

CHOVÁNÍ KONVERZNÍCH VRSTEV V LABORATORNÍCH PODMÍNKÁCH

P. Verner, V. Chrást

Došlo: 14. ledna 2005

Abstract

VERNER, P., CHRÁST, V.: *Behavior of conversion layers in the laboratory test conditions*. Acta univ. agric. et silvic. Mendel. Brun., 2005, LIII, No. 2, pp. 127-132

Toxicity of Cr^{VI} is a basic problem of chromate conversion layers. This paper refers to regulation EU, which limit occurrence Cr^{VI} . Purpose of experiment is alert to alternative anticorrosive inhibitors without Cr^{VI} . Alternative inhibitors are on the base Cr^{III} . These inhibitors protect probably similar mechanism as chromans with Cr^{VI} .

chromans, chromate conversion layers, red corrosion, resistance, white corrosion, zinc coatings

Zinkové povlaky používané na ochranu oceli proti atmosférické korozi jsou typické anodické povlaky. Při působení korozního prostředí korodují a základnímu materiálu poskytují katodickou ochranu. Na zlepšení ochranných a vzhledových vlastností zinkových povlaků se poměrně často používají povlaky s konverzní úpravou. Typickými konverzními povlaky jsou chromátové povlaky.

Chromátování se používá jako ochranná vrstva oddalující počátek vzniku prvních korozních zplodin zinku tzv. bílé koroze. Šestimocný chrom má významný podíl na ochranné schopnosti konverzní vrstvy. Tato schopnost vychází z existence transportovatelné Cr^{VI} a minimálně rozpustné stabilní Cr^{III} formy inhibitoru. Při porušení konverzní vrstvy má Cr^{VI} schopnost transportovat k místu porušení, přičemž dochází k tvorbě ochranné vrstvy spojené s částečnou nebo kompletní redukcí na Cr^{III} . Komplex trojmocného chromu dodává vrstvě pevnost a tvrdost. Velká účinnost chromátových vrstev je zabezpečena jejich pevnou vazbou se základním kovem a inhibičním účinkem chromátových vrstev.

Korozní odolnost chromátové vrstvy je závislá nejen na typu chromátu, ale je ovlivněna také dalšími faktory, které souvisejí s kvalitou základního materiálu, typem a kvalitou povrchové úpravy atd.

CÍLE EXPERIMENTU

Určit rozptyl výsledků z korozní komory s neutrální solnou mlhou ve vztahu k jednotlivým druhům vzorků.

Určit rozptyl výsledků z korozní komory za přítomnosti SO_2 ve vztahu k jednotlivým druhům vzorků.

Určit vliv drsnosti vzhledem k nanášené zinkové vrstvě a druhu chromátu v závislosti na životnosti povlaku.

Určit obsah Cr^{VI} v konverzních vrstvách.

METODIKA

Zkušební vzorky a technologie přípravy povrchu

Pro testování vlivu korozní odolnosti byly vybrány vzorky firem, které dodávají přípravky pro pasivaci zinkových povlaků. Těmi jsou firmy Dr. Ing. Max Schlötter GmbH&Co. KG a Pragochema, spol. s r. o.

Přípravky těchto firem používají firma ROSTEX VYŠKOV, spol. s r. o. a PRAGOCHEMA, spol. s r. o., u nichž byly vzorky pro korozní zkoušky zhotoveny.

Pro testování byly vybrány chromáty:

- 1) s nízkým obsahem Cr^{VI} (Pragokor Zn35K)
- 2) s obsahem Cr^{III} – klasická pasivace (Pragokor Zn25K)
- 3) s obsahem Cr^{III} a anorganickými pojivy – pasivace v silné vrstvě (PASIGAL H).

Zinkování bylo prováděno na ocelových vzorcích (jakost 11 320) o rozměrech 65x160x1mm.

Mechanická příprava povrchu byla použita z důvodu rozlišení kotvícího profilu dvojího typu, a to broušení lamelovým kotoučem a tryskání křemičitým pískem.

Chemická příprava povrchu byla provedena v následujícím sledu: odmaštění v organickém rozpouštědle, chemické odmaštění v alkalickém roztoku při 90 °C (oplach vodou), elektrolytické odmaštění (oplach vodou), dekapování (aktivace) v 10% kyselině chlorovodíkové, dvoustupňový studený oplach vodou.

Pokovení připravených vzorků proběhlo v slabě kyselé zinkovací lázni s předpokládanou průměrnou tloušťkou 16 μm .

Pasivace byla aplikována pro porovnání odolnosti trojího typu:

- 1) žlutý chromát (Obr. 1A) s nízkým obsahem Cr^{VI} o plošné hmotnosti 1 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$
- 2) modrý chromát (Obr. 2B) s obsahem Cr^{III} , tzv. pasivace v silné vrstvě o plošné hmotnosti 1,28 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$
- 3) modrý chromát (Obr. 3C) s obsahem Cr^{III} o plošné hmotnosti 0,6 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$.

Plošná hmotnost byla ověřena dle ČSN EN ISO 3892.

Korozní zkouška

V rámci experimentu byla hodnocena odolnost konverzních povlaků proti atmosférické korozi metodou Neutrální solné mlhy (metoda NSS) dle ČSN ISO 9227. Tato metoda se používá jako zrychlená zkouška korozní odolnosti povlaků simulující vliv chloridových iontů působících v reálných podmínkách v okolí zasolených silnic v zimním období a také simulující přímořské oblasti, kde také působí chloridové ionty na kovové materiály.

Pro doplnění byla použita také zkouška oxidem siřičitým s povšechnou kondenzací vlhkosti dle ČSN ISO 6988, která simuluje napadení kovových materiálů v průmyslové oblasti oxidem siřičitým.

Režimy zkoušek

Korozní zkouška provedená dle ČSN ISO 9227 – Zkoušky solnou mlhou (metoda NSS). Teplota ve zku-

šební komoře (35 ± 2) °C. Koncentrace chloridu sodného (50 ± 5) $\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$, pH roztoku 6,5 až 7,2. Doba zkoušky 24, 48, 72, 96, 168, 240, 336, 432, 504, 864 hod.

Korozní zkouška provedená dle ČSN ISO 6988 – Zkouška oxidem siřičitým s povšechnou kondenzací vlhkosti. Teplota ve zkušební komoře (40 ± 3) °C. Orientace exponovaného povrchu se sklonem 15 ± 2 stupně ke svislici. Trubicí zavedeno 0,2 dm^3 oxidu siřičitého. Jeden zkušební cyklus se skládá z expozice 8 h uvnitř zkušební komory a následující expozice v okolní atmosféře [teplota (23 ± 5) °C, relativní vlhkost menší než 75 %] po dobu 16 h.

Obě zkoušky proběhly v laboratoři Ústavu techniky a automobilové dopravy Mendelovy zemědělské a lesnické univerzity v Brně.

Vizuální hodnocení průběhu koroze

Průběh koroze během expozice předpokládá vizuální hodnocení povlaku od vzniku prvních produktů bílé koroze zinku až po výskyt bodové koroze základního materiálu. Vizuální kontrola vychází z normy ČSN EN ISO 10289.

VÝSLEDKY

Vyhodnocení drsnosti povrchu

(měřeno drsnoměrem Mitutoyo SJ-201)

- 1) broušený povrch » $R_a = 0,87 \mu\text{m}$
Vzhledem k nižší drsnosti povrchu, tzn. menšímu výskytu mikronerovností, je rychlost korozního napadení zinkového povlaku nižší.
- 2) tryskaný povrch » $R_a = 4,36 \mu\text{m}$
Vzhledem k vyšší drsnosti povrchu, tzn. většímu výskytu mikronerovností, je korozní napadení zinkového povlaku bílou korozí vyšší.

Průměrná tloušťka zinkového povlaku ověřena magnetickou metodou:

- 1) broušený povrch » 15,96 μm
- 2) tryskaný povrch » 22,54 μm
(měřeno tloušťkoměrem Permascope MPO-Fischer).

Výsledky měření tloušťky povlaku lze považovat za vyhovující vzhledem k požadovaným podmínkám (16 μm). U tryskaných povrchů vzorků je hodnota vyšší, což odpovídá mikronerovnosti povrchu.

Vyhodnocení inhibičních vlastností chromátů *Inhibiční prvek Cr^{VI}*

První výskyt bodové koroze zinkového povlaku byl po 336 hod (0,1 % plošné napadení) expozice korozní atmosféry solné mlhy, Obr. 10A.

První výskyt bodové koroze základního materiálu byl po 864 hod (10 % plošné napadení) expozice korozní atmosféry solné mlhy.

První výskyt bodové koroze zinkového povlaku byl po 20 cyklech (1 % plošné napadení) expozice korozní atmosféry s obsahem SO_2 (koroze základního materiálu nehodnocena).

V celkovém efektu prokázal tento typ inhibitoru nejvyšší korozní odolnost při srovnání s alternativním inhibitorem Cr^{III} .

Inhibiční prvek Cr^{III} – pasivace v silné vrstvě

První výskyt bodové koroze zinkového povlaku byl po 240 hod (0,25 % plošné napadení) expozice korozní atmosféry solné mlhy, Obr. 8B.

První výskyt bodové koroze základního materiálu byl po 864 hod (25 % plošné napadení) expozice korozní atmosféry solné mlhy.

První výskyt bodové koroze zinkového povlaku byl po 20 cyklech (0,5 % plošné napadení) expozice korozní atmosféry s obsahem SO_2 (koroze základního materiálu nehodnocena).

Při srovnání s inhibitorem Cr^{VI} lze hovořit o téměř srovnatelném stupni ochrany, avšak při porušení, či zvýšené drsnosti základního materiálu se odolnost konverzního povlaku snižuje vzhledem k absenci transportovatelného inhibitoru Cr^{VI} .

Inhibiční prvek Cr^{III} – klasická pasivace

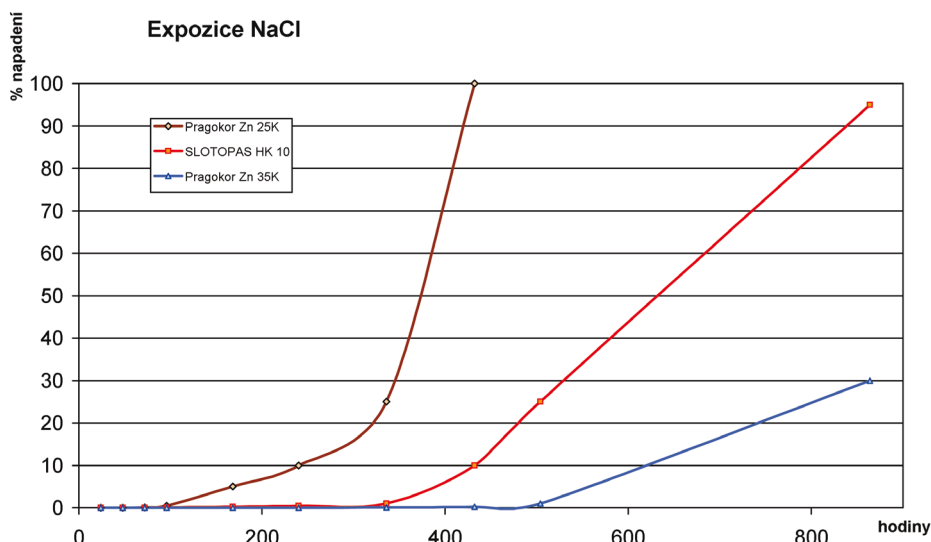
První výskyt bodové koroze zinkového povlaku byl po 96 hod (0,5 % plošné napadení) expozice korozní atmosféry solné mlhy, Obr. 6C.

První výskyt bodové koroze základního materiálu byl po 336 hod (0,5 % plošné napadení) expozice korozní atmosféry solné mlhy, Obr. 12C.

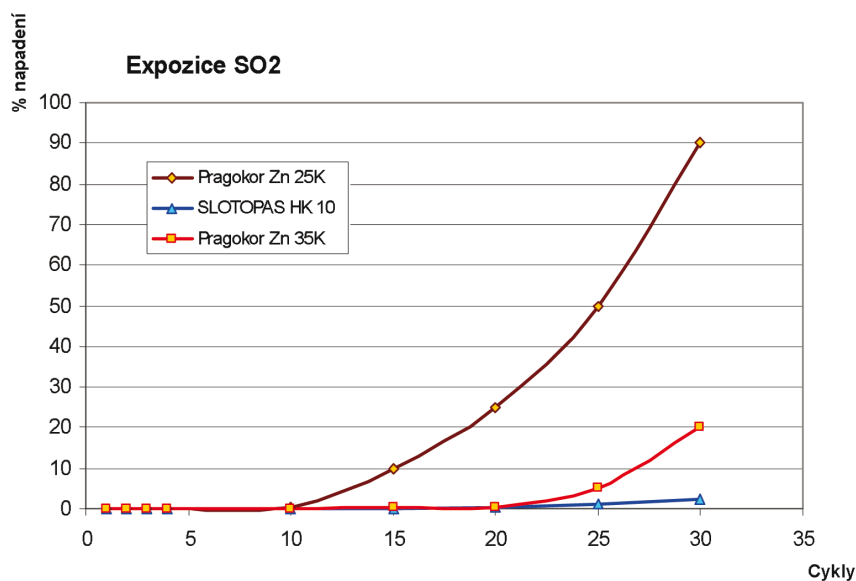
První výskyt bodové koroze zinkového povlaku byl po 15 cyklech (10 % plošné napadení) expozice korozní atmosféry s obsahem SO_2 (koroze základního materiálu nehodnocena).

U tohoto typu inhibitoru se projevila nesrovnatelně nízká korozní odolnost do výskytu bílé koroze podkladového zinkového povlaku, o čemž opět svědčí absence transportovatelného inhibitoru Cr^{VI} a omezená rozpustnost Cr^{III} . Při srovnání s inhibitorem Cr^{VI} lze klasifikovat tento způsob pasivace za nevyhovující. Po 336 hod expozice se jedná o ukončení jejich využití, zatímco povlaky s obsahem Cr^{VI} se začínají teprve projevovat korozí zinkového podkladu.

Grafické znázornění procentuálního napadení během expozice viz Graf. 1, Graf. 2.



1: Procentuální napadení během expozice NaCl



2: Procentuální napadení během expozice SO₂

Vyhodnocení obsahu Cr^{VI} v konverzních vrstvách

(vyhodnoceno dle ČSN EN ISO 3613)

I: Vyhodnocení obsahu Cr^{VI}

Obsah Cr ^{VI} [μg . cm ²]	
PRAGOKOR Zn35K	1,4909
PASIGAL H	0,0273
Pragokor Zn25K	0,1273

Stanovení obsahu Cr^{VI} v barevných chromátových povlacích bylo vyhodnoceno spektrofotometricky změřením absorbancí příslušných roztoků odpovídajících vyluhovanému chromátu. Vyhodnocení bylo provedeno na odboru atmosférické koroze, SVÚOM, spol. s r. o. v Praze.

DISKUSE

Šestimocný chrom má nepříznivý vliv na lidské zdraví, vyvolává podráždění kůže a některé typy rakoviny. Byl klasifikován jako karcinogenní látka při vdechování a na jeho použití ve výrobních technologiích byla zavedena řada předpisů.

Vzhledem k těmto zdravotním a bezpečnostním hlediskům směrnice Evropské unie omezují použití šestimocného chromu převážně v automobilovém a dále pak v elektrotechnickém a elektronickém

průmyslu. Tato omezení jsou hlavním důvodem pro zavedení nových technologií bez šestimocného chromu. Řada projektů EU hledá náhradu za užívání Cr^{VI} (IPPC, 2003).

Jedním z těchto předpisů je platná směrnice EU 2000/53/EC „End of life vehicles“ pro recyklaci automobilů, sledující ochranu zdraví a životního prostředí. Tato směrnice vymezuje limitní hodnoty pro obsah toxických kovů, kterými jsou šestimocný chrom, olovo, rtuť a kadmium.

Kinetika uvolňování Cr^{VI} (chromanů) z konverzních vrstev je studována v souvislosti s hledáním alternativních inhibičních systémů. Na druhou stranu vysoce oceňovanou a zároveň stále diskutovanou vlastností konverzních povlaků s obsahem Cr^{VI} je schopnost omezovat korozní napadení v místech poruch povlaků, transportem a adsorpcí Cr^{VI} na povrch kovu a tvorbou ochranné vrstvy spojené s částečnou redukcí na Cr^{III}.

Trendem posledních let se stalo hledání srovnatelného alternativního inhibitoru. Jako perspektivní se jeví současné použití několika inhibitorů, kdy se kombinují jejich dobré vlastnosti, jako např. použití ceritých solí s křemičitany a molibdenany nebo vanaďnanů s fosforečnany aj.

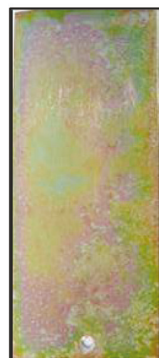
Jinou cestou je snaha o používání konverzních povlaků na bázi Cr^{III}. Cr^{III} však není transportovatelný, a proto se uvažuje jejich nižší efektivnost, oproti konverzním povlakům s obsahem Cr^{VI} (Prošek, 2004).

PŘEHLED POKOVENÝCH VZORKŮ PO EXPOZICI NaCl

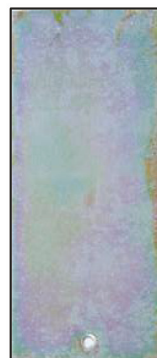
Chromát (Cr^{VI}) - A



1: Etalon (A)



4: 96 hod expozice (A)



7: 240 hod expozice (A)



10: 336 hod expozice (A)

Chromát (Cr^{III}) - B
(pasivace v silné vrstvě)



2: Etalon (B)



5: 96 hod expozice (B)



8: 240 hod expozice (B)



11: 336 hod expozice (B)

Chromát (Cr^{III}) - C
(klasická pasivace)



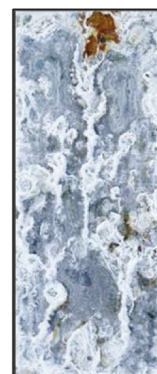
3: Etalon (C)



6: 96 hod expozice (C)



9: 240 hod expozice (C)



12: 336 hod expozice (C)

SOUHRN

Odpovídající výsledky svědčí o nízké odolnosti vrstev s obsahem inhibitoru Cr^{III} . Odolnost těchto konverzních vrstev do výskytu prvních korozních zplodin zinku je max. 96 hodin expozice v neutrální solné mlze a po 15 cyklech expozice korozní atmosféry s obsahem SO_2 . Tato hodnota alternativního inhibitoru je ve srovnání s inhibitorem Cr^{VI} velmi nízká. První výskyt bílé koroze zinku u konverzních vrstev s obsahem Cr^{VI} byl zaznamenán během měření po 336 hodinách expozice v neutrální solné mlze, což odpovídá současně vzniku červené koroze základního materiálu u konverzních vrstev vyloučených z bezchromanové lázně. Po 20 cyklech expozice korozní atmosféry s obsahem SO_2 byl zaznamenán výskyt bílé koroze zinku u konverzních vrstev s obsahem Cr^{VI} , avšak s nesrovnatelně nižším povrchovým napadením. Možnou alternativou Cr^{III} , která se v současné době jeví jako schůdná, je použití tzv. chromitování. Chromitování znamená vytváření konverzních vrstev s obsahem Cr^{III} s anorganickými pojivy zmiňované jako pasivace v silné vrstvě. Odolnost těchto konverzních vrstev byla během měření zjištěna 240 hodin do výskytu bílé koroze zinku v neutrální solné mlze a po 20 cyklech expozice korozní atmosféry s obsahem SO_2 . Chromitování se jeví v současné době jako možná alternativa používání chromanů, tzn. konverzních vrstev s obsahem Cr^{VI} . Pro zvýšení korozní odolnosti lze použít utěšňovací přípravky. Vývoj utěšňovacích přípravků na bázi ceritých solí, silanů a jiných prvků je v současné době ve fázi výzkumu. Obsah Cr^{VI} v konverzním povlaku je zřejmý skutečně pouze u chromátů s obsahem Cr^{VI} (tzn. PRAGOKOR Zn35K), a to ve velice nízkém množství. U ostatních vrstev se vzhledem k nulové hodnotě Cr^{VI} nevyskytuje.

Nezanedbatelné je také řešení pro odstranění výskytu Cr^{VI} bez současné ztráty inhibičních vlastností použitím povrchových úprav s mikrolamelami zinku a hliníku s anorganickým pojivem obsahujícím titánové sloučeniny, majícími katodický ochranný účinek. Povlaky se nanášejí máčením nebo stříkáním a technologií dip-spin coating (ponoř-odstřed-vypal) s následným vysušením a vytvrzením. Typickými představiteli jsou povlaky Delta-MKS a Delta-Protekt německé firmy Dörken a dále pak technologie Geomet francouzské firmy Dacral S.A. a další (Peterka, 2003).

bodová koroze, kotvící profil, pasivace, příprava povrchu, pokovení

Zpracováno v souvislosti s grantovým projektem VZ 4321 00001.

LITERATURA

- ČSN ISO 9227: Korozní zkoušky v umělých atmosférách – Zkoušky solnou mlhou. Český normalizační institut, Praha, 1994
- ČSN ISO 6988: Kovové a jiné anorganické povlaky. Zkouška oxidem siřičitým s povšechnou kondenzací vlhkosti. Český normalizační institut, Praha, 1994
- ČSN EN ISO 10289: Metody korozních zkoušek kovových a jiných anorganických povlaků na kovových podkladech – Hodnocení vzorků a výrobků podrobených korozním zkouškám. Český normalizační institut, Praha, 2001
- ČSN EN ISO 3892: Konverzní povlaky na kovových materiálech – Stanovení plošné hmotnosti povlaku – Vážkové metody. Český normalizační institut, Praha, 2002
- ČSN EN ISO 3613: Chromátové konverzní povlaky na zinku, kadmiu, na slitinách hliníku se zinkem a zinku s hliníkem – Zkušební metody. Český normalizační institut, Praha, 2002
- PETERKA, M.: Povrchové úpravy automobilových součástí s povlaky ze zinkových mikrolamel – Systémy DELTA MKS. Kvalita, technika a technologie ve strojírenství. Sborník přednášek, Praha, 2003
- PROŠEK, T.: Konverzní a organické povlaky s chromem v oxidačním stavu VI a jejich alternativy. Projektování a provoz povrchových úprav: 30. konference s mezinárodní účastí, REPRO-SERVIS, Praha, 2004, s. 83-91
- IPPC: <http://www.ippc.cz/soubory/povrchupr/index.html>, Integrovaná prevence a omezování znečištění, Referenční dokument, 10/10/2003
- Environment: http://europa.eu.int/comm/environment/waste/elv_index.htm, Information sources, 10/02/2005

Adresa

Ing. Petr Verner, Ústav techniky a automobilové dopravy, Mendelova zemědělská a lesnická univerzita v Brně, Zemědělská 1, 613 00 Brno, Česká republika, e-mail: verner@mendelu.cz