností dražšího kovu, použitého však pouze ve formě tenkého povlaku. Ochranné povlaky tedy nabývají velké důležitosti, protože jejich pomocí lze hospodárně dosáhnout požadované životnosti výrobků při využití vlastností základních (relativně levnějších) konstrukčních materiálů.

Jednotlivé povrchové úpravy, resp. ochranné povlaky, se vzájemně liší svými fyzikálními a mechanickými vlastnostmi, chemickým složením a mechanismem svého vzniku, tj. způsobem přípravy materiálu pod povrchovou úpravu i vlastní technologií povrchové úpravy. To vše pak určuje charakter jejich ochranného účinku, způsobu jejich použití, možnosti provedení i dobu jejich životnosti [14].

Ochranné povlaky mohou být děleny dle různých kritérií, základní je však dělení podle jejich materiálové podstaty. Podle toho rozlišujeme:

- anorganické nekovové povlaky
- kovové povlaky
- organické povlaky

Jednotlivé skupiny povlaků budou dále podrobněji přiblíženy z hlediska způsobu jejich vytváření, mechanismu jejich ochranného působení a jejich dalších vlastností. Ještě předtím však bude něco málo uvedeno o velmi důležitém kroku, který předchází vytváření všech typů povlaků a sice o vhodné předúpravě následně povlakovaného povrchu.

3.2.3.1 Předúpravy povrchu materiálů

Vhodnou přípravou povrchu je zajišťována dostatečná přilnavost konečných povlaků, stejnoměrný vzhled výsledné úpravy i její vlastní správná funkce, tj. dobrá odolnost proti korozi. Předúprava povrchu se obvykle dělí na dvě základní skupiny pracovních operací, které se však ve většině případů vzájemně kombinují. Jedná se jednak o mechanické úpravy (především broušení, leštění, kartáčování, omílání, otryskávání) a jednak úpravy chemické, příp. elektrochemické (odmašťování, moření, odrezování a leštění) [17]. Cílem mechanických úprav je především příprava určité požadované mikrostruktury resp. mikrogeometrie a kvality povrchu. Chemické úpravy jsou potom určeny k zajištění požadované čistoty povrchu.

Volba a provedení způsobu předběžných úprav se řídí druhem následující povrchové úpravy a jejím účelem. Každá povrchová úprava tak má svůj vlastní optimální systém předúpravy povrchu, který zajišťuje její správnou funkci.

Je třeba poznamenat, že kvalitní provedení předúpravy povrchu je často podceňováno a to i přesto, že kvalita přípravy povrchu rozhoduje často o úspěchu či nezdaru následných prací. Důkazem může být např. studie Ing. Palka o vlivu kvality povrchové předúpravy hliníku na následné neshody jeho povrchu po nanesení laku [18], jež byla přednesena na mezinárodní konferenci o hliníku Aluminium 2009. Podle statistických údajů uvedených v této přednášce bývají nejčastější příčinou neshod lakovaného povrchu hliníku právě chyby v jeho povrchové předúpravě. Konkrétně až 85% neshod povrchu je způsobeno nekvalitním odmaštěním a desoxidací.

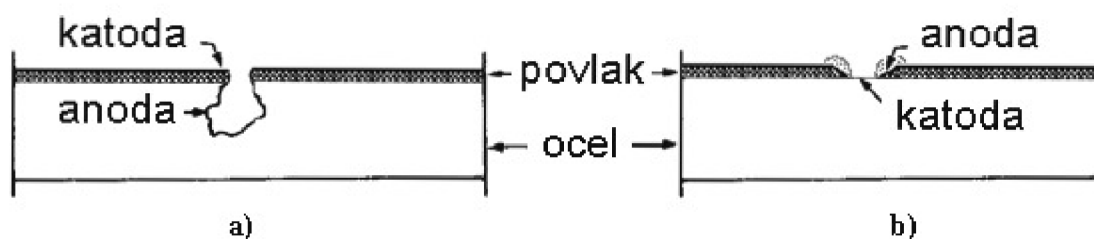
Je tedy jasné, že povrchové předúpravy mají svůj neodmyslitelný význam, a je proto třeba kvalitu jejich provedení v žádném případě nepodceňovat.

3.2.3.2 Kovové povlaky

Pro tvorbu kovových povlaků je využívána celá řada kovů od velmi ušlechtilých až po kovy méně ušlechtilé a to vzhledem k nejčastěji pokovovanému materiálu – železu. Podle toho jsou pak rozlišovány tzv. katodické kovové povlaky (vzhledem k chráněnému kovu jsou katodou) a anodické kovové povlaky (vzhledem k chráněnému kovu jsou anodou). Pro vlastní vytváření kovových povlaků je pak k dispozici celá řada technologií, které ovlivňují jejich následné ochranné vlastnosti. Mezi nejpoužívanější technologie patří například pokovování chemické, elektrochemické (galvanické), difuzní, pokovování v roztavených kovech, ve vakuu (PVD, CVD), dále pak žárové stříkání, plátování (výbuchem, válcováním), navařování a mnohé další [19].

Různé typy zhotovených kovových povlaků mohou zajišťovat ochranu rozličnými mechanismy.

Princip ochrany katodickými kovovými povlaky je založen na tom, že tyto povlaky vytvářejí izolující ochrannou bariéru mezi chráněným kovem a korozním prostředím. U těchto typů povlaků je obzvláště důležitá jejich tloušťka a s tím související pórovitost. Pokud se totiž v katodickém povlaku nachází průchozí póry, stanou se tyto místy intenzivní koroze podkladového materiálu a to v důsledku vytvoření korozního článku sestaveného z malé anody a velké katody (obr. 3.2.3.2-1 [16]). Z detailnějších rozborů však vyplývá, že k tomuto zesílení koroze základního kovu dochází pouze v případě agresivního korozního prostředí, kdy v pórech nevznikají zplodiny ochranného charakteru [8]. Z uvedeného je tak zřejmé, že s tloušťkou povlaku roste jeho životnost, neboť se snižuje počet korozně významných pórů. Optimálních ochranných účinků katodických povlaků je tak dosaženo pouze tehdy, pokud jsou zcela neporézní.



**Obr. 3.2.3.2-1 Důsledek poruchy kovového povlaku [16];
a) katodický povlak, b) anodický povlak**

To už tak zcela neplatí pro povlaky anodické, jejichž citlivost na přítomnost pórů není z hlediska následné koroze základního kovu zdaleka tak velká, jako je tomu v případě povlaků katodických (obr. 3.2.3.2-1 [16]). Příčinou tohoto jevu je to, že i v případě vzniku póru či jiného mechanického poškození povlaku vzniká sice korozní článek, v něm je však anodou povlakový kov, zatímco chráněný kov je katodou a k jeho rozpouštění tak nedochází. Hlavní princip ochranné funkce anodických povlaků však není založen na tomto elektrochemickém působení, kdy by povlaky působily jako obětované anody. Základní faktor jejich ochranného účinku je třeba vidět ve snížení kinetiky korozního procesu (např. koroze zinku, jenž je často používán ve formě anodických povlaků je více než dvacetkrát pomalejší než koroze železa). Toto snížení může mít původ například také v tom, že kovy používané jako anodické povlaky vytvářejí často s řadou anionů korozního prostředí korozní zplodiny, které mají ochranný charakter, a které často prerůstají i póry. Tím dochází k brždění difuzních pochodů napříč vrstvou těchto korozních zplodin a tím i k celkovému zpomalení koroze kovu.

Základem ochrany katodickými povlaky je tedy jejich vlastní termodynamická ušlechtilost (za předpokladu jejich neporéznosti), kdežto u anodických povlaků je to především vytvoření ochranných korozních zplodin, případně následná elektrochemická ochrana (princip povlaku

jako obětované anody). Tyto principy ochrany se následně odrážejí i ve volbě konkrétních kovových povlaků, která vychází z toho, zda funkční i vzhledové požadavky výrobku dovolí, aby se během času vytvořila na povrchu povlaku vrstva korozních zplodin, které mohou způsobovat ztrátu lesku nebo i dalších vlastností, jako např. elektrické vodivosti.

Pokud jsou korozní zplodiny nežádoucí, je nutno volit neporézní povlak z ušlechtilého kovu, tj. povlak katodický. Typickými zástupci této skupiny jsou především povlaky z cínu (hlavně konzervářské obaly potravin), mědi (např. výroba desek plošných spojů), niklu (povlaky součástí v elektrotechnice a elektronice, tepelně a mechanicky namáhaných součástí) a chromu (funkční i dekorativní typ chromování). Měď může být použita jako samotný vrchní povlak, často je však také používána jako podklad pro jiné kovy, tedy jako určitá mezivrstva zajišťující lepší přilnavost následných kovových povlaků. Tak vznikají často používané systémy měď–nikl či měď–nikl–chrom (nejčastěji používaný katodický povlak). Mezi katodické povlaky se dále řadí také povlaky z drahých kovů – zlato, stříbro, rhodium, atd., které se využívají pro speciálnější účely, konkrétně především pro účely dekorativní.

Z anodických povlaků se používají zejména povlaky zinkové (hlavně na oceli) a hliníkové (na oceli či vysoce pevných hliníkových slitinách). Pro spojovací materiál a pro součásti přístrojů se používají povlaky zinkové a kadmiové, přičemž především v této oblasti se hodně využívá toho, že anodické povlaky poskytují dostatečný stupeň ochrany při podstatně nižších tloušťkách než povlaky katodické.

Velmi zvláštním typem „povlaků“, které se také řadí do skupiny kovových povlaků jsou termochemické difuzní úpravy povrchů – difuzní chromování, zinkování, hliníkování, atd. U těchto metod nevznikají na povrchu nové povlaky, nýbrž dochází ke změně charakteru a vlastností povrchové vrstvy základního materiálu, která nemá směrem do jádra materiálu ostře definované rozhraní. Z hlediska korozní odolnosti mají tyto vrstvy charakter legovaného materiálu, jež je dokonale spojen s materiálem základním. Korozní odolnost je pak dána typem a množstvím prvků v povrchové vrstvě, ovlivňujících především vlastnosti korozních zplodin. Pro ochrannou schopnost je nezanedbatelné také to, že tloušťka upravené povrchové vrstvy je více méně konstantní i u tvarově složitých výrobků.

Neustálé snahy o získání kovových povlaků s dokonalejšími vlastnostmi vedly ke vzniku slitinových povlaků, kterých dnes již existuje nepřehledné množství. Typickým příkladem jsou slitinové povlaky na bázi niklu (Ni-P) či zinku (Zn-Al).

Stoupající požadavky na vlastnosti povlaků, kterým už nebyly schopny vyhovět ani povlaky slitinové, vedly k vývoji povlaků ze zcela nových materiálů, tj. ke vzniku tzv. kompozitních (= disperzních) povlaků. Kompozitní povlaky jsou v podstatě klasické povlaky kovů nebo slitin, ve kterých jsou zabudovány jedna nebo více nekovových fází pro získání požadovaných vlastností.

Vůbec nejlepších výsledků z hlediska korozní odolnosti je však dosahováno při použití vhodné kombinace kovových povlaků s jiným typem povlaků, ať už organických (kombinace s nátěry) či anorganických (typickým příkladem je velmi často používaná kombinace zinkování + chromátování).

3.2.3.3 Anorganické povlaky

Vedle v předchozí kapitole uvedených kovových povlaků existuje také značné množství různých nekovových anorganických povlaků a vrstev, jejichž ochranná funkce vychází z charakteru konkrétních materiálů a způsobu jejich vytváření. Tyto povlaky chrání především bariérovým způsobem, ale také např. změnou korozní odolnosti materiálu (např. pasivací), katodicky i dalšími způsoby. Vazby mezi anorganickými nekovovými povlaky a chráněným materiálem jsou obdobně jako u kovových povlaků a vrstev závislé na způsobu jejich vytváření a jsou buď mechanické, fyzikální nebo chemické.

➤ Konverzní povlaky

Tyto povlaky vznikají chemickými či elektrochemickými postupy, při nichž jsou dané kovy a slitiny upravovány vhodnými chemickými roztoky za podmínek umožňujících tvorbu těchto ochranných povlaků na povrchu. Povlaky jsou označovány jako konverzní, neboť při jejich vytváření dochází k tomu, že kov na povrchu je měněn na nekovovou sloučeninu. Na samotném vytváření anorganického konverzního povlaku se přitom podílí jak daný kov, tak i prostředí a vzniklá sloučenina tak obsahuje složky kovu i tohoto prostředí. Obvykle se jedná o povlaky různých oxidů, fosforečnanů, chromanů, případně dalších sloučenin kovu se složkami roztoku použitého ke konverzi.

Typické pro tento typ povlaků je, že často nejsou určeny pouze k ochraně podkladového kovu proti korozi, ale jsou vytvářeny k mnoha jiným účelům, mezi něž např. patří [17]:

- zlepšování vzhledu (tj. dekorativní účinek),
- zajištění přilnavosti nátěrových systémů nebo povlaků práškových plastů,
- usnadnění hlubokého tváření tažením, protlačováním a lisováním,
- usnadnění záběhu povrchu pohyblivých strojních součástí namáhaných třením,
- vytváření izolačních vrstev.

Podle konkrétního použitého postupu a konverzního roztoku tak vznikají odlišné povlaky s různými vlastnostmi, jejichž přehled a stručná charakteristika budou následně uvedeny.

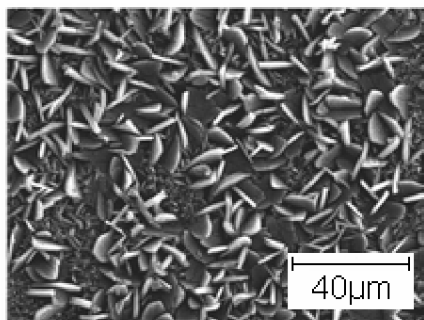
Fosfátování

Fosfátování je chemický proces povrchové technologie, při němž se na povrchu železa, oceli a také zinku, hliníku a jejich slitin vytváří z roztoku kyseliny fosforečné a rozpustných solí této kyseliny - fosforečnanů vrstva nerozpustných nebo obtížně rozpustných fosforečnanů kovů plošné hmotnosti až do 50 g.m^{-2} [17]. Podle charakteru vnikajícího povlaku rozlišujeme fosfátové vrstvy:

- hrubě krystalické, silně pórovité a velmi nasákavé – na bázi fosforečnanů Mn a Fe
- krystalické, silně pórovité a nasákavé – na bázi fosforečnanů Zn
- jemně krystalické - na bázi fosforečnanů Zn a Ca
- bez krystalické struktury - na bázi alkalických nebo amonných fosforečnanů

Vzniklé povlaky jsou tedy většinou krystalické, často také hodně porézní (obr. 3.2.3.3-1 [20]) a dlouhodobou ochranu proti korozi tak sami o sobě nezajišťují. Korozní odolnost vrstvy lze zvýšit impregnací konzervačními prostředky, avšak tyto povlaky jsou typickým příkladem konverzních povlaků, jež jsou často využívány právě k jiným účelům, které již byly zmíněny výše. Jedná se především o [17]:

- podklad před nanášením nátěrových systémů. Vrstvy jsou vysoce přilnavé k základnímu kovu a zabraňují podrezivění nátěru
- vrstvy střední tloušťky vhodné ke zlepšení tvářecích technologií. Vrstvy tvoří nosnou vrstvu pro mazivu a tím následně prodlužují životnost používaných nástrojů
- vrstvy k usnadnění záběhu pohyblivých strojních součástí. Zmenšují kluzné tření, snižují hlučnost motoru ap.
- elektroizolační vrstvy



Obr. 3.2.3.3-1 Typická krystalická struktura fosfátového povlaku na hliníku zobrazená na elektronovém mikroskopu v režimu sekundárních elektronů [20]

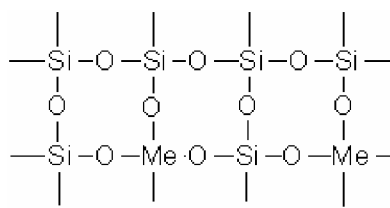
Chromátování

Chromátové povlaky jsou vytvářeny na oceli i na neželezných kovech a to nejen za účelem zvýšení korozní odolnosti, ale také ke zvýšení přilnavosti organických povlaků a často také k účelu estetickému. Povlak vzniká v chromátovém roztoku oxidačně redukčními pochody, je amorfní a obsahuje komplexy trojmocného a šestimocného chrómu. Ionty šestimocného chrómu mají vysoký podíl na ochranné schopnosti těchto povlaků (působí jako pasivační inhibitory), avšak jsou silně toxické a rakovinotvorné, což vedlo k hledání nových alternativních metod. Podrobnější popis procesu chromátování a těchto alternativních metod je uveden v samostatných kapitolách (kapitoly 3.3 a 3.4).

Silikátování

Konverzní silikátové povlaky se používají především k povrchové úpravě hliníkových a zinkových podkladů. Tvorba povlaku je založena na reaktivitě anorganických solí kyseliny křemičité nebo organických alkylsilikátů s podkladovým kovem.

Na rozhraní povlaku a kovu vznikají vazby typu O-Me-O, které jsou podstatné pro jeho přilnavost a stabilitu. Vzdálenější část povlaku od tohoto rozhraní je pak charakterizován převážně trojrozměrnou siloxanovou vazbou (obr. 3.2.3.3-2 [17]).



Obr. 3.2.3.3-2 Zjednodušené schéma silikátového povlaku [17]

Mikropórovitá struktura povlaku zajišťuje jeho smáčivost pro organické nátěry a tím jejich dobré zakotvení. Tloušťka těchto povlaků se pohybuje v rozmezí od 50 µm do 0,1 mm.

Silikátové povlaky jsou tak určeny jednak ke zvyšování přilnavosti následně zhotovených nátěrů, ale také k poskytování vlastní ochrany proti korozi, kdy obsahují reaktivní pigment (např. práškový zinek) a poskytují tak mimo jiné katodickou ochranu.

Černění (brynýrování)

Při procesu černění, zvaném také brynýrování, dochází k vytváření černých oxidových povlaků a to především na oceli, ale také na neželezných kovech, např. na mědi. V nejobecnějším případě zahrnuje tato metoda ponor součástí do horkého (100°C až 150°C),

vysoce alkalického vodného roztoku obsahujícího oxidační činidlo ke konverzi povrchu na černé oxidy (Fe_3O_4 , případně CuO), vytvářejících tenké vrstvy (cca 2 μm).

Černění výrobků je velmi rozšířené, přičemž je často požadováno nejen za účelem ochrany, ale i pro estetické účely. Konečný vzhled povlakovaného povrchu přitom závisí na typu provedené předúpravy. Pro řádné vytvoření povlaku musí být povrch v každém případě čistý, bez mastnot, okují či jiných nečistot. Pokud je daný povrch předem zdrsňen otryskáním, dochází k vytvoření matných povrchů neodrážejících světlo. V případě, že je povlakovaný povrch předběžně vyleštěn, vznikají povlaky, které jsou velmi korozně odolné a lesklé.

Böhmitování

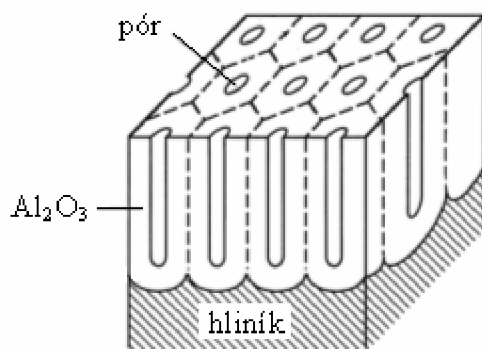
Böhmitování je chemický proces vytváření oxidického povlaku na hliníku a jeho slitinách a to vyvařením upravovaných dílů ve vodě nebo účinkem vodní páry. Vznikají tak bezbarvé korozně odolné povlaky, které oddalují tvorbu nežádoucích vzhledových změn (tmavnutí).

Eloxování

Eloxování je elektrochemický proces vytváření povlaku oxidu hlinitého na hliníku a jeho slitinách. To je ostatně ukryto již v samotném názvu této metody (**elektrochemická oxidace**). Vzniklý povlak se nazývá anodický, což vyplývá z podstaty jeho vytváření (povlakovaný kovový výrobek je anodou).

Podstata elektrochemické oxidace hliníku spočívá v tom, že v lázni, již tvoří elektrolyt, se hliník málo rozpouští. Průchodem stejnosměrného proudu mezi anodou (předmět) a katodou (hliníkový plech nebo olovo) dochází na počátku k rozpouštění hliníku na anodě, ale současně se zvyšuje počet hydroxylových iontů OH^- . Chemickou reakcí mezi ionty Al^{3+} a OH^- se tvoří na předmětech povlak nerozpustného hydroxidu hlinitého $\text{Al}(\text{OH})_3$. Vrstva vzniklého hydroxidu hlinitého postupně zabraňuje průchodu elektrického proudu a proto dochází vlivem odporu ke značnému ohřevu kovu. Tím se vrstva dehydratuje a mění na oxid hlinitý. Velmi pozitivní je, že vrstva vzniklá při eloxování je všude stejně silná bez ohledu na členitost výrobku. Vyplývá to z předchozí podstaty oxidace (vytvořením tlustší vrstvy stoupá odpor - vrstva se tvoří na místech s nižším odporem) [14].

Struktura, tloušťka a další vlastnosti povlaků jsou závislé na podmínkách oxidace, především na charakteristice použitého proudu, teplotě a složení elektrolytu, který se nejčastěji skládá z kyseliny sírové, chromové, šťavelové aj. Obecně však platí, že anodické povlaky jsou hutnější, tvrdší, více odolnější vůči korozi a otěru než povlaky vytvářené chemickou úpravou. Od chemicky připravených povlaků se také liší klasickou krystalickou hexagonální strukturou (obr. 3.2.3.3-3 [20]).



Obr. 3.2.3.3-3 Schématické znázornění hexagonální struktury porézního anodického povlaku na hliníku [20]

Z uvedeného obrázku je patrné, že povlaky jsou značně pórovité, čehož se využívá při jejich použití ke zlepšení přilnavosti následně nanášených organických nátěrů. Jinou možností je utěsnění pórů (např. roztokem křemičitanu sodného), po kterém povlaky vykazují velmi dobrou odolnost proti korozi, která je založena na bariérovém efektu a též inhibičním účinku složek. V neposlední řadě není zanedbatelná ani estetická funkce takto upravených povrchů, jež mohou mít v závislosti na podmínkách procesu různou barvu.

Eloxování se nejčastěji provádí u výrobků spotřebního průmyslu (např. kuchyňské potřeby, galanterie, apod.), stále více se však používá i na předměty silně korozně namáhané (konstrukce letadel, lodí) nebo ve stavebnictví (portály, zárubně oken). Pro výborné izolační vlastnosti vrstvy se eloxované dráty používají také jako náhrada vodičů měděných [14].

➤ **Smalty**

Smalty představují typické představitele nekovových anorganických povlaků. Jedná se o křemičité taveniny příbuzné sklu, které vytváří na kovu celistvý ochranný povlak hladkého a lesklého charakteru. Jednoduše řečeno se tedy jedná o skla modifikovaných vlastností, umožňujících jejich dobrou přilnavost k povrchu kovů. Smalty se vyskytují v krystalickém i amorfním stavu, jejich základní stavební jednotkou jsou tetraedry (SiO_4)⁴⁻.

Vrstvy smaltu se na povrch nanáší ve formě suspenze (břečky) poléváním, máčením nebo stříkáním a po vysušení se vypalují při 800 až 950°C. Existují dvouvrstvé smalty, kdy se nanáší základní a následně krycí vrstva nebo jednovrstvé smalty.

Základní smalt je určen k natavování přímo na kov a k vytvoření přídržné mezivrstvy mezi kovem a funkčním povlakem. V důsledku přídržné reakce dochází k pevnému spojení sklovitého povlaku a kovu.

Krycí smalt se natavuje na vypálený základní povlak a vykazuje požadované příslušné vlastnosti chemické, fyzikální a mechanické, které závisí od složení tohoto povlaku. Krycí smalty mohou být zakalené nebo transparentní. Zakalené smalty lze barvit na pastelové odstíny, transparentní smalty jsou většinou univerzálně barvitelné.

Jednovrstvé smalty spojují aplikační vlastnosti základních smaltů a funkční vlastnosti smaltů krycích. Jsou ekonomicky (energeticky) výhodné a používá se jich zvláště na konstrukčně složitější výrobky, kde tlustší nános smaltů dvouvrstvých je nevýhodný z hlediska vzniku pnutí, které působí porušení celistvosti povlaku [14].

Z hlediska poskytované korozní ochrany jsou smalty ukázkovým příkladem povlaků, jež chrání podkladový kov bariérovým způsobem a proto nesmí být pórovité. To zaručí jejich dostatečná tloušťka (0,1 až 2 mm) [1]. Povlak smaltu, jenž má dostatečnou tloušťku (čímž je značně omezeno riziko výskytu průchozích pórů), poskytuje vynikající odolnost vůči korozi, neboť je maximálně odolný vůči vlivům vnějšího prostředí, včetně chemických. Smaltovaný výrobek se tak vyznačuje prakticky neomezenou životností, jež je proti jiným povrchovým úpravám nesrovnatelná. Pokud totiž nedojde k hrubému mechanickému poškození, vydrží tyto výrobky i více jak 100 let. Vedle ochranné funkce jsou smaltované povrchy vytvářeny také za účelem estetickým, kdy jsou oceňovány především jejich lesk a stálobarevnost.

➤ **Anorganické nátěry**

Jedná se o nátěry obsahující velké množství zinku (90 až 95 %), jejichž pojivem je nejčastěji křemičitan olovnatý. Nanášejí se natíráním nebo stříkáním a jejich ochranný účinek vůči oceli spočívá v poskytování katodické ochrany, jako je tomu ostatně i v případě jiných povlaků na bázi zinku.

➤ **Antikorozní nitridace**

Antikorozní nitridace je také řazena mezi anorganické nekovové povlaky, i když v tomto případě nevzniká klasický povlak, nýbrž dochází k modifikaci povrchové vrstvy základního

materiálu, převážně oceli. Jedná se v podstatě o klasickou nitridaci, čili povrchové sycení oceli dusíkem, ovšem za vyšších teplot (cca 650°C). To má za následek vznik vrstvy nitridů odolných proti korozi.

➤ **Ostatní anorganické povlaky**

Do této skupiny povlaků se řadí např. povlaky cementové povahy, jichž se nejvíce využívá pro ochranu ocelových součástí a jejich největší výhodou použití je možnost aplikace přímo na neupravený (zkorodovaný) povrch. Ochranný účinek cementových povlaků je jednak bariérový, ale i destimulační; jejich částečná propustnost pro vodu je kompenzována tím, že voda z prostředí prochází povlakem a je alkalizována, pokud dospěje až k ocelovému povrchu, její alkalická reakce je příčinou její nižší agresivity [6].

Jinou speciální skupinu tvoří různé vyzdívkové a obklady, které mají chránit podkladový materiál především proti těžkým korozním podmínkám, abrazivnímu a tepelnému vlivu prostředí. Jako nejčastější obkládací a vyzdívkové materiály se používají dlaždice, cihly, šamot a různé kameninové, porcelánové či skleněné bloky [15].

3.2.3.4 Organické povlaky

Pod pojmem organický ochranný povlak si většina lidí často představí určitý druh nátěru. Organické materiály však poskytují řadu možností pro ochranu povrchu. Jejich vlastnosti totiž dovolují různým způsobem vytvářet povlaky různé tloušťky a různé ochranné účinnosti. Podle obvyklé tloušťky povlaku pak mohou být tyto ochrany děleny na obklady deskami z plastů a pryží, vrstvy tmelů a stěrkových hmot, povlaky z plastů a pryží, nátěry a vrstvy olejů, vazelín a vosků [15].

Ochranný účinek všech uvedených systémů je založen především na bariérovém působení. U některých, např. nátěrů, kde by pro malou tloušťku ochranného povlaku byl bariérový účinek omezený, je navíc doplňován například inhibičním účinkem látek v nich obsažených, popřípadě účinkem elektrochemické ochrany. Z toho vyplývá, že hlavním kritériem ochranné schopnosti organických povlaků je (až na některé nátěry) jejich přilnavost a propustnost. Mezi nejpoužívanější z uvedených druhů organických ochranných povlaků patří především povlaky z plastů, organické nátěry a vrstvy olejů, vazelín a vosků.

Ochranné povlaky z plastů

Tyto ochranné povlaky jsou pevně spojeny s podkladovým materiálem a často se vytvářejí nejen za účelem ochranným, ale také estetickým. V případě ochranného účinku pak chrání čistě bariérovým způsobem a nanášejí se v tloušťce 0,3 až 2 mm, která zaručí nepřítomnost průchozích pórů v povlaku.

Co se týče samotného vytváření těchto povlaků, existují tři možné způsoby [15]:

Žárové stříkání nebo fluidační způsob

Při žárovém stříkání jsou částice prášku plastu natavovány v acetylenovém plameni a po dopadu na plamenem přehřátý povrch se ztavují do souvislé vrstvy.

Při fluidačním způsobu se předmět přehřívá v peci a pak se ponoří do zčeřeného prášku plastu, který se na povrchu ztavuje. Tato technologie je vhodná pro drobné předměty, ale podobný princip se používá i při ochraně vnitřních povrchů trubek a potrubí.

Organosolový způsob

Disperze polymerního materiálu ve vhodném těkavém rozpouštědle se v několika vrstvách nanese na podklad způsobem nátěrové techniky. Po vysušení se vrstva ztavuje.

Plastisolový způsob

Vrstva disperze polymerního materiálu v plastifikátoru se želatinuje a následně nanáší na povrch. Tyto poslední dva způsoby jsou používány především pro kontinuální úpravu plechů.

Z hlediska materiálové podstaty těchto povlaků se používají například polvinylchlorid, polyethylen, polyamid, teflon, epoxidové pryskyřice, apod.

Nátěry

Nátěry jsou vůbec nerozšířenější povrchovou úpravou proti korozi a to především v méně agresivních prostředích, jakým je například atmosféra. To vyplývá především z poměrně vysokého ochranného účinku v uvedených prostředích a také ze snadnosti jejich nanášení. Nezanedbatelný je také fakt, že jsou nátěry výhodné i ekonomicky. Vzhledem k obvyklé tloušťce max. 200 až 300 μm , vlastnostem i korozní odolnosti pojiv jsou však pro ochranu v agresivních elektrolytech používány jen omezeně.

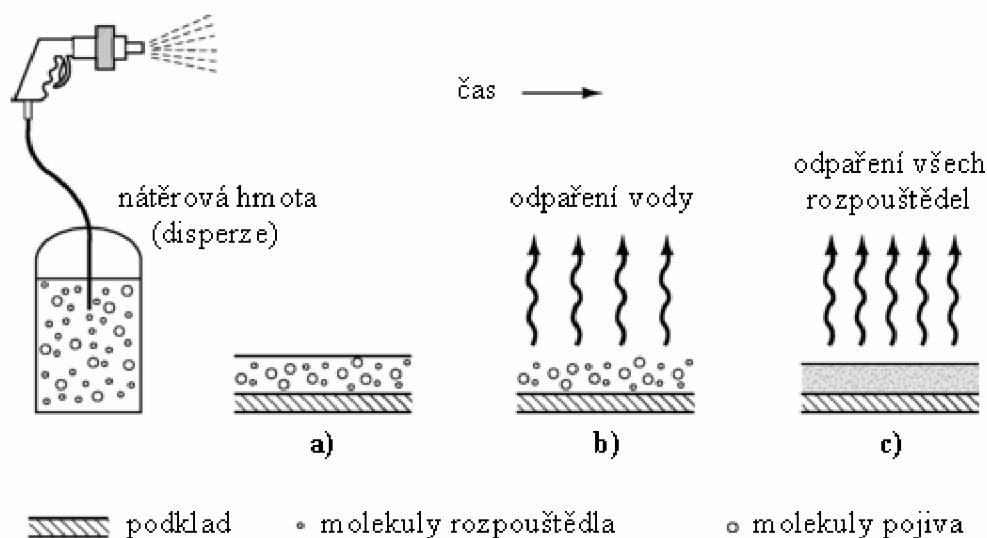
Nátěry vznikají vytvořením polymerního filmu z nanesené a zaschnuté vrstvy nátěrové hmoty. Základními složkami nátěrových hmot jsou pojiva (tj. organické filmotvorné složky), pigmenty, těkavá rozpouštědla a další přísady upravující vlastnosti výsledného nátěru (plniva, barviva, změkčovadla, aditiva, ...). **Druh pojiva** určuje základní vlastnosti nátěrové hmoty a následně i nátěru. Pojiva zabezpečují především soudržnost nátěru a jeho přilnavost k chráněnému povrchu a mohou jimi být reaktoplasty, termoplasty i elastomery. **Pigmenty** rozhodují především o barvě nátěru, ale ovlivňují i jeho tvrdost, pevnost a rychlost pronikání prostředí nátěrem. V antikoročních základních nátěrech mají navíc také inhibiční účinek. **Rozpouštědla** rozpouštějí filmotvorné složky nátěrové hmoty a převádějí ji tak na konzistenci vhodnou k nanášení a k vytvoření souvislého a stejnoměrného filmu.

Jak již bylo uvedeno, nátěry poskytují slušnou ochranu proti korozi a to hlavně v ne příliš agresivních prostředích. Nátěry, které neobsahují inhibiční pigmenty, chrání povrch čistě bariérovým způsobem, tzn. že zabraňují přístupu vody, kyslíku nebo jiných agresivních látek k chráněnému povrchu. Jejich ochranná funkce tak závisí především na přilnavosti a nepropustnosti jak póry, tak i vlastní hmotou. V nátěrech obsahujících inhibiční pigmenty se kromě primární bariérové ochrany vyskytují i další formy ochrany, související právě s obsahem zmíněných pigmentů. Ty mohou působit různými účinky, například tak, že převádějí agresivní ionty na nerozpustné sloučeniny (např. suřík $2\text{PbO} \cdot \text{PbO}_2$ váže na povrchu oceli agresivní ion SO_4^{2-} do nerozpustné sloučeniny) nebo pasivují povrch kovu (například pasivační inhibitor chroman zinečnatý) nebo poskytují povrchu katodickou ochranu (např. práškový zinek a hliník).

Vytváření nátěrů probíhá zasycháním nátěrové hmoty, která může být na povrch nanesena několika způsoby. Pro všechny způsoby však platí, že před jejich aplikací musí být povrch řádně očištěn a odmaštěn, a to za účelem dobré přilnavosti vytvářeného nátěru a zabránění jeho podkorodování. Pro ještě vyšší přilnavost a korozní odolnost může být povrch předběžně upraven např. chromátováním nebo fosfátováním. Mezi základní způsoby nanášení nátěrové hmoty pak patří např. nanášení štětcem či válečkem, stříkání vzduchem či elektrostaticky, máčení, polévání, atd. Co se týče zasychání nátěrových hmot, rozlišujeme dva hlavní způsoby, které jsou dány druhem pojiva [15]:

Fyzikálně, tj. odpařováním těkavého rozpouštědla, zasychají nátěrové hmoty, ve kterých je pojivo v roztoku nebo kde je dispergováno (obr. 3.2.3.4-1 [20]). Soudržnost takto vzniklých nátěrů je potom způsobena mezimolekulovou přitažlivostí makromolekul pojiva.

Chemicky, tj. zasycháním, při kterém dochází k chemické reakci (polymeraci, polyadici polykondenzací) a pojivo je tak spojováno obtížně porušitelnou kovalentní vazbou. Zmíněná reakce může přitom probíhat při normální nebo zvýšené (tzv. vypalování) teplotě.



**Obr. 3.2.3.4-1 Schématické znázornění jednotlivých fází vzniku nátěru [20];
a) nátěrová hmota (disperze pojiva) nanesená na podkladu, b) odpařování vody
c) odpaření všech přítomných rozpouštědel z nátěrové hmoty – vznik nátěru**

Povlaky olejů, tuků a vosků

Povlaky olejů, tuků a vosků, obsahující většinou vhodný inhibitor koroze, slouží k dočasné ochraně kovových povrchů, tj. k ochraně během výroby, skladování a přepravy a to převážně proti atmosférickým vlivům. Po splnění své funkce jsou tyto povlaky odstraňovány z povrchu organickými rozpouštědly.

Nanášení těchto konzervačních povlaků je obdobné jako u nátěrů, tj. nanášení ve formě roztoků či disperzí v těkavém rozpouštědle štětcem, ponorem atd. Pro správnou funkci musí být nanášeny na čistý a odmaštěný povrch. Ochranná účinnost je od několika dnů do několika roků a je závislá na konzistenci a tloušťce povlaku, především však na druhu přítomného inhibitoru koroze.

3.2.4 Úprava korozního prostředí

Doposud zmíněné varianty protikorozní ochrany byly z hlediska systému materiál – znehodnocující prostředí zaměřeny především na úpravu jeho prvního členu, tedy daného materiálu, resp. výrobku z něho vyrobeného. Ochranu výrobků proti vlivům prostředí je však v některých případech výhodnější řešit vhodnou úpravou tohoto znehodnocujícího prostředí s cílem snížit jeho agresivitu a tím naopak dosáhnout zvýšení odolnosti výrobku v takto upraveném prostředí.

Agresivitu korozního prostředí lze snížit třemi základními vzájemně kombinovatelnými a souvisejícími způsoby [6]:

- odstraněním složek, které jsou hlavní příčinou korozního napadení (destimulací),
- změnou fyzikálních parametrů prostředí,
- přidávkem látek, které brzdí korozní proces (inhibicí).

Největší výhodou ochrany úpravou prostředí je především možnost jejího použití u systémů, které jsou v provozu a nelze vhodně upravovat jejich konstrukci či měnit jejich materiál ani aplikovat jiné ochrany (povrchové nebo elektrochemické).

3.2.4.1 Destimulace prostředí

Tato metoda ochrany vychází z předpokladu, že bude-li dosaženo eliminace některého dominantního činitele korozního procesu (podmiňujícího nebo zrychlujícího procesu), bude rychlost koroze, resp. korozní znehodnocení sníženo pod technicky významnou mez [1].

Destimulace je však použitelná pouze v případech, kdy přítomnost agresivní složky korozního prostředí není z nějakého důvodu nutná (např. z hlediska technologie výroby) a její odstranění nevyžaduje neúměrně vysoké náklady. Z toho vyplývá, že tato metoda ochrany je tedy využitelná většinou v případech, kdy je agresivní složky v prostředí relativně málo a kdy nemá žádný funkční či jiným způsobem pozitivní význam.

Konkrétních příkladů destimulace existuje celá řada, mezi nejběžnější patří [6]:

- odstranění kyslíku z prostředí (fyzikálně nebo chemicky), v němž je korozní proces řízen rychlostí kyslíkové depolarizace (např. uzavřené cirkulační vodní systémy v energetice)
- alkalizace kyselých roztoků
- snížení vlhkosti prostředí v případě atmosférické koroze
- demineralizace prostředí, tj. odstranění negativně působících iontů (například odstranění chloridových iontů v případě, kdy by mohly být příčinou nerovnoměrných forem koroze)
- odstranění pevných částic z daného prostředí a tím zabránění jednak korozně eroznímu účinku prostředí a jednak vzniku úsad, které mohou vést až ke štěrbinové korozi.

3.2.4.2 Změna fyzikálních parametrů prostředí

V určitých případech lze snížit rychlost koroze pouhou změnou fyzikálních parametrů prostředí, avšak jak bude patrné ze dvou uvedených příkladů, pro aplikaci této varianty ochrany je třeba dobře znát řídicí mechanismus konkrétního korozního děje, neboť stejná změna téhož parametru prostředí může v jednom případě negativní účinek koroze snížit a v druhém naopak nepříjemně zvýšit.

Do této skupiny opatření spadá především změna teploty. Snížení teploty může často vést ke snížení koroze, neboť při poklesu teploty o 10 až 30°C dochází až k dvojnásobnému snížení rychlosti chemických reakcí a navíc jsou zpomaleny také transportní děje (například difuze v difuzní vrstvě). Ještě výrazněji se pokles teploty může projevit u pasivovatelných materiálů, neboť jak bylo uvedeno v kapitole 3.1.4.5, s klesající teplotou obvykle klesá také hodnota kritické pasivační proudové hustoty j_p a tím dochází snadněji k samovolnému přechodu kovu do pasivního stavu, ve kterém je rychlost koroze značně zpomalena. Mohlo by se zdát, že snížení teploty má tedy na snížení korozní rychlosti vždy pozitivní účinek. To však bohužel neplatí, neboť existují také případy, které se chovají úplně opačně. Například v otevřených systémech může vést zvýšení teploty nad 60°C ke snížení rozpustnosti kyslíku ve vodě a tím v případě koroze řízené kyslíkovou depolarizací i k poklesu její rychlosti [6]. Jiným případem může být zvyšování relativní vlhkosti vzduchu v uzavřených skladových prostorech v důsledku poklesu teploty, což může vést až k překročení její kritické hodnoty umožňující průběh atmosférické koroze. Další případ příznivého působení rostoucí teploty na rychlost koroze může nastat tehdy, když oxidační schopnost prostředí vzrůstá s teplotou rychleji než kritická pasivační proudová hustota. Při vyšších teplotách pak dojde k zapasivování a tím ke snížení korozní rychlosti.

Druhým typickým příkladem, kdy změna fyzikálních podmínek ovlivňuje rychlost koroze, je změna rychlosti pohybu korozního prostředí. Také v tomto případě však platí, že nelze jednoznačně říct, zda je zvýšení rychlosti pohybu prostředí pro snížení korozní rychlosti lepší nebo horší. Snížení rychlosti proudění korozního prostředí se příznivě projeví v těch případech, kdy dojde např. k omezení korozně-erozního napadení nebo k poklesu transportu agresivní složky k povrchu kovu či u pasivovatelných kovů k poklesu hodnoty kritické

pasivační proudové hustoty j_p . Na druhou stranu však může příznivě působit také zvýšení rychlosti proudění korozního prostředí a to v případě, kdy proudící médium zrovnoměňuje podmínky na povrchu kovu a tím zabraňuje výskytu nerovnoměrných forem koroze nebo v případě, že zajišťuje přísun pasivátoru tak, aby jeho koncentrace u povrchu překročila mez potřebnou k pasivaci.

3.2.4.3 Inhibice korozních procesů

Další možností jak ovlivnit rychlost korozního procesu změnou složení korozního prostředí je tzv. inhibice, při které jsou na rozdíl od destimulace do korozního prostředí jisté látky přidávány. Jedná se o tzv. inhibitory koroze.

Inhibitory koroze kovů jsou obecně látky, které přidány v malé koncentraci do korozního prostředí výrazně snižují svým fyzikálně chemickým účinkem korozní napadení kovů, aniž podstatněji mění složení a vlastnosti prostředí [8].

Mechanismus působení různých druhů inhibitorů je obecně různý, je však vždy založen na ovlivnění jednoho či obou dílčích korozních dějů a závisí také na chráněném materiálu.

U nepasivovatelných kovů působí inhibitory tak, že určitým způsobem přímo brzdí anodický či katodický děj, případně oba. Příkladem katodických inhibitorů (tj. inhibitorů brzdících katodický děj) jsou kationy arsenu As^{3+} či antimonu Sb^{3+} , které se zredukují a vyloučí ve formě kovového arsenu, resp. antimonu na katodických místech povrchu a výrazně zvyšují přepětí vylučování vodíku. Jiným mechanismem působí ionty Ca^{2+} a Zn^{2+} , které s korodujícím kovem vytvářejí směsné hydroxidy, které pak blokují katodická místa. Především pro působení v kyselých prostředích, např. při moření kovů, je pak určena řada organických látek s inhibičním účinkem, které působí tím, že se adsorbují na povrchu kovu a blokují jak katodický, tak anodický proces. Jedná se o tzv. adsorpční inhibitory (např. aminy, thiosloučeniny, benzoany a některé nitroderiváty).

U pasivovatelných materiálů pak inhibiční účinek řady látek spočívá především v zajištění podmínek pro snadnou samovolnou pasivaci. Tyto látky (tzv. pasivační inhibitory) lze rozdělit do tří skupin [6]:

- oxidační látky, které svojí vlastní redukcí zvyšují rychlost katodického děje, tj. zvyšují oxidační schopnost prostředí a tím usnadňují pasivaci. Jedná se o kovové kationy vyšších mocností (Fe^{3+} , Cu^{2+} , Ce^{4+}), pro kyselá prostředí pak o oxoanionty (CrO_4^{2-} , MnO_4^- , NO_2^-)
- látky brzdící anodický proces – např. fosforečnany, benzoany, chromany, křemičitany a další anionty včetně OH^- (zvýšení pH),
- látky umožňující snadnější redukcí ostatních složek prostředí. Jedná se např. o kationy ušlechtilých kovů (Pt^{4+} , Hg^{2+} , Ag^+ , Cu^{2+}), které přidány do prostředí ovlivňují katodický děj nejen tím, že se samy redukují, ale hlavně usnadňují redukcí jiných složek prostředí snížením přepětí katodické reakce tam, kde dochází k jejich vyloučení v kovové formě.

V praxi se většinou setkáváme s používáním kombinace různých inhibitorů, neboť při použití směsi inhibitorů dochází k jejich tzv. synergickému efektu [6]. Ještě častější je potom kombinace více druhů protikorozní ochrany, např. přítomnost inhibitorů v organických konzervačních prostředcích pro dočasnou ochranu nebo v základních nátěrech.

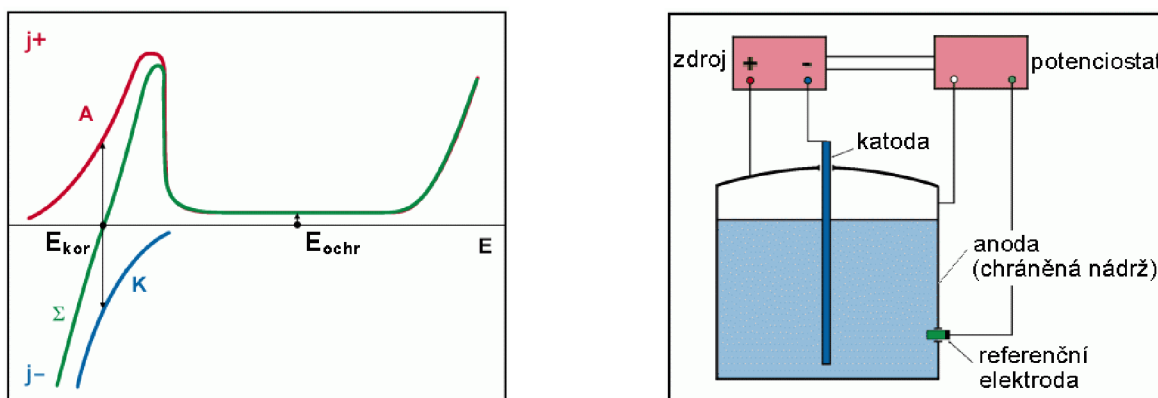
Jiné možné dělení inhibitorů koroze je podle tenze jejich par a to na vypařovací a kontaktní inhibitory. Z hlediska použití inhibitorů koroze je častá například jejich přítomnost v různých provozních (mazací oleje, chladicí a brzdové kapaliny automobilů) či technologických (mořící lázně, chladicí emulze při obrábění) kapalinách, případně jejich již výše zmíněné použití v kombinaci s jinými protikorozními úpravami. Vypařovací inhibitory navíc poskytují výhodný druh dočasné ochrany především před atmosférickou korozí, kdy je jimi upraveno dané prostředí prostřednictvím emitoru nebo jsou jimi napuštěny antikorozi obalové materiály.

3.2.5 Elektrochemická ochrana

V prostředí, kde probíhá korozní proces elektrochemickým mechanismem, lze užít tzv. elektrochemickou ochranu proti korozi. Její podstata spočívá v ovlivnění rychlosti tohoto procesu změnou elektrodového potenciálu. Podle druhu změny tohoto potenciálu rozlišujeme 2 způsoby této ochrany – tzv. anodickou a katodickou ochranu.

3.2.5.1 Anodická ochrana

Tento typ ochrany je založen na nuceném posunu potenciálu anodickou polarizací na takové potenciály, při kterých se vytváří stabilní pasivní vrstva, čímž tak dochází k výraznému zpomalení anodické reakce, tj. koroze (obr. 3.2.5.1-1 [6]). Je tedy jasné, že tento typ ochrany má své uplatnění pouze v případě pasivovatelných kovů, především pak při jejich použití v prostředích, jež by sama svými oxidačními vlastnostmi nezajistila dosažení dostatečně stabilní nebo trvalé pasivity. Uvedené anodické polarizace je opět možno dosáhnout dvojím způsobem. Buď se jedná o polarizaci spojením s ušlechtiljším kovem nebo mnohem častěji polarizaci vnějším zdrojem napětí. V druhém případě musí být zdroj proudu automaticky regulován tak, aby procházející proud zajistil konstantní hodnotu potenciálu chráněného zařízení (pomocí potenciostatu). V tomto případě je tedy vyžadováno tříelektrodové zapojení, je proto nutné použít tři elektrody: anodu (chráněný objekt), katodu, referenční elektrodu (snímač potenciálu) – viz. obr. 3.2.5.1-1 [6].

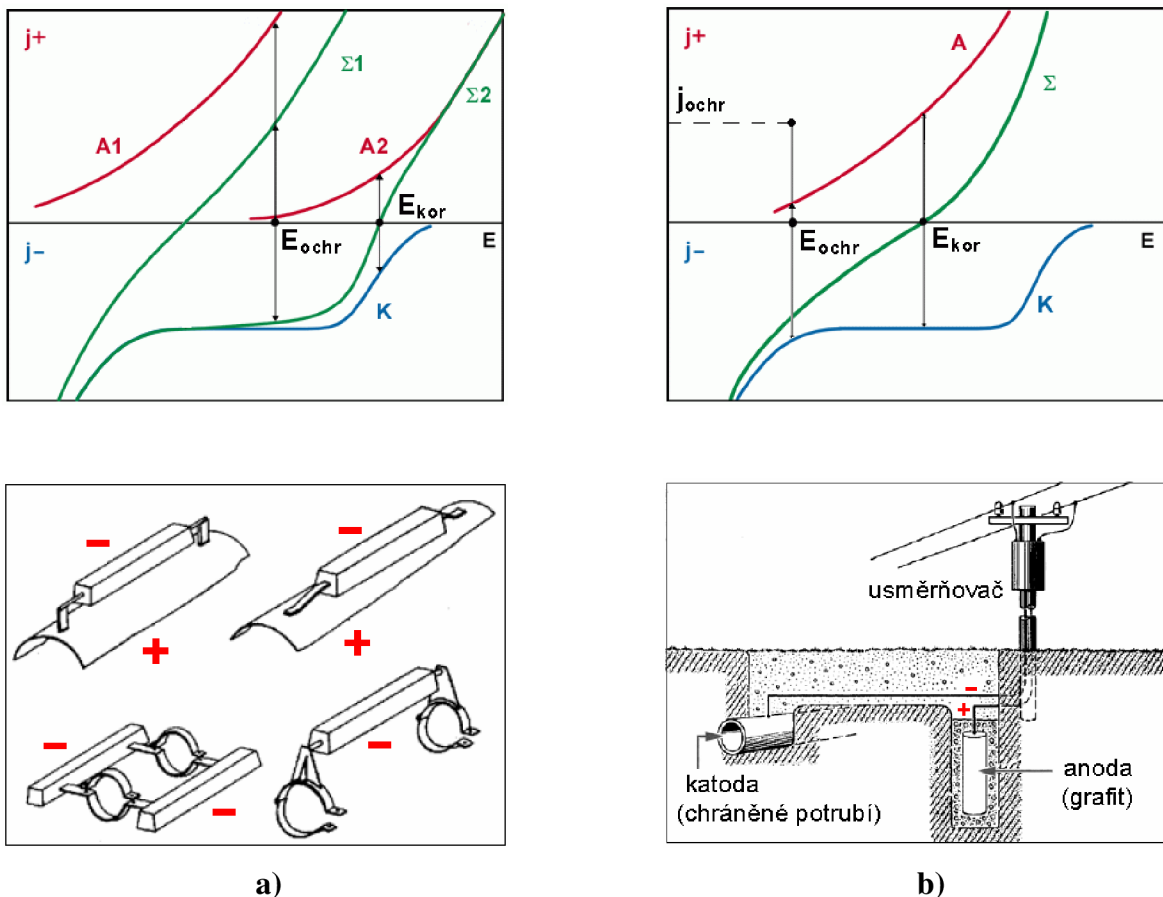


Obr. 3.2.5.1-1 Princip a aplikace anodické ochrany [6]

S aplikací tohoto typu ochrany se lze setkat např. v případě ochrany chemických zařízení z uhlíkové oceli, korozivzdorných ocelí či titanu v uvedených typech prostředí [15].

3.2.5.2 Katodická ochrana

Při aplikaci katodické ochrany jsou katodickou polarizací kovů uděleny takové potenciály, při nichž probíhá anodická reakce mnohem pomaleji, než při korozním potenciálu, který se v daném systému bez aplikace této ochrany samovolně ustavuje. Katodické polarizace lze přitom dosáhnout v podstatě dvojím způsobem - jednak tzv. obětovanou anodou (obr. 3.2.5.2-1a [6,16]) a jednak vnějším zdrojem proudu (obr. 3.2.5.2-1b [6, 16]). V prvním případě je chráněný kov vodivě spojen s méně ušlechtilým materiálem, který tak přebírá roli anody, jež se rozpouští (obětovaná anoda) a vlastní chráněný kov působí dále jako katoda. Při polarizaci vnějším zdrojem proudu je potom anodou relativně nerozpustný elektricky vodivý materiál (např. grafit,...). Pro snížení spotřeby proudu se tento typ katodické ochrany často kombinuje s ochranou izolačními povlaky (např. nátěry, smalty,...)



**Obr. 3.2.5.2-1 Princip a aplikace katodické ochrany [6, 16];
a) obětovanou anodou; b) vnějším proudem**

Katodická ochrana se používá především pro ochranu potrubí, kabelů s kovovým pláštěm a nádrží uložených v zemi, pro ochranu lodních trupů a šroubů, staveb a zařízení proti mořské i říční vodě, ochranu vodních výměníků tepla apod. [15].

3.3 Chromátové konverzní povlaky

3.3.1 Úvod

Chromátové konverzní povlaky (tj. konverzní povlaky obsahující šestimocný chrom Cr^{6+}) jsou často označovány zkratkou CCCs, která vychází z anglického překladu (*chromate conversion coatings*), a která bude také používána v dalším textu této práce. Jedná se o tenké (0.01 až 3 μm), amorfni anorganické filmy, které vznikají při kontaktu kovového povrchu s definovaným vodným roztokem, jehož hlavní filmotvornou složkou jsou většinou různé druhy rozpustných chromanů. CCCs vznikají na povrchu kovu spontánně, tj. bez aplikace vnějšího proudu nebo napětí a jsou vytvářeny především na hliníkových, zinkových, hořčíkových, železných, kadmiových a cínových slitinách. Primárním cílem těchto povlaků je zajištění co nejlepší přilnavosti mezi základním kovem a následně nanášeným organickým nátěrem (většinou lakem) nebo méně časté samotné poskytování korozní ochrany, především proti atmosférické korozi (nejčastěji jsou přitom používány za účelem současného poskytnutí obou těchto svých významných účinků).

Rozlišují se dva hlavní druhy CCCs. Jsou to jednak klasické chromátové povlaky vznikající tzv. procesem žlutého chromátování z roztoků na bázi různých chromanů a dále

pak povlaky na bázi chromitých fosforečnanů vzniklých při tzv. zeleném chromátování. V obou případech jsou vzniklé povlaky tvořeny směsí oxidů, hydroxidů a dalších sloučenin jak základního materiálu, tak ostatních složek přítomných v pasivačním roztoku. Tloušťka, barva a korozní odolnost povlaků závisí na mnoha parametrech, jakými jsou například složení pasivační lázně, teplota, doba kontaktu povrchu s lázní, chemické složení materiálu, atd.

Některé typy CCCs obsahují nestabilní šestimocný chrom Cr^{6+} , který se může z povlaku vyluhovat do působícího vodného prostředí. Uvolněný Cr^{6+} pak může být touto přiléhající tekutou fází transportován do místa potenciálního porušení povlaku, kde může potlačit další korozi. Díky této vlastnosti jsou takové CCCs označovány jako samozhojitelné. Pokud však dochází k dehydrataci těchto povlaků, efekt jejich samozhojitelnosti tím postupně klesá. Důsledkem toho se stupeň korozní ochrany poskytované pouze samotnými chromátovými konverzními povlaky postupně snižuje při vystavení povrchu vnějšímu prostředí a zvýšeným teplotám a proto jsou mnohem častěji používány v kombinaci např. s lakem.

Nezanedbatelným faktem je však jistě to, že šestimocný chrom je považován mimo jiné za vysoce toxický, a je proto snaha od použití těchto povlaků upouštět. Podrobnější popis tohoto problému je pak podrobněji probrán v samostatné části této práce (kapitola 3.4).

3.3.2 Historie

Počátky používání povrchových úprav na bázi anorganických chromátových konverzních povlaků jsou datovány do období počátku 20. století. V první fázi (ve 20. letech minulého století) se jednalo o povlaky vytvářené z alkalických roztoků na bázi uhličitanů a chromanů, které byly určeny pro povrchovou úpravu právě se rozvíjejících slitin hliníku s mědí (duralů).

Během druhé světové války byly následně vyvinuty povlaky na bázi fosforečnanů chromu. Různé modifikace tohoto typu povlaků se přitom používají dodnes, především pro zvýšení korozní odolnosti zinkových a zinko-hliníkových kovových povlaků na ocelích.

Klasické chromátové povlaky s vynikající korozní odolností byly potom vyvinuty v 50. letech 20. století. Tyto povlaky byly první, u nichž byl použit pojem samozhojitelnosti. Intenzivní rozvoj těchto chromátových povlaků pak začal zhruba po roce 1970 a dodnes jsou hojně používány především pro hliník a jeho slitiny, ať už jako samotné ochranné povlaky zvyšující jejich korozní odolnost, nebo jako podklad pro zajištění vyšší přilnavosti následně nanášených organických nátěrů. Největší slabinou těchto povlaků je, že základní filmotvornou složkou v jejich pasivačních lázních jsou sloučeniny šestimocného chromu Cr^{6+} . Jak již bylo naznačeno v úvodu, jsou tyto sloučeniny silně toxické a navíc také rakovinotvorné. Z těchto důvodů bylo a stále je věnováno velké úsilí eliminaci šestimocného chromu v procesech vytváření konverzních povlaků a tím omezení zdravotního rizika na pracovišti a také možnosti poškození životního prostředí.

Od 80-tých let minulého století tak začal obrovský rozvoj ve vývoji takovýchto nových konverzních povlaků bez šestimocného chromu, které by nahradili chromátové povlaky jak z hlediska jejich snadného vytváření, tak z hlediska jejich vysoké účinnosti při poskytování protikorozní ochrany. I když tyto nové konverzní povlaky v mnohých případech již nahradili chromátové povlaky, stále existuje hodně aplikací, kde se chromátové povlaky i nadále používají, na čemž se podílí především fakt, že žádná z dosud vyvinutých alternativních metod zatím nedosahuje tak dobré účinnosti, jako je tomu v případě chromátování.

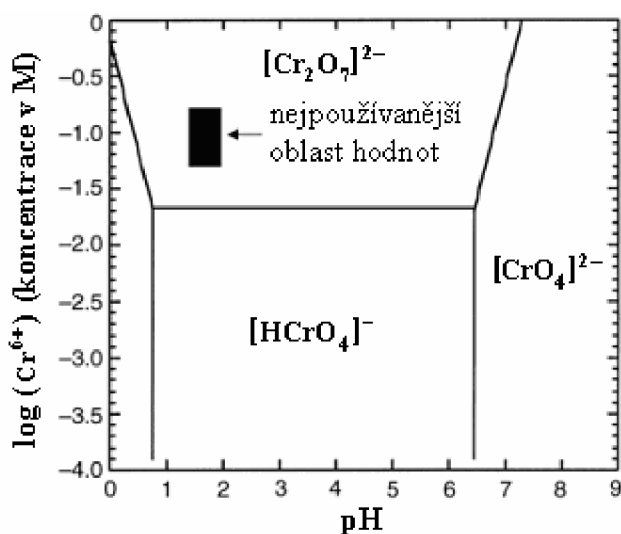
3.3.3 Tvorba konverzních chromátových povlaků

3.3.3.1 Faktory ovlivňující tvorbu konverzních chromátových povlaků

Tvorba všech druhů konverzních chromátových povlaků je ovlivňována mnoha faktory, z nichž ty hlavní budou následně uvedeny. Jedná se především o složení a další parametry pasivační lázně.

➤ *Koncentrace šestimocného chromu Cr^{6+} a pH pasivační lázně*

Velmi důležitým faktorem zásadně ovlivňujícím tvorbu vznikajícího chromátového povlaku je forma, v níž šestimocný chrom jako hlavní filmotvorná složka existuje v pasivační lázni. Touto formou jsou především různé druhy iontů vznikajících prostřednictvím hydrolyzy a dimerace rozpustných sloučenin šestimocného chromu Cr^{6+} , přičemž se jedná převážně o chromanové $[CrO_4]^{2-}$, dichromanové $[Cr_2O_7]^{2-}$ a hydrogenschromanové $[HCrO_4]^-$ anionty. V lázni budou sice vždy přítomny všechny tyto ionty, avšak důležité je, který z těchto aniontů bude převažovat. To záleží především na koncentraci šestimocného chromu a na pH pasivační lázně, jak je také patrné z obrázku 3.3.3.1-1 [20]. Tvorba chromátových povlaků přitom probíhá většinou v takových oblastech pH a koncentrace Cr^{6+} , při kterých je převládajícím aniontem šestimocného chromu v lázni aniont dichromanový. Typickými hodnotami pro standardní chromátové pasivační lázně jsou 50mM Cr^{6+} a pH 1,2 až 3,0; jelikož při těchto podmínkách vznikají nejmasivnější povlaky.



Obr. 3.3.3.1-1 Oblasti převládajících aniontů šestimocného chromu v pasivační lázni v závislosti na hodnotě jejího pH a koncentraci Cr^{6+} [20]

➤ *Aktivátory a urychlovače*

Dalším faktorem, který výrazně ovlivňuje tvorbu konverzních chromátových povlaků je přídavek různých látek do pasivační lázně. Mezi nejefektivnější a nepoužívanější patří látky zvané *aktivátory* a *urychlovače*, které značně podporují tvorbu těchto povlaků.

Mezi tzv. aktivátory patří například fluoridy, sírany, dusičnany, soli kyselin mravenčí a octové a mnoho dalších. Fluoridy jsou však v podporování tvorby ochranného filmu obzvláště účinné a jsou proto nejčastější přísadou do pasivačních lázní a to jak při žlutém (klasickém), tak při zeleném chromátování. Fluoridy jsou do lázně většinou přidávány ve formě fluoridu sodného (NaF) nebo ve formě směsných kovových fluoridů a to v množství 30 až 40 mM. Vlastní funkce těchto aktivátorů spočívá v tom, že napadají na povrchu existující oxidické filmy, obzvláště pak na hliníku. Fluoridy pak navíc tvoří velmi ochotně komplexní sloučeniny s kovovými kationy (např. Al^{3+}) v roztoku a tím dosahují efektu snižování množství kovu ve vznikajícím chromátovém povlaku, který je díky tomu tlustší a bohatší na chrom.

Používání urychlovačů při tvorbě chromátových povlaků začalo až po roce 1970. Mezi nepoužívanější urychlovače při vytváření chromátových povlaků patří kyanoželezitan, chloridy, soli kyseliny mravenčí a octové a další. Z těchto uvedených urychlovačů byl nejvíce studován a ve vědecké a technické literatuře popisován především kyanoželezitan draselný - $K_3Fe(CN)_6$, který je do pasivační lázně přidáván v koncentraci zhruba 2 až 5 mM a to

z důvodu zvýšení hmotnosti vznikajícího povlaku. Aktivní částí této sloučeniny je kyanoželezitanový anion $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, jenž má příznivý vliv na kinetiku určitých probíhajících chemických reakcí, konkrétně urychluje redukční reakce chromanů, které jsou jinak na površích pokrytých vrstvou oxidů pomalé. Například na hliníku je $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ velmi snadno a rychle redukován na kyanoželezitan $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$. Ten je pak následně zpětně oxidován šestimocným chromem Cr^{6+} , jenž se tím redukuje na chrom trojmocný Cr^{3+} , který už přispívá k tvorbě vlastního ochranného povrchového filmu. Spojení oxidace základního materiálu a redukce chromanů tímto mechanismem vede ke zvýšení rychlosti (tj. k urychlení) tvorby ochranného povrchového filmu, což má pak za následek zvýšení jeho korozní odolnosti.

3.3.3.2 Typy konverzních chromátových povlaků

➤ *Žluté chromátování*

Jak bylo zmíněno již v úvodu, při procesu žlutého chromátování vznikají klasické chromátové povlaky, tj. povlaky obsahující šestimocný chrom. Obvyklé složení pasivačních lázní pro přípravu těchto povlaků zahrnuje 50 mM CrO_3 jako hlavní filmotvorné složky, 30 až 40 mM směsi různých fluoridů působících aktivačním účinkem, 2 až 5 mM tvorbu povlaku urychlující kyanoželezitanu draselného a obvykle také další minoritní přísady. Lázně mohou samozřejmě obsahovat také jiné typy alternativních aktivátorů a urychlovačů. Ke snížení pH do požadované oblasti hodnot může být lázeň okyselena přidávkem kyseliny dusičné.

V případě hliníkových slitin a pravděpodobně také slitin zinkových a hořčíkových se na tvorbě konverzního chromátového povlaku podílí jak reakce elektrochemické, tak také reakce chemické. Klasická elektrochemická reakce tvorby konverzního chromátového povlaku na hliníku je dána následující rovnicí:



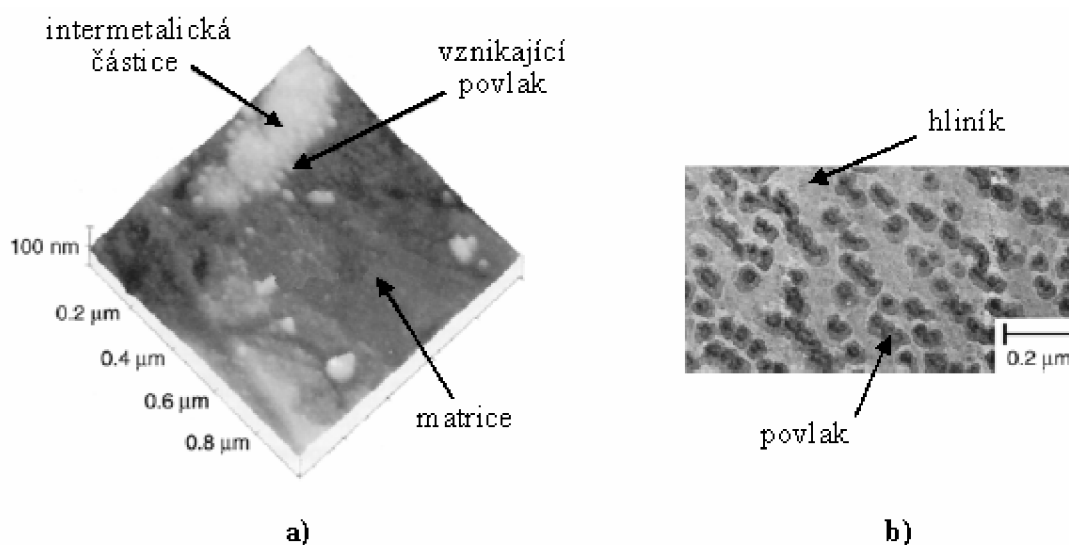
Uvedená reakce znázorňuje tvorbu hydroxidů respektive oxihydroxidů trojmocného chromu a hliníku (případně jejich směsných oxihydroxidů) vznikajících oxidací kovového hliníku a současnou redukcí v roztoku přítomného dichromanového aniontu, které pak tvoří základ pro vytvoření vlastního povlaku. Vzniklý konverzní povlak však obsahuje mnohem více chromu než naznačuje stechiometrie uvedené rovnice a navíc ne pouze chromu trojmocného, ale také chromu v šestimocném stavu.

To lze vysvětlit tím, že na tvorbě konverzního povlaku se nejspíš nepodílí pouze reakce elektrochemické. Mnohem pravděpodobnější je varianta, že růst povlaku probíhá jakoby ve dvou rozlišitelných stádiích. První stádium je charakteristické intenzivním průběhem elektrochemických reakcí, kdežto pro druhé stádium je již typická elektrochemická nečinnost.

První stádium probíhá zhruba v době do 30 sekund od ponoření kovu do roztoku, kdy lze pozorovat významný růst tloušťky i hmotnosti povlaku, ve kterém jsou detekovány jak trojmocný tak šestimocný chrom. Morfologie vznikajícího povlaku připomíná kompaktní masu nodulí, které v tomto počátečním stádiu růstu povlaku velmi rychle pokrývají povrch substrátu. Bylo také objeveno, že nukleace a růst povlaku (v podobě vzniku uvedených nodulí) probíhají přednostně na lokálních katodických místech povrchu, kterými mohou být např. místa lokálně obohacená znečišťujícími prvky nebo částice jiné fáze (obr. 3.3.3.2-1 [20]). Takovéto povlaky, vytvářené během několika málo sekund ponoru do pasivační lázně prokazují už poměrně solidní úroveň korozní odolnosti, nejsou však zdaleka tak dobře korozně odolné jako jsou povlaky vytvářené déle trvajícím ponorem.

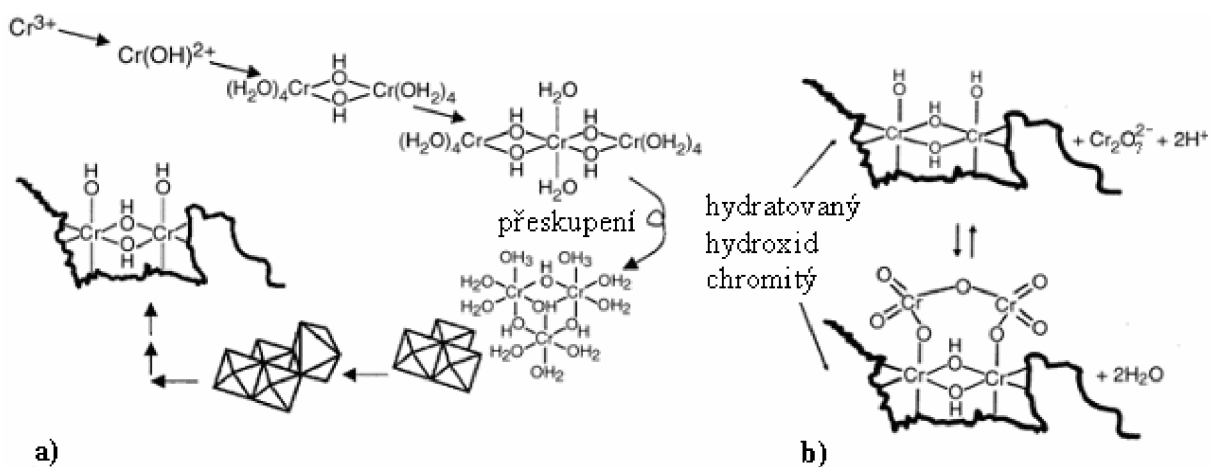
Při ponoru delším než 30 sekund postupně slábne intenzita elektrochemických reakcí. Nárůst hmotnosti povlaku v této fázi sice dále pokračuje, avšak nárůst tloušťky se zpomaluje či úplně zastavuje. V tomto stádiu také dále narůstá koncentrace trojmocného i šestimocného chromu v povlaku, avšak zároveň roste i poměr mezi nimi a to ve prospěch šestimocného

chromu, z čehož vyplývá, že se zvyšuje rychlost jeho absorpce do povlaku. Konečné množství šestimocného chromu v povlaku vyjádřené v procentech koncentrace celkového obsahu chromu v povlaku je obvykle asi 30%.



Obr. 3.3.3.2-1 Nodulární morfologie chromátového konverzního povlaku typická pro stádium jeho nukleace [20]; a) povlak na hliníkové slitině 2024 – T3 po 1 sekundě ponoru v pasivační lázni (vznik povlaku přednostně na částicích typu Al-Cu-Fe-Mn), b) povlak vytvořený na povrchu hliníku po 5 sekundách ponoru v pasivační lázni

Novější interpretace růstu konverzních chromátových povlaků jsou založeny na sol – gel procesu, při kterém je tvorba filmu spuštěna redukcí šestimocného chromu na trojmocný. Proces růstu povlaku dále zahrnuje vznik a následnou polymeraci $\text{Cr}(\text{OH})_3$ vedoucí ke vzniku anorganického polymerního hlavního řetězce, jak je schématicky znázorněno na obrázku 3.3.3.2-2a [20]. Na tomto schématu je tedy jednoduše naznačeno, že jakmile dojde ke vzniku vhodného trojmocného kationtu chromu v blízkosti povrchu kovu elektrochemickou redukcí, může další tvorba filmu postupovat již čistě chemickými procesy.



Obr. 3.3.3.2-2 Schéma tvorby chromátového povlaku [20]; a) Mechanismus tvorby hlavního řetězce $\text{Cr}(\text{OH})_3$ (hydrolyza, polymerace, ...), b) Zabudování šestimocného chromu do vzniklého hlavního řetězce nukleofilním napadením hydroxylových ligandů přítomných v tomto řetězci.

Během tvorby chromátového povlaku postupně roste jednak poměr obsahu chromu ku hliníku, zároveň však také poměr šestimocného chromu Cr^{6+} k chromu trojmocnému Cr^{3+} . Zabudování šestimocného chromu do povlaku se uskutečňuje adsorpční reakcí zahrnující nukleofilní napadení hydroxylových ligandů na hlavní řetězci $\text{Cr}(\text{OH})_3$ dichromanovým aniontem (Obr. 3.3.3.2-2 b) [20]). To vede k tvorbě vazeb typu $\text{Cr}^{3+} - \text{O} - \text{Cr}^{6+}$. Tyto vazby jsou pak pro konverzní chromátové povlaky charakteristické.

Čerstvě vytvořené CCCs nejsou příliš pevné a jsou tak jednoduše poškoditelné a to jak mechanickým, tak chemickým působením. Pokud má tedy vytvořený povlak sloužit jako jediná složka povlakového systému protikorozní ochrany výrobku, nechává se obvykle ještě alespoň 24 hodin po jeho vytvoření zpevnit, než se s ním bude dále nějakým způsobem manipulovat. S rostoucí dobou však dochází k postupné dehydrataci povlaku, který se tak stává méně přilnavým pro organické nátěry. Proto v případě, kdy na vytvořený povlak má být nanášena vrstva takového nátěru, uskutečňuje se tak obvykle během prvních 24 až 48 hodin po jeho vytvoření.

➤ *Zelené chromátování*

Již v úvodu bylo zmíněno, že druhým hlavním typem CCCs jsou vedle klasických chromátových povlaků povlaky na bázi chromitých fosforečnanů, jež vznikají právě procesem zeleného chromátování.

Tyto povlaky jsou používány pro zvýšení korozní odolnosti hliníkových slitin a především pro zajištění lepší přilnavosti nátěrů na výrobcích z nich vyrobených a to převážně takových, které jsou používány ve výrobních operacích, kde je vyžadována krátká doba působení pasivační lázně s využitím nástřikové techniky. Povlaky jsou vytvářeny kontaktem kovového povrchu s kyselým roztokem obsahujícím jako hlavní složky CrO_3 , H_3PO_4 a NaF . Fluorid zde slouží k rozpouštění povrchových oxidů vzniklých na vzduchu, tj. k aktivaci povrchu, zatímco hlavními filmotvornými složkami jsou CrPO_4 a H_3PO_4 .

Tvorba ochranného filmu začíná redukcí šestimocného chromu na chrom trojmocný a následnou precipitací hydratovaného CrPO_4 a chromitých a hlinitých hydroxidů. Fosforečnan chromitý je v povlaku často převládající sloučeninou, jež tvoří až 80% čerstvě vytvořeného filmu. Převážná většina nebo všechn chrom je v takto vzniklých povlacích přítomen ve formě nerozpustných sloučenin, v nichž je chrom v trojmocného stavu. Množství toxického šestimocného chromu je v těchto povlacích naopak velmi mizivé, případně žádné. Na úkor toho však tyto povlaky nevykazují schopnost samozhojování (jak je tomu například u povlaků vzniklých procesem žlutého chromátování – viz. kapitola 3.3.5.1), která je úzce spjata právě s obsahem škodlivého Cr^{6+} .

V závislosti na složení pasivační lázně, chemickém složení základního materiálu, době kontaktu povrchu s lázní a teplotě mohou být vzniklé povlaky buď amorfni nebo krystalické.

➤ *Transparentní chromátování*

U procesů transparentního chromátování se jedná v podstatě pouze o různé receptury lázní chromátování žlutého. Jednoduše řečeno, jde tedy o zeslabené žluté chromátování, které se používá pro vytváření transparentních povlaků, na které se většinou nanáší ještě bezbarvý lak, a to z toho důvodu, že tyto povlaky poskytují oproti žlutému a zelenému chromátování velmi nepatrnou protikorozní ochranu, jelikož jejich hmotnost je obvykle pod $0,4 \text{ g/m}^2$.

Typické použití této metody je v elektronickém průmyslu, kde se využívá k protikorozní ochraně vodivých hliníkových součástí. Při transparentním chromátování elektrických konektorů se pak mj. využívá velmi nízkého přechodového odporu takto vzniklých povlaků, čímž je tedy zajištěna jednak solidní ochrana konektorů proti korozi a zároveň není přítomností takovýchto povlaků nijak snížena elektrická průchodnost daného spoje. Při malém mechanickém porušení povlaku navíc nehrozí nebezpečí koroze díky jeho

samozhoyitelnosti. V jiných případech však může být mechanické poškození příliš silné a atmosférická koroze umocněná často ještě působením makročlanků nebo šterbinovou korozi způsobí zvýšení elektrického přechodového odporu do takové míry, že je už nutná oprava daného kontaktu.

3.3.3.3 Postup výroby konverzních chromátových povlaků

Chromátování nelze chápat jako jediný samostatný proces, ale spíše jako systém několika na sebe navazujících procesů. Běžný výrobní postup konverzních chromátových povlaků zahrnuje chemické čištění, kyselou desoxidaci, tvorbu vlastního konverzního povlaku, oplach a sušení. Chemické čištění je určeno k odstranění především organických nečistot (olejů a jiných mastnot) a je často prováděno ponorem v inhibovaném alkalickém roztoku. Vlastnímu chemickému čištění by mělo navíc vždy předcházet mírné mechanické očištění s následným oplachem pro odstranění hrubých nečistot z povrchu. Kyselá desoxidace může být prováděna použitím různých silně kyselých oxidačních roztoků a jejím cílem je odstranění povrchových oxidů a aktivace povrchu pro vlastní pasivační reakce. Řádně připravené povrchy jsou pak nachystány k tvorbě vlastního povlaku, která se může uskutečnit několika způsoby, nejčastěji je to ponorem kovového materiálu do pasivační lázně, případně však také postříkem nebo nátěrem povrchu daným pasivačním roztokem.

Tloušťka a zabarvení povlaku se mění v závislosti na době kontaktu povrchu s pasivační lázní. Při nejběžnějším procesu tzv. žlutého chromátování tak mohou vznikat následující typy povlaků [20]:

- Povlaky s hmotností 10 až 160 mg/m² (1 až 15 mg/ft²) jsou bezbarvé nebo světle žluté a vznikají během několika sekund.
- Povlaky s hmotností 215 až 430 mg/m² (20 až 40 mg/ft²) mohou být v závislosti na typu základního materiálu bezbarvé, duhově zabarvené, světle žluté nebo žlutohnědé. Tyto povlaky vznikají v několika desítkách sekund a jsou používány tam, kde je vyžadován nízký elektrický přechodový odpor.
- Univerzální povlaky pro zvýšení korozní odolnosti a zlepšení přilnavosti následně nanášených nátěrů mají hmotnost v rozmezí 54 až 970 mg/m² (5 až 90 mg/ft²) a vznikají během 2 a více minut. Barva těchto povlaků může být v závislosti na podmínkách různá, od duhově modré až po tmavě žlutou nebo hnědou.

Velmi důležitou součástí celého procesu vytváření povlaku jsou oplachy povrchu (nejčastěji běžnou či demineralizovanou vodou), které je třeba zařadit mezi všechny uvedené operace a to z důvodu minimalizace výskytu minerálů a odstranění nezreagovaných chemických složek z povrchu, čímž je minimalizováno zavlčení chemikálií z lázně jedné operace do lázně následující operace. To je velmi důležité, neboť jednotlivé lázně jsou často velmi citlivé i na malé změny v jejich chemickém složení, které je tak k vytvoření kvalitního povlaku nutné držet v mezích stanovených výrobcem.

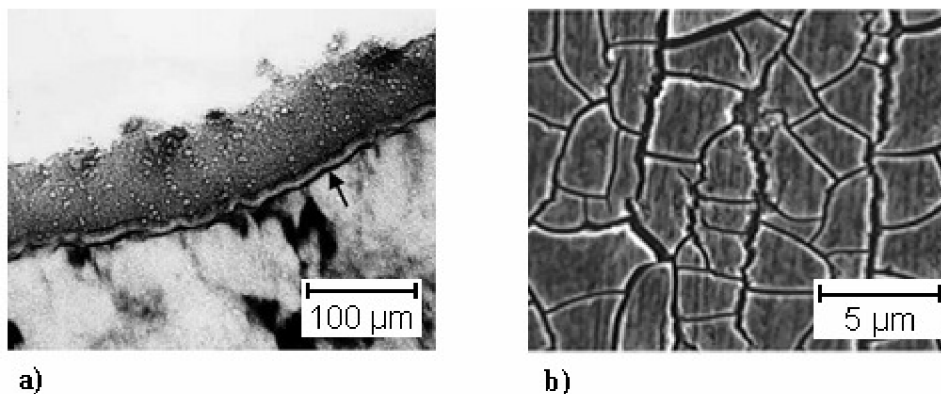
Co se týče přesného složení jednotlivých lázní a také dob ponorů v těchto lázních, to závisí vždy na daném konkrétním případě (typ povlaku, základního materiálu, atd.) a pro daný případ je nutno vždy nalézt optimální uvedené parametry, neboť jak bylo uvedeno již v kap. 3.2.2.1, kvalitní předúprava povrchu je nezbytným základem pro vytvoření účinného povlaku.

3.3.4 Morfologie, struktura a složení konverzních chromátových povlaků

➤ *Morfologie a struktura CCCs*

Tenké konverzní chromátové povlaky vytvořené během několika málo sekund kontaktu kovu s příslušnou pasivační lázní jsou tvořeny velkým množstvím malých nanometrických částic, které nukleují na povrchu daného kovu a zcela ho pokrývají. Tlustší povlaky vytvořené

delší dobou kontaktu mezi povrchem a pasivační lázní již vykazují charakteristickou trojrozměrnou strukturu se zřetelným horizontálním rozvrstvením a různým složením (obr. 3.3.4-1a [21]). Tyto tlustší povlaky mohou také obsahovat trhliny (obr. 3.3.4-1b [20]), vzniklé smršťováním vytvořeného povlaku, ke kterému dochází v důsledku jeho posupného vysušování a zpevňování.



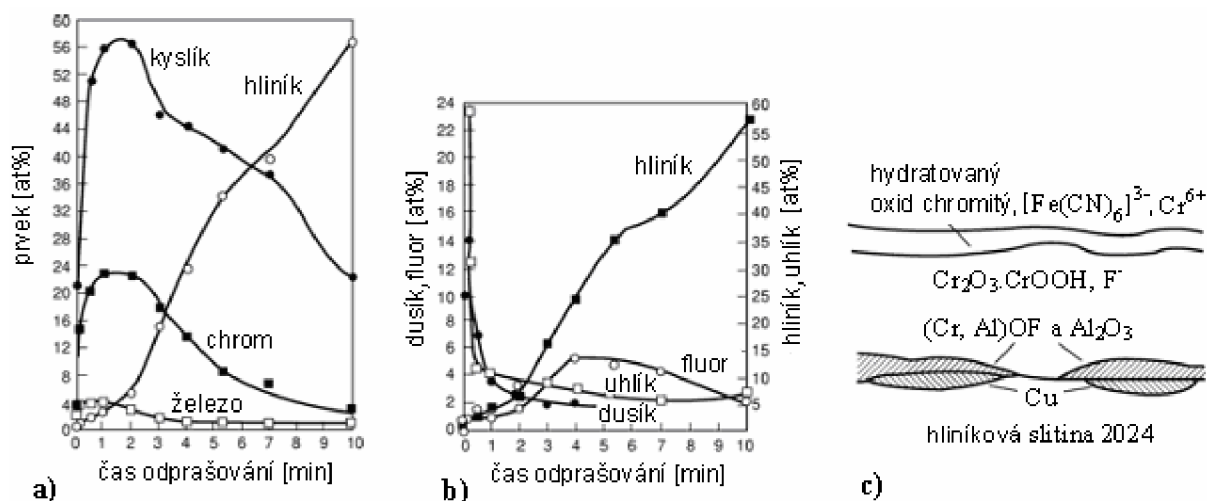
Obr. 3.3.4-1 Konverzní chromátový povlak na hliníkové slitině 2024-T3; a) ultra tenký řez povlakem. Šipka ukazuje na tmavý proužek vytvořený pravděpodobně následkem povrchového obohacení mědi [21], b) trhliny v povlaku vzniklé jeho smršťováním v důsledku dehydratace [20]

Přestože jsou tenké i tlusté konverzní chromátové povlaky amorfní, přece jen se vyznačují určitým uspořádáním atomů a sice uspořádáním na krátkou vzdálenost. Trojmocný chrom Cr^{3+} je v povlaku přítomen převážně ve sloučenině $\text{Cr}(\text{OH})_3$, přičemž je prostřednictvím hydroxylových a kyslíkových ligandů uspořádán do tvaru oktaedrů. Tyto $\text{Cr}(\text{OH})_3$ oktaedry mají společné rohy a hrany, čímž vytváří důkladné řetězce, které tvoří základ vlastního konverzního povlaku (viz. obr. 3.3.3.2-2 [20]). Šestimocný chrom je potom vázán k tomuto $\text{Cr}(\text{OH})_3$ řetězci způsobem, který byl popsán již dříve (viz. kapitola 3.3.3.2).

➤ Složení CCCs

Existuje všeobecný předpoklad, že konverzní chromátové povlaky jsou složeny primárně ze směsi sloučenin trojmocného a šestimocného chromu, ostatních složek pasivační lázně a prvků základního materiálu. Přesné složení povlaku je potom tedy dáno konkrétním typem základního materiálu, konkrétním složením pasivační lázně, výrobními parametry a stářím povlaku. Různé záznamy se však často značně liší v tom, jaké konkrétní sloučeniny jsou přítomny v povlaku a jaké je jejich relativní zastoupení. Tak například chromátový povlak vzniklý na hliníku z pasivační lázně obsahující urychlovače a aktivátory na bázi fluoridů zahrnuje tyto sloučeniny: Cr_2O_3 , $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, CrOOH , $\text{Cr}(\text{OH}) \cdot \text{CrO}_4$, $\text{Cr}_x(\text{CrO}_4)_y$, CrF_3 , $\text{CrFe}(\text{CN})_6$, AlOOH , Al_2O_3 a AlF_3 [20].

Obrázek 3.3.4-2a [20] ukazuje zobecněný fyzikálně-chemický model konverzního chromátového povlaku vytvořený na základě použití řady elektronových a rentgenových analytických technik. Uvedený model odpovídá také hloubkovým profilům chemického složení, které jsou taktéž zobrazeny na obrázku 3.3.4-2a,b [20]. V tomto modelu je vnější povrch vzniklého povlaku tvořen hydratovanými chromitými oxidy, fluoridy, kyanoželezitanými a chromany. Převážná část povlaku nacházející se pod vnějším povrchem je pak tvořena směsí chromitých oxidů a hydroxidů, oxihydroxidů, fluoridů a kyanoželezitanů. Vnitřní část povlaku, která je nejbližší základnímu materiálu (v tomto případě hliníkové slitině 2024), obsahuje hydratované oxidy hliníku, kovové a oxidované formy mědi a dále hlinité a chromité oxyfluoridy.



Obr. 3.3.4-2 a), b) Hloubkové profily nejvýznamnějších prvků přítomných v konverzním chromátovém povlaku vytvořeném na hliníkové slitině 2024, c) Strukturální model zobrazující rozložení sloučenin napříč povlakem [20]

Většina novodobých popisů konverzních chromátových povlaků je vytvářena na základě použití Ramanovy spektroskopie a je v podstatě ve shodě s popsáním modelem na obrázku 3.3.4-2c [20]. Tyto popisy ukazují, že stěžejní částí povlaků je anorganický polymer vzniklý z $\text{Cr}(\text{OH})_3$, na který jsou vázány chromanové či dichromanové aniony.

Chemismus konverzních povlaků se postupně mění se zvětšující se tloušťkou povlaku při jeho vzniku. Tenké povlaky jsou tvořeny převážně směsí hydratovaných oxidů hliníku a chromu, s poměrně malým množstvím šestimocného chromu ve vnějších oblastech povlaku. Jak roste tloušťka povlaku, zvyšuje se v něm postupně poměr obsahu chromu k hliníku a také poměr obsahu šestimocného chromu Cr^{6+} k chromu trojmocnému Cr^{3+} . V hotových povlacích, jejichž tloušťka se již nemění je pak poměr obsahu šestimocného chromu k chromu celkovému zhruba kolem 30%. Hloubkové profily chemického složení navíc ukazují, že šestimocný chrom se vyskytuje převážně ve vnějších částech vzniklého povlaku.

Měření obsahu šestimocného chromu v konverzních chromátových povlacích přitahovalo vždy speciální pozornost, neboť právě tato hodnota úzce souvisí s jejich nejvýznamnějšími vlastnostmi, tj. se schopností samozhojitelnosti. Její podstata bude ještě vysvětlena dále v práci.

3.3.5 Vlastnosti konverzních chromátových povlaků

3.3.5.1 Korozní ochrana a její mechanismus

Konverzní chromátové povlaky brání základní materiál proti korozi hlavně tzv. bariérovým způsobem, což znamená, že představují jistou fyzikální bariéru, která zabraňuje přímému kontaktu mezi agresivním prostředím a chráněným základním materiálem a tím zabezpečují jeho ochranu proti působení tohoto prostředí. Účinnost této bariéry je určena nerozpustností složek, z nichž je daný povlak vytvořen. Prováděné experimenty však dokazují, že ochranná funkce těchto povlaků spočívá také v několika dalších rozlišných mechanismech a ne pouze v jednoduchém bariérovém působení.

Elektrochemická měření např. ukazují, že konverzní chromátové povlaky výrazně zpomalují anodickou reakci a navíc také potlačují lokalizovanou korozi (pitting). Konkrétním důkazem uvedených tvrzení může být např. elektrochemické měření hliníkové slitiny 2024-T3 v roztoku $0,1\text{M Na}_2\text{SO}_4 + 0,005\text{M NaCl}$, u níž byla po vytvoření konverzního chromátového povlaku jednak zřetelně detekována existence pasivní oblasti (to znamená, že dochází k

výraznému snížení rychlosti anodické reakce, tj. koroze) a jednak bylo také zaznamenáno zvýšení hodnoty průrazového potenciálu E_b (což značí zvýšení odolnosti vůči pittingu) [22]. V koncentrovanějším roztoku (0,1M NaCl) už však na anodické polarizační křivce téže slitiny se stejným povlakem nebyl žádný vzestup průrazného potenciálu detekován. To vedlo k dalším studiím, které odhalili, že detekce zvýšení hodnoty průrazového potenciálu záleží nejspíš také na velikosti plochy elektrody a čistotě daného základního materiálu. Na relativně velkých elektrodách ($>1 \text{ cm}^2$) ze silně legovaných slitin hliníku totiž v chloridových roztocích o koncentraci vyšší než 0,1M nebylo většinou pozorováno zvýšení hodnot průrazového potenciálu, avšak s menšími elektrodami z čistého hliníku, kdy je hustota jak metalurgických defektů, tak defektů ve vlastním povlaku menší, již bylo zvýšení průrazových potenciálů pozorováno mnohem pravidelněji. Vliv složení základního materiálu a velikosti plochy jeho povrchu by tak měl být při interpretaci výsledků z elektrochemického měření povlakovaných kovů vždy zohledněn.

Elektrochemická měření dále také odhalují, že konverzní chromátové povlaky zpomalují rovněž reakci katodickou. Měření katodických polarizačních křivek hliníkových slitin s chromátovým povlakem v téměř neutrálním roztoku chloridů totiž poukazovalo na snížení rychlosti kyslíkové depolarizační reakce, ke kterému došlo právě v důsledku vytvoření chromátových povlaků [22].

Snad nejvýznamnějším jevem značně se podílejícím na vysoké účinnosti protikorozičního působení konverzních chromátových povlaků je jejich unikátní schopnost samozhojování. Samozhojitelnost představuje schopnost těchto povlaků zahojit malé chemické nebo mechanické defekty, které by mohli posloužit jako iniciační místa pro korozi, je však podmíněna obsahem toxického a zřejmě i karcinogenního chromu v šestimocném stavu, resp. jeho inhibičním působením. Znalost mechanismu tohoto inhibičního působení je velmi důležitá, neboť potom pomáhá v procesu formulace ekologicky přijatelnějších náhrad CCCs.

Proces samozhojování zahrnuje následující děje:

- uvolňování šestimocného chromu z povlaku do okolního agresivního vodního prostředí,
- transport uvolněného Cr^{6+} přiléhající tekutou fází k tvořícímu se defektu,
- jeho následnou redukci a vznik nerozpustného hydroxidu trojmocného chromu nebo jeho interakci s koroziními produkty, vedoucí v obou případech k potlačení další koroze.

Z uvedeného tak jasně vyplývá, že klíčovým atributem těchto povlaků z hlediska jejich samozhojování je schopnost ukládat a následně do okolního agresivního roztoku uvolňovat šestimocný chrom. Množství uloženého šestimocného chromu uvnitř konverzního povlaku je funkcí jeho hmotnosti a tloušťky, obecně je však odhadováno zhruba na $10^{-7} \text{ mol Cr}^{6+}/\text{cm}^2$ povlaku [23]. Uvolňování dichromanových aniontů do roztoku probíhá v důsledku hydrolyzy vazeb typu $\text{Cr}^{3+} - \text{O} - \text{Cr}^{6+}$ (typických pro CCCs – viz. kapitola 3.3.3.2), což znázorňuje následující reakce [20], respektive její průběh v přímém směru:



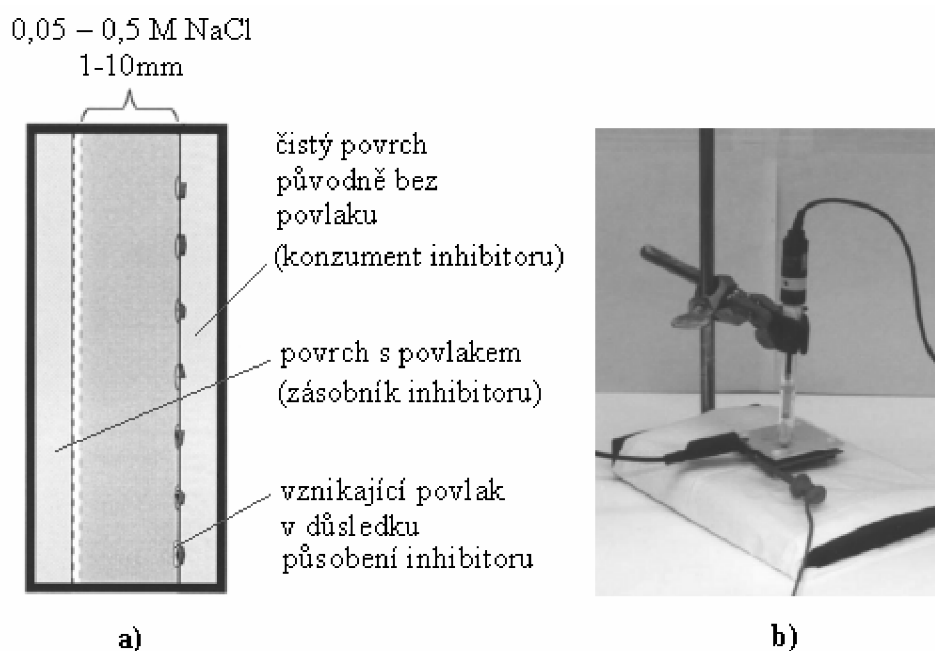
Uvolněný šestimocný chrom poté difunduje povlakem, resp. hlavním řetězcem $\text{Cr}(\text{OH})_3$, jenž tvoří v podstatě nosnou kostru tohoto povlaku, a to za předpokladu, že je tento řetězec dostatečně rozevřený.

V uvedené rovnici existuje rovnováha mezi směsným oxidem $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{6+}$ v konverzním povlaku a chromanovým anionem v roztoku. Množství uvolněného chromanového aniontu je řízeno tzv. Langmuirovou adsorpční rovnicí a závisí tak na aktivitě aniontů v roztoku, pH roztoku a také na poměru plochy povlaku k objemu roztoku [24]. Množství uvolněného šestimocného chromu z chromátového povlaku tedy není dáno jednoduše pouze rozpustností chromanu v roztoku nebo celkovým množstvím šestimocného chromu ve směsném oxidu v povlaku (jako je tomu v případě podobného systému – uvolňování inhibičního pigmentu SrCrO_4 v základních nátěrech [25]). Z kinetického hlediska se zdá pravděpodobné, že rychlost uvolňování šestimocného chromu je řízena rychlostí difuze Cr^{6+} povlakem.

Z uvedené rovnice dále také vyplývá, že rovnováha mezi směsným oxidem $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{6+}$ v konverzním povlaku a chromanovým aniontem v roztoku je závislá na hodnotě pH roztoku, která tak ovlivňuje jak adsorpci Cr^{6+} během vytváření povlaku, tak také jeho uvolňování během používání povlaku. Konkrétně pak platí, že adsorpce Cr^{6+} je podporována nižší hodnotou pH (která je také pro pasivační lázně typická), naproti tomu uvolňování chromanových aniontů je podporováno za vyšších hodnot pH, což je naopak více typické pro provozní podmínky, kdy je snadné uvolňování Cr^{6+} z povlaku zapotřebí z hlediska možnosti jeho samozhojování.

Z popsání mechanismu je jasné, že efekt samozhojitelnosti může být spojován pouze s povlaky obsahujícími vyluhovatelný šestimocný chrom. Takovými povlaky jsou tedy jednak klasické konverzní chromátové povlaky vznikající procesem žlutého chromátování, ale také mnohé další povlaky, např. organické základní nátěry s chromanovým inhibitorem ve formě pigmentu SrCrO_4 [26]. Konverzní povlaky vznikající procesem zeleného chromátování, které obsahují chrom především v trojmocném stavu tudíž samozhojitelné nejsou. Také klasické chromátové povlaky však nemusí být samozhojitelné za všech okolností, neboť v povlacích, které jsou staré, dehydrované či zahřáté na vyšší teploty se může stát šestimocný chrom nepohyblivým a tím tak z hlediska efektu samozhojitelnosti nevyužitelným.

Samozhojitelnost různých povlaků může být také testována a to nejrůznějšími metodami. Nejjednodušším důkazem toho, že daný povlak je schopen samozhojování, je absence korozního poškození základního materiálu po narýhování jeho povlaku a po jeho vystavení agresivnímu prostředí. Na této myšlence je také založena nejznámější metoda hodnocení samozhojitelnosti povlaků, která zahrnuje použití velmi jednoduchého zařízení – tzv. cely stimulující poškrábání. Tato cela (obr. 3.3.5.1-1 [27]) je tvořena dvěma kovovými povrchy s běžnou velikostí několika centimetrů čtverečních. Jeden z kovových povrchů je opatřen povlakem, jehož schopnost samozhojování je testována, druhý povrch je představován čistým kovem bez povlaku, který simuluje defekt ve zkoušeném povlaku (např. jeho poškrábání). Oba povrchy jsou od sebe navzájem odděleny mezerou o velikosti zhruba několika milimetrů, která je vyplněna agresivním elektrolytem, často například roztokem chloridu sodného. Cela může být dále vybavena počítačem a referenční elektrodou, sloužící k důkladnějšímu prozkoumání buď povlakované nebo „defektní“ strany cely použitím elektrochemických metod. Samozhojitelnost povlaku je prokázána v tom případě, pokud je po určitém čase na původně čistém povrchu detekován nově vzniklý povlak, jehož složení je stejné nebo podobné původnímu povlaku.



**Obr. 3.3.5.1-1 Cella pro zkoušení samozhojivosti povlaků [27];
a) příčný řez, b) použití v praxi**

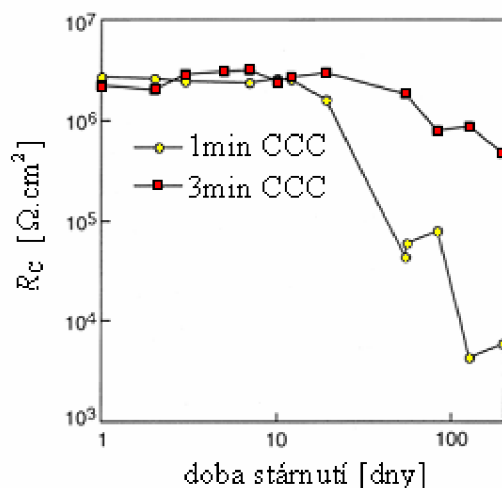
3.3.5.2 Zlepšení přilnavosti nátěrů

Jak bylo již několikrát zmíněno, CCCs se jen velmi zřídka používají jako samostatný prvek povlakového protikorozního systému. Mnohem častější je jejich použití jako podkladového povlaku pro následně nanášené organické nátěry, kdy se využívá nejen jejich protikorozního působení, ale také jejich vynikající schopnosti zlepšit přilnavost zmíněných nátěrů, která je z hlediska jejich bariérového působení nesmírně důležitá. Názorným příkladem toho mohou být aplikace v letectví, kde typický povlakový systém používaný pro ochranu hliníkových slitin (jako nejčastějšího materiálu používaného v letectví) zahrnuje konverzní chromátový povlak jako základní vrstvu, dále potom základní nátěr a nakonec hlavní vrchní nátěr [28]. Ačkoliv je snaha od tohoto systému z důvodu přítomnosti škodlivého chromu v šestimocném stavu (často nejen v chromátovém povlaku, ale i v základním nátěru) upustit, dosud nebyly nalezeny vhodné alternativní náhrady s adekvátní účinností, a tak se chromátování navzdory své škodlivosti nejen v letectví nadále používá.

3.3.5.3 Stárnutí a ohřev povlaků

Vlastnosti konverzních chromátových povlaků jsou po vyjmutí z pasivační lázně velmi „dynamické“, tzn. proměnné v čase. Vytvořený povrchový film se během několika málo hodin postupně přeměňuje z nepevného gelu na pevný, částečně poškození tolerantní povlak s dobrými ochrannými vlastnostmi, jehož hlavní část tvoří řetězec $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Efekty stárnutí povlaku pak zdá se souvisí se zhutňováním tohoto hlavního řetězce trojmocného chromu. Jak přesně k tomuto zhutňování dochází je stále obestřeno spekulacemi, ale nespíš se jedná o strukturní přeskupení související s dehydratací povlaku. Tvorba trhlin v povlaku, ke které postupem času taktéž často dochází, nastává nejspíš také jako následek jeho zhutňování, respektive s tím spojeným smršťováním. Přeskupování hlavního řetězce v časovém rozpětí několika dní až měsíců pak již způsobuje poměrně vážné změny vlastností povlaku. Tak např. účinek katodické inhibice měřený pomocí katodického polarizačního měření ze ztrácí už během několika desítek hodin [20]. Pomocí metody EIS bylo zase prokázáno, že zhruba po 20 dnech od vytvoření povlaku začíná na běžném laboratorním vzduchu docházet ke značnému poklesu jeho celkové korozní odolnosti (obr. 3.3.5.3-1 [29]).

Stárnutí povlaku se projevuje také na změně jeho schopnosti samozhojování. To souvisí s tím, že schopnost uvolňování šestimocného chromu z povlaku s postupem času slábne, třebaže jeho množství v povlaku zůstává stále stejné. Toto chování má přitom původ nejspíš opět ve zhutňování hlavního řetězce povlaku, kdy dochází k uvěznění šestimocného chromu uvnitř povlaku, jenž se tak z něj nemůže uvolnit a inhibičně působit. Po dostatečně dlouhé době (až desítky let) už pak klesá i celkový obsah Cr^{6+} v povlaku.



Obr. 3.3.5.3-1 Pokles korozní odolnosti konverzních chromátových povlaků na hliníkové slitině 2024-T3 v důsledku stárnutí, vyjádřený jako odpor určený metodou EIS [29]

Je poměrně všeobecně známo, že konverzní chromátové povlaky neodolávají příliš dobře vyšším teplotám. Vystavení povlaku zvýšeným teplotám totiž v podstatě odpovídá jeho zrychlenému stárnutí, jelikož při těchto teplotách je urychlena jeho dehydratace a tím také zhutnění $\text{Cr}(\text{OH})_3$ řetězce. Pak tedy dochází k obdobným jevům jako při stárnutí. Zhoršení vlastností jako jsou celková korozní ochrana a uvolňování šestimocného chromu, ale také zvýšení počtu trhlin v povlaku souvisejících s jeho smršťováním, je výrazné především při vystavení povlaku teplotám vyšším než 60°C .

3.4 Konverzní povlaky bez sloučenin šestimocného chromu

V předchozí kapitole popsané chromátové neboli chromanové konverzní povlaky patří svými vlastnostmi mezi špičku v oblasti konverzních povlaků. O tom svědčí jejich dosavadní rozsáhlé použití pro nespočet aplikací v mnoha různých průmyslových oblastech, mezi kterými vyčnívají především dvě hlavní aplikace. Metoda chromátování patří mezi nejčastěji používanou technologii při předúpravě hliníku a jeho slitin před nanášením organických povlaků. Velkou výhodou tohoto procesu je spolu s vhodným nátěrovým systémem dosažení vysoké korozní odolnosti (jejíž princip byl vysvětlen v předchozí kapitole), čehož se využívá např. v letectví, pro které je používání hliníkových slitin typické. Druhou neméně významnou aplikací metody chromátování je následná úprava galvanicky vyloučených zinkových povlaků, kdy významně posunují počátek vzniku bílé koroze a často zde působí také dekorativně. Jedním z největších uživatelů těchto typů povrchových úprav je automobilový průmysl, jehož současný obrovský objem výroby je zajisté neoddiskutovatelný.

Naneštěstí však není nikdy nic ideální a dokonalé, a tak i používání chromátových povlaků má bohužel jednu nezanedbatelnou chybu. Sloučeniny šestimocného chromu obsažené v těchto povlacích patří totiž mezi nebezpečné látky, které jsou zdravotně a ekologicky závadné. Je prokázáno, že jsou toxické (vyvolávají např. podráždění pokožky, astmatické potíže, poškození ledvin či leptání sliznic), karcinogenní (jejich inhalace způsobují například rakovinu plic či jícnu), jedovaté a navíc rozpustné a tím vylouhovatelné i lidským

potem [30]. Hlavním důvodem škodlivosti Cr^{6+} je to, že jeden z jeho redukčních produktů je Cr^{5+} , což je známý karcinogen. Šestimocný chrom, který se dostane do lidského těla je tak působením enzymů částečně redukován na tento nebezpečný pětimocný chrom, který se často ukládá především v plicích a ledvinách, kde působí rakovinotvorným účinkem [31]. Z uvedených důvodů se celosvětové používání šestimocného chromu v oblasti povrchových úprav v současné době omezuje novými technologiemi, respektive zcela zakazuje.

Uvedená klasifikace šestimocného chromu především jako karcinogenní látky se postupně začala projevovat i v platné legislativě. V oblasti EU je například dnes již notoricky známá Směrnice Evropského parlamentu a Rady č. 2000/53/EG ze dne 18.9.2000 o vozidlech s ukončenou životností (End of life vehicles), která mj. určila maximální možné množství Cr^{6+} na vozidlo do 3,5t, uvedené do provozu po 1. červenci 2003, na 2g. Vzhledem k praktické nemožnosti zjištění přesného skutečného množství Cr^{6+} na vozidle, toto nařízení vede k nutnosti nepoužívání jakýchkoliv materiálů, a taky povrchových úprav a ochran, obsahujících právě Cr^{6+} [30].

Lze tedy konstatovat, že sloučeniny Cr^{6+} jsou a budou velmi významně omezovány co do jejich použití, a to nejen v automobilovém průmyslu, ale u všech výrobků, respektive jejich povrchových úprav, ve kterých jsou tyto látky přítomny. To ovšem naráží na problém jejich náhrady. Hledání těchto náhrad je v posledních letech velice moderní a je třeba říct, že v současné době už existuje několik poměrně solidních alternativních metod chromátování. Zároveň je však také potřeba uvést, že žádná z nich zatím nedosahuje takových výsledků z hlediska úrovně poskytované korozní odolnosti, jako proces chromátování, i když mnohé vykazují při korozních zkouškách velmi dobré výsledky a jsou dokonce v praxi již poměrně běžně používány. Přehled a stručná charakteristika těch nejznámějších metod bude obsahem následující části této práce.

3.4.1 Povlaky vytvářené z roztoku trojmocného chromu

Nejsnazší a nejběžnější náhradou chromátových povlaků jsou konverzní povlaky, jejichž podstatou jsou také sloučeniny chromu, ovšem v tomto případě pouze chromu v trojmocném (netoxickém) stavu. Tyto povlaky vznikají nejčastěji procesy, které zahrnují ponor výrobku (většinou z hliníku či jeho slitiny) do pasivační lázně, jejíž hlavní složkou je tedy trojmocný chrom. V nejběžnějším případě jde o zředěný roztok síranu chromitého a fluorokřemičitanu sodného, jehož pH je asi 3,3 až 5,5. Tvorba povlaků probíhá na aktivovaném povrchu hliníkových slitin samovolně, s největší pravděpodobností polymerací hydrolyzovaných iontů trojmocného chromu a trvá několik minut. Podle konkrétního typu ostatních složek roztoku se potom rozlišují různé modifikace těchto povlaků. Jedná se však stále ještě o poměrně nové typy povlaků a nejsou tedy zatím tak široce používány, i když některé typy poskytují při standardizovaných zkouškách poměrně dobrou úroveň korozní odolnosti a také vykazují schopnost zlepšení přilnavosti následně nanášených organických nátěrů. Příkladem může být speciální modifikace těchto povlaků vyvinutá námořnictvem Spojených států amerických [32], která se již využívá pro ochranu hliníkových slitin používaných v letectví a to jednak jako podklad pod organické nátěry, dobré výsledky však tyto povlaky vykazují i při jejich použití jako utěšňovačů anodických povlaků.

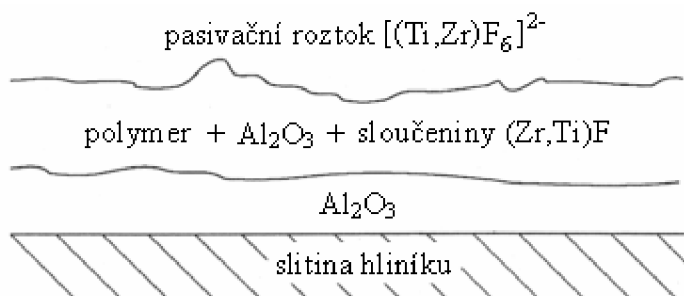
Nevýhodou těchto povlaků je ochuzení o samohojivý efekt, který je typický pro šestimocné pasivace („daň“ za to, že jsou šetrné k životnímu prostředí, a že nejsou zdravě škodlivé). K dosažení požadované korozní odolnosti je tedy téměř nutné suplovat absenci samohojivosti, což je uskutečnitelné hned několika způsoby [33]. První z nich je založen na zvýšení jejich korozní odolnosti prostřednictvím kontaktu s dalším roztokem, konkrétně např. s peroxidem vodíku nebo s roztokem obsahujícím manganistany, kdy dochází k oxidaci některých iontů Cr^{3+} na Cr^{6+} , které se pak již mohou na samohojivosti podílet. Jinou možností je suplovat absenci samohojivosti například použitím vhodného utěšňovače.

3.4.2 Povlaky na bázi zirkonia a titanu

Tyto povlaky patří v současné době mezi nejvyvinutější a tím pádem také nejpoužívanější konverzní povlaky nahrazující chromátování. Povlaky vznikají z roztoků na bázi titanových a/nebo zirkoniových fluorokomplexů a jsou dnes již používány pro ochranu naprosto běžných výrobků (např. povlakování kontejnerů, nádrží, vnitřních povrchů konzerv, plechovek, atd.) z různých materiálů (především hliníku, ale také hořčíku, oceli, zinku, atd.). Kromě těchto běžných aplikací nalézají tyto povlaky uplatnění také v letectví (ochrana hliníkových a titanových součástí stíhacích bojových letounů) a jiných speciálnějších případech (např. Národní úřad pro letectví a kosmonautiku (NASA) používá tyto povlaky už několik let pro korozní ochranu pomocných vzletových motorů na tuhá paliva pro vesmírné lodi (slitina 2219) spolu s nátěrovým systémem, který je taktéž kompletně bez obsahu šestimocného chromu.) [20]. Přípravky na tvorbu těchto povlaků jsou dnes již dodávány také řadou českých firem, mezi nejznámější patří přípravek Interlox od firmy Atotech, který lze použít na všechny kovové základní materiály za účelem zvýšení jejich korozní odolnosti a zlepšení přilnavosti následně nanášeného laku [34], případně přípravek Pragozor BP od firmy Pragochema, určený primárně pro pasivaci fosfátovaných ocelových povrchů, ale také ke korozní ochraně výrobků z jiných materiálů, obzvláště z hliníku a jeho slitin [35]. Druhý jmenovaný přípravek byl testován v experimentální části této práce, kde o něm bude podrobněji pojednáno.

Starší verze těchto povlaků byly čistě anorganické, v dnešní době se však dává přednost verzím obsahujících polymerní složky. Postup výroby těchto povlaků je relativně jednoduchý, přičemž může zahrnovat až osm kroků, ačkoliv nejběžnější je pět postupných operací. Tyto obvykle zahrnují (v závislosti na výrobcích) alkalické čištění, oplach destilovanou vodou, tvorbu povlaku, další oplach a sušení, občas při zvýšené teplotě. Pasivační lázně pro tvorbu povlaků jsou kyselé ($\text{pH} < 4$), pracují obvykle při pokojové teplotě (případně až do 40°C) a zpravidla obsahují kyselé hexafluorokovové komplexy kovů IV.B skupiny periodické tabulky prvků (především H_2ZrF_6 a/nebo H_2TiF_6), velké množství různých fluoridů a obvykle také nějaký polymer (např. kyselina polyakrylová nebo fenolové pryskyřice). Příklad polymeru zvyšuje korozní odolnost a také přilnavost případného dalšího nanášeného povlaku. Do lázně mohou být také přidávány další složky, jako např. různé anorganické kyseliny a fosforečnany. Bylo totiž prokázáno, že přidavek fosforečnanů do pasivační lázně zvýší korozní odolnost následně vzniklého konverzního povlaku [20] a je poměrně obvyklý.

Vznikající konverzní povlaky se vyznačují vícevrstvou strukturou. Pokud pasivační lázeň neobsahuje polymerní přísady, je vzniklý povlak tvořen třemi odlišnými vrstvami. V případě, že základním materiálem je hliníková slitina a pasivační lázeň je na bázi Zr, pak se jedná o následující vrstvy: Vrstvu nejbližší základnímu kovu tvoří oxid hlinitý (Al_2O_3), následuje vrstva oxidu zirkoničitého (ZrO_2), která je pokryta směsnou Zr/O/F vrstvou. V případě přítomnosti polymerní složky v pasivačním roztoku jsou vrchní 2 vrstvy (tj. vrstva ZrO_2 a směsná Zr/O/F vrstva) nahrazeny směsnou Al/O/Zr/F vrstvou obsahující daný polymer. Schematické zobrazení vrstevnaté struktury povlaku vytvořeného z pasivační lázně obsahující Zr/Ti komplexy a polymerní složku je na obr. 3.4.2-1 [20].



Obr. 3.4.2-1 Schéma povlaku na bázi zirkonia a titanu na hliníkové slitině [20]

Detailní mechanismus tvorby povlaku není ještě zcela objasněn, předpokládá se však, že v případě hliníku dochází k tvorbě následujícím způsobem (u jiných kovů je potom princip nejspíš obdobný). Při ponoru výrobku do pasivační lázně dochází nejprve k aktivaci oxidů na jeho povrchu a to působením velkého množství fluoridů (případně jiných komplexů fluoru) přítomných v lázni. Tím dochází mimo jiné k hydrataci těchto oxidů. Vazba typu Al-F je však mnohem stabilnější než vazba typu Al-OH a z toho důvodu tak dochází k rychlé substituci hydroxylových skupin fluoridovými ionty, případně jinými komplexy fluoru (probíhá tak vlastně postupné převedení oxidů hliníku do jiného komplexu). Dochází tedy k částečnému zmenšení tloušťky vrstvy oxidu hlinitého a současně ke vzniku vrstev ZrO_2 a směsné Zr/O/F vrstvy. V případě přítomnosti polymeru pak k jeho začleňování do těchto vznikajících vrstev.

Povlaky tvořené tímto procesem mohou mít různou hmotnost a tloušťku, a to podle konkrétních podmínek při jejich vytváření. Hlavní roli hraje především složení dané pasivační lázně. Obvykle se jedná o povlaky velmi tenké (běžná tloušťka je 10 až 25 nm), v určitých případech však mohou dosahovat tloušťky až 500 nm. Menší nevýhodou těchto povlaků může být to, že se jedná o povlaky bezbarvé a jejich správné vytvoření tak nemůže být jednoduše zkontrolováno okamžitě pouhým pohledem (jako je tomu u barevných povlaků), ale musí být k tomu použito např. speciálních barevných indikátorů.

3.4.3 Povlaky na bázi ceru

Jak bylo uvedeno v předchozí kapitole, povlaky na bázi Zr a Ti patří mezi v současné době nejpoužívanější povlaky nahrazující chromátování. Jejich menší nevýhodou může být občas to, že jsou bezbarvé a také proto začal kolem roku 1990 vývoj nových barevných konverzních vrstev na bázi sloučenin ceru, které vykazují podobné zbarvení jako vrstvy vytvořené výše popsaným procesem žlutého chromátování. V literatuře je popsáno velké množství různých typů povlaků na bázi ceru, které lze všechny považovat za možné alternativy konverzních chromátových povlaků [36]. Nejvýznamnější z nich jsou povlaky vytvářené procesem tzv. cerátování a také cerem modifikované böhmitové povlaky.

3.4.3.1 Cerátování

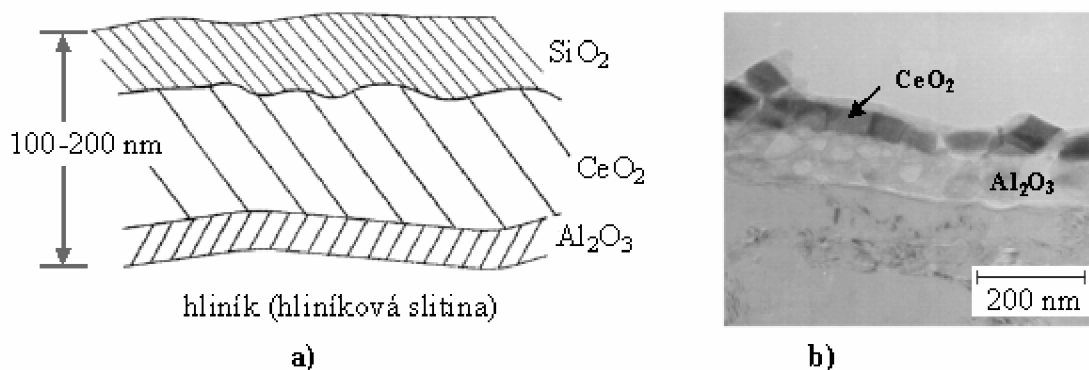
Pojem „cerátování“ je odvozen od termínu chromátování, což však může být hodně zavádějící, neboť tyto procesy neobsahují (na rozdíl od chromátování) žádné oxyaniony ceru. Rozlišují se dva možné typy procesů cerátování, jejichž výrobní postup se mírně liší, oba jsou přitom určeny převážně pro povrchové úpravy hliníku a jeho slitin.

Prvním z těchto dvou typů procesů jsou vytvářeny neutěsněné povlaky určené k úpravě povrchů výrobků pro běžné aplikace, jako jsou například různé hliníkové výlisky používané ve stavebnictví, vnitřní povrchy hliníkových plechovek pro různé nápoje v potravinářství, atd. Dvoufázový proces cerátování zahrnující navíc závěrečné utěsnění je potom určen spíše pro speciálnější aplikace, jakými jsou například aplikace v letectví.

Postup výroby cerátových povlaků je poměrně jednoduchý a obvykle zahrnuje šest po sobě jdoucích kroků, které jsou téměř totožné jako u procesu chromátování. Jedná se o alkalické čištění, oplach, kyselou dezoxidaci, oplach, tvorbu vlastního cerátového povlaku a závěrečný oplach, bez žádných dalších specifických požadavků na sušení. K vlastnímu konverznímu povlakování dochází v pasivační lázni při teplotě 45°C a to buď prostřednictvím ponoru nebo nástřiku, přičemž doba povlakování se pohybuje v rozmezí 0,5 až 2 minut [36]. Vzniklý povlak má světle žlutou až zlatou barvu. Pro oblast leteckých aplikací je výrobní postup o něco složitější a delší, neboť zahrnuje ještě dodatečné utěsnění konverzního povlaku s dalším oplachováním a sušením. Utěsnění povlaku je obvykle prováděno v lázni na bázi křemičitanů a probíhá za teplot mezi 20 až 80°C . Pasivační lázně pro cerátování jsou kyselé (pH 1,7 až 2,2) a obsahují chlorid ceritý, peroxid vodíku, kyselinu solnou pro okyselení lázně

a často také další přísady, fungující např. jako urychlovače. Typické hodnoty hmotností vytvořených povlaků jsou obvykle v rozmezí 323 až 538 mg/m² (30 až 50 mg/ft²).

Proces tvorby keramických povlaků vede k vytvoření dvojvrstvé struktury, která se pro případ, že základním materiálem je hliník či jeho slitina (tj. nejčastější případ), skládá z oxidu hlinitého přiléhajícího k základnímu kovovému materiálu a z oxidu ceričitého nacházejícího se nad ním (obr. 3.4.3-1 [20]). Pro běžné výrobní časy 1 až 2 minuty se celková tloušťka této dvojvrstvé struktury pohybuje v rozmezí 100 až 200 nm. Případný proces utěsnění pak vede k vytvoření povrchové vrstvy oxidu křemičitého, jež může přidat dalších až 200nm k celkové tloušťce povlaku.



**Obr. 3.4.3.1-1 Konverzní keramický povlak [20];
a) schéma utěsněného povlaku, b) snímek neutěsněného povlaku**

3.4.3.2 Cerem modifikované böhmitové povlaky

Velké množství alternativních metod chromátování je založeno na různých modifikacích procesu vytváření oxidového povlaku na povrchu hliníku při vysoké teplotě (90 až 100°C), tj. böhmitování. Mezi tyto metody patří také modifikace cerem a to buď přítomností jeho solí přímo v roztoku při vytváření povlaku nebo použitím roztoků těchto solí k utěsnění předem vytvořených povlaků.

Tyto metody úpravy povrchu se podobně jako keramování staly významné na konci 80 tých a na začátku 90 tých let minulého století, podle konkrétních použitých solí ceru (CeCl₃, Ce(NO₃)₃, atd.) existuje potom velké množství jejich variant. Jedna z prvních byla vyvinuta skupinou profesora Mansfelda [37]. Pro vyláštění její vysoké ochranné účinnosti zavedl Mansfeld pojem „korozivzdorný hliník“.

Pasivační roztoky jsou obvykle mírně kyselé až neutrální a obsahují buď samotný dusičnan či chlorid ceritý nebo jsou zde tyto sloučeniny v kombinaci s dalšími solemi. Vytvořené povlaky jsou pro zvýšení odolnosti často ještě utěšňovány a to většinou ponorem v roztoku křemičitanů (případně silanů nebo manganistanů) při zvýšené teplotě. Böhmitové povlaky jsou obvykle bezbarvé nebo mírně duhově zbarvené, takže není jednoduché vizuálně určit rovnoměrnost povlaku vytvořeného na daném výrobku. Utěšnění však může toto barevné rozlišení výrazně zlepšit. Například utěšnění na bázi křemičitanů vede ke vzniku výraznějších fialových či zelených duhově zbarvených povlaků.

Nejstudovanějším z těchto typů procesů je proces na bázi ceru a molybdenu, který zahrnuje tři postupné operace, jež mohou proběhnout v různém pořadí. Proces tvorby oxidu v horkém roztoku obsahujícím sloučeniny ceru se uskutečňuje ve dvou z těchto tří kroků, jež mohou probíhat buď hned za sebou s následnou anodickou polarizací v roztoku molybdenanu sodného nebo mohou být touto anodickou polarizací vzájemně odděleny. Zpracování v horkých vodných roztocích solí ceru vede k tvorbě oxidu s typickou porézní böhmitovou

strukturou. Do vytvořené oxidické vrstvy jsou však začleněny ionty ceru, které tím zlepšují její vlastnosti. Tloušťka této vrstvy je obvykle do 1 μm . Při anodické polarizaci v roztoku molybdenanů už není pozorován žádný dodatečný růst této oxidické vrstvy (může nanejvýš dojít k tvorbě oxidu nad oblastmi, kde je původní vrstva tenká). Hlavním dějem při anodické polarizaci je však penetrace molybdenanových iontů oxidickou vrstvou, při které může v této vrstvě zůstat volný šestimocný molybden Mo^{6+} , jenž se pak může následně podle potřeby uvolnit a být tak k dispozici pro případnou opravu povlaku (analogie působení šestimocného chromu Cr^{6+} v chromátových povlacích). Problém však je, že většina molybdenanových iontů reaguje při penetraci vrstvou s cerem a stává se tím nepohyblivá. Stupeň korozní ochrany poskytované těmito povlaky tak není příliš dobrý a při konkrétní aplikaci je tak vždy nutná jejich kombinace s následným nanesením vhodného nátěru.

3.4.4 Sol-gel metody

Sol-gel procesy mají obecně široký rozsah použití v mnoha průmyslových odvětvích. V oblasti kovů byly nejdříve používány při jejich lepení, v poslední době se však začali uplatňovat také v oboru jejich povrchových úprav, obzvláště pak jako náhrada anodických, případně konverzních chromátových povlaků na hliníku a jeho slitinách. Protože většina tímto způsobem vytvářených povlaků vzniká aplikací daného roztoku nástřikem nebo nátěrem na ošetřovaný povrch, jsou tyto procesy často využívány např. pro opravy povrchových povlaků kovů v leteckých aplikacích.

Chemismus tvorby těchto povlaků zahrnuje především hydrolýzy a polykondenzační reakce, které probíhají mezi různými kovovými alkoxidy, případně mezi směsí alkoxidů a silanů, ve vodě. Hydrolýza uvedených prekurzorů je docela běžný a jednoduchý proces, jejich následná anorganická polymerace potom vede ke vzniku kvalitních, chemicky vázaných konverzních povlaků. Postup vytváření povlaku je relativně jednoduchý a obvykle sestává z šesti po sobě jdoucích kroků, kterými jsou alkalické čištění, oplach, aktivace povrchu, oplach, tvorba vlastního povlaku a sušení, které může probíhat za zvýšených teplot.

Roztoky pro tvorbu povlaků zpravidla obsahují alkoxidy hliníku, titanu nebo zirkonia spolu s alkoxidy křemíku nebo silany. Z těchto roztoků pak vzniká vlastní ochranný povlak, jehož tvorba, resp. její mechanismus bude přiblížen níže. Výrobní roztoky musí být připravovány pouze po určitých dávkách, jelikož mají omezenou životnost. Je také důležité nepoužívat roztoky hned po jejich vytvoření, aby mohla proběhnout částečná polymerace alkoxidů a silanů. Rychlost polymerace kovových alkoxidů a složek obsahujících křemík je rozdílná, což je důležité pro konečnou strukturu vznikajícího filmu (jak bude uvedeno níže). Hydrofilní složky zkondenzovaného filmu jsou přitahovány směrem ke kovu, zatímco hydrofobní složky směrem k vnějšímu povrchu. Z tohoto důvodu může být důležitý počet aplikovaných povlaků, jelikož poslední povlak pak musí obsahovat dostatečné množství organických složek s vhodnými funkčními skupinami, které zajistí dobrou přilnavost následně naneseného nátěru.

Model tvorby povlaku na hliníku naznačuje, že při ponoření do roztoku reaguje aktivovaný, hydrofilní, oxidem hlinitým pokrytý povrch přednostně s alkoxidy hliníku, titanu a zirkonia, než s alkoxidy křemíku. Tyto jsou totiž méně stabilní a dochází tak velmi snadno k jejich hydrolýze. Hydrolyzované alkoxidy pak reagují s povrchem a vytváří vrstvu oxidů přiléhající k tomuto kovovému povrchu. S přibývajícím časem jsou pak do vznikajícího povlaku postupně začleňovány také složky obsahující křemík a to především do jeho vnější části, která díky obsahu těchto často organických složek křemíku s vhodnými funkčními skupinami zajišťuje dobrou přilnavost obvykle následně nanášeného základního nátěru.

V případě vícevrstvého povlaku však přitahuje hydrofobní vrchní povrch první vrstvy organické složky čerstvého sol-gel roztoku. To znamená, že vnější povrch druhé vrstvy může být hydrofilní, což je nepřijatelné z hlediska další aplikace nátěru. Proto se při aplikaci více

vrstev musí dbát na to, aby poslední vrstva obsahovala dostatečné množství vhodných organických složek, které zajišťují dobrou přilnavost následně naneseného nátěru.

3.4.5 Povlaky na bázi manganu

Existuje více druhů povlaků na bázi manganu, jež lze považovat za náhradu chromátových povlaků, mezi nejznámější však patří oxidický povlak na hliníku a jeho slitinách vznikající v přítomnosti manganu a dále pak čistě manganové konverzní povlaky.

3.4.5.1 Tvorba oxidu obsahujícího mangan v alkalických podmínkách

Už v roce 1987 byl ve Spojených státech udělen patent na tzv. böhmit-manganistanový proces [38]. Jedná se v podstatě o obdobu tvorby již dříve uvedených cerem modifikovaných böhmitových povlaků (kap. 3.4.3.2), kde však místo ceru figuruje jako modifikující přísada mangan. Tento proces byl vyvinut jak pro verzi ponorného, tak parního ošetření povrchu hliníku a jeho slitin při teplotě kolem 100°C i vyšší. Při těchto zvýšených teplotách dochází na povrchu hliníku ke snadné tvorbě oxidického povlaku (tzv. böhmitování), přičemž kovové soli přítomné v dané lázni způsobují modifikaci jeho vlastností. Aplikace tohoto procesu je dnes již zcela běžná a to hlavně v USA, kde se parní verze tohoto böhmit-manganistanového procesu používá například k ošetření povrchu tamních poštovních schránek.

Existují dvě verze tohoto procesu. První z nich je desetistupňová a zahrnuje následující operace: očištění, oplach, dezoxidace, oplach, var v deionizované vodě, utěsnění vzniklého oxidického povlaku, oplach, působení manganistanů, oplach a další závěrečné křemičitanové utěsnění. Druhá verze procesu je čtyřstupňová, přičemž zahrnuje následující kroky: alkalické očištění, oplach, zpracování v alkalickém roztoku manganistanů a nakonec opět oplach. Pro desetistupňovou verzi je proces utěsnění vytvořeného oxidu realizován působením dusičnanu hlinitého a dusičnanu lithného a odehrává se při teplotě varu; proces působení manganistanů je realizován manganistanem draselným při teplotě 60°C a závěrečné utěsnění pomocí křemičitanů probíhá už opět při varu. Všechny tyto operace, respektive roztoky při nich používané, jsou neutrální až zásadité; například pH manganistanového roztoku je v rozsahu 7 až 12,5 [38]. V případě čtyřstupňové verze obsahuje při procesu ošetření v alkalickém roztoku manganistanů tento roztok kromě manganistanu draselného také boritan draselný, který zde působí jako pufr (tj. stabilizátor hodnoty pH) a teplota tohoto roztoku je 70°C.

Jak už bylo zmíněno v kapitole 3.4.3.2, böhmitový povlak je obvykle bezbarvý nebo pouze mírně duhově zbarvený, takže není jednoduché vizuálně určit jeho rovnoměrné vytvoření na povrchu dané součásti. Přítomnost manganu v povlaku však vede k jeho světle hnědému zbarvení, což způsobí, že výsledek úpravy se přinejmenším kvalitativně okamžitě pozná na barvě povrchu daného dílce. Závěrečné křemičitanové utěsnění pak může navíc intenzitu tohoto zbarvení ještě zvýšit.

Publikované výsledky testů přilnavosti nátěru na těchto povlacích byly obecně dobré, avšak výsledky testů korozní odolnosti těchto povlaků ve stavu bez nanesení následného nátěru byly poměrně slabé [20] a proto se v této formě (tj. bez nátěru) prakticky nepoužívají.

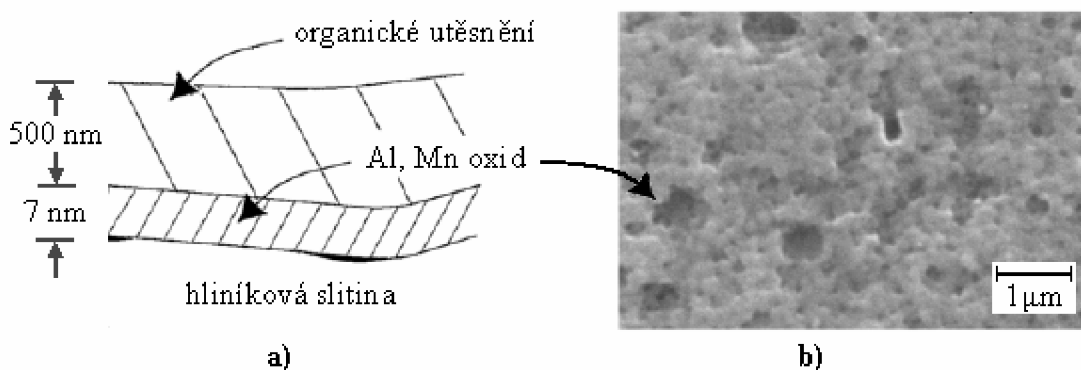
3.4.5.2 Manganové konverzní povlaky

Souběžně s vývojem böhmitových povlaků obsahujících mangan se vyvíjeli tzv. konverzní manganové povlaky, vytvářené z kyselých roztoků obsahujících manganistany a určené taktéž především pro povrchovou úpravu hliníku a jeho slitin.

Proces tvorby těchto konverzních povlaků zahrnuje alkalické očištění, oplach, desoxidaci, oplach, tvorbu vlastního konverzního povlaku, další oplach a pro náročnější aplikace navíc ještě organické utěsnění a sušení. Organické utěsnění zvýší korozní odolnost povlaku a navíc zajistí zvýšenou přilnavost následně nanášených nátěrů, jejichž přítomnost je zapotřebí téměř vždy, neboť bez nich je korozní odolnost těchto povlaků poměrně slabá. Lázeň pro vytvoření

konverzního povlaku je kyselá (pH 2,5 až 4,0) a jako hlavní složky obsahuje dusičnan hlinitý a manganistanové ionty. Upřednostňovaná teplota pasivační lázně je 60°C, vytvořené povlaky jsou bezbarvé až zlatohnědé.

Jednoduché schéma konverzního manganového povlaku pokrývajícího hliníkovou slitinu je uvedeno na obr. 3.4.5.2-1 [20]. V případě běžných dob ponoru v pasivační lázni (cca 4min) se na povrchu slitiny vytváří povlak ze směsného oxidu manganu a hliníku o tloušťce asi 7nm. Při detailnějším zkoumání tohoto povlaku bylo objeveno, že mangan zabudovaný v povlaku je převážně v sedmimocném stavu (Mn^{7+}), což nasvědčuje tomu, že při tvorbě povlaku dochází ke včleňování manganistanových iontů do oxidu hlinitého tvořícího se na povrchu slitiny.



**Obr. 3.4.5.2-1 Manganový konverzní povlak na hliníkové slitině [20],
a) schéma organicky utěsněného povlaku, b) snímek neutěsněného povlaku**

Mechanismus vytváření povlaku je tedy relativně jednoduchý. Při ponoru výrobku do pasivační lázně dochází k oxidaci jeho povrchu, tj. tvorbě oxidu hlinitého a to prostřednictvím redukce přítomných buď dusičnanových nebo manganistanových iontů. Jelikož však bylo v povlaku detekováno malé množství N^{3+} je pravděpodobné, že tvorbě oxidu napomáhají především ionty dusičnanové, respektive jejich redukce. Během růstu oxidu pak dochází k postupnému zabudování manganistanových iontů do tohoto oxidu, které do jisté míry mění jeho vlastnosti a tím se tak vytváří vlastní ochranný povlak.

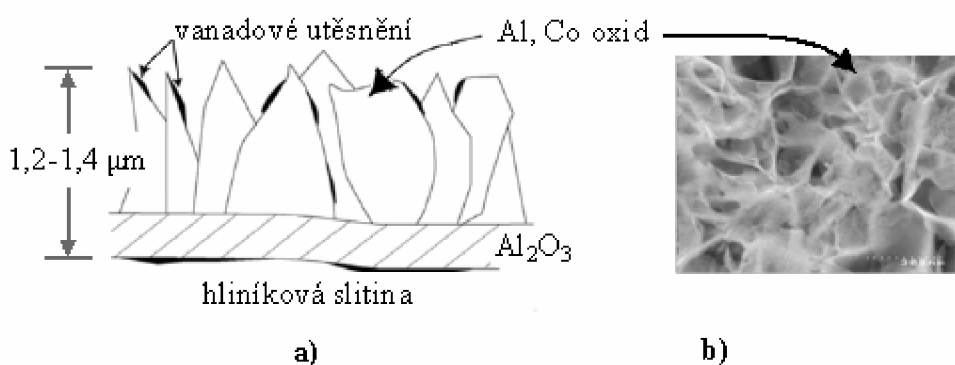
3.4.6 Povlaky na bázi kobaltu

Jedná se o další případ klasických konverzních povlaků, jejichž základní složku tvoří oxid nějakého kovu, v tomto případě kobaltu. Použití těchto povlaků je dnes již poměrně běžné a to jak pro všední aplikace (např. ošetření kol automobilů, ...), tak také pro aplikace náročnější, tj. například aplikace v oblasti námořního a leteckého průmyslu. Verze procesu pro námořní aplikace zahrnuje navíc operaci organického utěsnění (zvýšení korozní odolnosti i zlepšení přilnavosti nátěru), v případě aplikací leteckých je pak upřednostňováno utěsnění anorganické a to za účelem získání lepší korozní odolnosti v podmínkách bez nanášení dalšího nátěru.

Výroba povlaku je relativně jednoduchá, obvykle zahrnuje osm až devět operací, kterými jsou alkalické čištění, oplach, dezoxidace, oplach, konverzní povlakování, oplach, utěsnění a závěrečný oplach. V případě polymerního utěsnění je jako poslední krok výrobního procesu vyžadováno navíc sušení. Lázně pro tvorbu konverzního povlaku a pro jeho utěsnění pracují při neutrálním pH a při teplotě 60°C.

Podle vydaného patentu [39] obsahují lázně pro konverzní povlakování vždy nějaký typ rozpustného komplexu kobaltu (např. $[Co(NO_2)_6]^{3-}$), peroxid vodíku a nějaký urychlovač. Běžný proces je většinou založen na dusitanových, případně karboxylátových komplexech. Lázeň pro anorganické utěsnění může obsahovat široký rozsah různých druhů aniontů, resp. solí, preferovanými jsou však zpravidla vanadičnanové a wolframové oxyanionty.

Konverzní kobaltový povlak se vyznačuje vrstevnatým, resp. gradientním typem struktury. Nejbližší k povrchu kovu (nejčastěji hliníku či jeho slitiny) vzniká přiléhající vrstva oxidu hlinitého, která se pozvolna mění na směsnou vrstvu oxidů kobaltu (CoO , Co_3O_4 a Co_2O_3), která dále přechází až na vrchní vrstvu tvořenou pouze z oxidů Co_3O_4 a Co_2O_3 . Celková tloušťka tohoto povlaku je odhadována na 1200 až 1400 nm, typické hodnoty hmotnosti povlaku se pohybují v rozmezí 215 až 2580 mg/m^2 . Zjednodušený model konverzního kobaltového povlaku vytvořeného na hliníkové slitině a utěsněného ve vanadičnanovém roztoku je uveden na obrázku 3.4.6-1 [20]. Při ponoru v lázni obsahující komplexy kobaltu dochází na povrchu kovu ke vzniku silně porézní struktury s otevřenými póry (to je zřejmé i z uvedeného obrázku). Ošetření ve vanadičnanovém roztoku už nemá za následek žádný nárůst tloušťky tohoto povlaku, vede však k částečnému vyplnění jeho pórů.



**Obr. 3.4.6-1 Kobaltový konverzní povlak na hliníkové slitině [20],
a) schéma anorganicky utěsněného povlaku, b) snímek neutěsněného povlaku**

Předpokládaný mechanismus vzniku povlaku zahrnuje následující pochody. Při ponoru do pasivační lázně začne na povrchu slitiny vznikat oxid hlinitý, jehož tloušťka se postupně zvětšuje a to díky současnému vlivu tepelné aktivace (teplota lázně je 60°C) a přítomnosti oxidačního činidla v roztoku (hlavně H_2O_2). Během růstu oxidu pak dochází k postupnému, avšak stále intenzivnějším zabudovávání značného množství kobaltových iontů do jeho struktury. Případný následný ponor v roztoku vanadičnanu vede k reakci s povrchem, vzniku oxidů vanadu a k jejich deponování dovnitř pórů dříve vytvořeného směsného Co/Al oxidu.

3.4.7 Povlaky na bázi molybdenu

Rozlišují se dvě hlavní skupiny povlaků na bázi molybdenu. Jsou to jednak povlaky určené k ochraně povrchu hliníkových výrobků, kde molybden figuruje jen jako přísada (například výše zmíněné cerem a molybdenem modifikované böhmitové povlaky, níže zmíněné hydrotalcitické povlaky, atd.) a potom také klasické molybdenanové konverzní povlaky, vytvářené z roztoků obsahujících molybden ve formě molybdenanových oxyaniontů a určené především k povrchové úpravě cínu a zinku, respektive pocínovaných a pozinkovaných výrobků. Tyto konverzní povlaky byly také zkoušeny na hliníku, kde se však s velkým úspěchem z hlediska jejich poskytované ochrany nesetkali. Přesný opak potom platí při jejich použití na pozinkovaných výrobcích, kde při prováděných korozních zkouškách výrazně posunovali počátek vzniku bílé koroze [40] a jsou tedy běžně používány (spíše v USA) např. k ochraně pozinkovaných trubek.

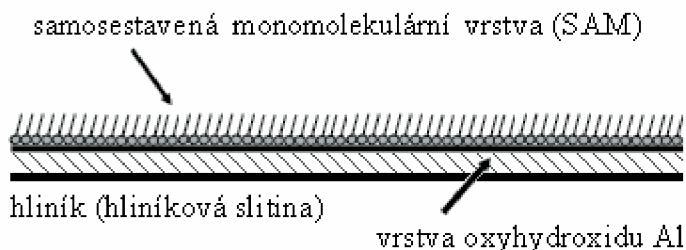
Roztoky pro tvorbu těchto konverzních povlaků obsahují často kromě molybdenanů také různé fosforečnany a pracují v kyselé oblasti pH [41]. Postup výroby povlaků může v případě provedení i jejich utěsnění zahrnovat až šest operací, konkrétně čištění, oplach, konverzní povlakování, sušení, polymerní utěsnění a závěrečné sušení. Hmotnosti těchto utěsněných povlaků jsou typicky kolem hodnoty 35mg/m^2 , přičemž provedené polymerní utěsnění se na

poskytované korozní ochraně podílí největší měrou. Kromě uvedeného procesu existuje ještě podobný jednodušší proces, ve kterém základní lázeň pro tvorbu vlastního povlaku obsahuje pouze molybdenan sodný a kyselinu molybdenovou, povlaky vzniklé z těchto lázní však již nejsou tolik účinné.

3.4.8 Samosestavené monomolekulární vrstvy (SAM)

Tvorba povlaků samosestavováním molekul na površích kovů představuje nový směr v oblasti konečných úprav kovů, přesto již byla prokázána poměrně dobrá účinnost tohoto procesu z hlediska korozní odolnosti a to na slitině hliníku s hořčíkem používané v oblasti automobilových aplikací a jeho další využití v oblasti automobilového průmyslu se tak zdá být nadějně, především pak v Evropě.

Proces vytváření těchto povlaků je založen na jednoduchém principu, a sice že polární sloučeniny jsou přitahovány k povrchu kovů. Pokud je tento princip zkombinován s použitím dlouhého řetězce nějakého alkylu, pak přitažlivost vhodné funkční polární skupiny na jednom jeho konci k povrchu zůstane zachována, zatímco zbytek organického řetězce se vyrovnává a směřuje směrem od kovového povrchu (obr. 3.4.8-1 [42]). Na opačné straně této organické molekuly může být přítomná druhá vhodná funkční skupina podporující přilnavost následně nanášeného nátěru. Použití správných typů molekul vede tedy k tomu, že se na daném kovovém povrchu tímto způsobem „samosestavují“. Po sestavení molekul pak na rozdíl od klasických konverzních povlaků nedochází k žádné mořící reakci, avšak funkční organické skupiny molekul, reagují s povrchem kovu (resp. s povrchem hydratovaného oxidu vzniklého na daném kovu) a vytváří tak jistý typ přilnavého ochranného povlaku.



Obr. 3.4.8-1 Samosestavená monomolekulární vrstva (SAM) [42]

Bohužel existuje jen velmi málo dostupných informací o složení konkrétních výrobních roztoků, které mohou obsahovat velké množství různých chemických sloučenin. Pro hliník a jeho slitiny jsou nejpoužívanějšími sloučeninami s polární funkční skupinou na jednom svém konci především fosfoniové kyseliny, případně pak kyseliny fluorokarboxylové s 10 až 18 uhlíkovými atomy v řetězci.

3.4.9 Vodivé polymery

Důkladný výzkum v oblasti vodivých polymerů začal v roce 1977, kdy byla publikována práce popisující výrobu polyacetylenů s elektrickou vodivostí o mnoho řádů vyšší ve srovnání s běžnými polymery. V současné době se potom výzkum v oboru vodivých polymerů týká především polypyrrolů, polythiofenů a obzvláště pak polyanilinů. Většina úsilí je přitom věnována problematice chemického či elektrochemického nanášení těchto polymerů na povrch kovů (především železných), v důsledku čehož potom dochází k tvorbě vlastních ochranných povlaků s tloušťkou až 20 μm, které se však spíše než konverzním povlakům podobají základním nátěrům.

Detailnější zkoumání tvorby povlaku odhalilo, že vzniká chemickou reakcí mezi železem a polyanilinem, jenž je na povrch kovu nanášen ve formě disperze v matrici jiného běžného nevodivého polymeru. Důsledkem této chemické reakce je vytvoření povrchové vrstvy oxidu

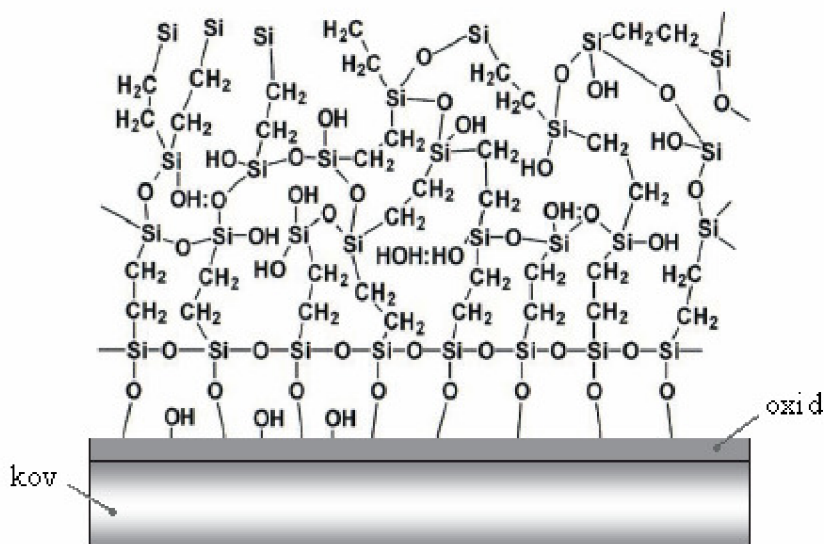
$\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ s tloušťkou asi $1\mu\text{m}$ a nad ní se nacházející vrstvy vodivého polymeru ve zmíněné matici s tloušťkou asi $20\mu\text{m}$. Dispergovaný polyanilin je v polymerní matici ve formě částic s průměrnou velikostí asi 70nm a to v takové koncentraci, která je dostačující pro vytvoření vodivých řetězců napříč vzniklým povlakem.

Všeobecně se pak uvádí, že korozní ochrana, která je těmito povlaky poskytována železným kovům, je realizována dvěma mechanismy. Zaprvé, aplikace vodivého polymeru zušlechťuje povrch daného kovu, což se projeví posunem jeho potenciálu o stovky milivoltů směrem ke kladnějším hodnotám. Zadruhé, polyanilin, který existuje v základní stabilní emeraldinové formě, je po nanesení na povrch kovu redukován na leucoemeraldin, čímž současně oxiduje pod ním se nacházející základní kov ($\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$). S následnou katodickou reakcí, při které zpravidla dochází k redukci kyslíku a vzniku OH^- iontů je pak spojena jak další oxidace Fe^{2+} na Fe^{3+} a v konečném důsledku vznik vrstvy oxidu Fe_2O_3 , tak také oxidace leucoemeraldinu zpět na emeraldin. Polyanilin zde tedy působí jako zprostředkovatel tvorby pasivní vrstvy. Podobné mechanismy se potom dají očekávat i v případě použití těchto procesů u neželezných kovů a jejich slitin, např. slitin hliníku.

3.4.10 Silany

Povlaky na bázi silanů patří mezi nejnovější typ alternativních metod chromátování. Tato technologie je v principu podobná výše zmíněné technologii SAM, neboť přilnavost ke kovovému povrchu je založena na obdobném základním principu. Pro účely konečných úprav kovů jsou používány silany spadající do kategorie trialkoxy esterů ve formě $\text{R-Si}(\text{OR}')_3$, kde R je alkylový ligand (často s funkční skupinou) a OR' je alkoxidový ligand, obvykle methoxy či ethoxy ligand. Použití silanů v oblasti konečných úprav kovů je však stále spíše ve stádiu vývoje a platí, že pro případnou konkrétní aplikaci musí být věnována velká pozornost výběru a přípravě dané silanové lázně.

Před vytvářením vlastního povlaku musí být kovový povrch dostatečně očištěn, běžná předúprava povrchu přitom obvykle zahrnuje organické odmaštění (aceton/etanol), alkalické očištění a oplach. Ochranný silanový povlak potom vzniká prostřednictvím eliminačních reakcí mezi povrchem (resp. povrchovými hydroxylovými skupinami) a hydrolyzovanými silany, jejichž výsledkem jsou vazby typu kov-kyslík-křemík, které zajišťují pevné ukotvení povlaku k danému povrchu. Neméně významné jsou však také vzájemné reakce mezi funkčními skupinami jednotlivých molekul silanů, díky kterým tak na povrchu materiálu vznikají vysoce zasíťované anorganické povlaky, které vytvářejí vynikající bariérový efekt, čímž zvyšují korozní odolnost daného materiálu zejména v kombinaci s následným systémem nátěrových hmot (obr. 3.4.10-1 [42]). Tloušťka povlaku vzniklého na povrchu je obvykle v rozmezí 30 až 100nm .



Obr. 3.4.10-1 Schematické znázornění silanového povlaku [42]

Velkou výhodou těchto povlaků je, že jsou multimetalické, což znamená, že jimi mohou být ošetřeny povrchy oceli, pozinkovaných materiálů, hliníku či barevných kovů [43]. Dřívější silanové ochranné povlaky byly úspěšně vytvářeny ze silanů jako je γ -APS (3-aminopropyltriethoxysilane) a γ -UPS (3-ureidopropyltriethoxysilane), v dnešní době jsou to potom především silany typu BTSE (bis-1,2-(triethoxysilyl) etan) a BTESPT (bis-1,4-(triethoxysilylpropyl) tetrasulfid), které vykazují obecnější použitelnost.

Samotné BTSE filmy poskytují poměrně dobrou korozní odolnost a to hlavně díky hustému zesílení, tj. velkému množství siloxanových vazeb (Si-O-Si) v povlaku. Korozní odolnost pak může být navíc zvýšena nanesením vhodného ochranného nátěru. V případě následného nanášení nátěrového systému je však výhodné použít tzv. dvoustupňový proces, zahrnující rychlou aplikaci druhého silanového povlaku (například γ -APS) na již zhotovený BTSE povlak a vytvoření tak nového povrchu s výrazně lepší přilnavostí k danému nátěru, které je dosaženo pomocí vhodných, k tomu určených funkčních skupin druhého silanového povlaku. Povrchové filmy tohoto typu (tj. typu BTSE/ γ -APS) se například hojně využívají v automobilových aplikacích a to především z důvodu zajištění vysoké odolnosti proti nitkové korozi.

Nevýhodou silanových povlaků (stejně jako většiny ostatních povlaků nahrazujících chromátování) je nemožnost jejich samozhojování. Je však snahou tento jejich „handicap“ za pomoci různých postupů odstranit. Jedním z nich je například přidavek malého množství inhibitoru koroze, jež je šetrný k životnímu prostředí (na rozdíl od chromanů), do pasivační lázně. Modifikované silanové povlaky vzniklé z takovýchto lázní by pak mohli dosáhnout vysoké korozní odolnosti srovnatelné až s povlaky chromátovými.

Z uvedeného přehledu nejznámějších konverzních povlaků, jež mohou v mnoha případech nahradit povlaky chromátové, je patrné, že takovýchto povlaků je celá řada, pravděpodobně se však nikdy nepodaří nalézt univerzální náhradu ve všech dosud používaných technologiích povrchových úprav a pro jednotlivé povlaky a požadavky na jejich vlastnosti se budou používat specifické prostředky nebo technologie.

Velká část alternativních konverzních povlaků a to nejenom těch zde uvedených je navíc stále ještě pouze ve fázi testování, případně jsou používány jenom pro speciální aplikace. Pro rozšíření těchto povlaků i do oblastí běžného použití je proto potřeba neustále intenzivně pokračovat v jejich vývoji a důkladném zkoušení. Hodnocení účinnosti jednoho z těchto typů povlaků je také obsahem experimentální části této práce, která bude nyní následovat.

4. Experimentální část

Experimentální část této práce je zaměřena na hodnocení účinnosti nových konverzních povlaků bez sloučenin šestimocného chromu a to z hlediska jimi poskytované protikorozní ochrany hliníku a běžné uhlíkové oceli. Konkrétně se jedná o nejpoužívanější povlaky ze skupiny alternativních náhrad vysoce toxických povlaků chromátových, tj. konverzní povlaky na bázi zirkonia a/nebo titanu.

Byla sledována účinnost jednoho typu z těchto povlaků a srovnávána s účinností stejného povlaku, upraveného však navíc ještě jeho následným utěsněním. Pro další srovnání pak byla hodnocena také změna účinnosti těchto ochranných systémů po nanesení zinkového povlaku, resp. povlaku konzervačního vosku.

4.1 Experimentální materiál

Experimentální materiál byl vybrán s ohledem na oblast použití konkrétního sledovaného ochranného povlaku, resp. pasivačního přípravku, po jehož aplikaci daný konverzní povlak vzniká. V dalším textu této práce (viz. kap. 4.2.2) je uvedeno, že se jedná o zirkoničitanový přípravek určený především pro pasivaci fosfátované oceli, ale i dalších materiálů, např. hliníku. S uvážením těchto faktů tak byly pro výrobu zkušebních vzorků zvoleny následující dva materiály:

➤ EN AW-1050A H24,

tj. hliník určený k výrobě plechů, desek, folií, tepelných výměníků o čistotě 99,50 % ve stavu deformačně zpevněném a částečně žíhaném (polotvrdém), s chemickým složením uvedeným v tab. 4.1-1.

Tab 4.1-1 Chemické složení použitého hliníku

prvek	Al	Cu	Mg	Mn	Si	Fe	Ti	Zn	Cr
[hm. %]	99,59	0,0014	0,0008	0,0041	0,0462	0,3178	0,0090	0,0048	0,0009

➤ DC01,

tj. ocel obvyklých jakostí (11 321 podle ČSN) určená k výrobě plechů válcovaných za studena o chemickém složení uvedeném v tab. 4.1-2.

Tab. 4.1-2 Chemické složení použité oceli

prvek	C	Mn	P	S
[hm. %]	max 0,10	max 0,45	max 0,030	max 0,030

4.2 Příprava vzorků

4.2.1 Výroba vzorků

Obecně platí, že tvar vzorku, jeho úprava a příprava ke zkoušce musí vyhovovat jak účelu zkoušky, tak zvolenému druhu zkušební metody a způsobu hodnocení. Pro korozní zkoušky je pak účelné používat vzorků s co největší plochou, neboť citlivost a často i reprodukovatelnost zkušebních metod je úměrná právě velikosti zkoušené plochy. S přihlédnutím k těmto faktům byl tedy v daném případě pro tvar a velikost vzorků zvolen obdélník o rozměrech 30 × 50 × 2 mm, tj. maximálních možných rozměrech vzhledem k použitému druhu jedné ze zkušebních metod (popsané v kap. 4.4.1).

Pro přípravu vlastních vzorků byly k dispozici ocelové a hliníkové plechy tloušťky 2 mm o rozměrech 1000 × 2000 mm. Z nich byly nejprve na hydraulických nůžkách nastříhány pásy 70 × 1000 mm, které byly následně na pásové pile s použitím řezné kapaliny nařezány na jednotlivé vzorky výše zmíněných rozměrů (obr. 4.2.1-1). Řezání s řeznou kapalinou obsahující inhibitory koroze bylo zvoleno mimo jiné také z toho důvodu, aby při řezném procesu nedocházelo k tepelnému ovlivnění vzorků.



Obr. 4.2.1-1 Výroba zkušebních vzorků

V závěrečném kroku byly na všech vzorcích zabroušeny hrany a to za účelem snížení jejich vlivu, který se často projevuje vznikem chyb nebo alespoň neurčitosti výsledků zkoušek. Příčinou je obvykle podstatně větší rychlost koroze na hranách, způsobená například porušením či nesprávným vytvořením ochranných povlaků či vrstev v těchto místech.

4.2.2 Tvorba ochranných povlaků

Jak bylo naznačeno již v úvodu experimentální části, cílem práce je hodnocení účinnosti protikorozních konverzních povlaků na bázi zirkonia a/nebo titanu. Tyto povlaky jsou vytvářeny vystavením povrchu působení příslušného pasivačního roztoku (viz. kap. 3.4.2), v tomto konkrétním případě byl použit zirkoničitanový přípravek firmy Pragochema s.r.o. – tzv. Pragokor BP. Ke zvýšení účinnosti povlaku vzniklého působením tohoto přípravku by mělo dojít po jeho vhodném následném utěsnění, které tak bylo rovněž na části vzorků provedeno a to právě především za účelem potvrzení uvedené teze. Pro utěsnění byl potom opět použit přípravek od firmy Pragochema s.r.o. a sice tzv. Pragokor Seal Al [45].

Sledování účinnosti uvedených dvou typů povlaků, tj. povlaků vzniklých jednak pasivací vzorků ve zmíněném přípravku a jednak pasivací s následným utěsněním bylo prvořadé, pro další srovnání však bylo připraveno také několik vzorků upravených navíc ještě zinkovým povlakem, respektive povlakem konzervačního vosku.

4.2.2.1 Pasivace v přípravku Pragokor BP

Pragokor BP je nepěňivý, pasivační přípravek určený především pro pasivaci fosfátované oceli, ale také jiných materiálů, např. hliníku. Velkou výhodou tohoto přípravku je to, že neobsahuje žádné vysoce toxické chromany, nebezpečné dusitany ani jiné jedovaté nebo ekologicky závadné látky. Připravená pasivační lázeň z Pragokoru BP má navíc nízký obsah solí, takže také její vliv na solnost odpadních vod je velmi nepatrný. Pasivační účinnost je přitom (především na povrchu fosfátované oceli) vyšší než u řady pasivačních prostředků na bázi chromanových iontů. Pasivovaný povrch je pak navíc kompatibilní se všemi druhy

organických povlaků (syntetické, vodou ředitelné, kataforetické, práškové plasty atd.), čehož se často využívá za účelem vytvoření vysoce účinných kombinovaných povlakových ochranných systémů. Z hlediska použití je pasivační lázeň Pragokor BP možné provozovat ponorovým nebo postřikovým způsobem. Další informace o složení přípravku, jeho vlastnostech a dalších důležitých parametrech jsou uvedeny v bezpečnostním listu (příloha I).

Pro výrobní proces povlaků byla zvolena následující sekvence operací, která je v souladu s nejběžnějšími postupy používanými pro tento typ povlaků (viz. kap. 3.4.2):

- odmaštění a desoxidace
- oplach
- vlastní zirkoničitanová pasivace
- oplach
- sušení

Prvním krokem při výrobě jakýchkoliv povlaků je očištění povlakovaného povrchu a jeho následná desoxidace. Významu a důležitosti správného provedení těchto operací již byla věnována celá kapitola v teoretické části práce (kap. 3.2.3.1). V tomto konkrétním případě pak byly obě zmíněné operace provedeny v jednom kroku a to prostřednictvím přípravku Pragolod 920 (poskytnutého opět firmou Pragochema s.r.o.). Jedná se o kapalný, silně kyselý přípravek na bázi kyseliny fosforečné, určený k přípravě odmašťovací a zároveň desoxidační lázně pro hliník, jeho slitiny a jiné kovy, před jejich následnou zirkoničitanovou pasivací v Pragokor BP. Chemické odmaštění a desoxidaci lze přitom provést buď ponorem nebo postřikem, v daném případě byla zvolena první z uvedených možností. Detailnější informace o přípravku Pragolod 920 je možno zjistit z jeho bezpečnostního listu (příloha II).

Po odmaštění a desoxidaci povrchů vzorků byl proveden jejich oplach destilovanou vodou a následná pasivace ponorem v roztoku zmíněného zirkoničitanového přípravku Pragokor BP (obr. 4.2.2.1-1). Závěrečnými kroky pak byly opětovný oplach destilovanou vodou a nakonec sušení za běžných laboratorních podmínek.



Obr. 4.2.2.1-1 Pasivace vzorku ponorem v lázni Pragokor BP při teplotě 60°C

Všechny uvedené operace probíhají za určitých, daným výrobcem předem stanovených optimálních podmínek, které je třeba pro dosažení požadovaných výsledků bezpodmínečně dodržet. Jedná se např. o koncentrace jednotlivých lázní, jejich teploty, doby působení, apod. Optimální hodnoty doporučené výrobcem i ve skutečnosti použité konkrétní pracovní hodnoty těchto různých výrobních parametrů jsou pro jednotlivé operace výrobního procesu povlaku uvedeny v tab. 4.2.2.1-1.

Tab. 4.2.2.1-1 Hodnoty technických charakteristik v jednotlivých výrobních operacích

operace	přípravek	technické charakteristiky	doporučené hodnoty	pracovní hodnoty
odmaštění + desoxidace	PRAGOLOD 920	koncentrace	1 ÷ 5 %	2,5 %
		teplota lázně	45 ÷ 65 °C	60 °C
		doba expozice	1 ÷ 5 min	3 min
oplach	destilovaná voda	teplota	-	60°C
zirkoničitanová pasivace	PRAGOKOR BP	koncentrace	2 ÷ 3 %	3%
		bodovitost*	3 ÷ 10 bodů	5,4 bodů
		pH lázně	3,5 ÷ 4,5	4,03
		teplota lázně	20 ÷ 60 °C	50 °C
		doba expozice	0,5 ÷ 2 min	1,5 min
oplach	destilovaná voda	teplota	-	50 °C
sušení	-	teplota	-	20 °C
		doba	-	24 hod

(*) bodovitost odpovídá spotřebě 0,1 n NaOH v ml na titraci 1g lázně

Výrobním postupem uvedeným v tab. 4.2.2.1-1 byl na vzorcích vytvořen tenký, bezbarvý konverzní povlak (obr.4.2.2.1-1), jehož účinnost z hlediska poskytované protikorozní ochrany byla následně prostřednictvím dvou zkušebních metod testována.



Obr. 4.2.2.1-1 Hliníkový a ocelový vzorek pasivovaný v přípravku Pragokor BP

4.2.2.2 Pasivace a následné utěsnění v přípravku Pragokor Seal Al

Pragokor Seal Al je utěšňovací přípravek, jenž je určen pro utěsnění a tím zvýšení korozní ochrany povrchů především hliníku a jeho slitin, navíc ještě také zvyšuje přilnavost následně aplikovaných nátěrových hmot. Aplikuje se na konverzní vrstvy vytvořené chromátováním, cerátováním, anodickou oxidací a zirkoničitanovou pasivací. Z hlediska složení se jedná o vodnou emulzi organické filmotvorné složky, korozních inhibitorů, hydrofobizačních a sorpčních činidel a látek stabilizujících pH a viskozitu emulze. Po aplikaci přípravku (ponorovým či postřikovým způsobem) a následném sušení se na povrchu vytváří bezbarvá, průhledná, polymerní vrstvička, která nese specifické inhibitory koroze, absorpční a modifikační látky pro stimulatory koroze, impregnační a hydrofobizující sloučeniny. Tato polymerní vrstva pak společně s inhibitory koroze vytváří jak mechanickou, tak také chemisorpční bariéru proti působení agresivních stimulatorů koroze. Podrobnější údaje o

složení, vlastnostech a dalších důležitých parametrech utěšňovacího přípravku jsou uvedeny v jeho bezpečnostním listu (příloha III).

Pro přípravu druhé sady vzorků, zahrnujících kromě zirkoničitanové pasivace navíc také dodatečné utěsnění vzniklého povlaku, byl zvolen následující výrobní postup:

- odmaštění a desoxidace
- oplach
- zirkoničitanová pasivace
- oplach
- utěsnění povlaku
- sušení

Počáteční kroky uvedeného postupu byly provedeny stejně jako v případě přípravy vzorků předchozích, tzn. odmaštění a desoxidace povrchů vzorků v přípravku Pragolod 920, oplach v destilované vodě a následná pasivace v roztoku připraveného z přípravku Pragokor BP. Poté již byla provedena vzhledem k předchozímu postupu nová, dodatečná operace a sice polymerní utěsnění konverzního povlaku v přípravku Pragokor Seal Al, kterému však ještě předcházela poslední oplachová operace v destilované vodě. Po ponorové aplikaci uvedeného utěšňovacího přípravku následovalo sušení vzorků, které však tentokrát probíhalo již za specifitějších podmínek, tj. za zvýšených teplot (obr. 4.2.2.2-1), při kterých dochází k tvorbě ochranné polymerní vrstvy.



Obr. 4.2.2.2-1 Sušení vzorků za teploty 80°C po jejich utěsnění v přípravku Pragokor Seal Al

Technické charakteristiky v jednotlivých fázích výrobního procesu povlaku bylo opět snahou držet v rozmezí optimálních hodnot doporučených výrobcem. Konkrétní údaje těchto doporučených hodnot i skutečných pracovních hodnot jsou uvedeny v tab. 4.2.2.2-1.

Tab. 4.2.2.2-1 Hodnoty technických charakteristik v jednotlivých výrobních operacích

operace	přípravek	technické charakteristiky	doporučené hodnoty	pracovní hodnoty
odmaštění + desoxidace	PRAGOLOD 920	koncentrace	1 ÷ 5 %	2,5 %
		teplota lázně	45 ÷ 65 °C	60 °C
		doba expozice	1 ÷ 5 min	3 min
oplach	destilovaná voda	teplota	-	60°C
zirkoničitanová pasivace	PRAGOKOR BP	koncentrace	2 ÷ 3 %	3%
		bodovitost*	3 ÷ 10 bodů	5,4 bodů
		pH lázně	3,5 ÷ 4,5	4,03
		teplota lázně	20 ÷ 60 °C	50 °C
		doba expozice	0,5 ÷ 2 min	1,5 min.
oplach	destilovaná voda	teplota	-	50 °C
utěsnění	PRAGOKOR SEAL Al	koncentrace	100 ÷ 1000 ml/l	250 ml/l
		teplota lázně	10 ÷ 30 °C	20 °C
		pH lázně	8,0 ÷ 10	9,51
		doba expozice	-	5 min
sušení	-	teplota	60 ÷ 120 °C	80 °C
		doba	8 ÷ 30 min	15 min

(*) bodovitost odpovídá spotřebě 0,1 n NaOH v ml při titraci 1g lázně

Vzorky povrchově upravené uvedeným způsobem jsou zobrazeny na obr. 4.2.2.2-1.



Obr. 4.2.2.2-1 Hliníkový a ocelový vzorek pasivovaný v přípravku Pragokor BP a následně utěsněný v Prgokor Seal Al

4.2.2.3 Povlak konzervačního vosku

Kromě uvedených vzorků pasivovaných, resp. pasivovaných a následně utěsněných bylo připraveno také několik vzorků, jež byly po utěsnění navíc opatřeny povlakem konzervačního vosku WAXENG (obr. 4.2.2.3-1).

Jedná se o přípravek určený k protikorozní konzervaci kovových výrobků ze železných a barevných kovů, zejména ke krátkodobé a dlouhodobé protikorozní ochraně v průběhu jejich výroby, montáže, přepravy, skladování a "zakonzervování". V uvažované konkrétní aplikaci byl však tento vosk nanesen především za účelem zjištění jeho následného vlivu na korozní odolnost vzorků pasivovaných a utěsněných výše zmíněným postupem (tab. 4.2.2.2-1).

Co se týče vzhledu může být uvedený přípravek charakterizován jako hnědá, mléčně zakalená disperze. V podstatě jde tedy o směs filmotvorných látek, inhibitorů koroze kovů a dalších přísad v organických rozpouštědlech. Obsah inhibitorů v přípravku, resp. potažmo ve vytvořeném povlaku je velmi významný, neboť protikorozní ochrana poskytovaná těmito typy povlaků (konzervační oleje, vazelíny, vosky, laky, atd.) je založena právě především na vlivu různých inhibitorů koroze, podstatně méně už potom na bariérovém efektu.

Aplikace přípravku na chráněný povrch je možná ponorem, natíráním, válečkováním, stříkáním či aerosolováním. V tomto případě byl povlak vytvořen ponorem vzorků (jež byly předtím upraveny postupem uvedeným v tab. 4.2.2.2-1) do zmíněného přípravku na dobu 1 minuty při běžné laboratorní teplotě. Sušení vzorků pak opět probíhalo při běžné, nezvýšené teplotě (cca $23 \pm 2^\circ\text{C}$) a to až do úplného zaschnutí vytvořeného povlaku.



Obr. 4.2.2.3-1 Hliníkový a ocelový vzorek pasivovaný v Pragokor BP, utěsněný v Pragokor Seal Al a na konec opatřený povlakem konzervačního vosku WAXENG

4.2.2.4 Zinkový povlak

Posledním typem povrchové úpravy prováděné na několika vzorcích bylo zinkování za studena prostřednictvím zinkového spreje.

Sprej byl aplikován na několik vzorků, jejichž povrch byl předtím ošetřen dle postupu uvedeného v tab. 4.2.2.2-1, tj. na vzorky odmaštěné, pasivované a utěsněné, za účelem zjištění jeho vlivu na změnu protikorozní odolnosti. Jak vyplývá již ze samotné podstaty použitého přípravku, jeho aplikace byla provedena postřikovým způsobem a to ze vzdálenosti zhruba $25 \div 30$ cm. Vytvořený povlak vykazoval po zaschnutí zinkově lesklý vzhled (obr 4.2.2.4-1).

Výrobce udávaný podíl zinku v zaschlé vrstvě je přes 90% zinku, což ošetřenému povrchu zaručuje výbornou katodickou ochranu. Na protikorozní ochraně se však výraznou měrou podílí také efekt bariérový, který je ale podmíněn dostatečnou tloušťkou vzniklého povlaku. Ta byla proto změřena pomocí digitálního tloušťkoměru a následně statisticky vyhodnocena s pomocí normy ČSN 03 8101 [46]. Zinkový povlak byl s ohledem na jeho očekávanou vysokou ochrannou účinnost vytvořen pouze na čtyřech vzorcích, tj. na jednom vzorku od každého ze dvou druhů experimentálních materiálů pro obě prováděné zkušební metody (viz. kap. 4.4).

Měření tloušťky bylo provedeno při laboratorní teplotě na rovné ploše minimálně 2 cm od okrajů vzorku. Na ploše jednoho vzorku bylo celkem provedeno šest měření, naměřené hodnoty jsou pak uvedeny v tab. 4.2.2.4-1.

Tab. 4.2.2.4-1 Tloušťka zinkového povlaku

	měření 1 [μm]	měření 2 [μm]	měření 3 [μm]	měření 4 [μm]	měření 5 [μm]	měření 6 [μm]
vzorek č. 1	17,7	20,9	20,7	34,2	16,3	19,1
vzorek č. 2	9,4	11,8	9,4	12,6	9,0	10,0
vzorek č. 3	19,0	15,0	19,2	18,1	18,9	18,5
vzorek č. 4	13,3	23,6	9,8	18,4	17,1	18,4

Intervalový odhad střední hodnoty tloušťky vytvořeného zinkového povlaku byl s pomocí ČSN 03 8101 stanoven podle vzorce:

$$\bar{x} - t_{\alpha(n-1)} \cdot \frac{s}{\sqrt{n}} \leq \mu \leq \bar{x} + t_{\alpha(n-1)} \cdot \frac{s}{\sqrt{n}} \quad (28)$$

kde \bar{x} je výběrový průměr, s je výběrová směrodatná odchylka a $t_{\alpha(n-1)}$ je kritická hodnota t-rozdělení pro počet stupňů volnosti $\nu = n - 1$ při hladině významnosti $\alpha = 0,10$.

Intervaly spolehlivosti tloušťky zinkových povlaků na jednotlivých vzorcích, které byly vypočítány podle uvedeného způsobu, jsou uvedeny v tab. 4.2.2.4-2.

Tab. 4.2.2.4-2 Intervalový odhad střední hodnoty tloušťky zinkového povlaku

	vzorek č. 1	vzorek č. 2	vzorek č. 3	vzorek č. 4
interval spolehlivosti [μm]	<16,2 ; 26,8>	<9,2 ; 11,6>	<16,8 ; 19,4>	<12,9 ; 20,7>



Obr. 4.2.2.4-1 Hliníkový a ocelový vzorek pasivovaný v Pragokor BP, utěsněný v Pragokor Seal Al a na závěr opatřený zinkovým povlakem

4.3 Druhy korozních zkoušek

Korozní zkoušky lze dělit podle různých hledisek. Základním hlediskem je bezesporu to, proč je daná zkouška vůbec prováděna. Z tohoto pohledu pak opět existuje velké množství kritérií pro třídění zkoušek, v principu se však jedná o šest základních okruhů problémů, které jsou důvodem pro jejich realizaci [6]:

- základní výzkum,
- vývoj nových konstrukčních materiálů nebo druhů protikorozní ochrany,
- výběr vhodného materiálu nebo způsobu protikorozní ochrany pro konkrétní aplikaci,
- kontrola odolnosti materiálů nebo kvality protikorozní ochrany před použitím,
- kontrola korozního stavu zařízení za provozu nebo při odstávce,
- určení příčin selhání.

I z uvedeného rozdělení vyplývá, že vedle zkoušek korozní odolnosti samotných materiálů jsou velmi časté především zkoušky jakosti aplikovaných systémů ochrany, které se opět dále dělí dle mnoha kritérií, jako například podle účelu použití na [46]:

- zkoušky pro výzkum a vývoj nových systémů ochrany, které vymezují základní technické principy, jejich používání, stanoví směrné údaje o technickém životě systému ochrany a znaky jakosti
- zkoušky pro výběr optimálních systémů ochrany při výzkumu, vývoji a přípravě výroby nových výrobků
- zkoušky pro řízení, kontrolu a přejímku jakosti systémů ochrany při výrobě a provozování výrobků

Základním hlediskem pro dělení všech druhů korozních zkoušek je pak zajisté dělení podle způsobu provádění daných zkoušek (tab. 4.3-1 [47]):

Tab. 4.3-1 Rozdělení korozních zkoušek dle způsobu jejich provádění [47]

zkušební metody	v provozních (přírodních) podmínkách	atmosférické			
		v přírodních vodách a půdách			
		v průmyslových aparaturách			
	laboratorní	napodobující přírodní (provozní) podmínky nebo rozhodující kombinaci faktorů	v kapalném prostředí	s celkovým ponorem	
				s částečným ponorem za definovaného pohybu	
			v plynném prostředí	v parách kapalného prostředí za vyšších teplot	
				za současného statického namáhání	
		nepřímé a zvláštní	urychlené		
			v roztocích		
			elektrochemické		
chemický a metalografický rozbor					
rozbor prostředí					
tloušťka a pórovitost ochranné vrstvy					
zkoušky na sklon k zvláštním typům koroze					

Pozn.: Tučně jsou vyznačeny metody, jež byly zvoleny pro experimentální část této práce

Pro volbu konkrétního provedení korozní zkoušky jsou potom rozhodující především dva činitelé – rychlost, jakou má být zkouška provedena a přesnost, se kterou má zkouška určit pravděpodobnou odolnost zkoušeného materiálu (respektive výrobku), případně jinou charakteristiku, pro niž je určena. Nejpřesnějších výsledků je přitom dosaženo po provedení dlouhodobých zkoušek v daných provozních podmínkách. Velkou nevýhodou těchto typů zkoušek je však značná délka jejich trvání, která je mnohdy až nepřijatelná. Tento handicap pak řeší zkoušky urychlené, které tedy umožňují získat výsledky v mnohem kratší době, ovšem bohužel zase na úkor přesnosti a to především vzhledem k extrapolaci získaných výsledků na delší časová období. Urychlení zkoušky je přitom založeno na zesílení účinku některého (zpravidla toho rozhodujícího) faktoru stimulující daný korozní proces. Problém však může nastat při přehnaném zesílení vlivu jednoho či více těchto korozních stimulatorů, které může vést až ke změně mechanismu dílčích reakcí daného korozního procesu a tím ke zkreslení dosažených výsledků, které tak nemusí mít s výsledky získanými za neurychlených podmínek žádnou souvislost.

Pro experimentální část této práce tak bylo zvoleno provedení obou těchto typů korozních zkoušek (urychlené (kapitola 4.4.1) i neurychlené (kapitola 4.4.2)) s možností eventuálního provedení jejich následné vzájemné korelace.

4.4 Zvolené druhy zkoušek a jejich metodika

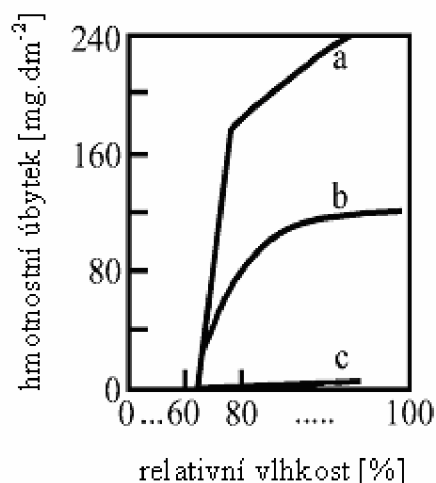
Jak bylo naznačeno v závěru předchozí kapitoly, pro hodnocení korozní odolnosti vzorků povrchově upravených výše zmíněnými způsoby byly zvoleny dva typy korozních zkoušek, jejichž podrobnější popis je předmětem následující části této práce.

4.4.1 Laboratorní urychlená zkouška

První ze dvou prováděných korozních zkoušek byla urychlená laboratorní zkouška. Těchto urychlených typů zkoušek však existuje velké množství, v tomto konkrétním případě pak byla aplikována tzv. urychlená atmosférická korozní zkouška.

Tento typ zkušební metody byl vybrán především z toho důvodu, že atmosférická koroze je nejčastější a nejnámější druh koroze, neboť velká část výrobků bývá již během své výroby a hlavně potom během vykonávání své funkce vystavena korozním vlivům atmosférických činitelů. Těchto činitelů, které přímo způsobují nebo nějakým způsobem ovlivňují průběh atmosférické koroze existuje celá řada (např. relativní vlhkost ovzduší, znečištění atmosféry, orosení, déšť, sníh, vítr, teplota a její změny, sluneční záření, mikrobiologické vlivy, atd. [48]), nejvýznamnější je potom vliv teploty, vlhkosti ovzduší a znečištění atmosféry. Dostatečně vysoká teplota a relativní vlhkost vzduchu jsou totiž základními podmínkami umožňujícími vůbec průběh korozního procesu na daném kovovém povrchu (přítomnost elektrolytu na tomto povrchu je podmíněna teplotou vyšší než 0°C a relativní vlhkostí vzduchu vyšší než je tzv. kritická relativní vlhkost vzduchu, což je asi 60 ÷ 80%), stupeň znečištění atmosféry se potom významně podílí především na intenzitě a rychlosti korozního procesu, jak vyplývá z obr.4.4.1-1 [49]. Již v předchozí kapitole bylo zmíněno, že urychlení korozních zkoušek je obecně založeno na zesílení účinku jednoho či více rozhodujících korozních stimulatorů. S přihlédnutím k uvedeným faktům lze tedy atmosférické korozní zkoušky kovů a kovových povrchových ochranných urychlit těmito způsoby [47]:

- prodloužením doby působení nadkritické vlhkosti proti přírodním podmínkám,
- mírným zvýšením teploty (35°C) při současném působení nadkritické vlhkosti (100%),
- použitím kyslíčnicku siřičitého jako hlavního znečišťujícího činitele s koncentrací mírně převyšující znečištění v průmyslových atmosférách.



**Obr. 4.4.1-1 Závislost koroze kovů na relativní vlhkosti vzduchu a na stupni jeho znečištění (Vernonův graf) [49];
a) SO₂ + prašný spad, b) SO₂, c) čistá atmosféra**

Zkušební postup založený na prvních dvou uvedených urychlujících principech je znám pod názvem korozní zkoušky v kondenzační komoře. Při aplikaci i třetího uvedeného principu jde potom o zkoušky v kondenzační komoře za přítomnosti oxidu siřičitého, což je zároveň typ zkoušky, která byla použita v tomto konkrétním případě.

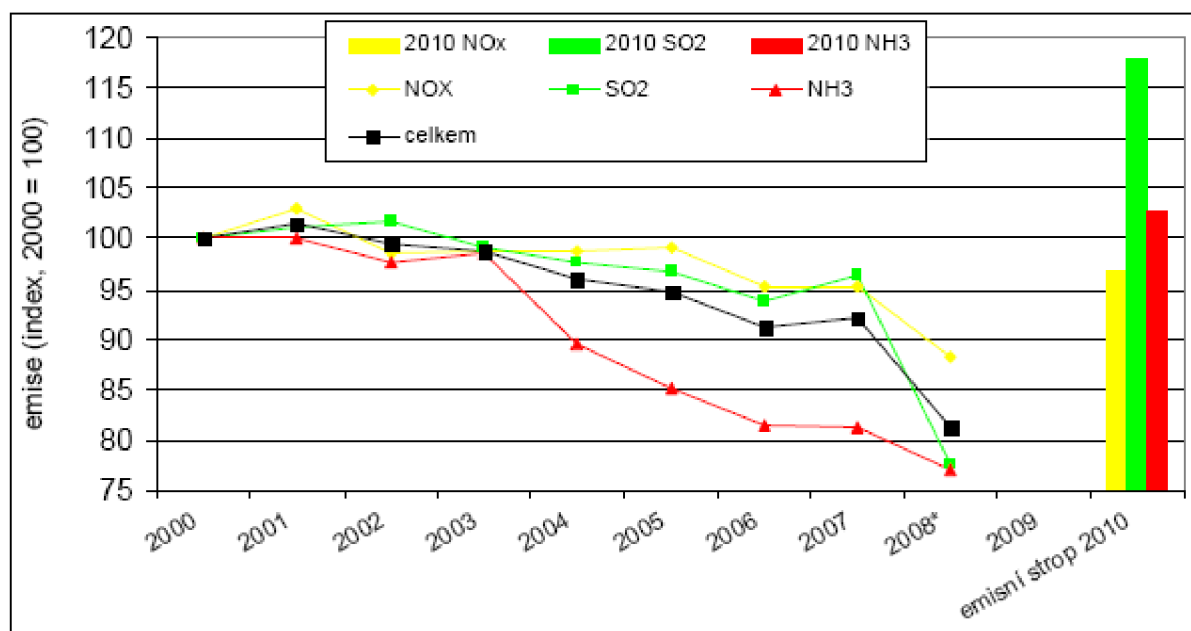
Je třeba uvést, že se však nejednalo o klasickou zkoušku v kondenzační komoře, neboť tato komora nebyla pro provedení zkoušky bohužel k dispozici. Proto byla zvolena určitá modifikace této metody, která se však ve všech základních principech shoduje s klasickým provedením tohoto typu zkoušky, jediný rozdíl byl pouze v jejím technickém provedení. Nyní bude tedy následovat podrobnější popis této použité modifikované metody, používané často pod označením „test podle Schickora“ při hodnocení ochranné účinnosti vypařovacích inhibitorů koroze.

Při této metodě se nepoužívá standardní kondenzační komora, jež by obsahovala všechny zkušební vzorky naráz, místo toho se používá systém skleniček představujících miniaturní kondenzační komory pro každý jeden vzorek zvlášť. Jednotlivé vzorky pak byly v těchto skleničkách uchyceny způsobem, který je pro urychlené laboratorní atmosférické zkoušky typický a sice závěsem na silonovém vlákně, provlečeném otvorem vyvrtaným v blízkosti užší hrany zkušebních obdélníkových vzorků (obr. 4.4.1-2). Před vlastním uchycením vzorků bylo ještě do skleniček aplikováno předem určené množství připraveného roztoku siřičitanu sodného, o koncentraci, jež následně zhruba odpovídala 0,001 obj. % uvolněného oxidu siřičitého v parním prostoru ve skleničce nad zmíněným roztokem. Uvedený roztok byl připraven následujícím postupem.



Obr. 4.4.1-2 Vzorek připravený pro urychlenou atmosférickou zkoušku

Objem skleniček, jež byly pro zkoušku k dispozici byl 130ml. Do skleniček mělo být přidáno 10 ml roztoku siřičitanu sodného, jehož páry pak budou v průběhu vlastní zkoušky kondenzovat na povrchu zkušební vzorku zavěšeného nad ním. Objemový podíl oxidu siřičitého uvolněného z roztoku, měl v prostoru nad roztokem odpovídat objemovému podílu tohoto plynu v běžné atmosféře, jež se běžně udává kolem 0,01 obj.%. Ze zprávy o životním prostředí ČR v roce 2008 [50] však vyplývá, že dochází k postupnému poklesu emisí jak oxidu siřičitého, tak také celkových emisí všech okyselujících látek (obr. 4.4.1-3 [50]), které působí jako korozně nejaktivnější nečistoty v atmosféře. Z těchto látek je pak nejhorší právě oxid siřičitý, jež je dalšími složkami atmosféry (NO_x , H_2O_2 , O_3 , O_2) oxidován za vzniku síranových iontů, které pak působí jako katalyzátor anodické reakce a stimulují tak aktivní rozpouštění kovů. S přihlédnutím k uvedenému grafu (obr. 4.4.1-3 [50]) byl tedy zvolen nižší objemový podíl SO_2 v prostoru nad roztokem a sice 0,001 obj.% tohoto plynu. Pro dosažení této hodnoty bylo potom jednoduchým výpočtem určeno, že roztok potřebné koncentrace vznikne přidáním $6,0612 \cdot 10^{-3}$ g siřičitanu sodného do 10 ml vody. Připravený roztok byl pak těsně před aplikací do jednotlivých skleniček okyselen kyselinou sírovou za účelem rozložení siřičitanu sodného a následného vzniku oxidu siřičitého.



Obr. 4.4.1-3 Vývoj celkových emisí okyselujících látek v ČR za období let 2000 až 2008 a úroveň národních emisních stropů pro rok 2010 [50]

Co se týče průběhu vlastní korozní zkoušky, byl proces atmosférické koroze urychlován následujícími faktory. Pro samotné testování byl zvolen cyklický režim, při kterém jeden cyklus trval 24 hodin a sestával ze dvou částí. V první části cyklu byly vzorky po dobu 8 hodin vystaveny ve sterilizátoru STERICELL 55 od firmy Merci s.r.o. při teplotě 35°C a 100% relativní vlhkosti (obr. 4.4.1-4), v druhé části cyklu, tj. ve zbývajících 16 hodinách pak byly vzorky ze sterilizátoru vytaženy a ponechány v běžných laboratorních podmínkách, tj. při teplotě $23 \pm 2^\circ\text{C}$. Během nepracovních dnů byly vzorky ponechány rovněž vně sterilizátoru, přičemž tato fáze zkoušky pak byla počítána jako jeden cyklus. Vlastní urychlení korozního procesu tak bylo oproti přírodním podmínkám založeno na prodloužení doby působení nadkritické vlhkosti při současné mírně zvýšené teplotě.



Obr. 4.4.1-4 Zkušební vzorky v první fázi zkušebního cyklu (8 hodin při teplotě 35°C a relativní vlhkosti 100%)

Z hlediska volby délky trvání celé zkoušky bylo nutno vzít v úvahu fakt, že pro všechny korozní zkoušky (včetně laboratorních urychlených zkoušek) je charakteristické, že mají poměrně dlouhodobou povahu a to z toho důvodu, že účelem většiny korozních zkoušek je sestavení závislosti koroze – čas v takové formě, aby byla umožněna informativní extrapolace na delší časové období. Obecně tedy platí, že čím delší je celková doba zkoušky, tím lépe a to především vzhledem k přesnosti následné extrapolace. Korozní znehodnocení v průběhu zkoušky je potom třeba sledovat ve vhodných časových intervalech umožňujících sestavení výše zmíněné křivky koroze – čas.

S ohledem na zmíněná fakta byla zvolena celková doba trvání zkoušky 30 dní (v období od 24.3.2010 do 23.4.2010), což je nejobvyklejší doba trvání laboratorních zkoušek. Termíny pro vyhodnocování pak byly zvoleny v následující časové řadě: 1, 2, 5, 13, 20 a 30 dní.

Posledním co bylo třeba určit byl potřebný počet zkušebních vzorků. Obecně platí, že počet vzorků pro danou korozní zkoušku závisí především na metodě jejího hodnocení a na reprodukovatelnosti vyhodnocovacích metod a různých korozních vlivů. Platí tak, že pro laboratorní zkoušky, při nichž je reprodukovatelnost korozních faktorů podstatně větší, je možno získat spolehlivé výsledky s menším počtem vzorků, než při zkouškách v přírodních podmínkách. Dalším činitelem, který má vliv na reprodukovatelnost zkoušky a tím také na počet potřebných vzorků je složitost přípravy těchto vzorků. Pro jednoduše připravované vzorky postačí k následné zkoušce jejich menší počet, než pro zkoušky vzorků upravených složitým systémem povrchové úpravy. Je to z toho důvodu, že i malé odchylky v jednotlivých fázích přípravy vzorků mohou reprodukovatelnost výsledků podstatně snížit. Obecným požadavkem potom je, aby stejných vzorků pro jeden termín hodnocení nebylo méně než tři. Konkrétní zvolený počet vzorků pro uvažovanou urychlenou korozní zkoušku po zvážení předchozích faktů je uveden v tab. 4.4.1-1.

Tab. 4.4.1-1 Potřebný počet zkušebních vzorků pro urychlenou laboratorní zkoušku

druh vzorku	opakované použití vzorků k hodnocení	počet termínů hodnocení	množství vzorků pro jeden termín	Σ
Al + pasivace	NE	6	3	18
Al + pasivace + utěsnění	NE	6	3	18
Al + pasivace + utěsnění + vosk	ANO	6	2	2
Al + pasivace + utěsnění + zinek	ANO	6	1	1
ocel + pasivace	NE	6	3	18
ocel + pasivace + utěsnění	NE	6	3	18
ocel + pasivace + utěsnění + vosk	ANO	6	2	2
ocel + pasivace + utěsnění + zinek	ANO	6	1	1
celkový počet potřebných vzorků				78

4.4.2 Atmosférická zkouška

Druhým typem prováděné korozní zkoušky byla zkouška v přírodních podmínkách, a sice zkouška atmosférická. Jedná se tedy o neurychlený typ korozní zkoušky, která má své výhody i nevýhody. Mezi nevýhody patří zajisté především dlouhé trvání tohoto typu zkoušek, mezi výhody pak zejména přesnost dosažených výsledků. Především z tohoto důvodu se tak pro zvláště důležité projekty výsledky získané z krátkodobých laboratorních urychlených zkoušek ověřují těmito dlouhodobými zkouškami v provozních či přírodních podmínkách. I když toto není zrovna případ této práce, přesto byla tato zkouška provedena a to především za účelem vzájemného porovnání s druhou, souběžně prováděnou zkouškou, která je ve své podstatě pouze urychleným ekvivalentem této zkoušky (viz. kap. 4.4.1).

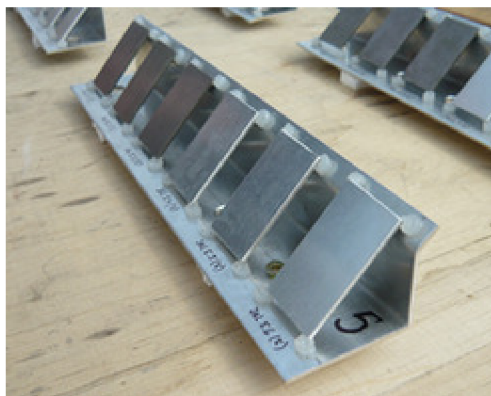
Atmosférická koroze je nejčastější a nejznámější druh koroze. Jedná se v podstatě o speciální typ koroze elektrochemické, základní činitelé ovlivňující její průběh již byli uvedeni v předchozí kapitole. Co se týče metodiky vlastní atmosférické zkoušky, je velmi jednoduchá, neboť se jedná o přírodní zkoušku a jediným problémem je tak správné uchycení a vystavení zkušebních vzorků.

Upevnění vzorku ve zkušebním prostředí při atmosférické korozi bývá často dosti obtížné, což se potvrdilo i v tomto případě. Otázka vyřešení uchycení vzorku při této zkušební metodě byla totiž nejsložitějším řešeným problémem. Bylo zvažováno několik možností, které museli splňovat dva hlavní požadavky na správné upevnění zkušebních vzorků [47]:

- způsob uchycení nesmí mít vliv na průběh zkoušky a nesmí skreslit korozní vlastnosti zkoušeného materiálu,
- uchycením vzorku se nesmí podstatně zmenšit velikost hodnocené plochy.

Existuje několik druhů uchycení vzorků splňujících uvedené požadavky, pro zkoušky v provozních a přírodních podmínkách je však nejčastějším způsobem pevné uchycení vzorků do rámců či jiných stojanů pomocí různých příchytek, čepů, apod. Tohoto způsobu se mimo jiné používá vždy tam, kde je potřeba zajistit stálou polohu vzorku nebo zajistit vzorek proti ztrátě či poškození a byl použit také v tomto případě.

Pro možné uchycení a následné vystavení jednotlivých vzorků zkušebnímu prostředí (tj. atmosféře) byly nejprve navrženy a následně vyrobeny stojánky tvaru L, do kterých pak bylo možno umístit vždy šest zkušebních vzorků na jeden stojánek. Vyřešení konkrétního uchycení každého zkušebního vzorku do zmíněných stojánků pak bylo jedním z největších problémů. Vzhledem k relativně malým rozměrům vzorků (viz. kap. 4.2.1) a jejich poměrně velkému množství (viz. dále) byla zavrhnuta možnost klasického uchycení pomocí různých příchytek, která by byla až příliš složitá. Místo toho byla navržena a následně také realizována jiná alternativa, kdy byly jednotlivé vzorky k předpřipraveným stojánkům pevně uchyceny pomocí silikonu (obr. 4.4.2-1).



Obr. 4.4.2-1 Uchycení zkušebních vzorků

Z uvedeného obrázku je také patrné, že tvar stojánků byl uzpůsoben tomu, aby byl vzorek po jeho upevnění v přesně požadované poloze, tj. v poloze, při které je plocha zkoušeného vzorku skloněna od vodorovné roviny pod úhlem 45°.

Co se týče vystavení vzorku danému prostředí, je vždy třeba především zajistit, aby si jednotlivé vzorky vzájemně nestínily. Nejběžnějším způsobem je vystavení vzorků na střeše budov nebo na jiném volném prostranství, v daném případě pak byla zvolena první z těchto možností (obr. 4.4.2-2). Doba trvání zkoušky byla zvolena stejně jako v případě zkoušky laboratorní, tj. 30 dní (v období od 24.3.2010 do 23.4.2010). Termíny pro vyhodnocování byly zvoleny rovněž stejně a tedy v následující časové řadě: 1, 2, 5, 13, 20 a 30 dní.



Obr. 4.4.2-2 Vystavení vzorků na střeše jedné z budov Fakulty strojního inženýrství Vysokého učení technického v Brně

Činitelé ovlivňující volbu počtu potřebných zkušebních vzorků pro dané zkušební metody byly uvedeny již v předchozí kapitole. S jejich uvážením byl pro uvažovanou atmosférickou korozní zkoušku zvolen počet vzorků, jenž je totožný s počtem vzorků pro laboratorní urychlenou korozní zkoušku a je uveden v tab. 4.4.2-1.

Tab. 4.4.2-1 Potřebný počet zkušebních vzorků pro atmosférickou zkoušku

druh vzorku	opakované použití vzorků k hodnocení	počet termínů hodnocení	množství vzorků pro jeden termín	Σ
Al + pasivace	NE	6	3	18
Al + pasivace + utěsnění	NE	6	3	18
Al + pasivace + utěsnění + vosk	ANO	6	2	2
Al + pasivace + utěsnění + zinek	ANO	6	1	1
ocel + pasivace	NE	6	3	18
ocel + pasivace + utěsnění	NE	6	3	18
ocel + pasivace + utěsnění + vosk	ANO	6	2	2
ocel + pasivace + utěsnění + zinek	ANO	6	1	1
celkový počet potřebných vzorků				78

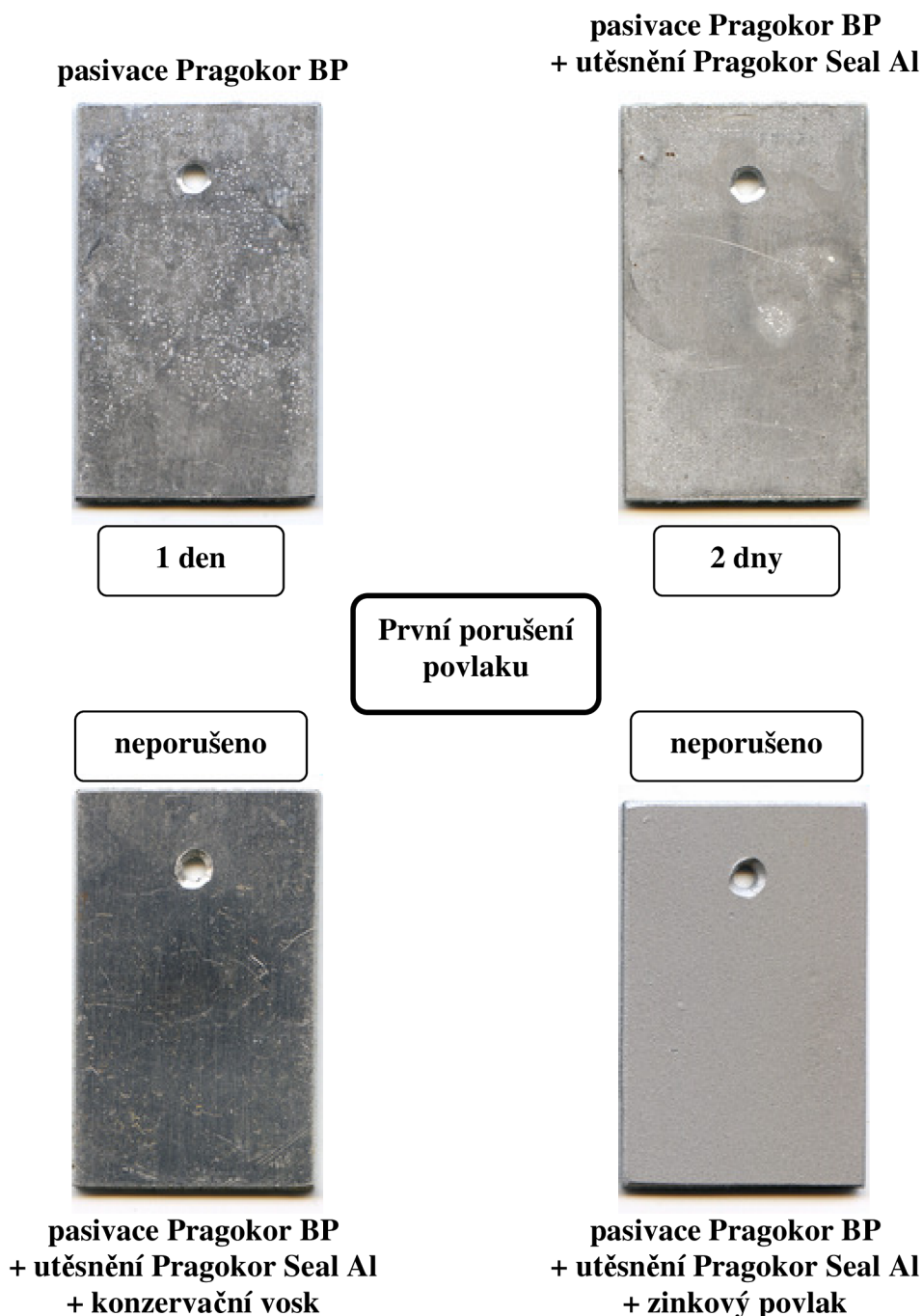
4.5 Vyhodnocení výsledků

Z předchozího textu je patrné, že při prováděných korozních zkouškách byly sledovány ochranné povlaky, jež byly vytvořeny na dvou rozlišných materiálech a sice na hliníku a oceli. Bylo předpokládáno (a následně také potvrzeno), že účinnost sledovaných povlaků bude na těchto materiálech odlišná a z tohoto důvodu tak bylo rozhodnuto, že bude také hodnocena pro každý tento materiál zvlášť.

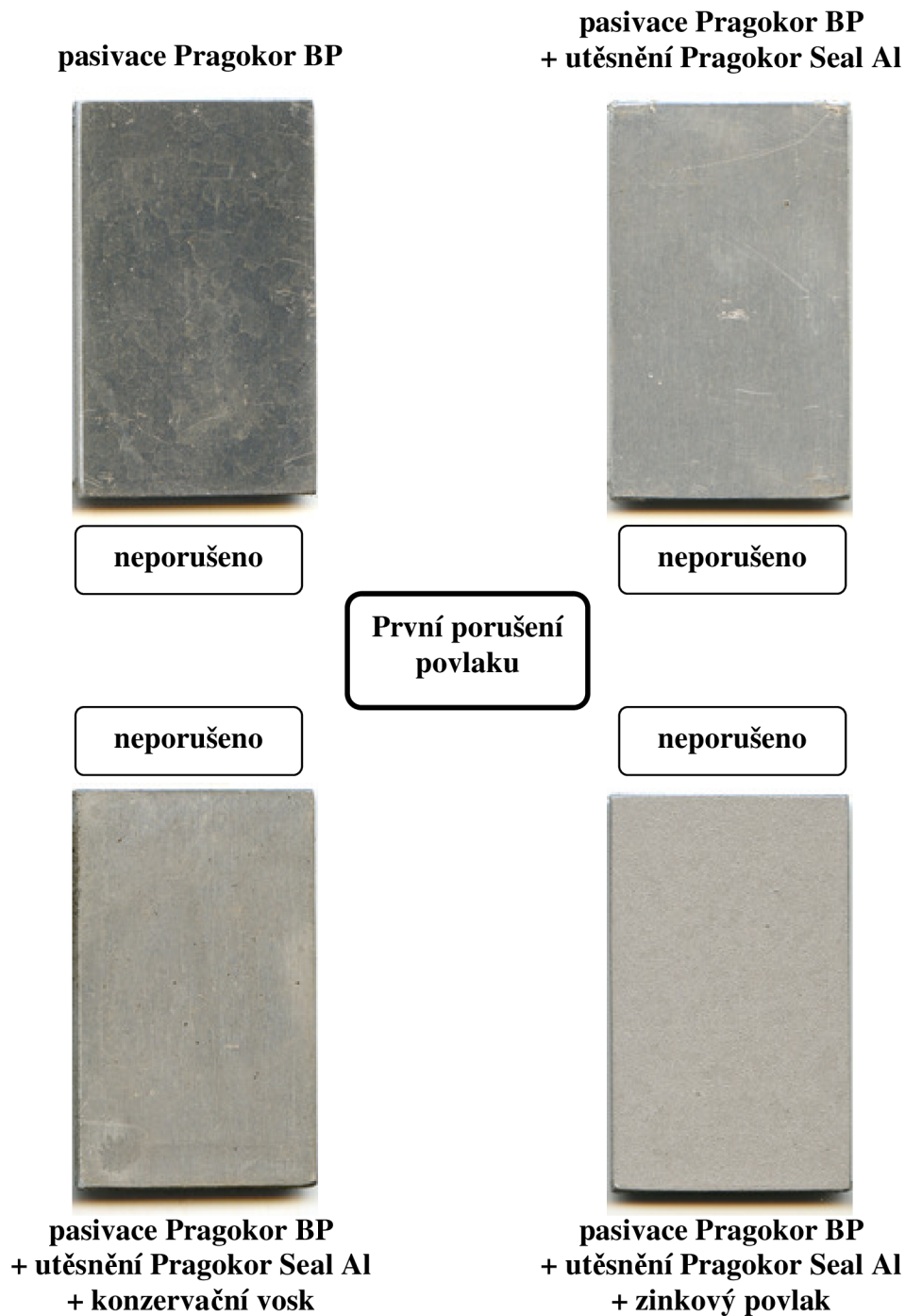
4.5.1 Ochranné povlaky na hliníku

4.5.1.1 První porušení ochranných povlaků

Mezi významné charakteristiky popisující odolnost sledované povrchové úpravy v daném korozním prostředí patří doba, po které dojde k jejímu prvnímu viditelnému porušení. Tato charakteristika byla proto sledována a následně vyhodnocena také v tomto případě a to jak pro případ laboratorní urychlené (obr. 4.5.1.1-1), tak i atmosférické neurychlené (obr. 4.5.1.1-2) zkušební metody.



Obr. 4.5.1.1-1 První porušení ochranných povlaků při laboratorní urychlené zkoušce



**Obr. 4.5.1.1-2 První porušení ochranných povlaků
při atmosférické zkoušce**

4.5.1.2 Hodnocení změny vzhledu vzorků

Hodnocení vzhledových změn patří mezi nejčastěji užívanou metodu hodnocení průběhu korozních zkoušek a to především u zkoušek různých povrchových úprav, obzvláště tehdy, rozhoduje-li vzhled povrchu (lesk, barva, apod.) o jeho použitelnosti. Jedná se zároveň o nejjednodušší způsob posouzení stupně korozního poškození a je proto do hodnocení průběhu

zkoušky zařazen téměř vždy a tedy i v tomto konkrétním případě, kdy bylo zvoleno oddělené hodnocení jednotlivých povrchových úprav pro danou zkušební metodu.

➤ Laboratorní urychlená zkouška

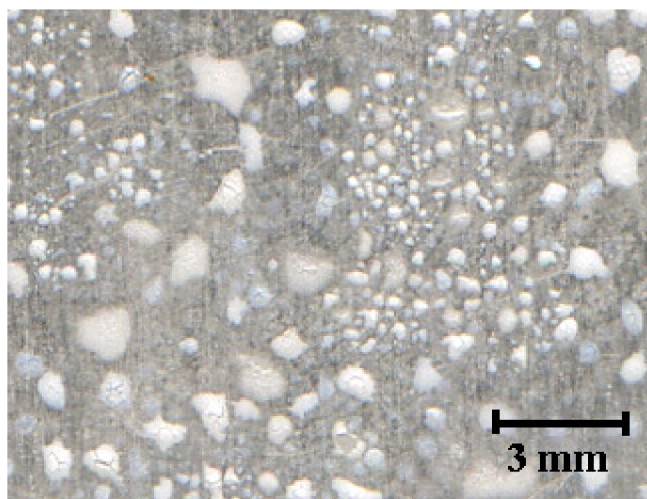
Pasivace v Pragokor BP

Jak bylo uvedeno výše, základním úkonem k vyhodnocení dané korozní zkoušky je posouzení změny vzhledu povrchu zkušebních vzorků. Pro případ hliníkových vzorků pasivovaných v přípravku Pragokor BP je tato změna patrná z následující sekvence obrázků (obr. 4.5.1.2-1).



Obr. 4.5.1.2-1 Změna vzhledu povrchu hliníkových vzorků (pasivovaných v přípravku Pragokor BP) v průběhu laboratorní urychlené zkoušky (0, 1, 2, 5, 13, 20 a 30 dní)

Z už uvedeného obrázku je patrné, že se v tomto případě jednalo o nerovnoměrnou korozi, detailnější pohled na plochu vzorků (obr. 4.5.1.2-2) to pak jenom potvrzuje.



Obr. 4.5.1.2-2 Nerovnoměrná koroze hliníkového zkušebního vzorku pasivovaného v přípravku Pragokor BP

Hodnocení změn vzhledu vzorku má jednu velkou nevýhodu a sice, že různí pozorovatelé mohou při kvantifikaci poškození odhadnout škody způsobené korozi různě. Bylo proto vypracováno hned několik metod, které mají zaručit objektivnost tohoto způsobu hodnocení. Většina z těchto metod je přitom založena na určení koroze napadené plochy zkušebního vzorku. Jedna z nejpoužívanějších metod, která byla použita i v tomto konkrétním případě, popisuje korozní znehodnocení kvalitativně (tab. 4.5.1.2-1 [47]) a zároveň také kvantitativně.

Tab. 4.5.1.2-1 Kvalitativního hodnocení změn vzhledu povrchu způsobených korozí [47]

zkratka	popis změny
M	koroze základního chráněného kovu
O₁	puchýřovatení ochranné vrstvy
O₂	porušení celistvosti ochranné vrstvy
O₃	koroze ochranné vrstvy bez porušení její celistvosti
O₄	vznik nerovností povrchu
V₁	změna lesku
V₂	změna barvy

Při popisu vzorků podle této metody tak lze pomocí uvedených zkratk vystihnout kvalitativně všechny možné změny způsobené korozí. Intenzita poškození je pak u druhů, které lze plošně vymezit, určena částí plochy, na níž se poškození vyskytuje. Pro vyjádření intenzity se následně použije stupnice od 1 do 10 (viz. tab. 4.5.1.2-2 [47]).

Tab. 4.5.1.2-2 Stupnice plošného napadení [47]

stupeň	procento napadené plochy	stupeň	procento napadené plochy
0	0	6	5 až 7
1	0 až 1	7	7 až 10
2	1 až 2	8	10 až 15
3	2 až 3	9	15 až 20
4	3 až 4	10	20 až 100
5	4 až 5		

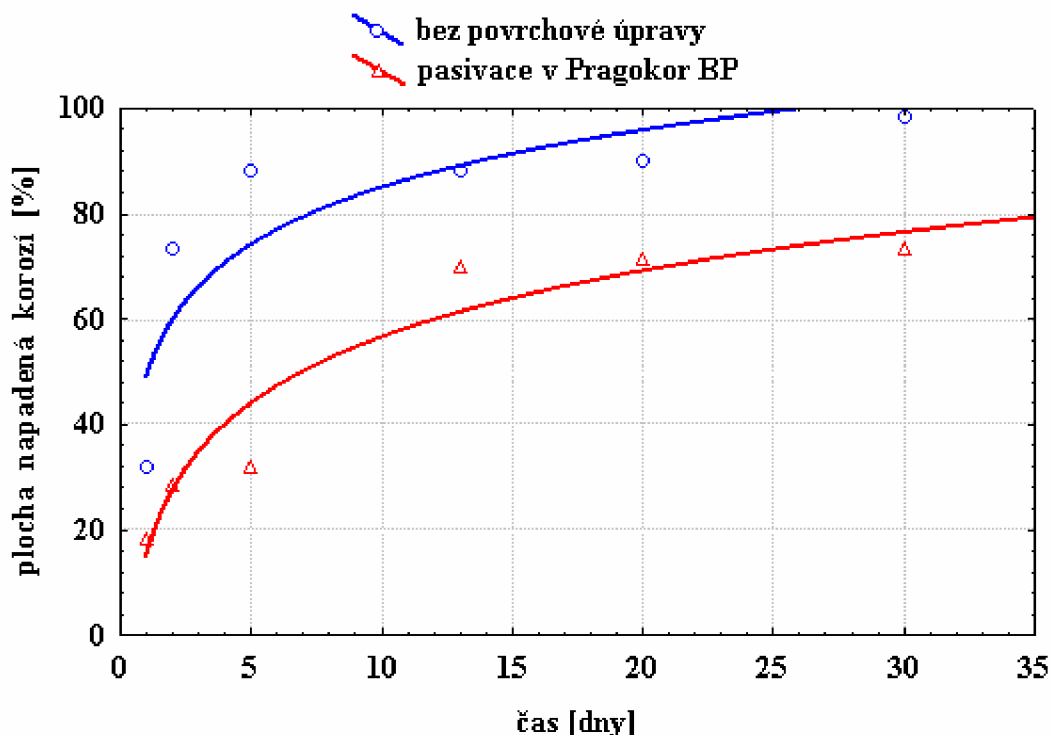
Zhodnocení konkrétního sledovaného korozního napadení hliníkových zkušebních vzorků, pasivovaných v přípravku Pragokor BP, je potom pomocí popsání metody uvedeno v tab. 4.5.1.2-3.

Tab. 4.5.1.2-3 Kvalitativní a kvantitativní zhodnocení sledovaného korozního napadení

termín hodnocení [den]	popis změny vzhledu	průměrná napadená plocha [%]	označení
1	koroze základního kovu	18,33	M9
2	koroze základního kovu	28,33	M10
5	koroze základního kovu	31,67	M10
13	koroze základního kovu	70,00	M10
20	koroze základního kovu	71,67	M10
30	koroze základního kovu	73,33	M10

Mnohem přehlednějším vyjádřením kvantitativního popisu změn vzhledu povrchu vzorků v důsledku korozního napadení během celého průběhu prováděné zkoušky je zajisté vyjádření prostřednictvím grafu (obr. 4.5.1.2-3). Uvedený graf je jedním z mnoha možných vyjádření závislosti koroze – čas, jejíž určení je základním cílem většiny korozních zkoušek a to z toho důvodu, že z jednoho měření není možno odolnost daného materiálu či systému ochrany určit.

Ve zmíněném grafu je pro srovnání zaznamenán rovněž průběh korozního napadení stejných hliníkových vzorků, ovšem žádným způsobem povrchově upravených. Porovnáním obou křivek v tomto grafu lze potom usuzovat na stupeň ochrany, jež hliníku poskytuje jeho pasivace v přípravku Pragokor BP.



Obr. 4.5.1.2-3 Závislost velikosti zkorodované plochy na čase pro hliníkové vzorky pasivované v Pragokor BP a pro vzorky povrchově neupravené

Pro zbylé sledované povrchové úpravy (tj. pasivace+utěsnění, pasivace+utěsnění+povlak konzervačního vosku a pasivace+utěsnění+zinkový povlak), jejichž odolnost bude následně hodnocena, už bude systém hodnocení stejný, jako tomu bylo v předešlém případě, tj. nejprve bude vždy uvedeno obecné zhodnocení změny vzhledu povrchu podle doložených fotografií, následně bude provedeno kvalitativní a kvantitativní zhodnocení dle metody uvedené výše a nakonec bude vždy uveden graf znázorňující závislost velikosti zkorodované plochy na čase a to jak pro vzorky opatřené danou povrchovou úpravou, tak pro vzorky z hlediska materiálu stejné, avšak nijak povrchově upravené a to za účelem jednoduchého a rychlého posouzení účinnosti dané povrchové úpravy.

Pasivace v Pragokor BP + utěsnění v Pragokor Seal Al

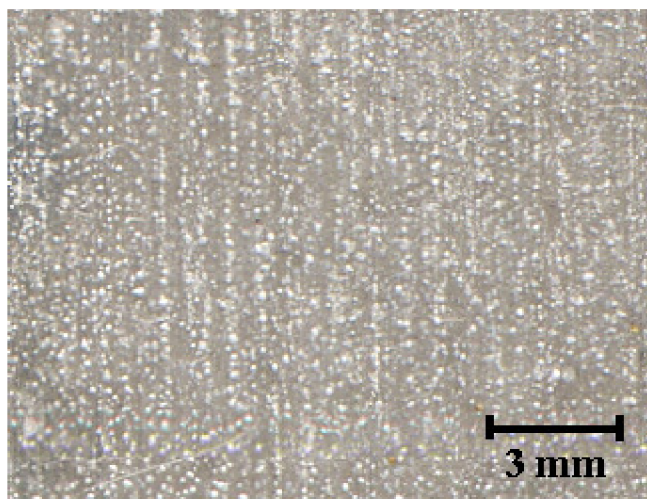
Posouzení změny vzhledu povrchu zkušebních vzorků pro případ hliníkových vzorků pasivovaných v přípravku Pragokor BP a následně utěsněných v přípravku Pragokor Seal Al je možné z následující sekvence obrázků (obr. 4.5.1.2-4).



Obr. 4.5.1.2-4 Změna vzhledu povrchu hliníkových vzorků (pasivovaných v Pragokor BP a utěsněných v Pragokor Seal Al) v průběhu urychlené korozní zkoušky (0, 1, 2, 5, 13, 20 a 30 dní)

Z uvedeného obrázku je zřejmé, že utěsnění povlaku mělo na jeho odolnost výrazný vliv. Průběhu koroze sice opět nebylo zcela zabráněno, avšak počátek korozního napadení byl posunut k delším časům a navíc také jeho intenzita byla po utěsnění znatelně nižší, přičemž se zase jednalo o korozi nerovnoměrnou, i když ve srovnání s předchozím případem mírně odlišnou a sice v tom, že korozní body byly mnohem menší, za to jejich výskyt byl však mnohem početnější (obr. 4.5.1.2-5).

Uvádí se také, že toto početní rozšíření může být někdy spojeno se zmenšením hloubky průniku těchto korozních bodů a tím k poklesu jejich nebezpečnosti, což bude dále ověřováno při metalografickém hodnocení vzorků (viz. níže)



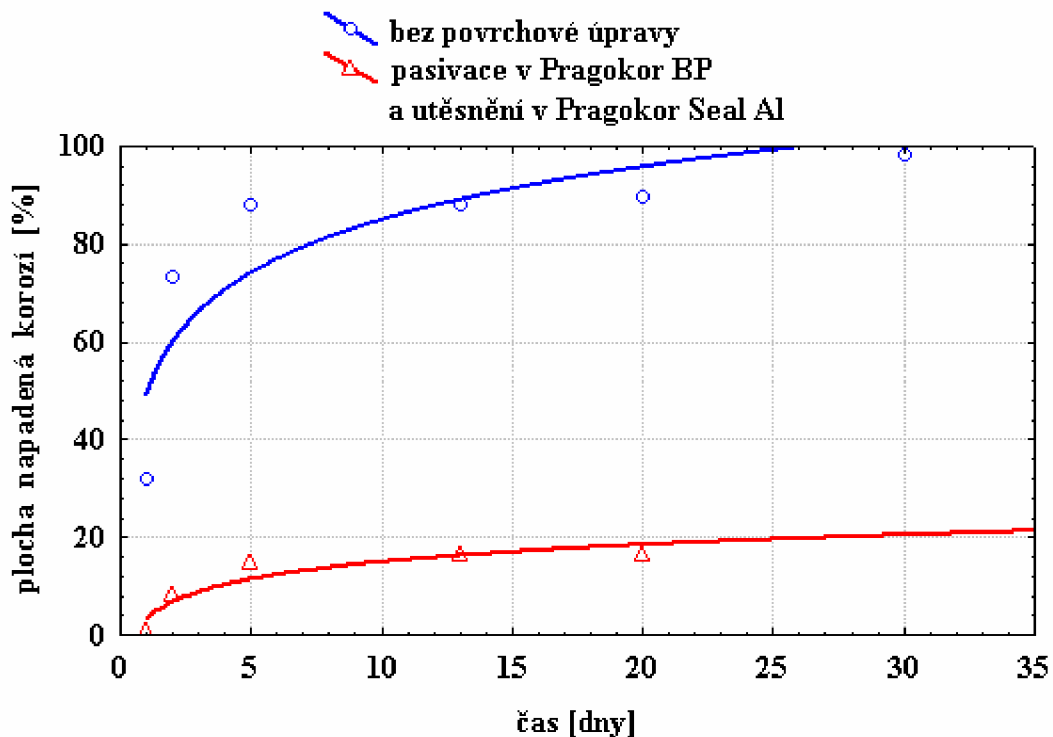
Obr. 4.5.1.2-5 Nerovnoměrná koroze hliníkového zkušební vzorku pasivovaného v Pragokor BP a utěsněného v Pragokor Seal Al

Kvalitativní a kvantitativní zhodnocení korozního napadení pomocí metody popsané při hodnocení předchozí povrchové úpravy je uvedeno v tab. 4.5.1.2-4.

Tab. 4.5.1.2-4 Kvalitativní a kvantitativní zhodnocení sledovaného korozního napadení

termín hodnocení [den]	popis změny vzhledu	průměrná napadená plocha [%]	označení
1	koroze základního kovu	0,67	M1
2	koroze základního kovu	8,33	M7
5	koroze základního kovu	14,67	M8
13	koroze základního kovu	16,33	M9
20	koroze základního kovu	16,33	M9

Posledním krokem hodnocení změn vzhledu vzorků bylo opět sestrojení obecné závislosti koroze – čas, konkrétně se jedná stejně jako v předchozím případě o závislost zkorodované plochy vzorku (vyjádřené v procentech celkové plochy vzorku) na čase (obr. 4.5.1.2-6). V uvedeném grafu je pro srovnání opět vykreslena tatáž závislost pro vzorky povrchově neupravené.



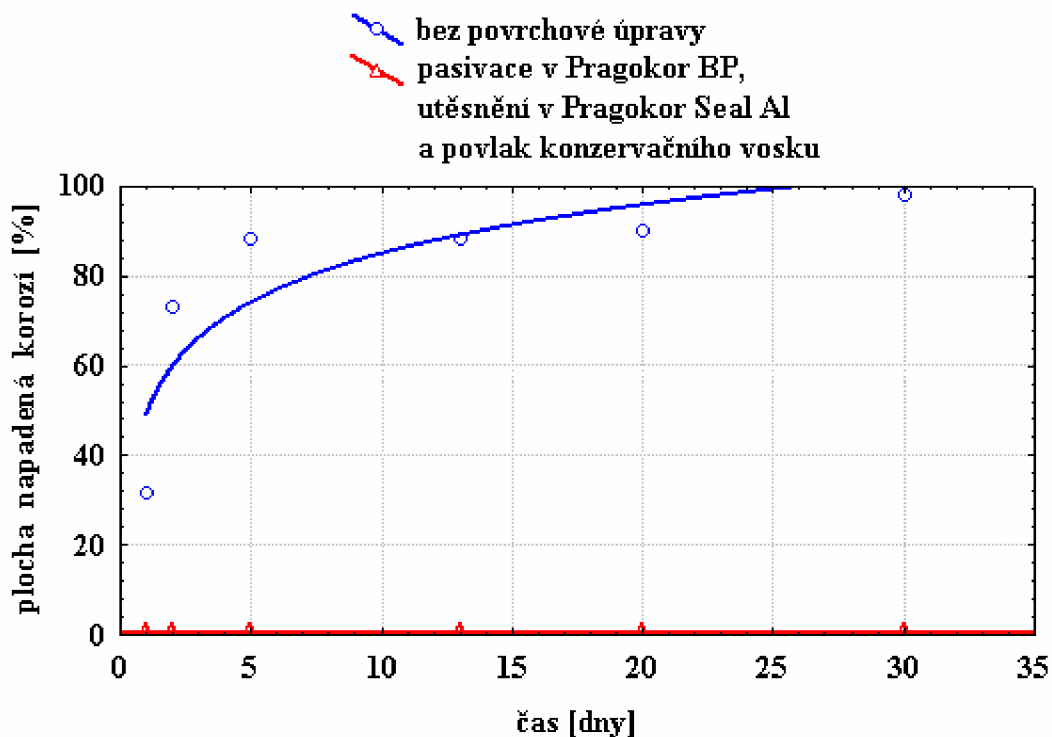
Obr. 4.5.1.2-6 Závislost velikosti zkorodované plochy na čase pro hliníkové vzorky pasivované v Pragokor BP a utěsněné v Pragokor Seal Al a pro vzorky povrchově neupravené

Pasivace v Pragokor BP + utěsnění v Pragokor Seal Al + povlak konzervačního vosku

Již v kapitole 4.5.1.1 bylo naznačeno, že u tohoto typu povrchové úpravy nedošlo za celou dobu průběhu zkoušky k jejímu porušení, což mimo jiné dokládá také následující obrázek, na němž je vedle sebe zobrazen vzorek před zkouškou a po jejím proběhnutí (obr. 4.5.1.2-7). To samé je pak vyjádřeno také prostřednictvím sestrojeného grafu závislosti korozního napadení na době průběhu dané korozní zkoušky (obr. 4.5.1.2-8).



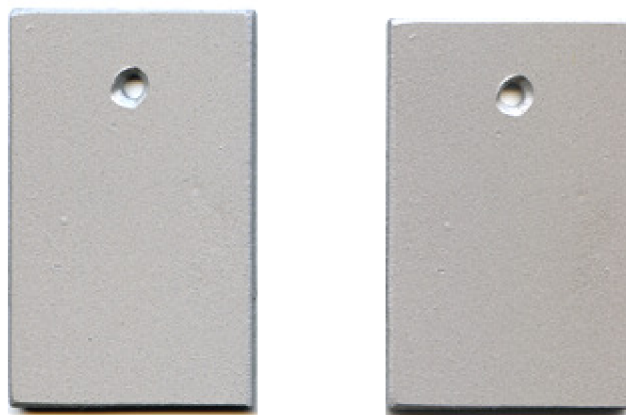
Obr. 4.5.1.2-7 Žádná změna vzhledu povrchu hliníkového zkušební vzorku (pasivovaného v přípravku Pragokor BP, utěsněného v přípravku Pragokor Seal Al a povlakovaného konzervačním voskem) před a po laboratorní urychlené zkoušce (30 dní)



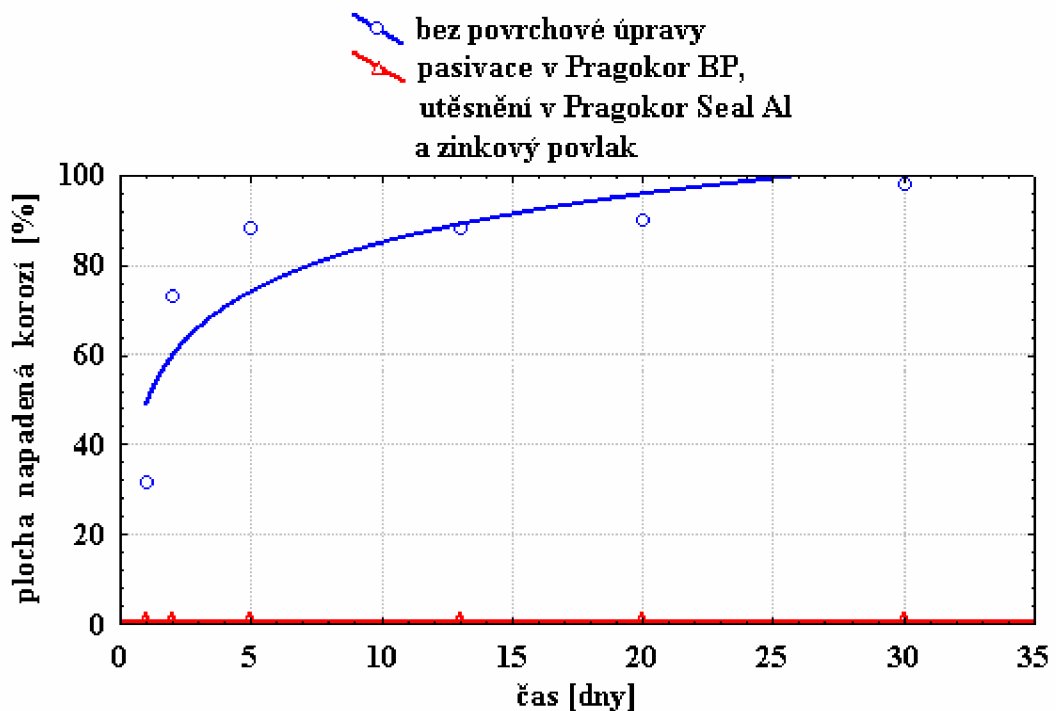
Obr. 4.5.1.2-8 Závislost velikosti zkorodované plochy na čase pro hliníkové vzorky pasivované v Pragokor BP, utěsněné v Pragokor Seal Al a povlakané konzervačním voskem a pro vzorky povrchově neupravené

Pasivace v Pragokor BP + utěsnění v Pragokor Seal Al + zinkový povlak

Co se týče zinkového povlaku, také pro něj bylo hned v kapitole 4.5.1.1 uvedeno, že za celou dobu průběhu korozní zkoušky nedošlo k jeho porušení. Dokladem toho může být opět jednak jednoduché porovnání vzhledu vzorku před zkouškou a po ní (obr. 4.5.1.2-9), které dané tvrzení o neporušení tohoto ochranného povlaku jednoznačně potvrzuje a stejně tak graf závislosti korozí napadené plochy na čase (obr. 4.5.1.2-10).

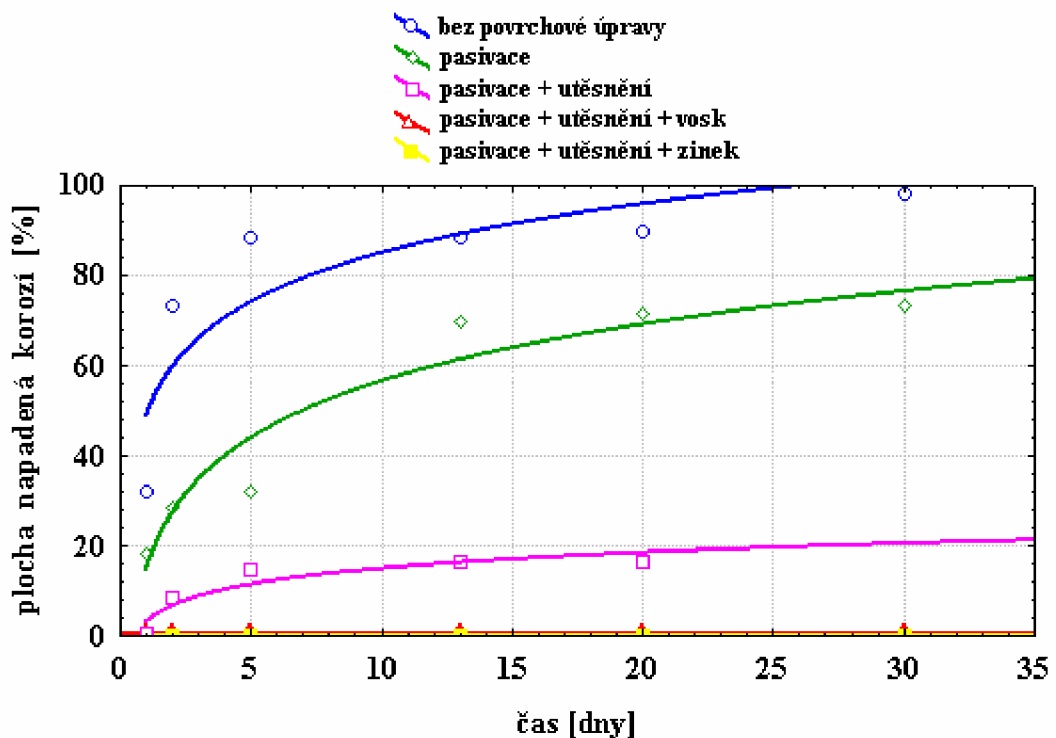


Obr. 4.5.1.2-9 Žádná změna vzhledu povrchu hliníkového zkušební vzorku (pasivovaného v přípravku Pragokor BP, utěsněného v přípravku Pragokor Seal Al a opatřeného zinkovým povlakem) před a po laboratorní urychlené zkoušce (30 dní)



Obr. 4.5.1.2-10 Závislost velikosti zkorodované plochy na čase pro hliníkové vzorky pasivované v Pragokor BP, utěsněné v Pragokor Seal Al a opatřené zinkovým povlakem a pro vzorky povrchově neupravené

Na závěr hodnocení účinnosti ochranné schopnosti jednotlivých povlakových systémů na hliníku při laboratorní urychlené korozní zkoušce z hlediska změny vzhledu byly závislosti zkorodované plochy na čase pro tyto různé povlakové systémy vyneseny do jednoho grafu (obr. 4.5.1.2-11) a to za účelem jejich snadného porovnání.

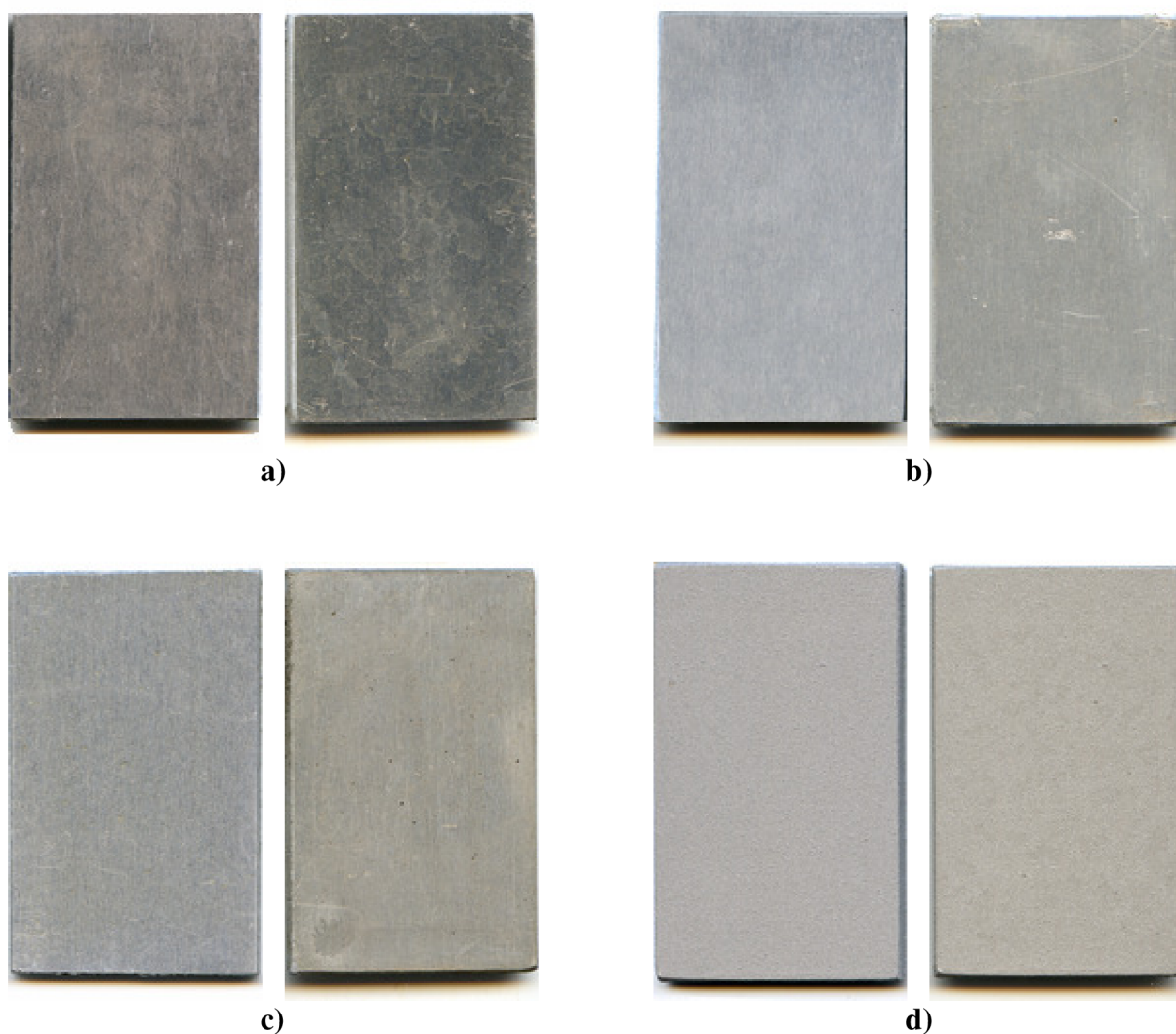


Obr. 4.5.1.2-11 Porovnání účinnosti jednotlivých povrchových ochran na hliníku z hlediska změny vzhledu vzorku při laboratorní urychlené korozní zkoušce

➤ Atmosférická zkouška

Již při popisu této zkušební metody (kap. 4.4.2) bylo uvedeno, že mezi její přednosti patří především vynikající přesnost dosažených výsledků, která je však podmíněna delší dobou jejího trvání. To je však omezení, které je často nepřijatelné. Proto se většinou jako primární volí laboratorní urychlené zkoušky a zkoušky přírodní (tj. i zkouška atmosférická) pak slouží především k ověření výsledků těchto krátkodobých zkoušek.

To bylo také důvodem provádění atmosférické zkoušky v rámci této práce (tedy ověření výsledků laboratorní zkoušky a jejich následná vzájemná korelace). Zvolený čas (30 dní) pro průběh atmosférické korozní zkoušky se však ukázal být příliš krátký a to zejména z hlediska zamýšleného hodnocení korozní odolnosti výše zmíněných ochranných povlakových systémů na hliníku, neboť tyto se ani jeden po zmíněné době průběhu atmosférické korozní zkoušky neporušili (obr. 4.5.1.2-12) a jejich další detailnější hodnocení tak již nemá význam.



Obr. 4.5.1.2-12 Porovnání zkušebních hliníkových vzorků před a po atmosférické zkoušce (30 dní), z něhož vyplývá, že ani v jednom případě nedošlo k porušení daného ochranného povlakového systému;

**a) pasivace, b) pasivace + utěsnění,
c) pasivace + utěsnění + vosk, c) pasivace + utěsnění + zinek**

4.5.1.3 Hodnocení nerovnoměrné koroze

Z předchozích výsledků vyplývá, že co se týče hliníkových zkušebních vzorků, tak došlo k jejich korozi pouze ve dvou z celkových osmi možných případech, konkrétně pak u vzorků pasivovaných a vzorků pasivovaných s následným utěsněním. V obou případech přitom ke koroznímu napadení došlo pouze během laboratorní urychlené korozní zkoušky a jednalo se o korozi nerovnoměrnou.

Nerovnoměrná koroze je pro hliník poměrně typická a tak její výskyt nebyl tak moc překvapující. Tento typ korozního napadení by se na první pohled mohl zdát přijatelnější než koroze rovnoměrná, opak je však pravdou. Nebezpečí nerovnoměrné, resp. bodové koroze totiž spočívá v tom, že nemusí být pouhým okem vždy patrná a přitom může vést až např. k proděravění různých potrubí, reakčních nádob či nádrží, které může mít fatální následky. Proto je třeba tento typ koroze dále vyhodnocovat a zjistit tak např. až pravděpodobnost možného proděravění výrobku. K hodnocení tohoto druhu koroze se potom využívá tzv. *indexů nerovnoměrné koroze*.

Těchto indexů existuje celá řada, přičemž jednotlivé typy jsou založeny na rozlišných principech. Jedním druhem indexu nerovnoměrného průběhu korozního napadení je například vyjádření plošné, kdy tímto indexem je převrácená hodnota zlomku odpovídajícího poměru plochy zasažené nerovnoměrnou korozi k celkové ploše vzorku [47]. Index nabývá hodnot větších než 1, přičemž platí, že čím více se hodnota blíží jedničce, tím je dané korozní napadení nebezpečnější (tento způsob hodnocení vychází z předpokladu, že ojedinělé korozní body bývají hlubší a proto nebezpečnější než korozní body plošně rozložené). Zhodnocení uvedených dvou korozních napadení pomocí zmíněného indexu je uvedeno v tab. 4.5.1.3-1.

Tab. 4.5.1.3-1 Indexy nerovnoměrné koroze

typ vzorku	zkorodovaná plocha v průběhu zkoušky [%]						index nerovnoměrné koroze I					
	1	2	5	13	20	30	1	2	5	13	20	30
pasivace	18,3	28,3	31,7	70,0	71,7	73,3	5,5	3,5	3,2	1,4	1,4	1,4
pasivace + utěsnění	0,7	8,3	14,7	16,3	16,3	–	150	12,0	6,8	6,1	6,1	–

4.5.1.4 Metalografické vyhodnocení

Jak už bylo uvedeno výše (kap. 4.5.1.2), doba trvání atmosférické korozní zkoušky 30 dní byla příliš krátká na to, aby došlo ke koroznímu napadení hliníkových vzorků a to v případě všech typů daných sledovaných povrchových úprav. Z tohoto důvodu bylo metalografické hodnocení zaměřeno pouze na ty vzorky, které byly testovány laboratorní urychlenou korozní zkouškou.

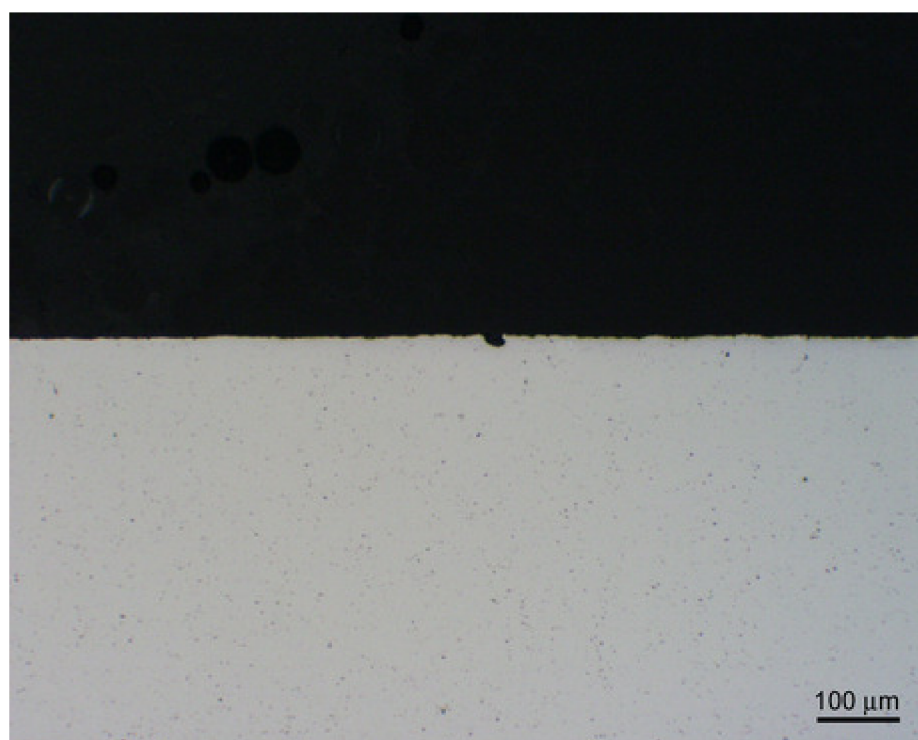
Metalografické vyhodnocení zmíněných zkušebních vzorků pak bylo provedeno podle normy ČSN 03 8137 *Ochrana proti korozi. Kovy, slitiny a kovové povlaky. Metalografické vyhodnocování korozního napadení* [51] a to především za účelem určení druhu koroze, tvaru a rozmístění daného korozního napadení.

Podle uvedené normy se místo odběru vzorků pro další metalografický rozbor volí podle výsledků vizuálního hodnocení povrchu. Jelikož se v tomto konkrétním případě hliníkových vzorků jednalo vždy o korozi nerovnoměrnou, bylo snahou odebrat vzorek právě z toho místa, které bylo tímto typem koroze napadeno. Následné metalografické hodnocení jednotlivých sledovaných povrchových úprav je pak uvedeno v následující části této práce.

➤ **Pasivace v Pragokor BP**



Obr. 4.5.1.4-1 Metalografický záznam původního povrchu



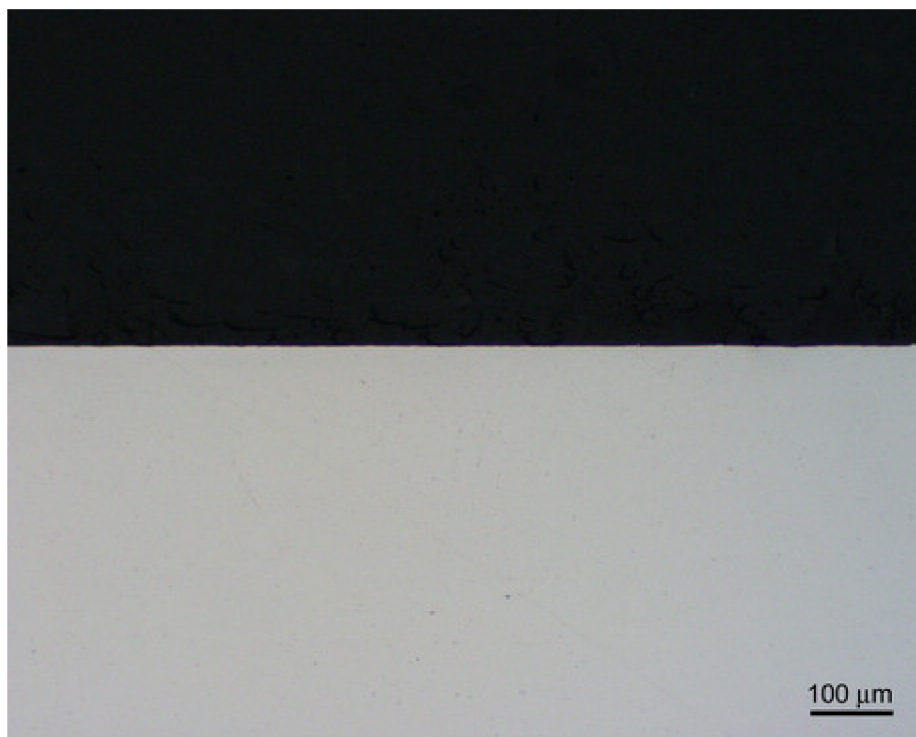
Obr. 4.5.1.4-2 Metalografický záznam korozního napadení povrchu po zkoušce (30 dní)

Z uvedených metalografických záznamů je patrné, že v případě této úpravy povrchu došlo během zkoušky k tzv. důlkové korozi s nerovnoměrným rozmístěním korozního napadení. Že se skutečně jedná spíše o korozi důlkovou než bodovou dokazuje následující obr. 4.5.1.4-3.



**Obr. 4.5.1.4-3 Metalografický záznam korozního napadení povrchu po zkoušce (30 dní)
(důlková koroze povrchu; tzn. přibližně stejná hloubka a šířka korozních důlků)**

➤ **Pasivace v Pragokor BP a utěsnění v Pragokor Seal AI**



Obr. 4.5.1.4-4 Metalografický záznam původního povrchu



Obr. 4.5.1.4-5 Metalografický záznam korozního napadení povrchu po zkoušce (30 dní)

Ze vzájemného porovnání dvou předchozích metalografických záznamů (obr. 4.5.1.4-4 a 4.5.1.4-5) vyplývá, že pro tento typ povrchové úpravy došlo během zkoušky k tzv. důlkové korozi s rovnoměrným rozmístěním korozního napadení. Ve srovnání s korozním napadením vzorků s předchozím typem úpravy povrchu jsou však korozní důlky mnohem mělkší, což je ovšem v souladu z výše uvedeným předpokladem, že ojedinělé korozní důlky (obr. 4.5.1.2-2) bývají hlubší než důlky více plošně rozložené (obr. 4.5.1.2-5).

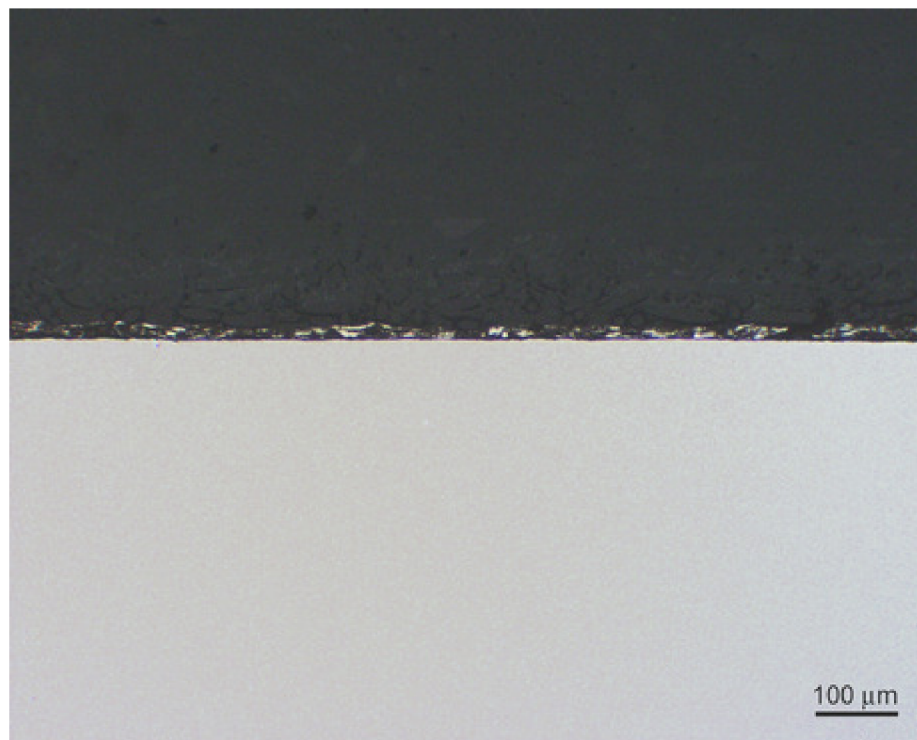
➤ **Pasivace v Pragokor BP, utěsnění v Pragokor Seal Al a povlak konzervačního vosku**



Obr. 4.5.1.4-6 Metalografický záznam povrchu po zkoušce (30 dní)

Uvedený metalografický záznam povrchu zkušebního vzorku po zkoušce (obr. 4.5.1.4-6) ukazuje, že během zkoušky nedošlo k žádnému koroznímu napadení tohoto povrchu, což je také ve shodě s dříve provedeným vizuálním hodnocením změny vzhledu téhož povrchu (kapitola 4.5.1.2).

➤ **Pasivace v Pragokor BP, utěsnění v Pragokor Seal Al a zinkový povlak**



Obr. 4.5.1.4-7 Metalografický záznam povrchu po zkoušce (30 dní)

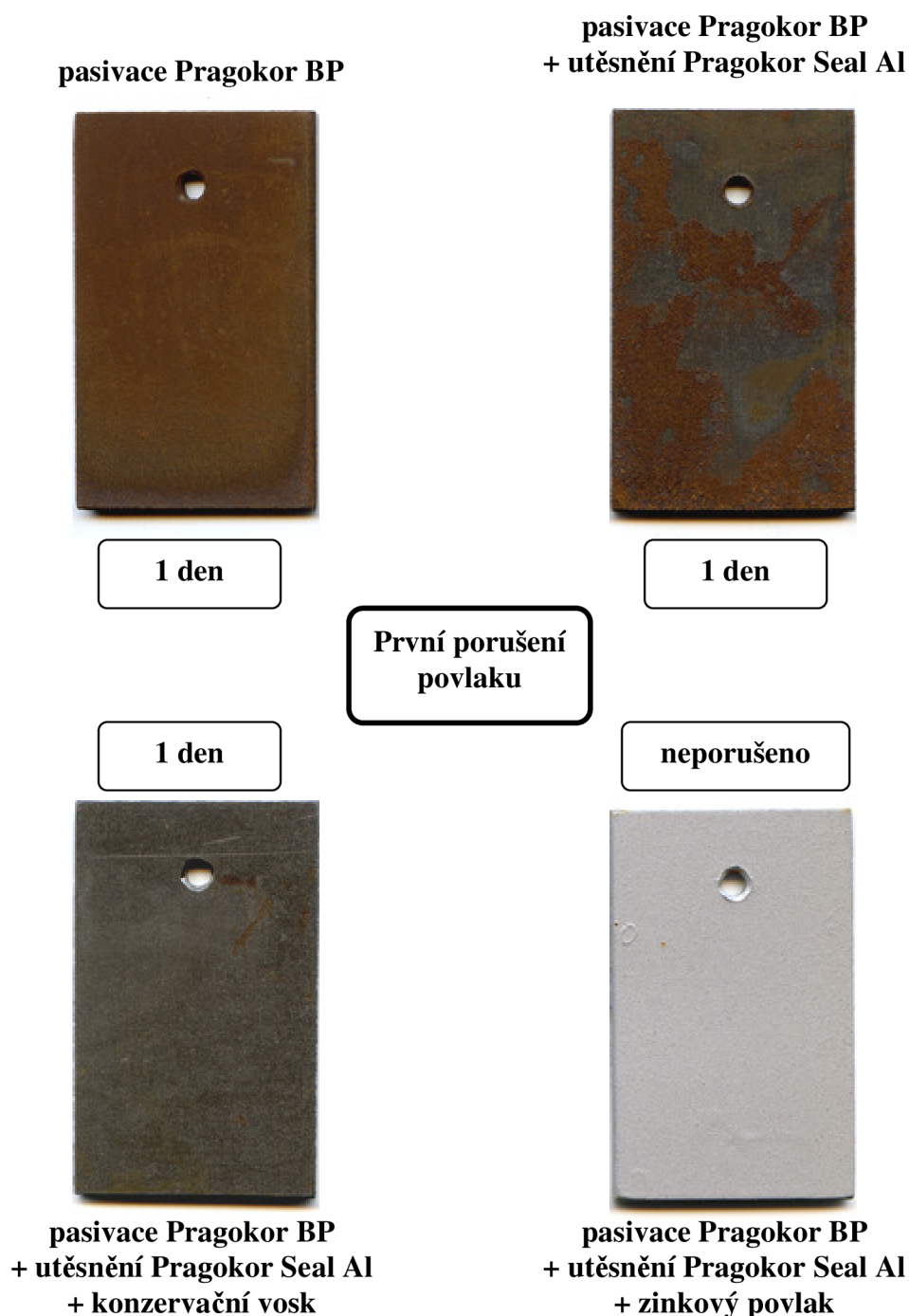
Metalografický záznam povrchu zkušebního vzorku (opatřeného zinkovým povlakem) po zkoušce (obr. 4.5.1.4-7) ukazuje viditelný zinkový povlak na tomto povrchu a pod ním se nacházející neporušený základní materiál, což je opět v souladu s již výše provedeným vizuálním hodnocením změny vzhledu povrchu (kap. 4.5.1.2).

4.5.2 Ochranné povlaky na oceli

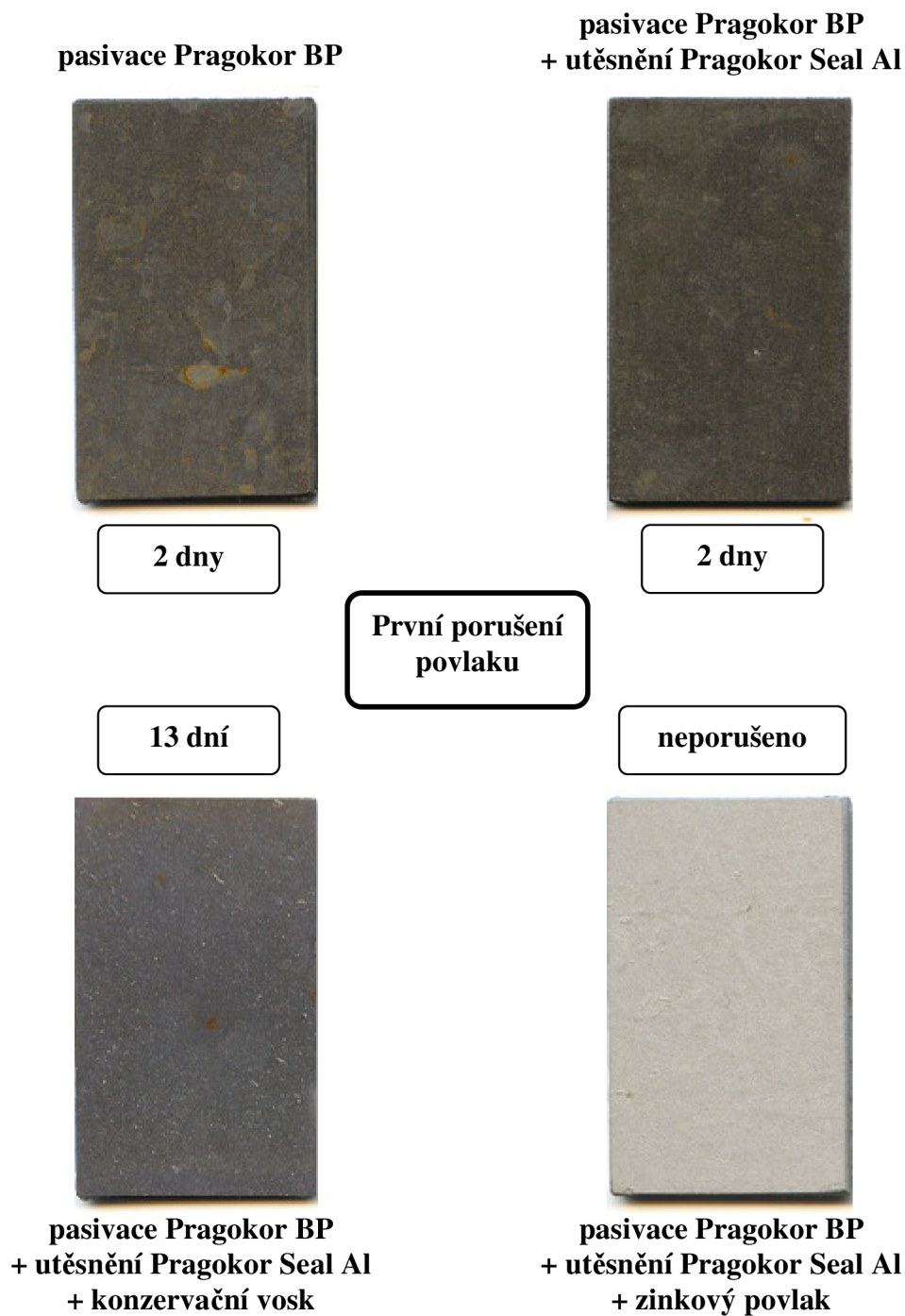
Účinnost sledovaných ochranných povlaků byla na oceli a na hliníku různá, což se projeví také v poněkud odlišném způsobu jejího hodnocení u těchto jednotlivých materiálů. První dvě metody hodnocení odolnosti povlaků na oceli (tj. hodnocení doby prvního porušení povlaků a také hodnocení změny vzhledu povrchu vzorků) budou shodné jako při hodnocení povlaků na hliníku, další metoda již bude kvůli odlišnému typu korozního napadení odlišná. V závěru pak bude opět provedeno metalografické vyhodnocení jednotlivých povrchových ochran.

4.5.2.1 První porušení ochranných povlaků

Jako první metoda pro hodnocení odolnosti jednotlivých povrchových ochranných vrstev na oceli bylo stejně jako v případě hliníku určení doby, po které došlo k prvnímu viditelnému porušení a to opět jak pro případ laboratorní urychlené (obr. 4.5.2.1-1), tak i atmosférické neurychlené (obr. 4.5.2.1-2) zkušební metody.



Obr. 4.5.2.1-1 První porušení ochranných povlaků při laboratorní urychlené zkoušce



**Obr. 4.5.2.1-2 První porušení ochranných povlaků
při atmosférické zkoušce**

4.5.2.2 Hodnocení změny vzhledu vzorků

Už při hodnocení změny vzhledu hliníkových vzorků (kap. 4.5.1.2) bylo uvedeno, že se jedná o nejjednodušší a tím také nejpoužívanější metodu hodnocení korozního napadení. Byla proto použita také pro případ vzorků ocelových, kdy bylo zachováno stejné schéma jako v případě vzorků hliníkových a tedy oddělené hodnocení jednotlivých povrchových úprav pro danou zkušební metodu.

➤ Laboratorní urychlená zkouška

Pasivace v Pragokor BP

Prvním z hodnocených typů ocelových vzorků z hlediska změny vzhledu jejich povrchu jsou vzorky pasivované v pasivačním přípravku Pragokor BP. Jak tato změna postupovala v celém průběhu zkoušky je uvedeno na obr. 4.5.2.2-1.



Obr. 4.5.2.2-1 Změna vzhledu povrchu ocelových vzorků (pasivovaných v přípravku Pragokor BP) v průběhu laboratorní urychlené zkoušky (0, 1, 2, 5, 13, 20 a 30 dní)

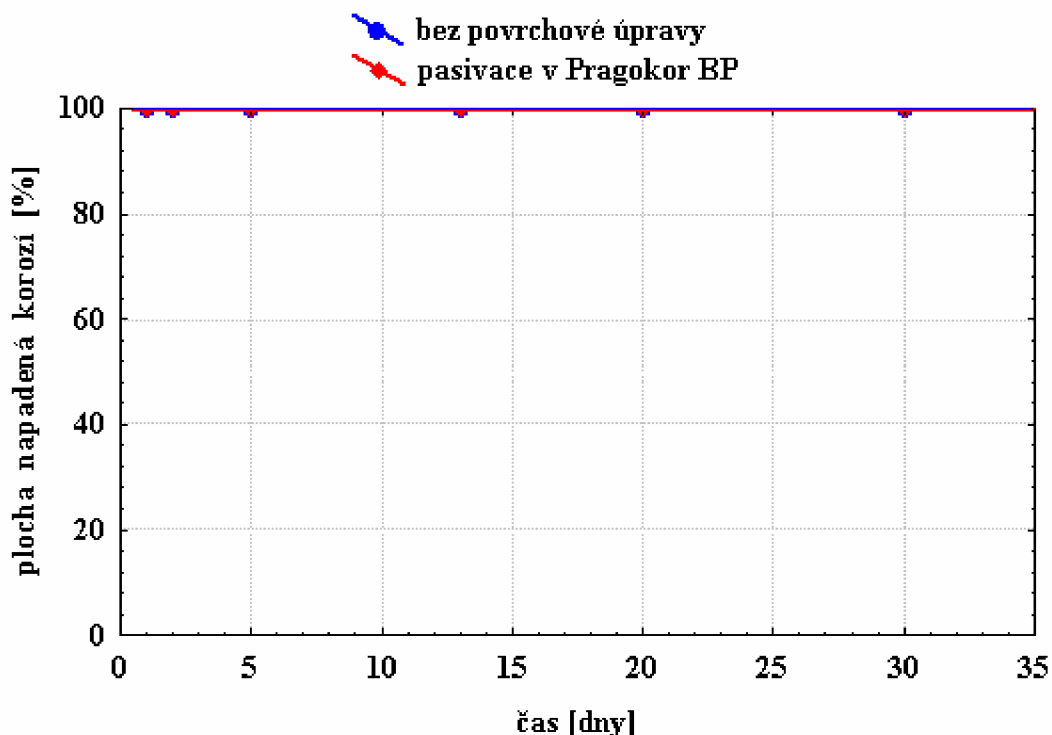
Uvedený obrázek (obr. 4.5.2.2-1) jasně dokazuje, že tento typ povrchové ochrany nebyl při uvažované zkušební metodě z hlediska svojí odolnosti příliš úspěšný, neboť hned od počátku průběhu zkoušky byla na povrchu vzorků patrná rozsáhlá rovnoměrná koroze. To potom potvrzuje i kvalitativní a kvantitativní zhodnocení tohoto korozního napadení z hlediska změny vzhledu vzorků (tab. 4.5.2.2-1) podle metody popsané již u hodnocení vzhledových změn hliníkových vzorků (kap. 4.5.1.2).

Tab. 4.5.2.2-1 Kvalitativní a kvantitativní zhodnocení sledovaného korozního napadení

termín hodnocení [den]	popis změny vzhledu	průměrná napadená plocha [%]	označení
1	koroze základního kovu	100,00	M10
2	koroze základního kovu	100,00	M10
5	koroze základního kovu	100,00	M10
13	koroze základního kovu	100,00	M10
20	koroze základního kovu	100,00	M10
30	koroze základního kovu	100,00	M10

Velmi vypovídající hodnotu má také graf závislosti velikosti zkorodované plochy na čase (obr. 4.5.2.2-2), z kterého je jasně patrné, že téměř okamžitě po vystavení zkušebních vzorků příslušnému zkušebnímu koroznímu prostředí došlo k rovnoměrné korozi, která pokryla celou plochu těchto vzorků. V grafu je opět (stejně jako tomu bylo v případě hodnocení hliníkových vzorků) vynesena stejná závislost pro vzorky z totožného materiálu, tedy dané oceli, ovšem bez jakékoli povrchové úpravy.

V tomto konkrétním případě pak srovnání těchto dvou typů vzorků (tj. nepovlakovaných a pasivovaných v Pragokor BP) nemá příliš význam, neboť z hlediska změny vzhledu během dané zkoušky mezi nimi nebyl téměř vůbec žádný rozdíl (viz. překrytí křivek závislostí ve zmíněném grafu).



Obr. 4.5.2.2-2 Závislost velikosti zkorodované plochy na čase pro ocelové vzorky pasivované v Pragokor BP a pro vzorky povrchově neupravené

Pasivace v Pragokor BP + utěsnění v Pragokor Seal Al

Dalším typem povrchové ochrany, jež byla opět nejdříve hodnocena z hlediska změny vzhledu byla pasivace ocelových vzorků v Pragokor BP a jejich následné utěsnění v Pragokor Seal Al. První odhad účinnosti této povrchové úpravy z hlediska její ochrany poskytované dané oceli je možno získat z následující série obrázků (obr. 4.5.2.2-3) a z tabulky 4.5.2.2-2.



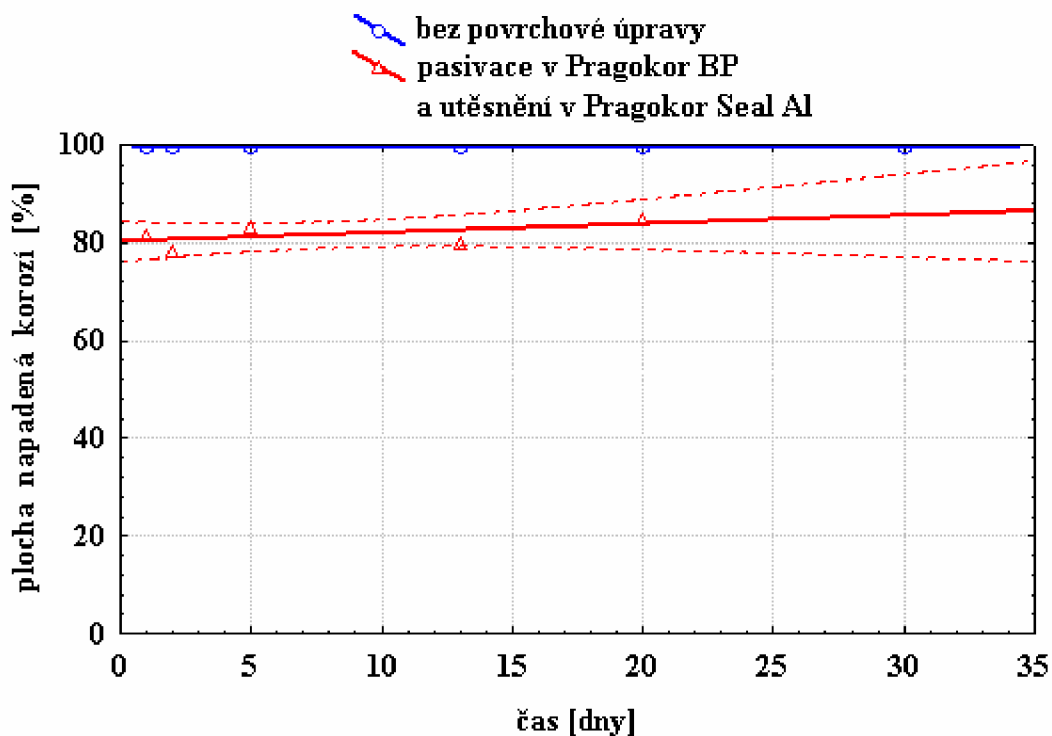
Obr. 4.5.2.2-3 Změna vzhledu povrchu ocelových vzorků (pasivovaných a utěsněných) v průběhu laboratorní urychlené zkoušky (0, 1, 2, 5, 13 a 20 dní)

Tab. 4.5.2.2-2 Kvalitativní a kvantitativní zhodnocení sledovaného korozního napadení

termín hodnocení [den]	popis změny vzhledu	průměrná napadená plocha [%]	označení
1	korozí základního kovu	81,67	M10
2	korozí základního kovu	78,33	M10
5	korozí základního kovu	83,33	M10
13	korozí základního kovu	80,00	M10
20	korozí základního kovu	85,00	M10

Ze vzájemného srovnání obrázků 4.5.2.2-1 a 4.5.2.2-3 vyplývá, že utěsnění pasivovaných vzorků mělo při sledované zkušební metodě jistý vliv na stupeň korozního napadení, ovšem tento vliv nebyl příliš velký a z hlediska významového ani příliš účelný, neboť ani utěsnění nezabránilo úplně průběhu koroze základního materiálu, nýbrž ji pouze částečně omezilo.

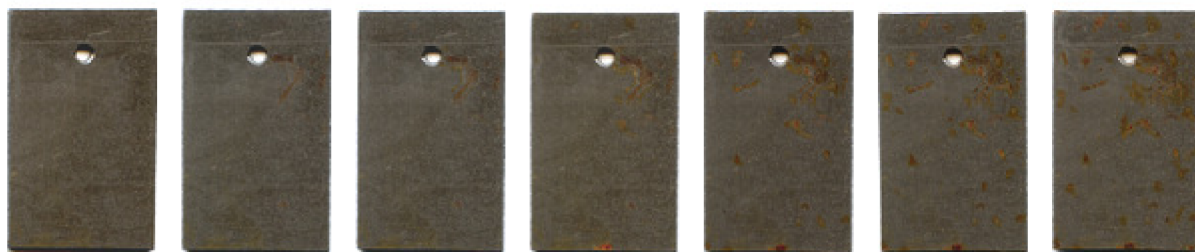
V porovnání s rozsahem korozního napadení povrchově neupravených vzorků pak došlo tedy rovněž k jistému snížení rozsahu tohoto napadení, ovšem uvedené snížení bylo v zásadě pouze nepatrné (viz. obr. 4.5.2.2-4).



Obr. 4.5.2.2-4 Závislost velikosti zkorodované plochy na čase pro ocelové vzorky pasivované v Pragokor BP a utěsněné v Pragokor Seal Al a pro vzorky povrchově neupravené

Pasivace v Pragokor BP + utěsnění v Pragokor Seal Al + povlak konzervačního vosku

Konzervační vosk aplikovaný na povrchu pasivovaných a utěsněných ocelových vzorků měl stejně jako v případě hliníku již poměrně podstatný vliv na stupeň korozního napadení v průběhu uvažované laboratorní urychlené korozní zkoušky a sice vliv z hlediska snížení rozsahu tohoto napadení velmi pozitivní (viz. obr. 4.5.2.2-5 a tab.4.5.2.2-3).

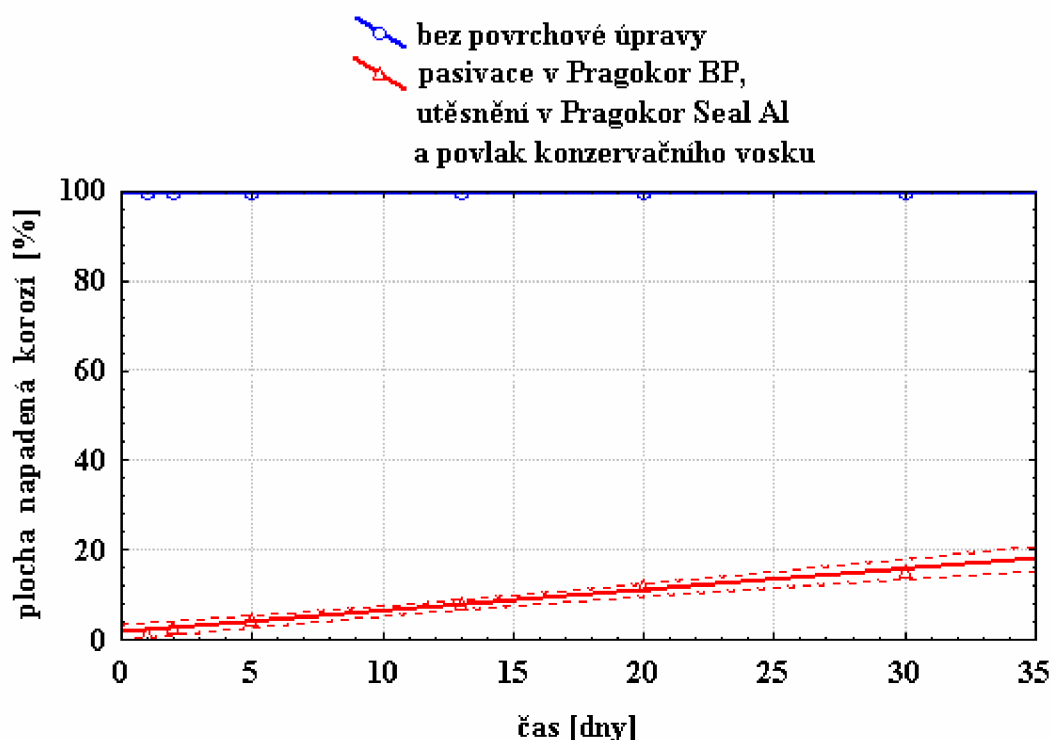


Obr. 4.5.2.2-5 Změna vzhledu povrchu ocelového zkušební vzorku (pasivovaného v Pragokor BP, utěsněného v Pragokor Seal Al a povlakovaného konzervačním voskem) v průběhu laboratorní urychlené zkoušky (0, 1, 2, 5, 13, 20 a 30 dní)

Tab. 4.5.2.2-3 Kvalitativní a kvantitativní zhodnocení sledovaného korozního napadení

termín hodnocení [den]	popis změny vzhledu	průměrná napadená plocha [%]	označení
1	korozí základního kovu	1,50	M2
2	korozí základního kovu	2,50	M3
5	korozí základního kovu	4,50	M5
13	korozí základního kovu	8,00	M7
20	korozí základního kovu	12,00	M8
30	korozí základního kovu	15,00	M8

Z uvedeného obrázku a tabulky je vidět, že povlakový systém ve složení pasivace + utěsnění + konzervační vosk lze již považovat za poměrně značně odolný. To dokazuje také graf závislosti velikosti zkorodované plochy na čase (obr. 4.5.2.2-6), z kterého je totiž na první pohled patrné markantní snížení stupně korozního napadení ve srovnání s povrchově nijak nechráněným základním materiálem.



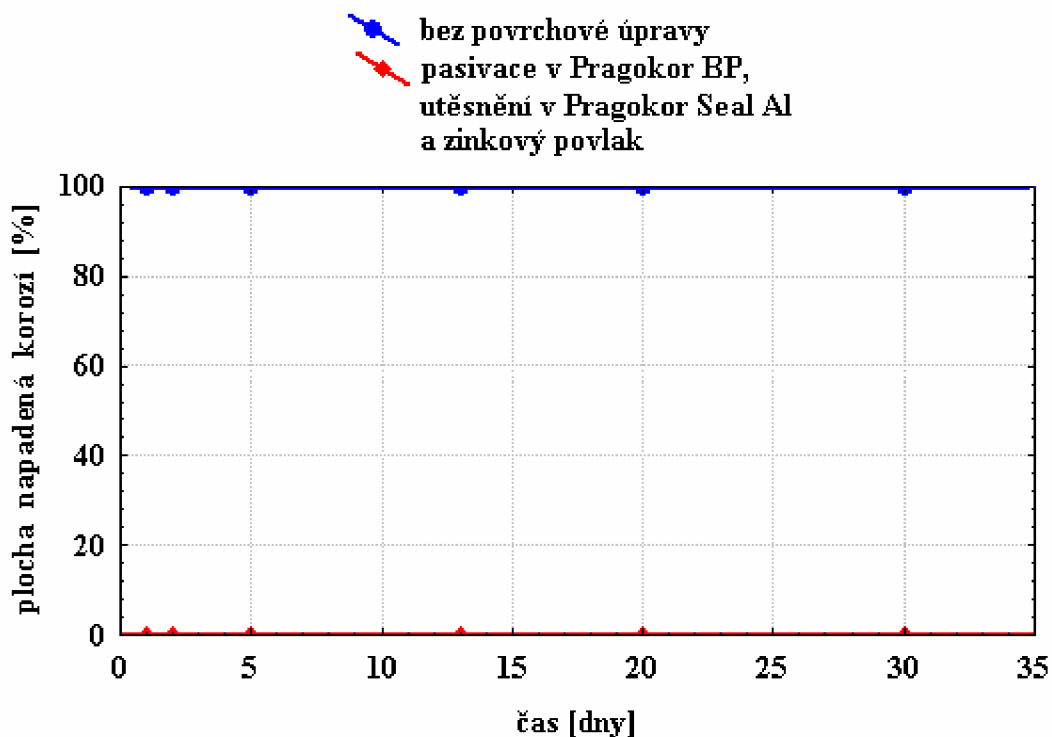
Obr. 4.5.2.2-6 Závislost velikosti zkorodované plochy na čase pro ocelové vzorky pasivované v Pragokor BP, utěsněné v Pragokor Seal Al a opatřené povlakem konzervačního vosku a pro vzorky povrchově neupravené

Pasivace v Pragokor BP + utěsnění v Pragokor Seal Al + zinkový povlak

Co se týče zkušebních vzorků, u nichž byla poslední prováděnou povrchovou úpravou aplikace zinkového povlaku za studena, lze u nich konstatovat, že odolaly zkušebnímu koroznímu prostředí během celé doby trvání laboratorní urychlené zkoušky v podstatě bez porušení (obr. 4.5.2.2-8). K určitému nepatrnému porušení v samém závěru zkoušky sice došlo, ovšem pouze na hranách vzorku (obr. 4.5.2.2-7), což lze nejspíš přisoudit špatně vytvořenému povlaku v těchto místech.

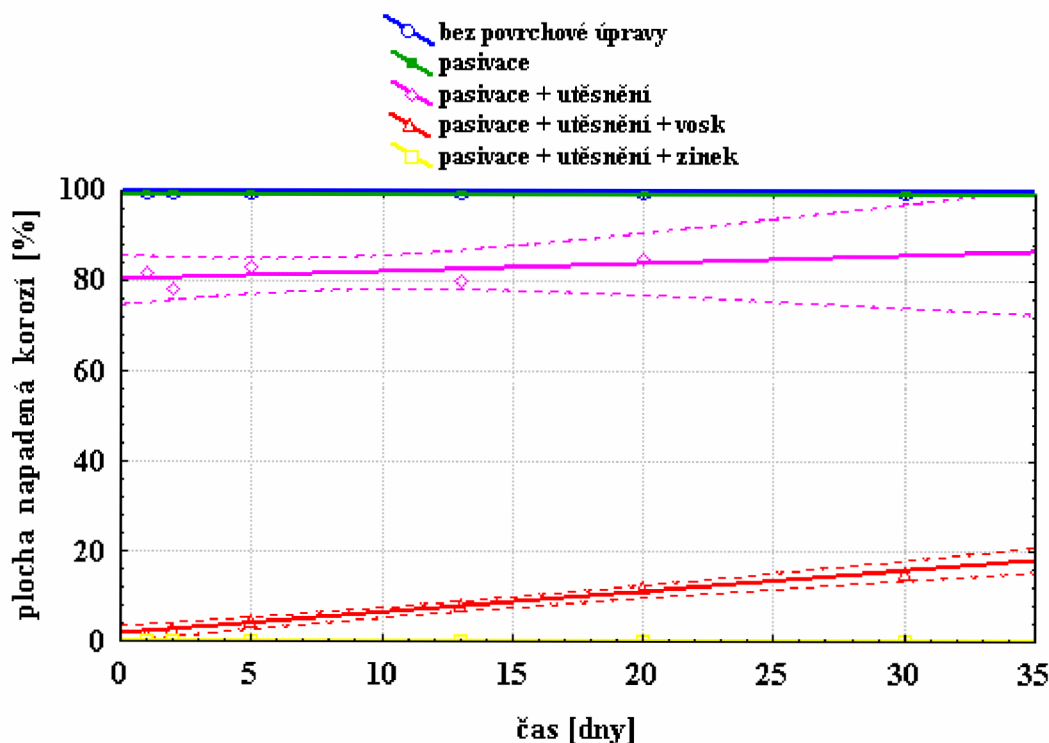


Obr. 4.5.2.2-7 Žádná změna vzhledu ocelového zkušební vzorku (pasivovaného v přípravku Pragokor BP , utěsněného v přípravku Pragokor Seal Al a opatřeného zinkovým povlakem) před a po laboratorní urychlené zkoušce (30 dní)



Obr. 4.5.2.2-8 Závislost velikosti zkorodované plochy na čase pro ocelové vzorky pasivované v Pragokor BP, utěsněné v Pragokor Seal Al a povlakované zinkem a pro vzorky povrchově neupravené

Na závěr hodnocení účinnosti ochranné schopnosti jednotlivých povlakových systémů na oceli při laboratorní urychlené korozní zkoušce z hlediska změny vzhledu byly závislosti velikosti zkorodované plochy na čase pro tyto různé povlakové systémy vyneseny do jednoho grafu (obr. 4.5.2.2-9) a to za účelem jejich snadného porovnání.



Obr. 4.5.2.2-9 Porovnání účinnosti jednotlivých povrchových ochran na oceli z hlediska změny vzhledu vzorku při laboratorní urychlené korozní zkoušce

➤ Atmosférická zkouška

V kapitole 4.5.1.2 bylo uvedeno, že zvolený čas (30 dní) pro průběh atmosférické korozní zkoušky se ukázal být příliš krátký. To však platilo zejména pro hodnocení korozní odolnosti ochranných povlakových systémů na hliníku, neboť tyto se ani jeden po zmíněné době průběhu atmosférické korozní zkoušky neporušili. Na ocelových vzorcích se sice korozní napadení již částečně objevilo, pro přesnější výsledky by však určitě bylo lepší, kdyby byla zvolená doba trvání atmosférické zkoušky delší (a to hlavně z hlediska extrapolace výsledků k delším časům).

Pasivace Pragokor BP

Posouzení změny vzhledu těchto zkušebních ocelových vzorků (pasivovaných v přípravku Pragokor BP) postupně v celém průběhu atmosférické zkoušky je možné z následujícího obrázku (obr. 4.5.2.2-10).

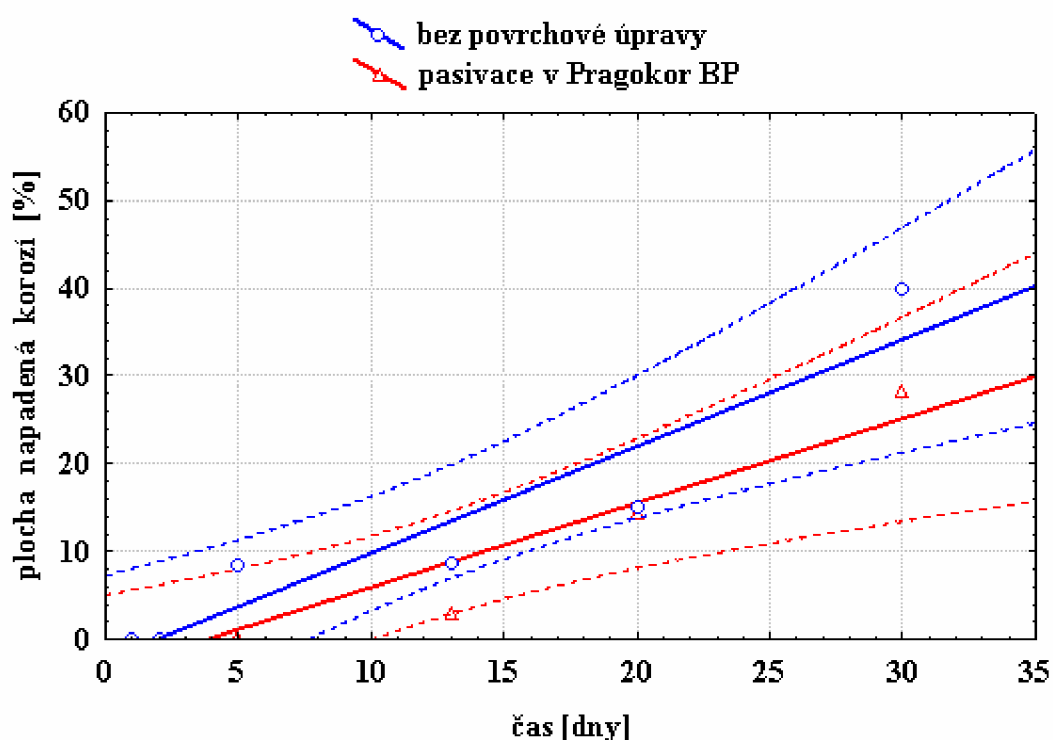


Obr. 4.5.2.2-10 Změna vzhledu povrchu ocelových zkušebních vzorků (pasivovaných v Pragokor BP) v průběhu atmosférické zkoušky (0, 1, 2, 5, 13, 20 a 30 dní)

Stejně jako u předchozího hodnocení změny vzhledu vzorků při laboratorní urychlené korozní zkoušce, tak také v případě zkoušky atmosférické bude daná změna vzhledu po jednoduchém vizuálním hodnocení zhodnocena rovněž kvalitativně a kvantitativně a to za pomoci stejné metody, jako tomu bylo v dosavadních případech, tj. dle metody popsané v kapitole 4.5.1.2. Pro ocelové vzorky pasivované v Prgaokor BP je toto hodnocení uvedeno v tab. 4.5.2.2-4. Následovat bude vždy rovněž grafické znázornění a sice stejné jako ve všech předchozích případech, tj. závislost velikosti zkorodované plochy na čase, pro ocelové pasivované vzorky konkrétně uvedené na obr. 4.5.2.2-11.

Tab. 4.5.2.2-4 Kvalitativní a kvantitativní zhodnocení sledovaného korozního napadení

termín hodnocení [den]	popis změny vzhledu	průměrná napadená plocha [%]	označení
1	korozí základního kovu	0,00	M0
2	korozí základního kovu	0,00	M0
5	korozí základního kovu	0,33	M1
13	korozí základního kovu	2,87	M3
20	korozí základního kovu	14,33	M8
30	korozí základního kovu	28,33	M10



Obr. 4.5.2.2-11 Závislost velikosti zkorodované plochy na čase pro ocelové vzorky pasivované v Pragokor BP a pro vzorky povrchově neupravené

Pasivace v Pragokor BP + utěsnění v Pragokor Seal Al

Průběh korozního napadení vzorků pasivovaných a následně utěsněných je zobrazen pro celou dobu trvání atmosférické zkoušky na obr. 4.5.2.2-12. Z jednoduchého porovnání tohoto obrázku z obr. 4.5.2.2-10 vyplývá, že utěsnění povlaku vzniklého pasivací nemá z hlediska zlepšení jeho odolnosti téměř žádný význam.

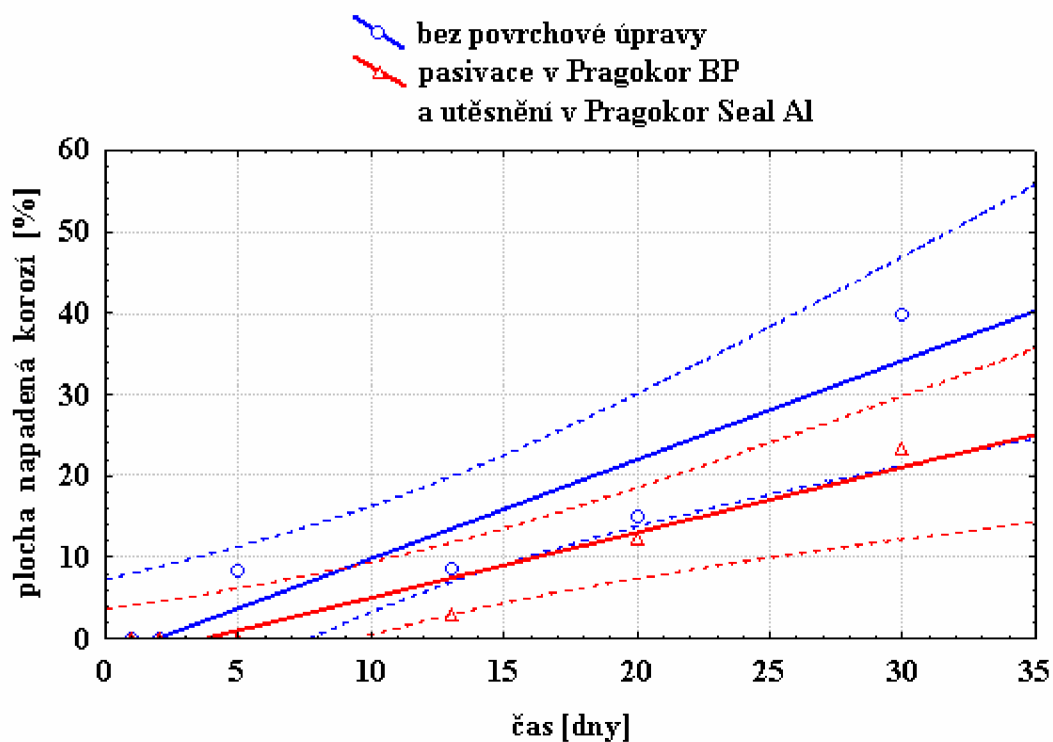


Obr. 4.5.2.2-12 Změna vzhledu povrchu ocelových zkušebních vzorků (pasivovaných v Pragokor BP a utěsněných v Pragokor Seal Al) v průběhu atmosférické zkoušky (0, 1, 2, 5, 13, 20 a 30 dní)

Kvalitativní a kvantitativní zhodnocení korozního napadení zkušebních vzorků je uvedeno v tab. 4.5.2.2-5, grafické znázornění téhož potom na obr. 4.5.2.2-13.

Tab. 4.5.2.2-5 Kvalitativní a kvantitativní zhodnocení sledovaného korozního napadení

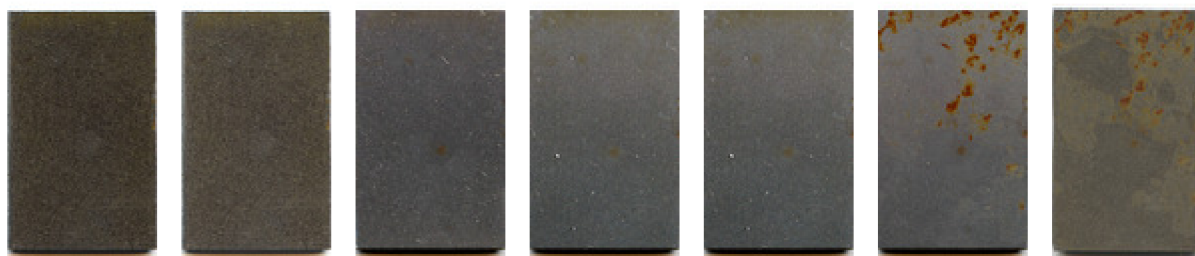
termín hodnocení [den]	popis změny vzhledu	průměrná napadená plocha [%]	označení
1	korozí základního kovu	0,00	M0
2	korozí základního kovu	0,00	M0
5	korozí základního kovu	0,00	M0
13	korozí základního kovu	3,00	M3
20	korozí základního kovu	12,33	M8
30	korozí základního kovu	23,33	M10



Obr. 4.5.2.2-13 Závislost velikosti zkorodované plochy na čase pro ocelové vzorky pasivované v Pragokor BP a utěsněné v Pragokor Seal Al a pro vzorky povrchově neupravené

Pasivace v Pragokor BP + utěsnění v Pragokor Seal Al + povlak konzervačního vosku

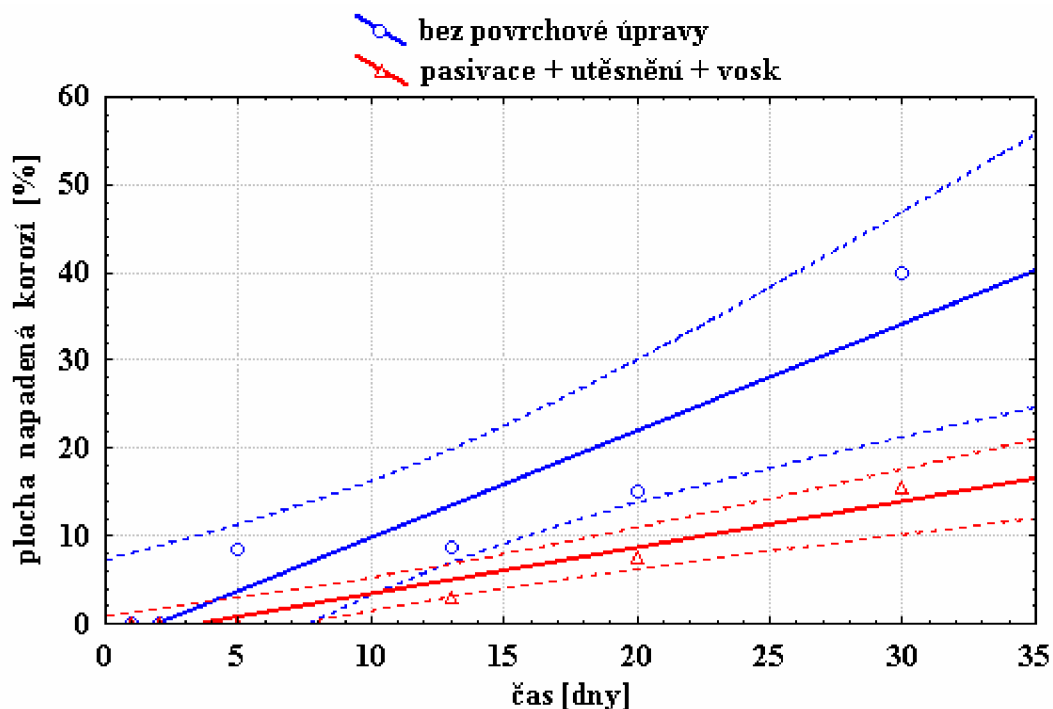
Ani dodatečný povlak konzervačního vosku nezabránil koroznímu napadení pasivovaných a utěsněných ocelových vzorků při atmosférické zkoušce. Postupný průběh tohoto korozního napadení je pak uveden na obr. 4.5.2.2-14, kvalitativně a kvantitativně popsán v tab. 4.5.2.2-6 a graficky znázorněn na obr. 4.5.2.2-15.



Obr. 4.5.2.2-14 Změna vzhledu povrchu ocelových zkušebních vzorků (pasivovaných v Pragokor BP, utěsněných v Pragokor Seal Al a opatřených povlakem konzervačního vosku) v průběhu atmosférické zkoušky (0, 1, 2, 5, 13, 20 a 30 dní)

Tab. 4.5.2.2-5 Kvalitativní a kvantitativní zhodnocení sledovaného korozního napadení

termín hodnocení [den]	popis změny vzhledu	průměrná napadená plocha [%]	označení
1	korozí základního kovu	0,00	M0
2	korozí základního kovu	0,00	M0
5	korozí základního kovu	0,00	M0
13	korozí základního kovu	3,00	M3
20	korozí základního kovu	7,50	M7
30	korozí základního kovu	15,50	M9



Obr. 4.5.2.2-15 Závislost velikosti zkorodované plochy na čase pro ocelové vzorky pasivované, utěsněné a opatřené povlakem vosku a pro vzorky povrchově neupravené

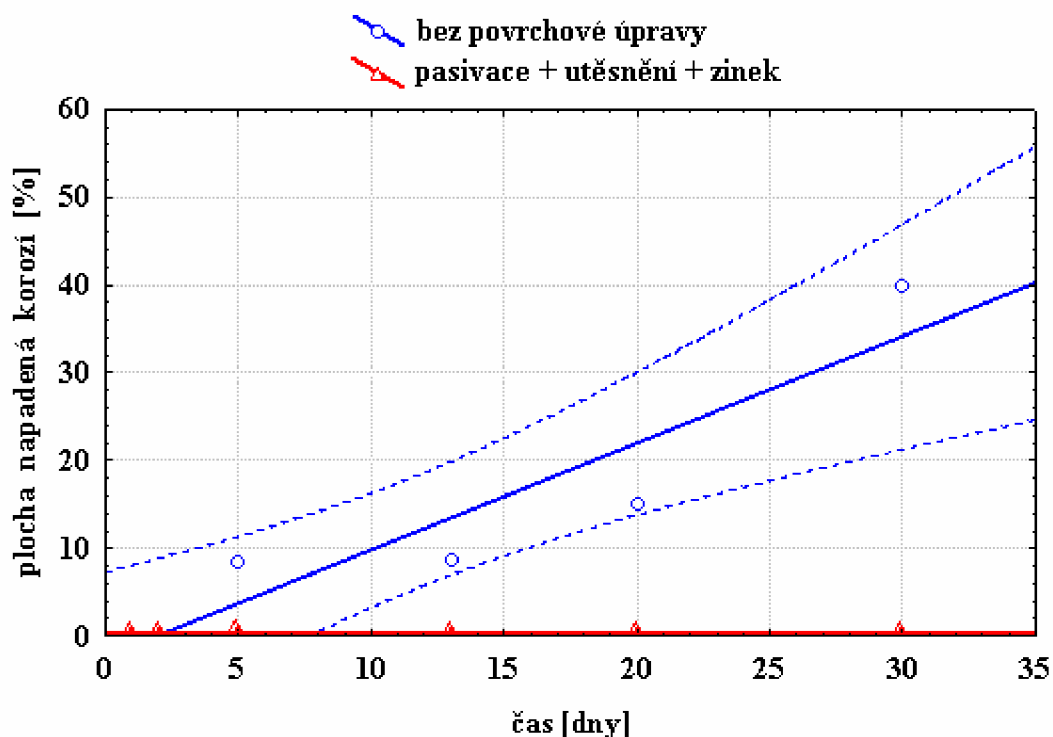
Pasivace v Pragokor BP + utěsnění v Pragokor Seal Al + zinkový povlak

Co se týče povrchové úpravy, ve které byl jako poslední člen povlakového systému aplikován zinkový povlak, tak se jedná o jediný typ ze všech sledovaných typů ochrany, který zcela zabránil korozi základního chráněného materiálu (oceli). To vyplývá už ze schématu 4.5.2.1-2 uvedeného v kapitole 4.5.2.1, ze kterého je zřejmé, že za celou dobu průběhu atmosférické korozní zkoušky nedošlo k jeho porušení.

Dokladem uvedených tvrzení může být jednak jednoduché porovnání vzhledu vzorku před zkouškou a po ní (obr. 4.5.2.2-16) a stejně tak graf závislosti korozí napadené plochy na čase (obr. 4.5.2.2-17).

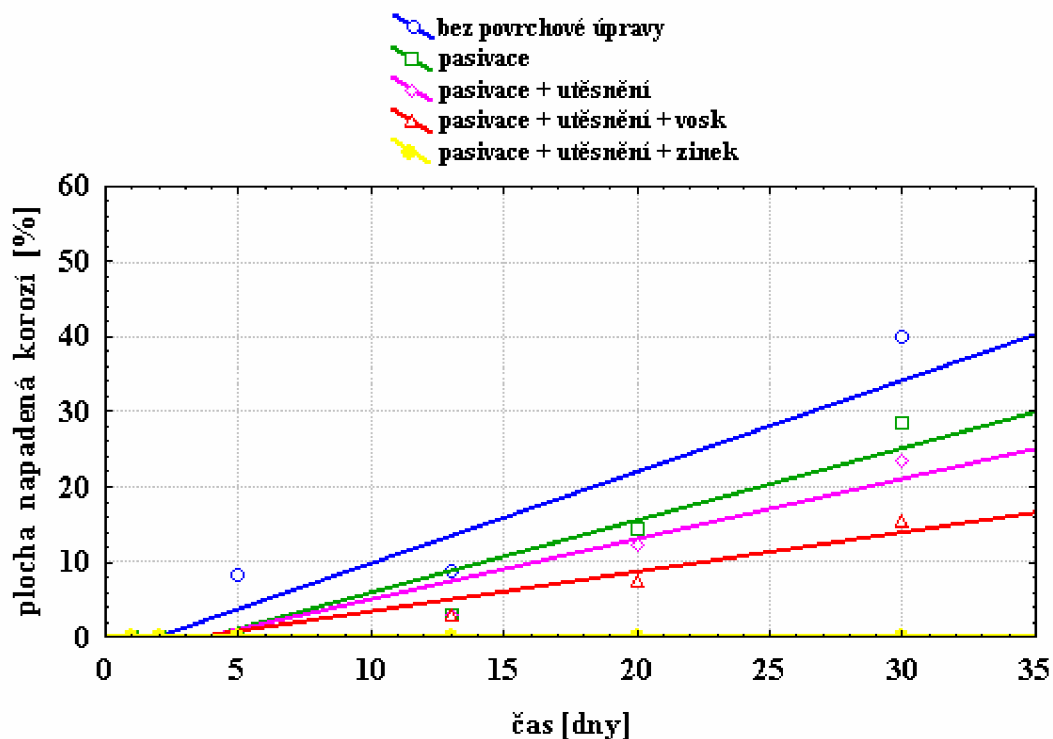


Obr. 4.5.2.2-16 Žádná změna vzhledu povrchu ocelového zkušební vzorku (pasivovaného v přípravku Pragokor BP , utěsněného v přípravku Pragokor Seal Al a opatřeného zinkovým povlakem) před a po atmosférické zkoušce (30 dní)



Obr. 4.5.2.2-17 Závislost velikosti zkorodované plochy na čase pro ocelové vzorky pasivované v Pragokor BP, utěsněné v Pragokor Seal Al a povlakované zinkem a pro vzorky povrchově neupravené

Na závěr hodnocení účinnosti ochranné schopnosti jednotlivých povlakových systémů na oceli při atmosférické korozní zkoušce z hlediska změny vzhledu byly závislosti velikosti zkorodované plochy na čase pro tyto různé povlakové systémy opět vyneseny do jednoho grafu (obr. 4.5.2.2-9) a to za účelem jejich snadného porovnání.



Obr. 4.5.2.2-18 Porovnání účinnosti jednotlivých povrchových ochranných systémů na oceli z hlediska změny vzhledu vzorku při atmosférické zkoušce

4.5.2.3 Kvantifikace koroze určením hmotnostních úbytků

Z předchozí kapitoly, tj. z kapitoly zabývající se vizuálním hodnocením změny vzhledu vzorků vyplývá, že pokud došlo ke koroznímu napadení ocelových vzorků, jednalo se vždy o tzv. korozi rovnoměrnou. Jestliže je pro hodnocení nerovnoměrné koroze typické určování indexů nerovnoměrné koroze I (kap. 4.5.1.3), pak hlavní měrou znehodnocení materiálu určenou pro rovnoměrnou povahu korozního napadení je úbytek materiálu, vyjádřený buď v jednotkách hmotnost/plocha (nejčastěji g/m^2) nebo v jednotkách rozměrových (μm , atd.). Určení tohoto úbytku materiálu je pak významné především z toho důvodu, že z něj lze potom už poměrně snadno vyjádřit rychlost korozního napadení a to vztahem uvedených jednotek na časové období, za které byly zjištěny.

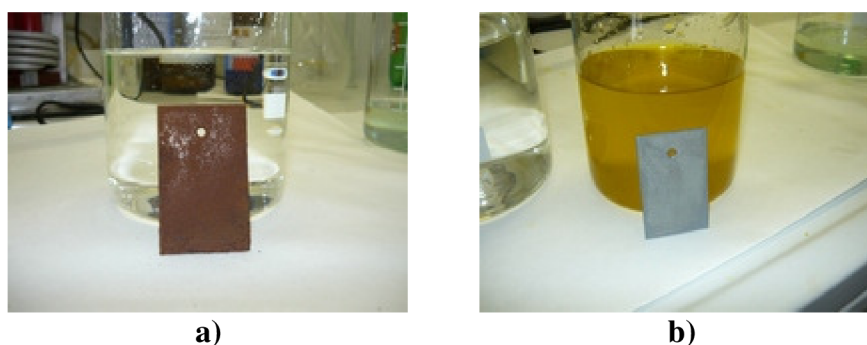
Jelikož k rozsáhlejší rovnoměrné korozi ocelových vzorků došlo především v případě vzorků pasivovaných a vzorků pasivovaných a následně utěsněných (a to jak v případě zkoušky urychlené, tak atmosférické), byly pro kvantifikaci koroze určením hmotnostního úbytku dále uvažovány pouze tyto dvě povrchové úpravy (tzn. že vzorky opatřené povlakem konzervačního vosku, případně povlakem zinkovým, nebyly touto metodou kvůli nízkému stupni jejich korozního napadení při obou zkouškách hodnoceny).

Základem určení úbytku materiálu vyjádřeného v jednotkách g/m^2 je určení úbytku hmotnosti vzorku s povrchem známých rozměrů. Na základě toho se pak daný úbytek materiálu určí pomocí následujícího vztahu [47]:

$$K = \frac{G \cdot 10^4}{P} \quad [\text{g/m}^2] \quad (29)$$

kde: K – korozní úbytek v g/m^2
 G – úbytek hmotnosti zkušební vzorku v gramech
 P – plocha vzorku v cm^2

Plocha vzorku P byla určena jednoduše a sice výpočtem ze známých rozměrů vzorků určených pomocí digitálního posuvného měřidla. Úbytek hmotnosti zkušebních vzorků G byl stanoven jejich zvážením před zkouškou a po ní, avšak to až po odstranění všech korozních produktů (obr. 4.5.2.3-1). Korozní produkty byly přitom z povrchu odstraněny podle postupu uvedeného v normě *ISO 8407 Corrosion of metals and alloys - Removal of corrosion products from corrosion test specimens* [52], jehož cílem je odstranit všechny korozní zplodiny bez podstatného odstranění podkladového kovu. Získané hodnoty pro jednotlivé typy vzorků jsou uvedeny v tab. 4.5.2.3-1 a 4.5.2.3-2.



Obr. 4.5.2.3-1 Ocelový vzorek a) před a b) po odstranění korozních produktů

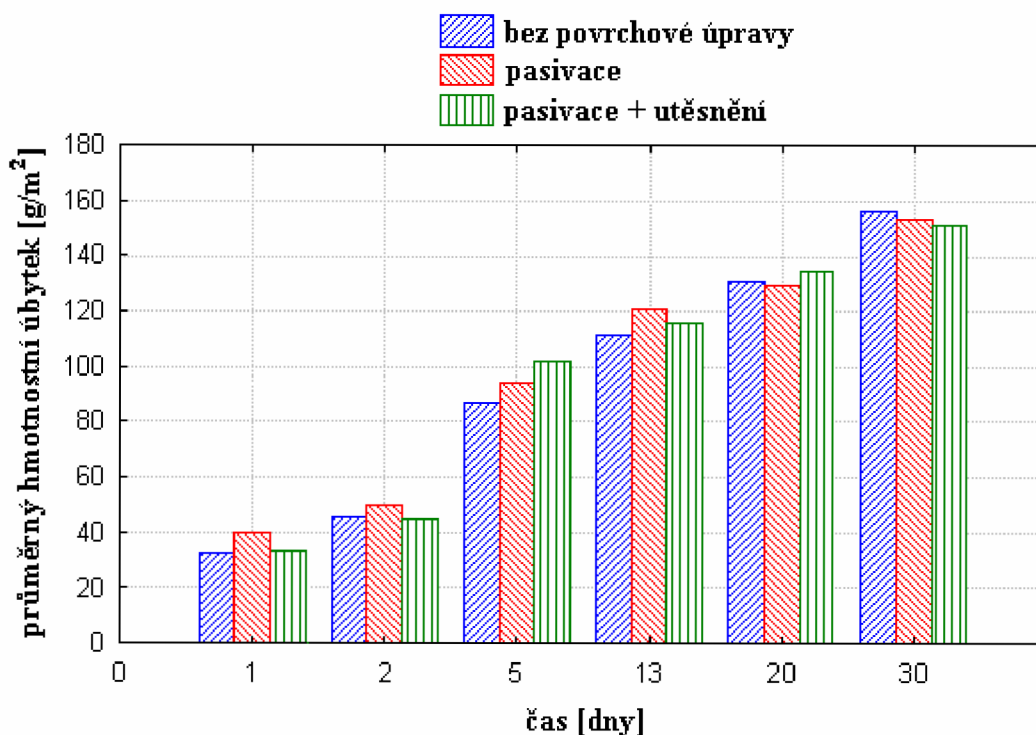
Tab. 4.5.2.3-1 Úbytek hmotnosti jednotlivých vzorků vyjádřený v [g]

		průměrný úbytek hmotnosti vzorků v průběhu zkoušky [g]					
		1	2	5	13	20	30
urychlená zkouška	bez ochrany	0,0983	0,395	0,2636	0,3372	0,3970	0,4732
	pasivace	0,1213	0,1524	0,2859	0,3655	0,3918	0,4663
	pasivace + utěsnění	0,1005	0,1375	0,3091	0,3513	0,4081	0,4597
atmosférická zkouška	bez ochrany	0,0000	0,0000	0,0012	0,0015	0,0021	0,0072
	pasivace	0,0000	0,0000	0,0005	0,0020	0,0023	0,0076
	pasivace + utěsnění	0,0000	0,0000	0,0008	0,0019	0,0022	0,0071

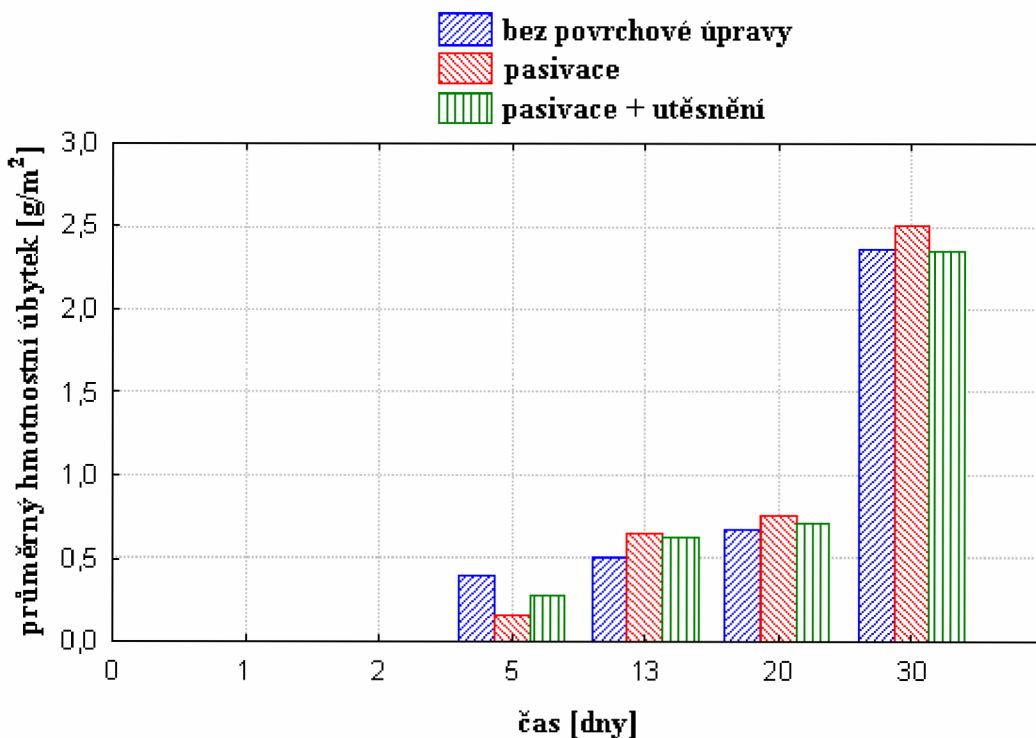
Tab. 4.5.2.3-2 Hmotnostní úbytek vyjádřený v $[\text{g/m}^2]$

		hmotnostní úbytek v průběhu zkoušky $[\text{g/m}^2]$					
		1	2	5	13	20	30
urychlená zkouška	bez ochrany	32,372	45,951	86,809	111,06	130,73	155,82
	pasivace	39,936	50,189	94,164	120,36	129,04	153,57
	pasivace + utěsnění	33,086	45,282	101,80	115,68	134,40	151,38
atmosférická zkouška	bez ochrany	0,0000	0,0000	0,3952	0,5050	0,6806	2,3601
	pasivace	0,0000	0,0000	0,1647	0,6477	0,7574	2,5028
	pasivace + utěsnění	0,0000	0,0000	0,2744	0,6257	0,7135	2,3492

Mnohem přehlednější je potom převedení uvedených hodnot do grafů (obr. 4.5.2.3-2 a obr. 4.5.2.3-3), z kterých jasně vyplývá, že vliv pasivace, případně ani utěsnění neměl na hmotnostní úbytek ocelových vzorků v podstatě žádný pozitivní vliv.



Obr. 4.5.2.3-2 Hmotnostní úbytky ocelových vzorků v průběhu urychlené zkoušky



Obr. 4.5.2.3-3 Hmotnostní úbytky ocelových vzorků v průběhu atmosférické zkoušky

4.5.2.4 Metalografické vyhodnocení

Metalografické vyhodnocení ocelových zkušebních vzorků bylo provedeno stejně jako v případě vzorků hliníkových, tedy podle normy *ČSN 03 8137 Ochrana proti korozi. Kovy, slitiny a kovové povlaky. Metalografické vyhodnocování korozního napadení [51]* a to opět především za účelem určení druhu koroze, tvaru a rozmístění daného korozního napadení.

Podle uvedené normy se místo odběru vzorků pro další metalografický rozbor volí podle výsledků vizuálního hodnocení povrchu. Jelikož se v tomto konkrétním případě ocelových vzorků jednalo vždy o korozi rovnoměrnou, byl odběr vzorku z hlediska volby vhodného místa mnohem jednodušší, než v případě vzorků hliníkových, kdy v důsledku nerovnoměrné koroze bylo snahou odebrat vzorek právě z toho místa, které bylo korozí napadeno.

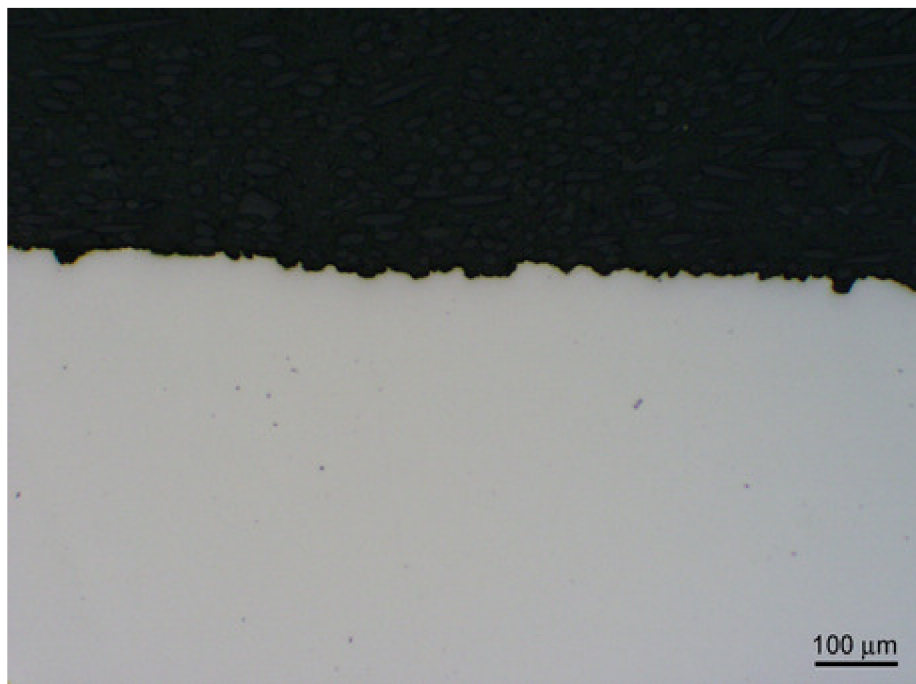
Na rozdíl od hliníkových vzorků, pro které byla doba 30 dnů příliš krátká na to, aby došlo k jejich koroznímu znehodnocení, u vzorků ocelových došlo k jejich korozi nejen v případě laboratorní urychlené zkoušky, ale také při zkoušce atmosférické.

Metalografické hodnocení ocelových vzorků s jednotlivými sledovanými povrchovými úpravami, které bude nyní následovat, je proto prováděno u daných typů vzorků vždy pro obě uvedené korozní zkoušky.

➤ Pasivace v Pragokor BP



Obr. 4.5.2.4-1 Metalografický záznam původního povrchu



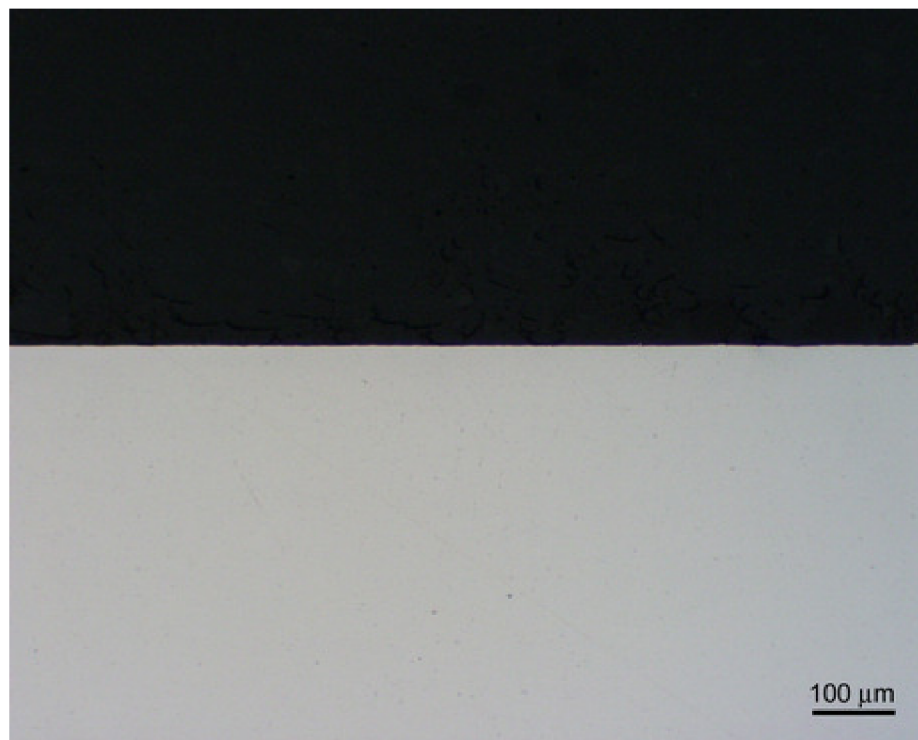
Obr. 4.5.2.4-2 Metalografický záznam korozního napadení povrchu po urychlené korozní zkoušce (30 dní)



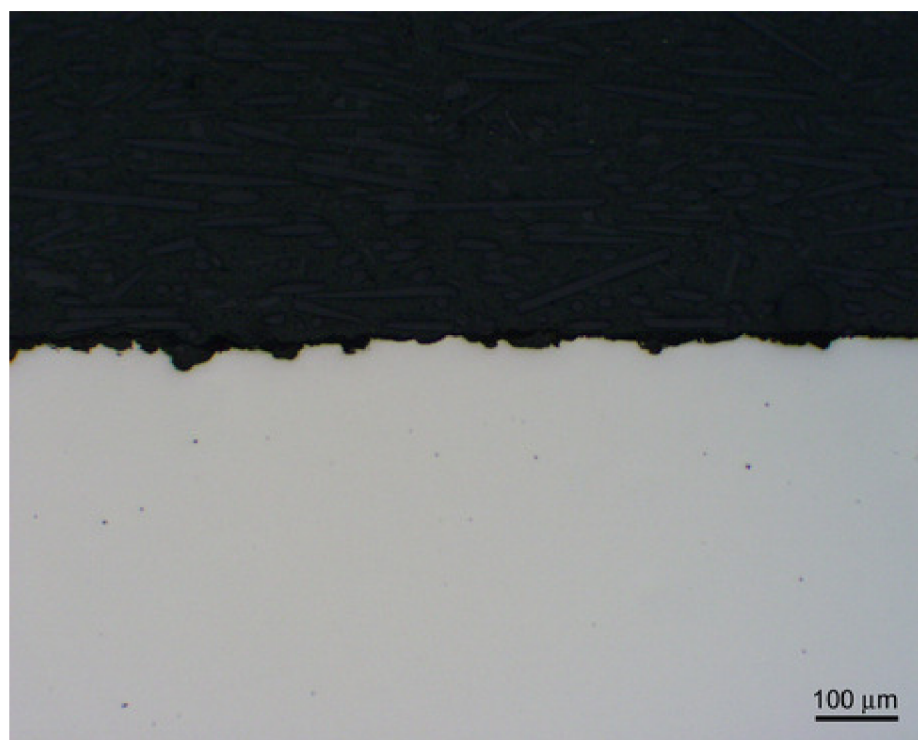
Obr. 4.5.2.4-3 Metalografický záznam korozního napadení povrchu po atmosférické korozní zkoušce (30 dní)

Ze změny profilu povrchu před korozní zkouškou a po ní (obr. 4.5.2.4-1, 2, 3) vyplývá, že při zkoušce urychlené i atmosférické došlo v obou případech k rovnoměrné korozi daného typu vzorků, rozdíl byl pouze v intenzitě korozního napadení.

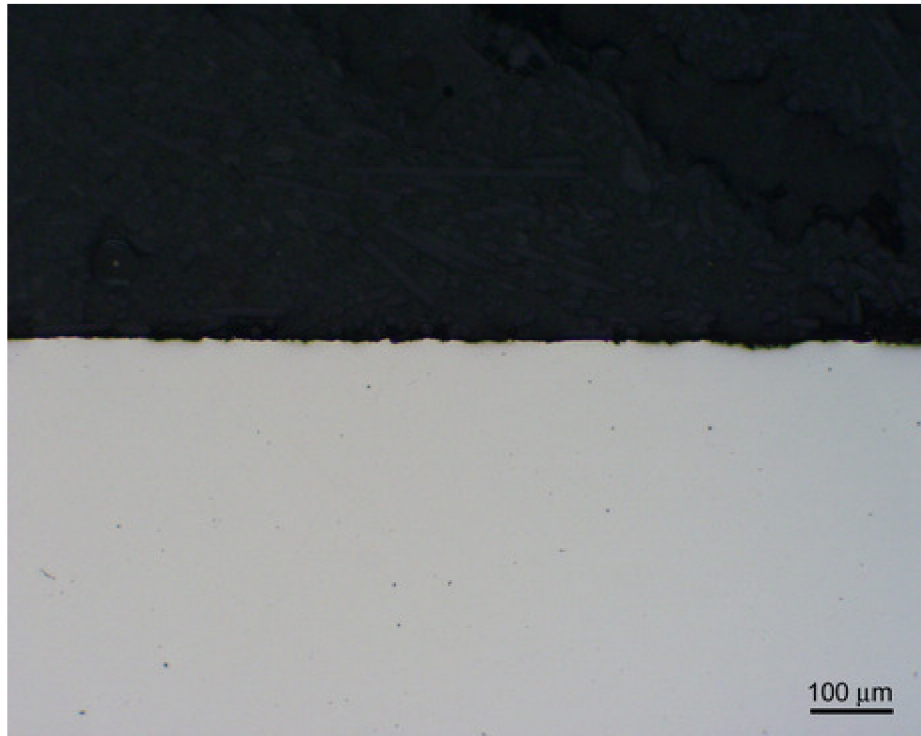
➤ **Pasivace v Pragokor BP a utěsnění v Pragokor Seal Al**



Obr. 4.5.2.4-4 Metalografický záznam původního povrchu



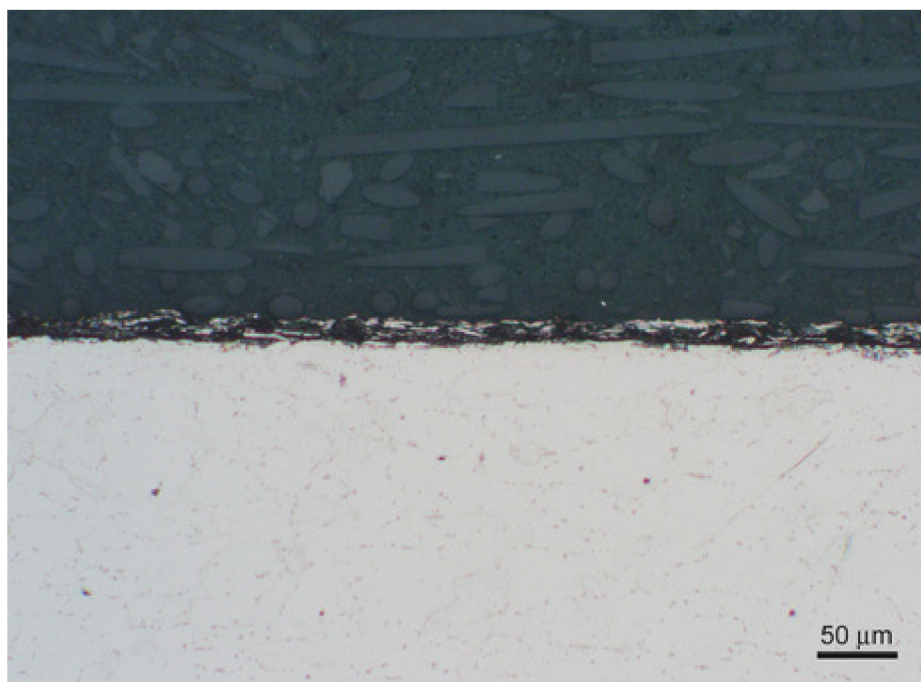
Obr. 4.5.2.4-5 Metalografický záznam korozního napadení povrchu po urychlené korozní zkoušce (30 dní)



Obr. 4.5.2.4-6 Metalografický záznam korozního napadení povrchu po atmosférické korozní zkoušce (30 dní)

Z uvedených obrázků (obr. 4.5.2.4-4, 5, 6) je patrné, že utěsnění povrchu nemělo na druh jeho korozního napadení žádný význam a při obou prováděných korozních zkouškách se tak opět jednalo o korozi rovnoměrnou, s rozdílem znovu pouze v její intenzitě.

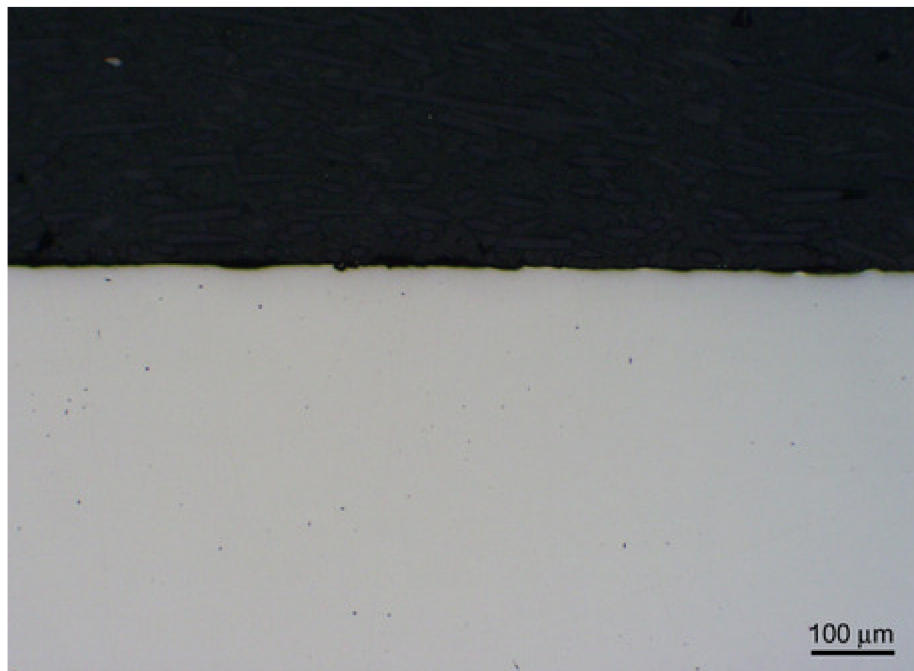
➤ **Pasivace v Pragokor BP, utěsnění v Pragokor Seal Al a zinkový povlak**



Obr. 4.5.2.4-7 Metalografický záznam korozního napadení povrchu po urychlené zkoušce (30 dní)

Ke koroznímu znehodnocení ocelových vzorků opatřených zinkovým povlakem nedošlo ani při urychlené ani při atmosférické zkoušce, což dokazuje také obr. 4.5.2.4-7, zobrazující neporušený ochranný zinkový povlak na povrchu vzorku po urychlené zkoušce.

➤ **Pasivace v Pragokor BP, utěsnění v Pragokor Seal Al a povlak konzervačního vosku**



Obr. 4.5.2.4-8 Metalografický záznam korozního napadení povrchu po urychlené zkoušce (30 dní)



Obr. 4.5.2.4-9 Metalografický záznam korozního napadení povrchu po atmosférické zkoušce (30 dní)

Z posledních dvou uvedených obrázků (obr. 4.5.2.4-8, 9) vyplývá, že v případě ocelových vzorků opatřených povlakem konzervačního vosku došlo při obou prováděných korozních zkouškách pouze k nepatrnému rovnoměrnému koroznímu napadení.

5. Diskuze výsledků

Jak bylo uvedeno již před samotným hodnocením účinnosti jednotlivých sledovaných ochranných povlakových systémů (kap. 4.5), byla jejich účinnost předpokládána rozdílná pro případ ochrany poskytované hliníku a pro případ ochrany poskytované oceli. Proto také vyhodnocování výsledků proběhlo pro oba použité materiály zvlášť a uvedený předpoklad následně potvrdilo. Diskuze dosažených výsledků, která bude nyní následovat, byla proto opět provedena podle stejného systému a tedy pro oba zmíněné materiály zvlášť.

5.1 Ochranné povlaky na hliníku

První sledovanou charakteristikou testovaných povlakových systémů byla doba, za kterou došlo k jejich prvnímu vizuálně rozlišitelnému koroznímu porušení. Z obr. 4.5.1.1-2 pak vyplývá, že v případě atmosférické zkoušky a hliníku jako základního chráněného materiálu nedošlo k porušení ani jednoho z těchto sledovaných povlakových systému a to za celou dobu jejího průběhu. Z těchto dosažených výsledků však nelze příliš objektivně usuzovat na ochrannou účinnost zmíněných typů povrchových úprav, neboť atmosférická korozní zkouška patří do skupiny korozních zkoušek prováděných v přírodních podmínkách, které je však třeba pro dosažení výsledků s vypovídající hodnotou provádět dlouhodobě, což doba 30 dní, jež byla pro průběh dané zkušební atmosférické metody zvolena, rozhodně nesplňuje. Korektnějších výsledků by v tomto případě bylo dosaženo až po několikaletém průběhu zkoušky, který však nebyl pro tento účel (tj. pro účel vypracování diplomové práce) možný. Z uvedených důvodů je tak pro případ hliníkových vzorků lepší hodnotit dosažené výsledky po urychlené zkoušce a z nich dále usuzovat na účinnost jednotlivých sledovaných typů povrchových úprav.

Z obr. 4.5.1.1-1 je pak zřejmé, že první porušení při urychlené korozní zkoušce nastalo v případě vzorků pasivovaných a vzorků pasivovaných a následně utěsněných poměrně záhy, kdežto vzorky opatřené dalším povlakem (ať už povlakem zinku nebo konzervačního vosku) nebyly porušeny v celém průběhu prováděné zkoušky. Již tímto jednoduchým způsobem tak bylo potvrzeno to, co v praxi běžně platí a sice to, že konverzní povlaky nahrazující povlaky chromátové, vytvořené pasivací chráněného kovu či slitiny v pasivačním přípravku bez sloučenin Cr (v tomto případě v přípravku Pragokor BP) se pak samostatně jako ochranné povlaky obvykle nepoužívají, nýbrž vždy figurují pouze jako vhodná předúprava povrchu před nanesením hlavního povlaku, kterým bývá většinou nějaký typ organického nátěrového systému. K tomu je předurčuje také jejich schopnost zlepšovat přilnavost zmíněných, následně nanášených organických povlaků. Možnost použít konverzní povlak jako hlavní a jedinou povrchovou úpravu tak zůstává doménou pouze povlaků chromátových a to díky jejich unikátní schopnosti samozhojování.

Z uvedeného obrázku dále také vyplývá, že utěsnění pasivací vzniklého konverzního povlaku v přípravku Pragokor Seal Al oddálilo okamžik jeho prvního porušení. Toto oddálení nebylo sice nijak závrtné, přesto naznačuje, že zmíněné utěsnění mělo na odolnost povlaku určitý vliv, který byl potom dále potvrzen především dalšími typy hodnocení dosažených výsledků, např. hned tím dalším, kterým bylo jednoduché vizuální hodnocení změny vzhledu vzorků po dané korozní zkoušce.

Co bylo z hlediska změny vzhledu především hodnoceno, byla velikost plochy zkušební vzorku, která byla znehodnocena korozi. V tomto ohledu se utěsnění povlaku projevilo velmi výrazně, což je např. patrné z uvedených fotografií vzorků (obr. 4.5.1.2-2 a 4.5.1.2-5) nebo také ze sestavené závislosti velikosti zkorodované plochy na čase (obr. 4.5.1.2-11), kde je vidět zřejmý pokles velikosti zkorodované plochy v důsledku právě utěsnění povlaku. Ze zmíněných fotografií pak zase jednoznačně vyplývá, že v důsledku utěsnění došlo také ke

značnému zmenšení rozměrů oblastí korozního napadení (korozních bodů) a zároveň k jejich početnímu rozšíření. Někdy se uvádí [47], že toto má pak za následek zmenšení rychlosti pronikání korozních bodů do chráněného materiálu a tím také snížení pravděpodobnosti jeho úplného proděravění. Tato teze pak byla potvrzena hned dvojím způsobem. Jednak při hodnocení korozního napadení pomocí indexů nerovnoměrné koroze, které pro utěsněný povlak nabývaly podstatně větších hodnot než pro povlak neutěsněný (viz. tab. 4.5.1.3-1), což značí menší nebezpečnost hodnocené koroze z hlediska jejího možného úplného proděravění daného materiálu. Druhým způsobem, při kterém byla uvedená teze potvrzena, bylo metalografické hodnocení, které sice odhalilo nerovnoměrnou korozi při použití obou typů povrchových úprav (tj. pasivace bez a s utěsněním), zároveň však ale také to, že korozní důlky v případě utěsněného povlaku jsou mnohem mělčí než v případě povlaku neutěsněného (viz. obr.4.5.1.4-2 a 4.5.1.4-5), což opět potvrdilo zmíněné tvrzení o závislosti rychlosti pronikání korozních bodů do chráněného materiálu na jejich četnosti.

5.2 Ochranné povlaky na oceli

U ocelových vzorků došlo (na rozdíl od vzorků hliníkových) k jejich koroznímu napadení i během zkoušky atmosférické a to i přes její poměrně krátké trvání (opět 30 dní), díky čemuž pak mohly být i tyto vzorky využity k hodnocení účinnosti jednotlivých sledovaných typů povrchových úprav, z hlediska jejich ochrany poskytované ocelovému základnímu materiálu.

První sledovanou charakteristikou byla stejně jako v případě vzorků hliníkových doba, po které došlo k prvnímu, pouhým okem rozlišitelnému porušení jednotlivých typů povrchových úprav. Už tato jednoduchá metoda vizuálního hodnocení ochranného účinku testovaných povlakových systémů ukázala mnoho užitečných informací. Z obrázků 4.5.2.1-1 a 4.5.2.1-2 například vyplývá, že jediným typem povrchové úpravy, který zcela zabránil koroznímu napadení základního materiálu (tj. oceli) byl povlakový systém zahrnující pasivaci oceli v přípravku Pragokor BP, utěsnění vzniklého konverzního povlaku prostřednictvím přípravku Pragokor Seal Al a závěrečné vytvoření zinkového povlaku za studena. Tímto způsobem povrchově upravené ocelové vzorky potom tedy jako jediné zcela odolaly působení korozního prostředí a to jak během zkoušky atmosférické, tak během zkoušky laboratorní urychlené. Ostatní sledované typy povlakových systémů aplikovaných na ocelových zkušebních vzorcích se však v průběhu prováděných korozních zkoušek dříve nebo později porušily. Znatelný rozdíl mezi nimi byl pozorován pouze u vzorků, které byly v závěrečném kroku povrchové úpravy opatřeny povlakem konzervačního vosku. Tyto zkušební vzorky se totiž ve srovnání se vzorky pasivovanými, případně pasivovanými a utěsněnými porušily při atmosférické zkoušce mnohem později. To bylo jistou predikcí toho, že tento povlak konzervačního vosku má na korozní odolnost chráněného materiálu určitý vliv, což bylo následně také potvrzeno během dalších prováděných hodnocení.

Pozitivní vliv konzervačního vosku na korozní odolnost chráněného materiálu byl potvrzen již při hodnocení změny vzhledu vzorků, kdy byla hodnocena především velikost korozí napadené plochy. Vliv vosku byl přitom patrný především u vzorků použitých při urychlené korozní zkoušce. U těchto vzorků sice došlo k jistému koroznímu napadení, avšak v porovnání se vzorky pasivovanými či pasivovanými a následně utěsněnými se jednalo o téměř nepatrné poškození (viz. obr. 4.5.2.2-5) a to na velmi malé ploše vzorku, jak je patrné z grafu závislosti velikosti korozí napadené plochy na čase (obr. 4.5.2.2-9). Tím tak bylo opět prokázáno, že konverzní povlaky nahrazující povlaky chromátové (mezi něž patří i povlaky vzniklé pasivací v použitém přípravku Pragokor BP) se pro dosažení dostatečné účinnosti musí vhodně zkombinovat s jinými povlaky a vytvořit tak povlakový systém, kde potom tyto konverzní povlaky fungují spíše jako vhodná předúprava chráněného povrchu, přispívající jak ke zvýšení jeho korozní odolnosti, tak ke zlepšení přilnavosti následně nanášených vrchních (zpravidla organických) ochranných povlaků.

Co se týče vzorků pouze pasivovaných či pasivovaných a následně utěsněných, jejich odolnost byla v případě oceli velmi špatná a to jak v průběhu urychlené, tak neurychlené atmosférické zkoušky. Navíc nebyl pozorován ani žádný podstatný rozdíl mezi těmito dvěma typy povrchových úprav navzájem, pouze z hlediska velikosti napadené plochy se v případě utěsněných vzorků tato hodnota mírně snížila (obr. 4.5.2.2-9 a obr. 4.5.2.2-18). Významnější vliv utěsnění však na ocelových vzorcích pozorován nebyl, což také dokázal např. jejich metalografický rozbor, který u neutěsněných i utěsněných vzorků potvrdil velmi intenzivní rovnoměrnou korozi (obr. 4.5.2.4-2 a obr. 4.5.2.4-5). V porovnání s nechráněnými vzorky pak obě tyto úpravy způsobily mírné snížení velikosti koroze napadené plochy (viz. obr. 4.5.2.2-9 a obr. 4.5.2.2-18), ovšem zhodnocení určením hmotnostních úbytků, které je pro hodnocení dosažené korozní odolnosti mnohem průkaznější, ukázalo, že z tohoto hlediska nemají uvedené povrchové úpravy (tj. pasivace s a bez utěsnění) význam vůbec žádný a to jak vzhledem k nechráněnému povrchu, tak ani mezi sebou navzájem (obr. 4.5.2.3-2 a 4.5.2.3-3).

6. Závěr

V teoretické části práce byla nejdříve podrobně přiblížena problematika elektrochemické koroze kovů a následně hlavní používané způsoby ochrany proti jejímu znehodnocujícímu působení. Z těchto jednotlivých druhů ochrany proti korozi pak byla největší pozornost věnována konverzním povlakům bez sloučenin chromu. Přehled a stručná charakteristika těch v současné době nejpoužívanějších byl uveden v závěru teoretické části práce, předtím byl však ještě přiblížen proces chromátování (který je přitom snahou zmíněnými alternativními konverzními povlaky nahradit) a to jednak z hlediska tvorby konverzních chromátových povlaků a jednak z hlediska jejich poměrně unikátních ochranných vlastností.

Cílem experimentální části této práce bylo především určení účinnosti konkrétního konverzního povlaku, používaného jako alternativní náhrady povlaku chromátového a tedy vzniklého pasivací základního materiálu (v tomto případě hliníku a oceli) v přípravku bez sloučenin chromu. Konkrétně se jednalo o zirkoničitanový přípravek Pragokor BP, jehož účinnost byla hodnocena provedením dvou typů korozních zkoušek a sice zkoušky laboratorní urychlené a zkoušky atmosférické. Při uvedených zkouškách byl dále hodnocen také vliv utěsnění vytvořeného povlaku a jeho další úpravy, konkrétně pak dodatečné nanesení dalších povlaků a to povlaku zinku vytvořeného za studena a povlaku konzervačního vosku. Zmíněné provedené korozní zkoušky potom ukázaly, že:

- zvolená doba trvání průběhu atmosférické zkoušky (30 dní) byla pro získání relevantnějších výsledků pro případ hliníkových vzorků příliš krátká,
- jediný typ ze všech typů testovaných povrchových úprav, který byl 100% účinný během obou prováděných korozních zkoušek a to jak pro případ ocelového, tak pro případ hliníkového základního materiálu, byl typ úpravy zahrnující pasivaci daného chráněného materiálu v zirkoničitanovém přípravku Pragokor BP, jeho následné utěsnění v přípravku Pragokor Seal Al a závěrečné nanesení vrchního zinkového povlaku za studena,
- povlak konzervačního vosku měl na ochrannou účinnost povlakového systému vždy podstatný vliv a potvrdil tak v praxi běžně platnou zásadu a sice použití konverzních povlaků bez obsahu sloučenin chromu pouze jako vhodné předúpravy povrchu pro následné nanesení dalšího (zpravidla organického) povlaku nebo jako dočasné ochrany
- vliv utěsnění konverzního povlaku v přípravku Pragokor Seal Al se projevil pouze v případě hliníkových zkušebních vzorků a to podstatným zmírněním jejich korozního znehodnocení.

Provedené korozní zkoušky tak mimo jiné přinesly řadu významných informací, které by stály za další ověření. Zajímavé by zajisté bylo například srovnání účinnosti výše zmíněných zinkových povlaků vytvořených za studena s povlaky vytvořenými složitějším a nákladnějším žárovým zinkováním. Byla rovněž prokázána dobrá účinnost systému konverzní povlak + další typ povlaku, která by rovněž mohla být dále testována a to za účelem nalezení optimální kombinace těchto dvou povrchových úprav pro daný podkladový materiál. V případě oceli jako základního materiálu, pro který se neprojevil vliv utěsnění vytvořeného ochranného povlaku v přípravku Pragokor Seal Al by pak bylo vhodné testovat jiný utěsňující přípravek, např. Pragokor Seal Fe, který je pro utěsnění ochranných vrstev vytvořených na oceli vhodnější než v této práci použitý Pragokor Seal Al.

Možných ochranných povlakových systémů určených k testování je tedy celá řada a vzhledem k alarmujícím číslům souvisejících s korozními ztrátami, uvedenými v úvodu této práce, není jejich testování v žádném případě bezúčelné.

7. Seznam použitých zdrojů

- [1] HRUBÝ, V.; TULKA, J. *Koroze a ochrana materiálů*. Brno: Vojenská akademie v Brně, 1997. 149 s.
- [2] JELÍNKOVÁ, Z. 35. Konference projektování a provoz povrchových úprav. *Povrchová úprava* [online]. Březen 2009, ročník V., [cit. 2010-05-26]. Dostupný z WWW: <<http://www.povrchovauprava.cz/uploads/assets/casopisy/pu-2009-03.pdf>>.
- [3] *Ministerstvo financí České republiky* [online]. 4. ledna 2010 [cit. 2010-05-26]. Média centrum. Dostupné z WWW: <http://www.mfcr.cz/cps/rde/xchg/mfcr/xsl/media_centrum_52198.html>.
- [4] *Český statistický úřad* [online]. c2010 [cit. 2010-05-26]. Rychlé informace. Dostupné z WWW: <<http://www.czso.cz/csu/csu.nsf/informace/chdp03111010.xls>>.
- [5] *The Bhopal Medical Appeal: What happened in Bhopal?* [online]. 2002 [cit. 2010-05-26]. Bhopal. Dostupné z WWW: <<http://bhopal.org/index.php?id=22>>.
- [6] NOVÁK, P. *Vysoká Škola Chemicko-Technologická v Praze* [online]. c2002 [cit. 2010-05-26]. Korozní inženýrství. Dostupné z WWW: <http://www.vscht.cz/met/stranky/vyuka/labcv/korozni_inzenyrstvi_se/koroze/index.htm>.
- [7] *Tlakinfo.cz* [online]. 6.1.2005 [cit. 2010-05-26]. Nebezpečný útočník. Dostupné z WWW: <<http://www.tlakinfo.cz/t.py?t=2&i=787>>.
- [8] BARTONÍČEK, R., et al. *Koroze a protikorozní ochrana kovů*. Vyd.1. Praha: Academia, 1966. 720 s.
- [9] ŠULC, R. *Koroze*. Praha: Ústav procesní a zpracovatelské techniky FS ČVUT v Praze, 2008. 60 s.
- [10] *SPEER Chemical Corporation* [online]. c2009 [cit. 2010-05-26]. Corrosion inhibition. Dostupné z WWW: <http://www.sperchemical.com/html/corrosion_inhibition.html>.
- [11] NOVÁK, P.; TÝNOVÁ, E. Druhy koroze kovů. *Koroze a ochrana materiálů* [online]. 2005, vol. 49, no. 4, [cit. 2010-05-26]. Dostupný z WWW: <<http://www.casopis-koroze.cz/index.php>>.
- [12] TULKA, J. *Koroze a stárnutí materiálů*. Brno, 2009. 60 s.
- [13] BARDAL, E. *Corrosion and Protection*. London: Springer London, 2004. [cit. 2010-05-26]. Different Forms of Corrosion Classified on the Basis of Appearance, s. 89-191. Dostupné z WWW: <<http://springerlink.metapress.com/content/h100367827646774/fulltext.pdf>>.

- [14] KRAUS, V. *Povrchy a jejich úpravy*, 2006. 174 s.
- [15] BARTONÍČEK, R. *Koroze a ochrana materiálů: Navrhování protikoroze ochrany*. Praha : SNTL, 1980. 287 s.
- [16] BARDAL, E. *Corrosion and Protection* [online]. London: Springer London, 2004 [cit. 2010-05-26]. Corrosion prevention, s. 237-307. Dostupné z WWW: <<http://springerlink.metapress.com/content/n6m1tp7614017g14/fulltext.pdf>>.
- [17] TULKA, J. *Povrchové úpravy materiálů*. Brno: VUT v Brně, Fakulta chemická, 2005. 134 s.
- [18] PALKO, M. *Povrchová předúprava hliníku a její úskalí*. [online]. 2009, [cit. 2010-02-22]. Dostupný z WWW: <http://www.itsbrno.cz/cs/chemikalie/prednaska_z_konference_o_pu_hliniku.pdf>.
- [19] *Koroze a ochrana materiálů* [online]. Ústí nad Labem: Fakulta výrobních technologií a managementu Univerzity J. E. Purkyně v Ústí nad Labem, 2007 [cit. 2010-05-26]. Dostupné z WWW: <http://www.stefanmichna.com/download/opory/koroze_a_ochrana_materialu.pdf>.
- [20] BUCHHEIT, R.G.; HUGHES, A.E. *ASM Handbook: Corrosion: Fundamentals, Testing and Protection*. Ohio: ASM International, 2003. Chromate and Chromate-Free Conversion Coatings, s. 1856-1897.
- [21] SUN, X., et al. Surface effects in chromate conversion coatings on 2024-T3 aluminum alloy. *Journal of Materials Science* [online]. July, 2001, Volume 36, Number 13, [cit. 2010-05-26]. Dostupný z WWW: <<http://springerlink.metapress.com/content/w5421m26x2421246/fulltext.pdf>>.
- [22] ILEVBAR, G.O.; SCULLY, J.R. Oxygen Reduction Reaction Kinetics on Chromate Conversion Coated Al-Cu, Al-Cu-Mg, and Al-Cu-Mn-Fe Intermetallic Compounds. *Journal of The Electrochemical Society* [online]. May 2001, Volume 148, Issue 5, [cit. 2010-05-26]. Dostupný z WWW: <<http://scitation.aip.org> >.
- [23] XIA, L., et al. Storage and Release of Soluble Hexavalent Chromium from Chromate Conversion Coatings. *Journal of The Electrochemical Society* [online]. 2000, Volume 147, 2556-2562, [cit. 2010-05-26]. Dostupný z WWW: <<http://www.chem.ualberta.ca/~mccreery/RLM%20publication%20PDFs/mccreery151.pdf>>.
- [24] AKIYAMA, E., et al. Storage and Release of Soluble Hexavalent Chromium from Chromate Conversion Coatings on Al Alloys: Kinetics of Release. *Journal of The Electrochemical Society* [online]. 2003, Volume 150, B83-B91, [cit. 2010-05-26]. Dostupný z WWW: <<http://www.chem.ualberta.ca/~mccreery/RLM%20publication%20PDFs/mccreery166.pdf>>.

- [25] PROŠEK, T.; THIERRY, D. Mechanismus inhibičního působení chromanu v místech poškození organického povlaku. *Sborník konference AKI 2003 Koroze a protikorozi ochrana kovů* [online]. 2003, [cit. 2010-05-26]. Dostupný z WWW: <<http://www.vscht.cz/met/aki/konferen/2003/sbornik/prosek.pdf>>.
- [26] PROŠEK, T. Konverzní a organické povlaky s chromem v oxidačním stavu VI a jejich alternativy. *Koroze a ochrana materiálů* [online]. 2005, vol. 49, no. 2, [cit. 2010-05-26]. Dostupný z WWW: <<http://www.casopis-koroze.cz/index.php>>.
- [27] ZHAO, J., et al. *Journal of Electrochemical Society*. 1998, 145, s. 2258.
- [28] BIERWAGEN, G., et al. Observations on the testing of Mg-rich Primers for Totally Chromate – free Corrosion Protection of Aerospace Alloys. *2009 DoD Corrosion Conference* [online]. 2009, [cit. 2010-05-26]. Dostupný z WWW: <http://www.corrdefense.org/Technical%20Papers/Observations%20on%20the%20testing%20of%20Mg_rich%20Primers%20for%20Totally%20Chromate%20free%20Corrosion%20Protection%20of%20Aerospace%20Alloys.pdf>.
- [29] LAGET, V., et al. Dehydration-Induced Loss of Corrosion Protection Properties in Chromate Conversion Coatings on Aluminum Alloy 2024-T3. *Journal of The Electrochemical Society* [online]. 2003, 150, (9) B425-B432, [cit. 2010-05-26]. Dostupný z WWW: <http://www.mse.eng.ohio-state.edu/~FRANKEL/fcc/pubs/data/laget03_jes.pdf>.
- [30] KREIBICH, V.; KUDLÁČEK, J. Ekologické příčiny nevhodných povrchových úprav. *Povrchová úprava* [online]. Září 2006, ročník III., [cit. 2010-05-26]. Dostupný z WWW: <<http://www.povrchovauprava.cz/uploads/assets/casopisy/pu-2006-09.pdf>>.
- [31] *Corrosion Doctors* [online]. 2001 [cit. 2010-05-26]. Chromium Toxicity. Dostupné z WWW: <<http://corrosion-doctors.org/Pollution/chromiumtoxicity.htm>>.
- [32] HARISH, B. Trivalent Chromium Conversion Coating for Corrosion Protection of Aluminum Surface. *2009 DoD Corrosion Conference* [online]. 2009, dds, [cit. 2010-05-26]. Dostupný z WWW: <<http://www.corrdefense.org>>.
- [33] DVOŘÁK, B. Antikorozi povlaky. *MM Průmyslové spektrum* [online]. 23. dubna 2008, 4, s.58. [cit. 2010-05-26]. Dostupný z WWW: <<http://www.mmspektrum.com/clanek/antikorozi-povlaky>>.
- [34] KONVALINKA, R. Alternativní předúpravy povrchu pro lakování. *www.povrchari.cz* [online]. Květen 2009, 5. číslo, [cit. 2010-05-26]. Dostupný z WWW: <http://www.povrchari.cz/kestazeni/200905_povrchari.pdf>.
- [35] *Pragochema* [online]. 2010 [cit. 2010-05-26]. Výrobky. Dostupné z WWW: <<http://www.pragochema.cz/?start=2&lan=cz&vyr=Prpravky-s-pasivacnim-a-inhibicnim-ucinkem>>.

- [36] US 6,773,516 B2. *Processes and solution for providing a conversion coating on a metallic surface I*. [s.l.]: United States Patent, Aug. 10, 2004. 12 s. Dostupné z WWW: <<http://www.freepatentsonline.com/6773516.pdf>>.
- [37] US 5,194,138. *Metod for creating a corrosion-resistant aluminum surface*. [s.l.]: United States Patent, Mar. 16, 1993. 4 s. Dostupné z WWW: <<http://www.freepatentsonline.com/5194138.pdf>>.
- [38] US 4,711,667. *Corrosion resistant aluminum coating*. [s.l.] : United States Patent, Dec. 8, 1987. 6 s. Dostupné z WWW: <<http://www.freepatentsonline.com/4711667.pdf>>.
- [39] EP 0 488 430 B1. *Non-chromated cobalt conversion coating*. [s.l.] : European Patent Office, Dec. 8, 1987. 31 s. Dostupné z WWW: <<http://www.freepatentsonline.com/EP0488430.pdf>>.
- [40] ROUT, T.K.; BANDYOPADHYAY, N. Effect of molybdate coating for white rusting resistance on galvanized steel. *Anti-Corrosion Methods and Materials* [online]. 2007, Volume 54, Issue 1, [cit. 2010-05-26]. Dostupný z WWW: <<http://www.emeraldinsight.com/Insight/viewContentItem.do?contentType=Article&hdAction=lnkpdf&contentId=1589026>>.
- [41] US 5,344,505. *Non-chromium passivation method and composition for galvanized metal surfaces*. [s.l.] : United States Patent, Sep. 6, 1994. 4 s. Dostupné z WWW: <<http://www.freepatentsonline.com/5344505.pdf>>.
- [42] MICHNA, Š., et al. *Encyklopedie hliníku*. Prešov: Adin, 2005. 722 s. ISBN 80-89041-88-4.
- [43] PALKO, M. E-CLPS® Nastupující systém ošetření povrchu před práškovým lakováním. *Povrchová úprava* [online]. 2009, ročník V., Leden 2009, [cit. 2010-05-27]. Dostupný z WWW: <<http://www.povrchovauprava.cz/uploads/assets/casopisy/pu-2009-01.pdf>>.
- [44] WIM, J. van Ooij, et al. Overview: The Potential of silanes for chromate replacement in metal finishing industries. *Silicon Chemistry* [online]. 15 February 2006, Volume 3, Numbers 1-2, [cit. 2010-05-27]. Dostupný z WWW: <<http://springerlink.metapress.com/content/4t062170r35t8m64/fulltext.pdf>>.
- [45] *Pragochema* [online]. 2010 [cit. 2010-04-15]. Výrobky. Dostupné z WWW: <<http://www.pragochema.cz/?start=2&lan=cz&vyr=Útesnovaci-pripravky>>.
- [46] ČSN 03 8101. *Základní požadavky na zkoušení jakosti systémů ochrany kovů proti korozi*. Praha 10 - Hostivař: ÚNM, 1983. 52 s.
- [47] BARTOŇ, K.; SMRČEK, K. *Methody zkoušení korozní odolnosti materiálů*. vydání první. Praha : SNTL, 1957. 292 s.
- [48] TULKA, J.; RŮŽIČKA, M. *Koroze a stárnutí materiálu*. první. Brno: VA AZ, 1986. 85 s.

- [49] TULKA, J. *Atmosférická koroze kovů*. Brno, 2009. 20 s.
- [50] Tisková zpráva Ministerstva životního prostředí . *Zpráva o životním prostředí ČR v roce 2008*. [s.l.]: MŽP, 30.11.2009. 199 s. Dostupné z WWW:
<[http://www.env.cz/C1257458002F0DC7/cz/news_091130_zpravaoZP/\\$FILE/Zprava_ZP_CR_2008.pdf](http://www.env.cz/C1257458002F0DC7/cz/news_091130_zpravaoZP/$FILE/Zprava_ZP_CR_2008.pdf)>.
- [51] ČSN 03 8137. *Ochrana proti korozi. Kovy, slitiny a kovové povlaky. Metalografické vyhodnocování korozního napadení*. Praha: Český normalizační institut, 1990. 20 s.
- [52] ISO 8407. *Corrosion of metals and alloys - Removal of corrosion products from corrosion test specimens*. Switzerland: ISO copyright office, 2009-11-01. 8 s.

8. Seznam použitých zkratek a symbolů

α	koeficient elektrodové reakce
δ	tloušťka pasivní vrstvy [μm]
η	přepětí reakce [V]
μ	tloušťka zinkového povlaku
τ	čas [s]
ΔG	změna volné entalpie [$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$]
a_i	termodynamická aktivita prvku i
e^-	elektron
j	proudová hustota [$\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$]
j_a	anodická proudová hustota [$\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$]
j_k	katodická proudová hustota [$\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$]
$j_{\text{kor.,p}}$	korozní proudová hustota v pasivním stavu [$\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$]
j_p	kritická pasivační proudová hustota [$\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$]
j_0	výměnná proudová hustota [$\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$]
m	hmotnost zkorodovaného kovu [kg]
n	počet vzorků
s	výběrová směrodatná odchylka
$t_{\alpha(n-1)}$	kritická hodnota t-rozdělení
\bar{x}	výběrový průměr
z	množství elektronů; náboj iontů
A^-	anion
CCCs	chromátové konverzní povlaky
D	depolarizátor
E	elektroodový potenciál [V]
E_b	průrazový potenciál [V]
E_p	pasivační potenciál [V]
E_r	rovnovážný potenciál [V]
E_t	transpasivační potenciál [V]
E^0	standardní elektroodový potenciál [V]
EIS	elektrochemická impedanční spektroskopie
F	Faradayův náboj ($96\,484\text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$)
G	úbytek hmotnosti zkušebního vzorku [g]
I	index nerovnoměrné koroze
K	korozní úbytek [$\text{g}\cdot\text{m}^2$]
K_s	součin rozpustnosti
M	molární hmotnost kovu [$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$]
Me	základní kov
P	plocha vzorku [cm^2]
R	molární plynová konstanta ($8,314\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)
SAM	samosestavené monomolekulární vrstvy
T	absolutní teplota [K]

9. Seznam příloh

- P I bezpečnostní list přípravku Pragokor BP
- P II bezpečnostní list přípravku Pragolod 920
- P III bezpečnostní list přípravku Pragokor Seal Al

PRAGOCHEMA spol. s r.o.	BEZPEČNOSTNÍ LIST	strana: 1 / 3
PRAGOKOR BP		verze: 5.0 datum: 1.6.2007

1. Identifikace látky/přípravku a výrobce/dovozce/distributora

1.1 Identifikace látky/přípravku	PRAGOKOR BP
1.2 Použití látky/přípravku	přípravek pro pasivaci fosfátovaných ocelí
1.3 Identifikace výrobce/dovozce/distributora	Pragochema spol. s r.o. Přátelství 550 Praha 10 - Uhřetěves labor@pragochema.cz
1.4 Telefonní číslo pro mimořádné situace:	(+ 420) 271 082 281
Toxikologické informační středisko: tel. nepřetržitě:	

2. Údaje o nebezpečnosti látky/přípravku



2.1 Klasifikace:	Xn, Xi - látka zdraví škodlivá, dráždivá
2.2 Rizika:	R 22 Zdraví škodlivý při požití R 36/38 Dráždí oči a kůži
2.3 Další údaje:	případné další informace jsou uvedeny v bodech 10, 11 a 12 tohoto bezpečnostního listu

3. Informace o složení látky/přípravku



1. Nebezpečná složka: hexafluorozirkoničitan amonný

Koncentrace:	<20%	CAS:	16919-31-6	EINECS:	240-970-4
Reg. číslo REACH:		R věty:	36/37/38		
Klasifikace:	Xi				



2. Nebezpečná složka: hydrogenfluorid amonný

Koncentrace:	<1%	CAS:	1341-49-7	EINECS:	215-676-4
Reg. číslo REACH:		R věty:	25-34		
Klasifikace:	T,C				

4. Pokyny pro první pomoc

Při vdechnutí:	vynést postiženého na čerstvý vzduch, omýt vodou
Při potřísnění oděvu nebo pokožky:	znečištěný oděv ihned svléknout, kůži důkladně omýt vodou
Při vniknutí do očí:	důkladné vymývání proudem vody, vyhledat lékaře
Při požití:	vypít velké množství vody, vyvolat zvracení, přivolat lékaře

5. Opatření pro hasební zásah

Vhodná hasiva:	všechny běžné hasící prostředky
Zvláštní nebezpečí:	při požáru může uvolňovat dráždivé plyny
Speciální ochranné prostředky pro hasiče:	dýchací přístroje
Další údaje:	není hořlavá látka

6. Opatření v případě náhodného úniku látky/přípravku

Preventivní opatření pro ochranu osob:	ochranné rukavice, gumová obuv
--	--------------------------------

PRAGOCHEMA spol. s r.o.	BEZPEČNOSTNÍ LIST	strana: 2 / 3
PRAGOKOR BP		verze: 5.0 datum: 1.6.2007

Preventivní opatření týkající se životního prostředí: zabránit průniku do vody nebo půdy; místo úniku látky pokud možno utěsnit, látku odčerpat, zbytky zneškodnit vápnem

7. Pokyny pro zacházení s látkou/přípravkem a skladování látky/přípravku

- 7.1 Pokyny pro zacházení : během manipulace zabránit úniku prostředku do vody nebo půdy
- 7.2 Pokyny pro skladování: neskladovat s potravinami a krmivý; skladovat v originálním balení výrobce při teplotách nad 5 °C
- 7.3 Specifické použití: Při používání se řiďte pracovním návodem výrobce

8. Omezování expozice látkou/přípravkem a ochrana osob

- 8.1 Expoziční limity: nejsou známy
- 8.2 Omezování expozice
- 8.2.1 Omezování expozice pracovníků
- Ochrana dýchacích orgánů: odsávání pracoviště
- Ochrana očí: ochranné brýle nebo štít
- Ochrana rukou: ochranné rukavice
- Ochrana kůže: ochranný oděv
- 8.2.2 Omezování expozice životního prostředí řídít se pokyny uvedenými v aplikačním návodu nebo katalogovém listu výrobce

9. Informace o fyzikálních a chemických vlastnostech

- Skupenství (při 20°C) kapalina
- Barva: bezbarvá, slabě opalizující
- Zápach/vůně: bez zápachu
- Hodnota pH (při 20°C): 3,5 - 4,5
- Hustota (g/cm³): 1,08 - 1,15
- Rozpustnost ve vodě: dobře rozpustná
- Bod vzplanutí: nestanovuje se

10. Informace o stabilitě a reaktivitě látky/přípravku

- Podmínky, za nichž je výrobek stabilní: při běžném skladování a používání je stabilní
- Podmínky, kterým je třeba zamezit: nejsou známy
- Materiály, které nelze použít: koncentrované kyseliny
- Nebezpečné rozkladné produkty: při styku s koncentrovanými kyselinami uvolňuje jedovatý fluorovodík

11. Toxikologické informace

- 11.1 Toxikologické vlastnosti Přípravek s obsahem fluoridů, LD 50 (orálně, myš) cca 500 mg/kg (výpočtem)
- 11.2 Specifické účinky na zdraví nejsou známy
- 11.5 Karcinogenní, mutagenní a teratogenní účinky nejsou popsány

12. Ekologické informace o látce/přípravku

- 12.1 Ekotoxická neuváděno
- 12.2 Mobilita mísitelný s vodou
- 12.3 Persistence a rozložitelnost neuváděno
- 12.4 Bioakumulační potenciál neuváděno

PRAGOCHEMA spol. s r.o.	BEZPEČNOSTNÍ LIST	strana: 3 / 3
PRAGOKOR BP		verze: 5.0 datum: 1.6.2007

13. Pokyny pro odstraňování látky/přípravku

Vhodné metody likvidace: shromáždit odděleně od ostatních odpadů a předat k likvidaci oprávněné osobě s uvedením navrhovaného kódu odpadu

Navrhované kódy odpadů: přípravek: 11 01 98 - N obal: 15 01 10 - N

Likvidace použité látky/přípravku: likvidovat s ohledem na obsah fluoridů (např. reakcí s vápennou suspenzí); obaly likvidovat na skládce nebezpečných odpadů nebo ve spalovně

Související právní předpisy: zákony č.185/2001 Sb. o odpadech a č. 477/2001 Sb. o obalech v platném znění.

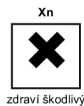
14. Informace pro přepravu látky/přípravku

nepodléhá ADR

15. Informace o právních předpisech vztahujících se k látce/přípravku

15.1 Informace na obalu: Název: **PRAGOKOR BP**

Symbole nebezpečí:



Obsahuje nebezpečné látky: hexafluorozirkoničitan amonný
hydrogenfluorid amonný

R věty: R 22 Zdraví škodlivý při požití
R 36/38 Dráždí oči a kůži

S věty: S 26 Při zasažení očí okamžitě důkladně vypláchněte vodou a vyhledejte lékařskou pomoc
S 36/37 Používejte vhodný ochranný oděv a ochranné rukavice
S 46 Při požití okamžitě vyhledejte lékařskou pomoc a ukažte tento obal nebo označení

15.2 Specifická ustanovení: nejsou

15.3 Související právní předpisy v platném znění: - zákon č.356/2003 Sb. o chemických látkách a chemických přípravcích

16. Další informace vztahující se k látce/přípravku

Seznam R vět, vztahujících se k bodům 2 a 3:

R 22 Zdraví škodlivý při požití
R 25 Toxický při požití
R 34 Způsobuje poleptání
R 36/37/38 Dráždí oči, dýchací orgány a kůži
R 36/38 Dráždí oči a kůži

Údaje se zakládají na současném stavu znalostí a vztahují se na výrobek v dodaném stavu. Popisují výrobek s ohledem na požadavky bezpečnosti a jejich smyslem není zajišťovat určité vlastnosti.

V aktuální verzi změněno: Bezpečnostní list byl vypracován podle Nařízení Evropského parlamentu a Rady ES č.1907/2006 a nahrazuje všechny předchozí verze

PRAGOCHEMA spol. s r.o.	BEZPEČNOSTNÍ LIST	strana: 1 / 3
PRAGOLOD 920		verze: 1.0 datum: 1.11.2007

1. Identifikace látky/přípravku a výrobce/dovozce/distributora

1.1 Identifikace látky/přípravku	PRAGOLOD 920
1.2 Použití látky/přípravku	odmašťovací a dezoxidační lázeň
1.3 Identifikace výrobce/dovozce/distributora	Pragochema spol. s r.o. Přátelství 550 Praha 10 - Uhřetěves labor@pragochema.cz
1.4 Telefonní číslo pro mimořádné situace:	(+ 420) 271 082 281
Toxikologické informační středisko: tel. nepřetržitě:	

2. Údaje o nebezpečnosti látky/přípravku



2.1 Klasifikace:	C - látka žíravá, koncentrovaná kyselina
2.2 Rizika:	R 34 Způsobuje poleptání
2.3 Další údaje:	případné další informace jsou uvedeny v bodech 10, 11 a 12 tohoto bezpečnostního listu

3. Informace o složení látky/přípravku



1. Nebezpečná složka:	kyselina fosforečná				
Koncentrace:	75	CAS:	7664-38-2	EINECS:	231-633-2
Reg. číslo REACH:		R věty:	34		
Klasifikace:	C				



2. Nebezpečná složka:	alkyletherkarboxylová kyselina		
Koncentrace:	<5%		
Reg. číslo REACH:		R věty:	38-41
Klasifikace:	Xi		

4. Pokyny pro první pomoc

Při vdechnutí:	vynést postiženého na čerstvý vzduch, omýt vodou
Při potřísnění oděvu nebo pokožky:	znečištěný oděv ihned svléknout, kůži důkladně omýt vodou a neutralizovat 1% roztokem jedlé sody
Při vniknutí do očí:	důkladné vymývání proudem vody, vyhledat lékaře
Při požití:	vypít velké množství vody, nevyvolávat zvracení, přivolat lékaře

5. Opatření pro hasební zásah

Vhodná hasiva:	oxid uhličitý, prášek nebo vodní paprsek
Speciální ochranné prostředky pro hasiče:	při požáru používat ochranný oděv, brýle a obuv
Další údaje:	není hořlavá látka

6. Opatření v případě náhodného úniku látky/přípravku

Preventivní opatření pro ochranu osob:	ochranné rukavice, gumová obuv
Preventivní opatření týkající se životního prostředí:	zabránit průniku většího množství do vody nebo půdy; nesmí proniknout do

PRAGOCHEMA spol. s r.o.	BEZPEČNOSTNÍ LIST	strana: 2 / 3
PRAGOLOD 920		verze: 1.0 datum: 1.11.2007

kanalizace

7. Pokyny pro zacházení s látkou/přípravkem a skladování látky/přípravku

- 7.1 Pokyny pro zacházení : během manipulace zabránit úniku prostředku do vody nebo půdy; skladovat odděleně od kovů a alkálií
- 7.2 Pokyny pro skladování: neskladovat s potravinami a krmivy; skladovat odděleně od kovů a alkálií
- 7.3 Specifické použití: Při používání se řiďte pracovním návodem výrobce

8. Omezování expozice látkou/přípravkem a ochrana osob

- 8.1 Expoziční limity: nejsou známy
- 8.2 Omezování expozice
- 8.2.1 Omezování expozice pracovníků
- Ochrana dýchacích orgánů: odsávání pracoviště
- Ochrana očí: ochranné brýle nebo štít při manipulaci s koncentrátem nebo při přípravě lázně
- Ochrana rukou: ochranné rukavice
- Ochrana kůže: ochranný oděv
- 8.2.2 Omezování expozice životního prostředí řídit se pokyny uvedenými v aplikačním návodu nebo katalogovém listu výrobce

9. Informace o fyzikálních a chemických vlastnostech

- Skupenství (při 20°C) kapalina
- Barva: bezbarvá až nažloutlá
- Zápach/vůně: bez zápachu
- Hodnota pH (při 20°C): 0 - 1 (1% roztok)
- Hustota (g/cm³): 1,55
- Rozpustnost ve vodě: mísitelná s vodou v každém poměru
- Hořlavost: není hořlavina

10. Informace o stabilitě a reaktivitě látky/přípravku

- Podmínky, za nichž je výrobek stabilní: při běžném skladování a používání je stabilní
- Podmínky, kterým je třeba zamezit: nejsou známy
- Materiály, které nelze použít: nejsou známy
- Nebezpečné rozkladné produkty: při styku se slitinami hliníku nebo hořčíku může vznikat vodík

11. Toxikologické informace

- 11.1 Toxikologické vlastnosti pro kyselina fosforečná - LD50 orálně 1350 mg/kg potkan
- 11.2 Specifické účinky na zdraví nejsou známy
- 11.5 Karcinogenní, mutagenní a teratogenní účinky nejsou popsány

12. Ekologické informace o látce/přípravku

- 12.1 Ekotoxická LC50 96 hod ryby 138 mg/l
- 12.2 Mobilita neomezeně mísitelná s vodou
- 12.3 Persistence a rozložitelnost biologicky lehce rozložitelný
- 12.4 Bioakumulační potenciál neuvedeno

PRAGOCHEMA spol. s r.o.	BEZPEČNOSTNÍ LIST	strana: 3 / 3
PRAGOLOD 920		verze: 1.0 datum: 1.11.2007

12.5 Další údaje

slabě škodlivá pro vodní prostředí

13. Pokyny pro odstraňování látky/přípravku

Vhodné metody likvidace: shromáždit odděleně od ostatních odpadů a předat k likvidaci oprávněné osobě s uvedením navrhovaného kódu odpadu

Navrhované kódy odpadů: přípravek: 06 01 04 - N obal: 15 01 10 - N

Likvidace použité látky/přípravku: zpracovat na neutralizační stanici nebo čistírně odpadních vod. Obaly po vypláchnutí recyklovat.

Související právní předpisy: zákony č.185/2001 Sb. o odpadech a č. 477/2001 Sb. o obalech v platném znění.

14. Informace pro přepravu látky/přípravku

UN kód	Třída ADR	Obal.skupina	Kód nebezpečí
1805	8	III	80

Název ADR: kyselina fosforečná, kapalná

ADR obsah:

15. Informace o právních předpisech vztahujících se k látce/přípravku

15.1 Informace na obalu: Název: **PRAGOLOD 920**

Symbole nebezpečí:



Obsahuje nebezpečné látky: kyselina fosforečná
alkyletherkarboxylová kyselina

R věty: R 34 Způsobuje poleptání

S věty: S 26 Při zasažení očí okamžitě důkladně vypláchněte vodou a vyhledejte lékařskou pomoc
S 45 V případě nehody, nebo necítíte-li se dobře, okamžitě vyhledejte lékařskou pomoc (ukážte toto označení)

15.2 Specifická ustanovení: nejsou

15.3 Související právní předpisy v platném znění: - zákon č.356/2003 Sb. o chemických látkách a chemických přípravcích

16. Další informace vztahující se k látce/přípravku

Seznam R vět, vztahujících se k bodům 2 a 3:

R 34 Způsobuje poleptání
R 38 Dráždí kůži
R 41 Nebezpečí vážného poškození očí

Údaje se zakládají na současném stavu znalostí a vztahují se na výrobek v dodaném stavu. Popisují výrobek s ohledem na požadavky bezpečnosti a jejich smyslem není zajišťovat určité vlastnosti.

V aktuální verzi změněno: Bezpečnostní list byl vypracován podle Nařízení Evropského parlamentu a Rady ES č.1907/2006 a nahrazuje všechny předchozí verze

PRAGOCHEMA spol. s r.o.	BEZPEČNOSTNÍ LIST	strana: 1 / 3
PRAGOKOR SEAL AI		verze: 1.0 datum: 1.11.2007

1. Identifikace látky/přípravku a výrobce/dovozce/distributora

1.1 Identifikace látky/přípravku	PRAGOKOR SEAL AI
1.2 Použití látky/přípravku	utěšňovací přípravek
1.3 Identifikace výrobce/dovozce/distributora	Pragochema spol. s r.o. Přátelství 550 Praha 10 - Uhříněves labor@pragochema.cz
1.4 Telefonní číslo pro mimořádné situace:	(+ 420) 271 082 281
Toxikologické informační středisko: tel. nepřetržitě:	

2. Údaje o nebezpečnosti látky/přípravku

2.1 Klasifikace:	- není nebezpečnou látkou ve smyslu zák. 356/2003Sb
2.2 Rizika:	nejsou známa
2.3 Další údaje:	případné další informace jsou uvedeny v bodech 10, 11 a 12 tohoto bezpečnostního listu

3. Informace o složení látky/přípravku

neobsahuje nebezpečné látky podle zák. 356/2003 Sb.

4. Pokyny pro první pomoc

Při vdechnutí:	vynést postiženého na čerstvý vzduch, omýt vodou
Při potřísnění oděvu nebo pokožky:	znečištěný oděv ihned svléknout, kůži důkladně omýt vodou
Při vniknutí do očí:	důkladné vymývání proudem vody, vyhledat lékaře
Při požití:	vypít velké množství vody, vyvolat zvracení, přivolat lékaře

5. Opatření pro hasební zásah

Vhodná hasiva:	všechny běžné prostředky
Další údaje:	není hořlavá látka

6. Opatření v případě náhodného úniku látky/přípravku

Preventivní opatření pro ochranu osob:	ochranné rukavice, gumová obuv
Preventivní opatření týkající se životního prostředí:	zabránit průniku většího množství do vody nebo půdy

7. Pokyny pro zacházení s látkou/přípravkem a skladování látky/přípravku

7.1 Pokyny pro zacházení :	během manipulace zabránit úniku prostředku do vody nebo půdy
7.2 Pokyny pro skladování:	neskladovat s potravinami a krmivy; skladovat v originálním balení výrobce při teplotách nad 5 °C
7.3 Specifické použití:	Při používání se řiďte pracovním návodem výrobce

8. Omezování expozice látkou/přípravkem a ochrana osob

8.1 Expoziční limity:	nejsou známy
8.2 Omezování expozice	

PRAGOCHEMA spol. s r.o.	BEZPEČNOSTNÍ LIST	strana: 2 / 3
PRAGOKOR SEAL AI		verze: 1.0 datum: 1.11.2007

8.2.1 Omezování expozice pracovníků

Ochrana dýchacích orgánů:	odsávání pracoviště
Ochrana očí:	ochranné brýle nebo štít
Ochrana rukou:	ochranné rukavice
Ochrana kůže:	ochranný oděv

8.2.2 Omezování expozice životního prostředí z hlediska vlivu na životní prostředí není nebezpečnou látkou

9. Informace o fyzikálních a chemických vlastnostech

Skupenství (při 20°C)	vodná emulze
Barva:	nahnědlá až naředlá
Zápach/vůně:	organický
Hodnota pH (při 20°C):	9 - 10
Hustota (g/cm ³):	1,02
Rozpustnost ve vodě:	mísitelná s vodou v každém poměru
Bod vzplanutí:	není hořlavina
Viskozita:	nestanovuje se

10. Informace o stabilitě a reaktivitě látky/přípravku

Podmínky, za nichž je výrobek stabilní:	při běžném skladování a používání je stabilní
Podmínky, kterým je třeba zamezit:	nejsou známy
Materiály, které nelze použít:	nejsou známy
Nebezpečné rozkladné produkty:	CO, NO _x , NH ₃

11. Toxikologické informace

11.1 Toxikologické vlastnosti	nejsou známy
11.2 Specifické účinky na zdraví	nejsou známy
11.5 Karcinogenní, mutagenní a teratogenní účinky	nejsou popsány

12. Ekologické informace o látce/přípravku

12.1 Ekotoxikita	pro polymer-ethen, kyselina akrylová LC50 Leuciscus idus > 100 mg/l 96 hod , pro hydroxid amonný vysoce toxický pro vodní organismy, s vodou tvoří toxické směsi bez ohledu na míru zředění; LC50 Onchorhynchus mykiss 0,53 mg/l 96 h (bezvodý), LC50 Daphnia pulicaria 1,16 mg/l 48 hod (bezvodý)
12.2 Mobilita	disperze s vodou
12.3 Persistence a rozložitelnost	neaplikováno
12.4 Bioakumulační potenciál	neuveďeno
12.5 Další údaje	nesmí proniknout do kanalizace a vodotečí

13. Pokyny pro odstraňování látky/přípravku

Vhodné metody likvidace:	shromáždit odděleně od ostatních odpadů a předat k likvidaci oprávněné osobě s uvedením navrhovaného kódu odpadu
Navrhované kódy odpadů: přípravek:	16 03 05 - N obal: 15 01 10 - N
Likvidace použité látky/přípravku:	nepoužité zbytky výrobku likvidovat na skládce nebezpečného odpadu nebo spálením ve spalovně; , použité roztoky zpracovat na čistírně odpadních vod; kaly

