

ALTERNATIVY CHROMÁTOVÁNÍ V PROTIKOROZNÍ OCHRANĚ GALVANICKY VYLOUČENÝCH ZINKOVÝCH POVLAKŮ

P. Verner, V. Chrást, K. Krahula, M. Zmrzlý, M. Čerňanský, J. Houdková, V. Vorlíček

Došlo: 5. října 2005

Abstract

VERNER, P., CHRÁST, V., KRAHULA, K., ZMRZLÝ, M., ČERŇANSKÝ, M., HOUDKOVÁ, J., VORLÍČEK, V.: *Chromate alternatives in zinc galvanized steel surface treatment*. Acta univ. agric. et silvic. Mendel. Brun., 2006, LIV, No. 1, pp. 135–144

Surface treatment of zinc galvanized steel is carried out usually using chromate based baths. These baths are used for improvement of the corrosion resistance and enhancement of the chemical adhesion of organic coatings. Anticorrosive effects of the chromium conversion coatings were not completely exceeded yet by another kind of passivation. Toxicity of Cr^{VI} is a basic problem of chromate conversion coats. This paper presents the main results and conclusions of experimental study on zinc conversion layers based on vanadates, using a good Cr^{VI} bath as reference. Anticorrosive mechanisms were compared by the corrosion tests in saline cabinet. Inhibition effects were characterized by scanning electron microscopy, by X-ray dispersive spectrometry (EDS) associated X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and Raman spectroscopy.

zinc galvanized steel, chromate free alternative passivation baths, salt spray, EDS, XRD, XPS, Raman spectroscopy

Nechráněné ocelové součásti jsou napadány korozi, což představuje nevratné povrchové a konstrukční ztráty materiálu. Zinkové povlaky používané na ochranu oceli proti atmosférické korozi se chovají jako obětovaná anoda. 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. Typickou konverzní úpravou jsou různé typy pasivačních vrstev nejčastěji na bázi Cr^{VI} a Cr^{III} .

Konverzní vrstva se používá jako ochranná vrstva oddalující počátek vzniku prvních korozních zplodin Zn, tzv. bílé koroze. Cr^{VI} má významný podíl na ochranné schopnosti konverzní vrstvy. Tato schopnost vychází z existence transportovatelné složky Cr^{VI} a minimálně rozpustné stabilní formy inhibitoru Cr^{III} . Při porušení konverzní vrstvy má Cr^{VI} tendenci trans-

portovat k místu porušení, přičemž dochází k tvorbě ochranné vrstvy spojené s částečnou nebo kompletní redukcí na Cr^{III} , popisované v literatuře jako tzv. self-healing (Kendig, 2003). Komplex Cr^{III} dodává vrstvě pevnost a tvrdost. Velká účinnost konverzních vrstev je zabezpečena jejich pevnou vazbou se základním kovem a vlastním inhibičním účinkem.

Používání pasivačních vrstev na bázi Cr^{VI} je však omezováno regulačními autoritami na celém světě pro svoje karcinogenní a mutagenní vlivy. Trendem posledních let se stalo hledání alternativní ochrany jako rovnocenné náhrady Cr^{VI} při zachování self-healing efektu vrstvy. Vhodným kandidátem se v současné chvíli jeví použití pasivačních vrstev na bázi Cr^{III} (silnovrstvá pasivace), případně v kombinaci s alternativním inhibitorem ve formě vanadičnanu, jejichž chování po expozici agresivního prostředí bude v článku popisováno.

CÍL PRÁCE

Cílem práce bylo vizuálně vyhodnotit korozní odolnost pasivačních vrstev vystavených působení agresivního prostředí NaCl a navrženými analytickými metodami ověřit chemické složení analyzovaných pasivačních vrstev.

MATERIÁL A METODY

Zkušební vzorky a technologie přípravy povrchu

Pro testování korozní odolnosti byly použity vzorky pokovené a pasivované u firem ROSTEX VYŠKOV, s. r. o. a PRAGOCHEMA, spol. s r. o.

Povrchová úprava byla provedena na ocelových vzorcích (jakost 11 320) o rozměrech 30x80x1 mm.

Mechanická příprava povrchu byla provedena broušením lamelovým kotoučem č. 80.

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 ve slabě kyselé zinkovací lázni s předpokládanou průměrnou tloušťkou 16 µm.

Pasivace, které byly aplikovány:

- 1) Silnovrstvá pasivace s obsahem Cr^{III}, **Slotopas HK10**, koncentrace 200 ml/l, expozice 60 s
- 2) Silnovrstvá pasivace s obsahem Cr^{III}, **Slotopas HK10 + Sr(VO₃)₂ · H₂O**, koncentrace 200 ml/l, expozice 60 s, Sr(VO₃)₂ · H₂O 0,63 g/l, expozice 120 s
- 3) Pasivace chromátováním s nízkým obsahem Cr^{VI}, **Pragokor Zn35K** koncentrace 12 ml/l, expozice 40 s.

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 částečně simulující vliv chloridových iontů působících v reálných podmínkách v okolí zasolených silnic v zimním období a také částečně simulující působení v podmínkách přímořských oblastí.

Specifikace korozní zkoušky provedené dle ČSN ISO 9227: teplota ve zkušební komoře (35±2) °C, koncentrace chloridu sodného (50±5) g/l, průměrná hodnota pH rozstříkovaného roztoku 6,9. Doba zkoušky 24, 48, 72, 96, 168, 192, 264, 360, 408, 528 hodin.

Vizuální kontrola vzhledu pasivačních vrstev vystavených působení NSS je jedna z nejjednodušších defektoskopických metod kontroly povrchu, která identifikuje typ povrchových vad. Cílem vizuálního hodnocení bylo zjištění doby do výskytu lokalizova-

ného napadení konverzní vrstvy projevující se bílošedými korozními zplodinami.

U pasivace č. 1 byly analyzovány první defekty Zn povlaku po 168 hod (0,1 % napadení) expozice NSS, 1% napadení po 264 hod NSS. Analýza vrypu u tohoto typu pasivace ukazuje na 0,1% napadení po 168 hod a 1% napadení po 264 hod expozice NSS.

U pasivace č. 2 byly analyzovány první defekty Zn povlaku po 192 hod (0,25% napadení) expozice NSS, 1% napadení po 360 hod NSS. Analýza vrypu u tohoto typu pasivace ukazuje na 0,1% napadení po 192 hod a 1% napadení po 360 hod expozice NSS.

U pasivace č. 3 byly analyzovány první defekty Zn povlaku po 360 hod (0,25% napadení) expozice NSS, 1% napadení po 408 hod NSS. Analýza vrypu u tohoto typu pasivace poukazuje na 0,5% napadení po 360 hod a 5% napadení po 408 hod expozice NSS.

EDS analýza povrchových vrstev

Měření byla prováděna pomocí elektronového mikroskopu MICROSPEC MODEL WDX-2A s analyzátozem MICROSPEC a také pomocí elektronového mikroskopu Quanta 600 (fy FEI) s analyzátozem SUTV-10650ME (fy Edax Boston).

Podmínky měření:

- urychlovací napětí: 20 kV
- náklon vzorku: 0.0
- náklon detektoru: 35°
- velikost vzorku: 15x15x1 mm.

Kvantitativní vyhodnocení bylo provedeno metodou kvantitativní korekce ZAF (dle protonových čísel Z, absorpčního efektu A a fluorescenčního zesílení F).

EDS analýza složení prvků pasivačních vrstev před a po expozici NSS je uvedena v tab. č. I, III, V:

- 1 – etalon,
- 2 – 192 hod expozice NSS,
- 3 – 408 hod expozice NSS – analýza vrypu,
- 4 – 528 hod expozice NSS.

EDS analýza napříč vrypem po expozici 192 hod NSS byla prováděna do vzdálenosti 60 µm od okraje vrypu po jednotlivých krocích popsaných pořadovými čísly (tab. č. II, IV, VI):

- 5 – okraj vrypu,
- 6 – 20 µm od okraje vrypu,
- 7 – 40 µm od okraje vrypu,
- 8 – 60 µm od okraje vrypu.

V grafickém znázornění jednotlivých EDS spekter jsou na ose x vyneseny hodnoty v eV a na ose y četnost pulsů.

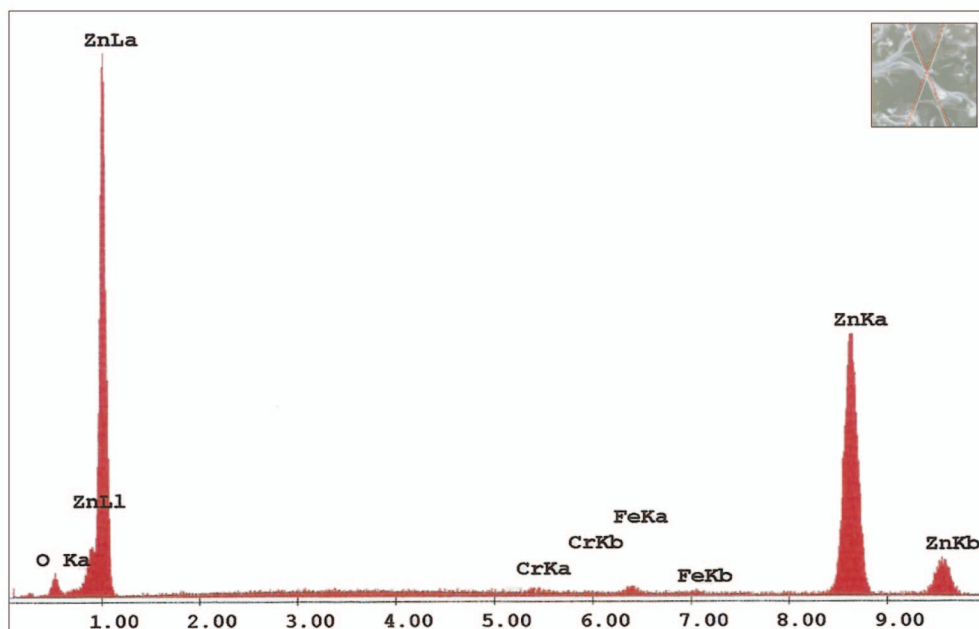
1) Silnovrstvá pasivace – Slotopas HK10

I: EDS analýza prvků po expozici NaCl

Vz. č.	1	2	3	4
Prvek	%hm			
Cl	0	0	3,02	13,35
V	0	0	0	0
Cr	1,67	1,48	0	0,86
Fe	0,75	1,25	18,66	16,62
Zn	97,58	97,27	78,33	69,17

II: EDS analýza prvků napříč vrypem

Poz.	5	6	7	8
Prvek	% hm			
O	6,25	6,49	0	0
Cr	0,73	1,27	0	0
Fe	1,29	1,02	1,14	1,13
Zn	91,73	91,22	98,86	98,87



1: EDS spektrum /192 hod. NSS/ + detail

Analýza prvků silnovrstvé pasivace Slotopas HK 10 směřuje k následujícím závěrům:

Působením agresivního prostředí NSS atmosféry se vlivem expozice (viz tab. č. I) snižuje množství Zn v povrchové vrstvě. Množství Cr také lineárně klesá, avšak v místě porušení (vzorek č. 3) se Cr vůbec nevyskytuje. Tuto skutečnost lze vysvětlit tím, že se jedná o netransportovatelnou a nerozpustnou formu Cr^{III} , která není schopna zacelit porušená místa povlaku. Od 408 hod expozice NSS se vyskytoval na povrchu vzorku také Cl, který se zde vysrážel působením prostředí NaCl. Narůstající přítomnost Fe byla analyzována pravděpodobně ve formě oxidů Fe z podkladové matrice, protože analýza byla soustředěna převážně do míst porušení povlaku.

Analýza vrypu v jednotlivých vzdálenostech od kraje vrypu (viz. obr. č. 1 a tab. č. II) ukazuje na obsah Fe (cca 1 %) z podkladové ocelové matrice a také na většinový podíl Zn. Přítomnost O je běžná při tomto způsobu analýzy, protože se jedná o zoxidovanou povrchovou vrstvu. Přítomnost Cr v analyzovaném vrypu byla potvrzena pouze na okraji vrypu, což opět jediň potvrzuje, že se jedná o netransportovatelnou formu inhibitoru. Zn povlak není tedy v místě vrypu chráněn žádným inhibičním prvkem, což při uvažování inhibičního účinku pasivační vrstvy postrádá svůj význam v protikorozi ochraně kovů.

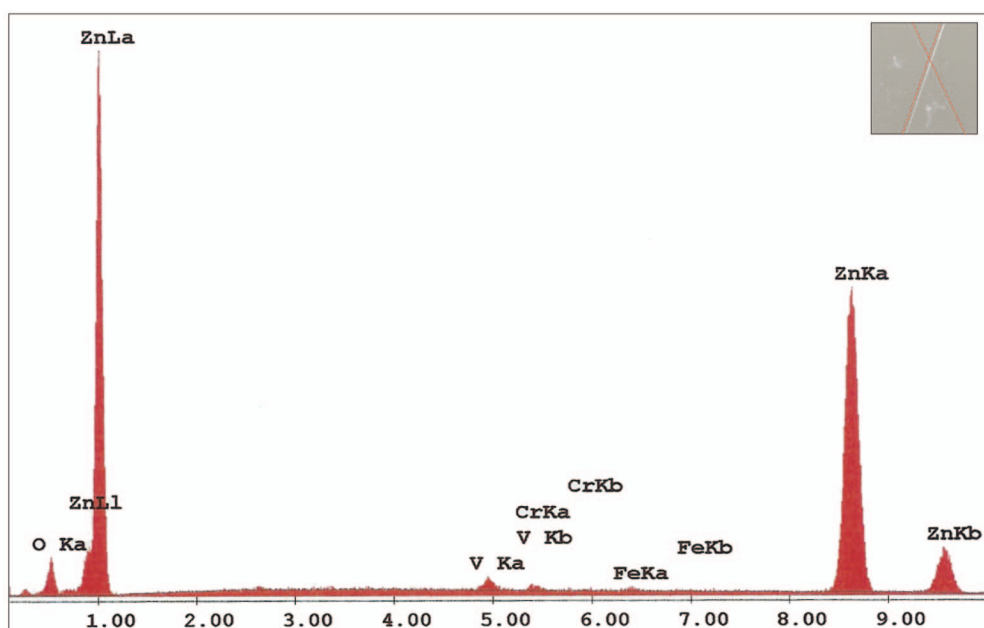
2) Silnovrstvá pasivace – Slotopas HK10 + $\text{Sr}(\text{VO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

III: EDS analýza prvků po expozici NaCl

Vz. č.	1	2	3	4
Prvek	% hm			
Cl	0	0	0,67	1,49
V	0,99	0,80	0,63	0,50
Cr	1,08	0,96	0,55	0,47
Fe	0	0,18	0,66	0,72
Zn	97,93	98,06	97,49	96,82

IV: EDS analýza prvků napříč vrypem

Poz.	5	6	7	8
Prvek	% hm			
O	8,36	10,69	7,35	8,06
Cl	0	0,8	0,68	0
V	1,22	2,55	1,11	0,63
Cr	0,5	0,37	0	0,89
Fe	0,46	0,66	1,01	0,50
Zn	89,46	84,74	88,39	89,92



2: EDS spektrum /192 hod. NSS/ + detail

Analýza prvků silnovrstvé pasivace Slotopas HK 10 s inhibiční vrstvou $\text{Sr}(\text{VO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ poukazuje na následující závěry.

V analyzované vrstvě se vyskytoval kromě základních prvků Zn a Cr také V (viz tab. č. III). Vanad podle literatury (Nazarov, preprint) má ve vodném prostředí možnost transportovat do míst porušení obdobně jako Cr^{VI} , což by také vysvětlovalo přítomnost V (0,63 %) v místě vrypu (vzorek č. 3). Předpokládána ochranná funkce transportovatelné formy vanadu v místě porušení sebou také pravděpodobně spojuje bariérový efekt za přítomnosti Cr^{III} , který je také

v místě vrypu přítomen (0,55 %). Množství Fe a Cl u tohoto typu pasivace narůstalo velmi pozvolna. Lze tedy hovořit o ochranné vrstvě o stupeň lepší oproti samostatné silnovrstvé pasivaci.

Analýza vrypu v jednotlivých vzdálenostech od okraje vrypu (viz obr. č. 2 a tab. č. IV) ukazuje na obsah V (téměř trojnásobná hodnota oproti plošné analýze), jehož přítomnost byla potvrzena ve všech místech napříč vrypem, tudíž lze potvrdit, že se skutečně jedná o transportovatelnou formu inhibitoru, která v souvislosti s bariérovým efektem Cr^{III} vytváří funkční antikorozi povlak.

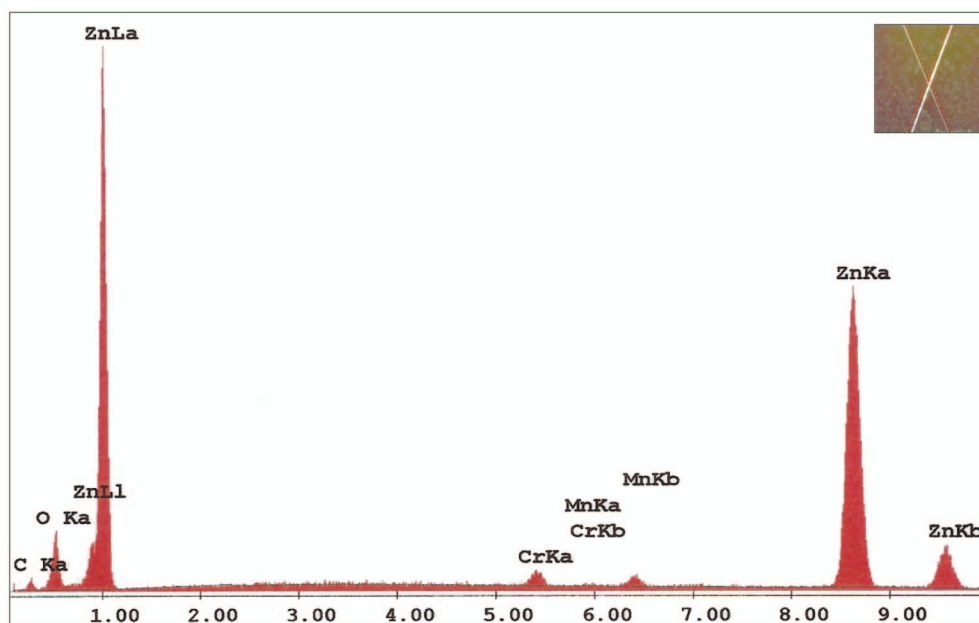
3) Pasivace chromátováním – Pragokor Zn35K

V: EDS analýza prvků po expozici NaCl

Vz. č.	1	2	3	4
Prvek	% hm			
Cl	0	0	0	0
V	0	0	0	0
Cr	9,34	5,96	2,75	5,63
Fe	0	0	0	0
Zn	90,66	94,04	97,25	94,37

VI: EDS analýza prvků napříč vrypem

Poz.	5	6	7	8
Prvek	% hm			
C	11,46	0	0	27,66
O	12,23	10,56	4,71	5,54
Cr	1,49	1,53	0	0,83
Mn	0,05	0,08	0	0
Fe	0	1,69	1,82	1,33
Zn	74,77	86,13	93,46	64,64



3: EDS spektrum /192 hod. NSS/ + detail

Analýza prvků pasivace chromátováním Pragokor Zn35K byla zvolena jako referenční povlak. Tento povlak je poměrně tenký, proto penetrace elektrony zasáhne při EDS analýze hlouběji do zinku a výsledná analýza ukazuje na následující závěry.

V analyzované vrstvě (viz tab. č. V) se vyskytoval převážně Zn. Dalším analyzovaným prvkem byl identifikován Cr (téměř 10 % před expozicí NSS). Přítomnost Fe ani Cl se nepotvrdila. Jelikož se touto metodou analýzy nedá přesně stanovit, zda se jedná o Cr^{III} nebo Cr^{VI} , je potřeba konstatovat, že uvedené množství odpovídá součtu obou oxidačních stavů Cr. V místě porušení se pravděpodobně jedná pouze o nerozpustnou formu Cr^{III} (vyplývá to z difuzního mechanismu transportu Cr^{VI}).

Analýza vrypu v jednotlivých vzdálenostech od okraje vrypu ukazuje na obsah Fe (cca 1,5 %) z pod-

kladové ocelové matrice a také na většinový podíl Zn (cca 80 %). Přítomnost O je běžná při tomto způsobu analýzy, protože se jedná o zoxidovanou povrchovou vrstvu. Přítomnost Mn pochází zřejmě z podkladové oceli. Pokud budeme uvažovat, že identifikované množství Mn je na mezi detekce, může se tedy jednat i o chybu měření. Přítomnost uhlíku může být místně způsobená absorpcí vzdušného CO_2 v hydrátové vrstvě pasivace, což vede k tvorbě uhličitanu. Jiným zdrojem C může být také kontaminace při přípravě vzorku. Přítomnost Cr byla potvrzena téměř ve všech místech napříč vrypem. Opět nelze touto metodou potvrdit oxidační stupeň Cr, ale lze předpokládat, že se jedná o omezeně rozpustnou formu Cr^{III} inhibitoru, který po difuzi Cr^{VI} do místa vrypu zredukoval na Cr^{III} a bariérově v tomto místě chrání kov.

XRD analýza povrchových ochran

Měření byla prováděna pomocí práškového difraktometru Huber u výkonného zdroje rentgenového záření s rotující anodou (fy Rigaku) s Göblovým zrcadlem. Na prohledávání práškové difrakční databáze PDF-2 byl použit program Bede ZDS Search Match.

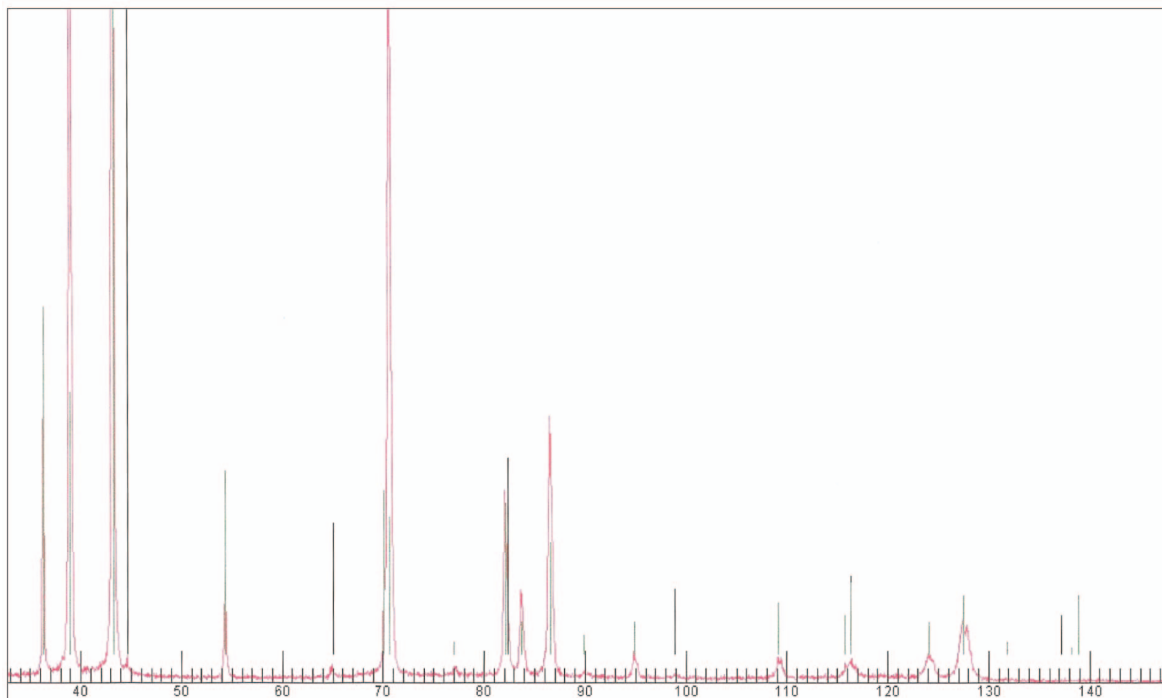
Podmínky měření byly následující:

- napětí na rentgence: 55 kV, proud 300 mA
- režim měření: $\theta : 2\theta$
- měřený obor úhlů: od 5 do 150 stupňů (2θ)
- krok: 0.05 stupně (2θ)
- měřicí doba: 5 sekund na jeden krok
- rotace vzorku: v rovině jeho povrchu
- velikost vzorku: 35x35x1 mm
- doba expozice NSS: 192 hod.

Na difrakčním záznamu je na ose x vynesena úhel 2θ a na ose y je znázorněna difraktovaná intenzita. V příslušném obrázku je červeně vyznačen průběh difraktované intenzity a pro kontrolu jsou vloženy svislé

čáry, které udávají polohu difrakčních linií standardů hledaných, resp. uvažovaných krystalických fází a jejich popis je následující: černé (Fe), zelené (Zn).

XRD analýza silnovrstvé pasivace Slotopas HK 10 s inhibiční vrstvou $\text{Sr}(\text{VO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ vyjadřuje, že na ocelovém substrátu je prakticky čistý zinek. Na difrakto gramu (Obr. č. 4) jsou vidět jenom linie Fe ze substrátu a linie Zn, který je v povrchové vrstvě výrazně dominantní fází. Semikvantitativní fázová analýza pomocí zmíněného prohledávacího programu dává pro složení povrchové vrstvy výsledek: Zn (99,3 %) a Cr (0,7 %). Lze se tedy domnívat, že v povrchové vrstvě je i čistý Cr, avšak CrO_2 , CrO_3 ani další oxidy Cr nejsou prokázány i přes fakt, že se jedná o vzorek po expozici NSS. Nejsilnější reflexe předpokládané fáze $\text{Sr}(\text{VO}_3)_2$ na difrakčním záznamu není vidět a podobně ani čistý vanad nelze prokázat. Předpokládaná pasivační konverzní vrstva je pravděpodobně směsí fází Cr, oxidů Cr a $\text{Sr}(\text{VO}_3)_2$ malých objemových podílů, takže v našem experimentálním uspořádání jejich přítomnost metoda XRD neprokázala.



4: Difrakční záznam pasivovaného vzorku

XPS analýza povrchových ochran

Měření byla prováděna pomocí fotoelektronového spektrometru ADES-400 (VG Scientific), ke sběru dat a vyhodnocení naměřených intenzit byl použit software SPECTRA firmy RON UNWIN, Scientific Instrument Consultant, UK.

Podmínky měření byly následující:

- budící energie: 1253,6 eV (Mg $K\alpha$)
nebo 1486,6 eV (Al $K\alpha$)
- průletová energie elektronů analyzátozem: 100 eV
- typická doba záznamu spekter:
vzorek č. 1–125 min

vzorek č. 2–133 min

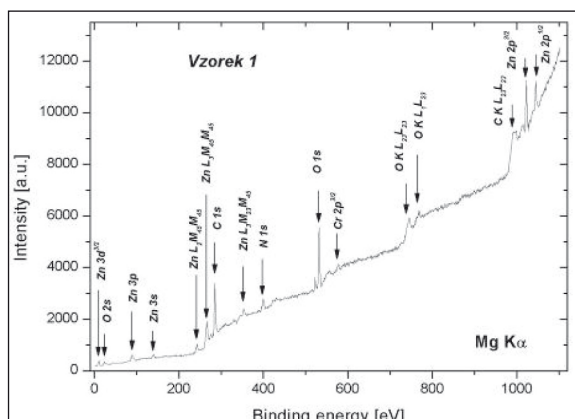
vzorek č. 3–113 min

- informační hloubka (odhad): 5 nm
- velikost vzorku: 15x15x1 mm
- doba expozice NSS: 192 hod

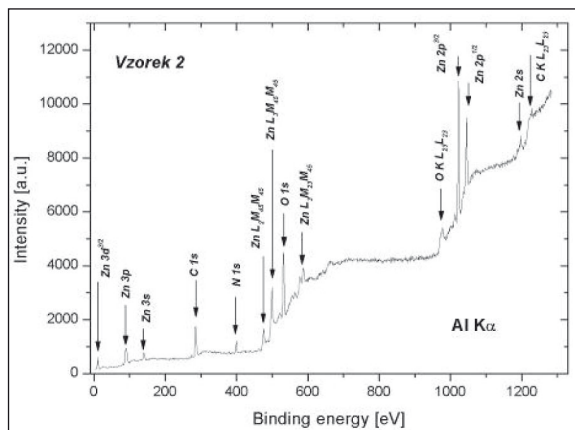
Výsledky XPS analýzy povrchové vrstvy jednotlivých typů pasivací ukazují na následující zastoupení prvků, viz tab. č. VII.

VII: Výsledky analýzy zastoupení prvků v povrchové oblasti jednotlivých vzorků (hmotnostní %)

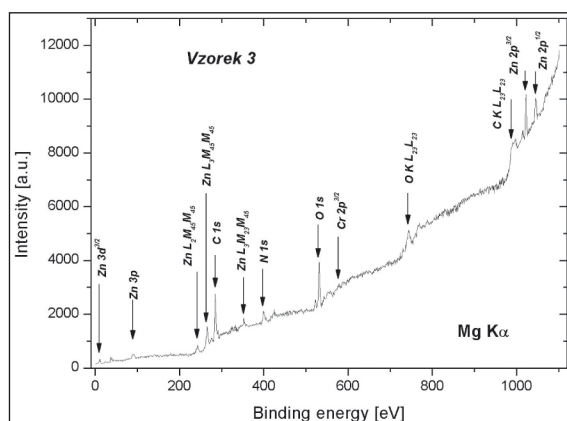
Vz.	C	O	Zn	Cr	N	Pozn.
1	45,8	21,7	19,4	6,6	6,4	Zn 3p
	40,3	19,1	29,2	5,7	5,6	Zn 2p
2	33,4	26,5	34,8	5,3	0	Zn 3p
	25,7	20,3	49,8	4,2	0	Zn 2p
3	43,9	20,8	16,0	9,2	10,1	Zn 3p
	39,6	18,7	24,4	8,2	9,1	Zn 2p



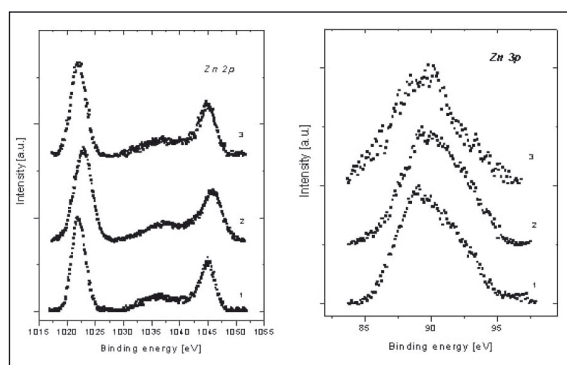
5: XPS spektrum zinkové konverzní vrstvy – pasivace č. 1



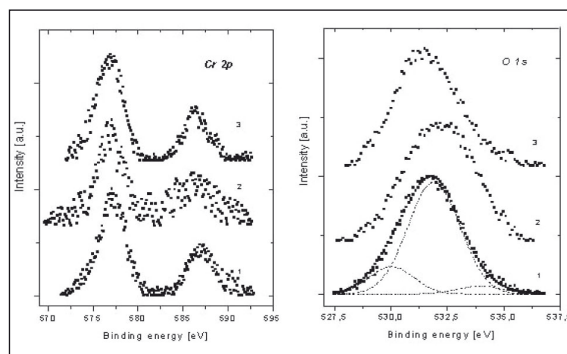
6: XPS spektrum zinkové konverzní vrstvy – pasivace č. 2



7: XPS spektrum zinkové konverzní vrstvy – pasivace č. 3



8: XPS spektrum Zn 2p linií, Zn 3p linií



9: XPS spektrum Cr 2p linií, O 1s linií

Naměřená XPS spektra jednotlivých typů pasivací (obr. č. 5–7) potvrzují základní složení pasivačních vrstev získaných EDS analýzou (viz tab. č. VII). Z výsledků vyplývá, že pasivační vrstvy (vzorky č. 1, 2) obsahují hlavní prvky Zn s oxidačním číslem 2+ a Cr s oxidačním číslem 3+. Předpokládaný výskyt V nebyl díky vysoké povrchové citlivosti zaznamenán. Z toho vyplývá, že V je zabudován pod povrchem, v hloubce přesahující přibližně 5 nm. Pasivační vrstva vytvářená chromátováním (pasivace č. 3) obsahovala také hlavní prvky Zn s oxidačním číslem

2+ a Cr s oxidačním číslem 3+. Oxidační stav Cr lze vysvětlit expozicí vzorku v NSS atmosféře, kde se Cr s oxidačním číslem 6+ transportuje do místa porušení. Působením agresivního prostředí Cl⁻ iontů se Cr^{VI} redukuje na Cr s oxidačním číslem 3+, který byl analyzován v povrchové vrstvě exponovaného vzorku.

U naměřených spekter bylo odečteno pozadí dle Shirleyho a provedena korekce na nabíjení. V povrchové vrstvě byly navíc oproti EDS analýze naměřeny také prvky C, N (vyjma vzorku č. 2) a O. Výskyt těchto prvků ve vzorcích je zřejmě důsledkem kontaktu povrchu se vzduchem a technologie přípravy konverzní vrstvy vzorku.

Všechny vzorky byly měřeny při energii průchodu elektronů analyzátozem 100 eV (střední rozlišení v energii, vyšší intenzity naměřených linií), protože koncentrace Zn a Cr v povrchové oblasti vzorků byly většinou nízké. Jak ukazuje tabulka složení prvků jednotlivých vzorků, je koncentrace Zn vypočtená ze Zn 2p linie téměř dvojnásobná než v případě Zn 3p linie. Znamená to, že Zn není homogenně rozložen ve směru kolmém k povrchu vzorku a jeho koncentrace na povrchu je výrazně vyšší než pod povrchem. Ostatní prvky Cr a O jsou rozloženy přibližně rovnoměrně.

XPS analýza Cr, zahrnující Cr 2p^{3/2} linie (viz obr. č. 9) ukazuje, že Cr se v povrchové vrstvě vyskytuje převážně ve formě Cr³⁺ (Cr(OH)₃, CrO(OH) a ZnCr₂O₄) (Moulder, 1992).

U XPS spekter Zn, Zn 2p linie a Zn 3p linie (viz obr. č. 8) je pozorován posun maxim vzorku č. 2. Zn je zde přítomen převážně ve formě Zn²⁺ (ZnO, Zn(OH)₂).

Analýza s použitím Ramanovy spektroskopie

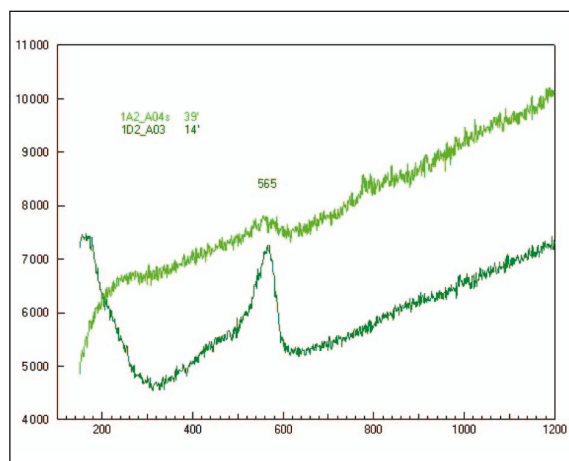
Měření byla prováděna na ramanovském mikroskopu Ramascope 1000 (Renishaw). Jako budicí záření sloužila čára 633 nm HeNe laseru. Polarizace rozptýleného záření nebyla zkoumána.

Cílem měření bylo přispět ke zjištění, zda inhibitory difundují do míst porušení. Bylo tedy měřeno na řadě míst vrypů, které byly na vzorcích vytvořeny ještě před expozicí NSS, pro pasivace č. 2 (Slotopas HK10 + Sr(VO₃)₂·H₂O) a pasivace č. 3 (Pragokor Zn35K). Doba expozice NSS, po které byly vzorky analyzovány, činila 192 hodin.

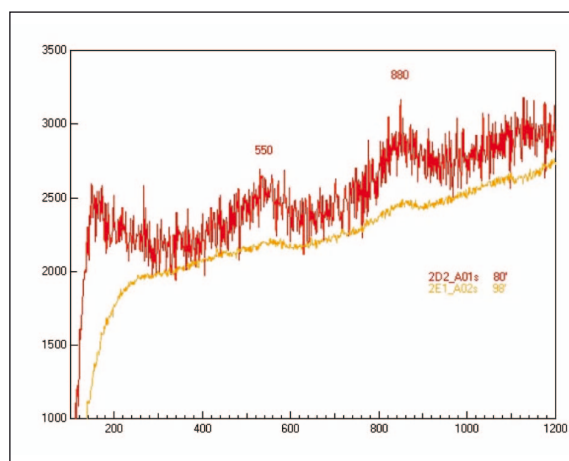
Režim měření byl zvolen tak, aby případné poškození vzorku bylo co nejmenší: u pasivace č. 2 s hustotami 600 W/cm², v ojedinělých případech až 6000 W/cm², u pasivace č. 3 nejčastěji 300 W/cm², nejvýše 600 W/cm².

Typická spektra jsou uvedena v obrázcích 10 a 11, kde je intenzita rozptýleného záření (relat. jedn.) vynesena v závislosti na Ramanově posuvu (cm⁻¹). Označení bylo zvoleno následující: číslo vzorku s pasivační vrstvou (1) místo na vzorku (A2)_číslo spek-

tra (A04s) → 1A2_A04s. Pro lepší přehlednost jsou křivky a popisy k nim barevně odlišeny. U popisu je rovněž uvedena doba, po kterou bylo dané místo ozářováno (doba akumulace je obvykle kratší).



10: Spektra naměřená v místě vrypu – pasivace č. 2



11: Spektra naměřená v místě vrypu – pasivace č. 3

V Ramanových spektrech sloučenin chromu jsou píky v oblasti 500–600 cm⁻¹ (Ramsey, 2001; Baraton, 1994; Maslar, 2001) známkou přítomnosti Cr^{III}, nad 800 cm⁻¹ Cr^{VI} (Hurley, 2003). Píky v oblasti 850–1000 cm⁻¹ mohou sloužit ke stanovení koncentrace Cr^{VI} (Nazarov, preprint). Přítomnost dalších oxidů kovů modifikuje frekvenci a strukturu píků spojených s kmity tetraedru Cr^{VI}O₄ (Ramsey, 2004). Pro smíšený oxid Cr^{III}–Cr^{VI} je charakteristický pík u 860 cm⁻¹.

Naměřená spektra můžeme interpretovat následujícím způsobem. Ve vzorku s pasivací č. 2 (obr. 10) pozorujeme ionty Cr^{III} (pás u 565 cm⁻¹), ve vzorku s pasivací č. 3 (obr. 11) ještě i Cr^{VI} (pás u 880 cm⁻¹). Je možné, že k dominantnímu pásu u 565 cm⁻¹ (obr. 10) přispívá i ZnO (Xu, 1997).

Mezi sloučeninami, které se u pasivace č. 2 mohou vyskytovat, je podle (Nazarov, preprint) i $\text{Sr}(\text{VO}_3)_2$. Pátrání v literatuře ukázalo, že informací o vanadičnanu strontnatém existuje celá řada, avšak informace o jeho vibračních frekvencích se nepodařilo objevit.

Podobně jako v oxidech chromu jsou však i ve spektrech vanadičnanu dominantní valenční vibrace vazeb $\text{V}-\text{O}$ v oblasti $800\text{--}1050\text{ cm}^{-1}$ (Frost, 2005, Hardcastle, 1991). V této oblasti jsme u vzorku s pasivací č. 2 žádné pásy nepozorovali.

SOUHRN

Navržené analytické metody hodnocení ochranné účinnosti jednotlivých typů pasivačních vrstev potvrzují chování Cr inhibitoru v jednotlivých oxidačních stavech v prostředí NSS.

U navržené silnovrstvé pasivační vrstvy s přídavkem inhibiční vrstvy obsahující $\text{Sr}(\text{VO}_3)_2$ byla potvrzena lepší antikoroziční účinnost povlaku oproti samostatné silnovrstvé pasivaci obsahující pouze inhibitor Cr^{III} . EDS analýza dokonce prokázala schopnost tohoto inhibitoru difundovat místem porušení vrstvy a společně s bariérovým efektem Cr^{III} tvoří funkční ochranný povlak v korozičním prostředí.

galvanicky zinkovaná ocel, pasivační lázně bez obsahu chromátů, solná komora, EDS, XRD, XPS, Ramanova spektroskopie

LITERATURA

- NAZAROV, A., THIERRY, D., PROŠEK, T., LEBOZEC, N.: Protective action of vanadate at defected areas organic coatings, 2005, preprint
- MOULDER, J. F., STICKLE, W. F., SOBOL, P. E., BOMBEN, K. D.: Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, Perkin-Elmer Corporation, 1992
- RAMSEY, J. D., XIA, L., KENDIG, M. W., MCCREERY, R. L.: Raman spectroscopy of monolayers formed from chromate corrosion inhibitor on copper surfaces, Corrosion Science 43 (2001) 1557
- BARATON, M. I., BUSCA, G., PRIETO, M. C., RICCHIARDI, G., SANCHEZ ESCRIBANO, V.: Differentiation of mono-oxo and polyoxo and of monomeric and polymeric vanadate, molybdate and tungstate species in metal oxide catalysts by IR and Raman spectroscopy, J. Sol. State Chem. 112 (1994) 9
- RAMSEY, J. D., MCCREERY, R. L.: Raman microscopy of chromate interactions with corroding aluminum alloy 2024-T3, Corrosion Science 46 (2004) 1729
- MASLAR, J. E., HURST, W. S., BOWERS, W. J., HENDRICKS, J. H., AQUINO, M. I., LEVIN, I.: In situ Raman spectroscopic investigation of chromium surfaces under hydrothermal conditions, Applied Surface Science 180 (2001) 102
- HURLEY, B. L., MCCREERY, R. L.: Structural Studies of Self Assembled Monolayers, J. Elchem. Soc. 150 (2003) B367
- XU, J., ZHANG, J., DING, W., YANG, W., DU, Y., ZUO, J., XU, C., ZHANG, Y., DU, Z.: Spectroscopic and structural characterization of electrochemically grown ZnO quantum dots, Solid State Commun. 101 (1997) 467
- FROST, R. L., ERICKSON, K. L., WEIER, M. L., CARMODY, O.: Raman and infrared spectroscopy of selected vanadates, Spectrochim. Acta A Mol Biomol Spectrosc. 61 (2005) 829
- HARDCASTLE, F. D., WACHS, I. E.: Gas phase infrared spectroscopy of mono- and divanadium oxide, The Journal of Chemical Physics 95 (1991) 5031
- KENDIG, M. W., BUCHHEIT R. G.: Corrosion inhibition of aluminum and aluminum alloys by soluble chromates, chromate coatings, and chromate-free coatings. Corrosion Vol. 59, No. 5 (2003), pp. 379–400, ISSN 1466-8858

Adresa

Ing. Petr Verner, Ph.D., Doc. Ing. Vlastimil Chrást, CSc., Ústav techniky a automobilové dopravy, Mendelova zemědělská a lesnická univerzita v Brně, Zemědělská 1, 613 00 Brno, Česká republika, e-mail: verner@mendelu.cz, e-mail: chrast@mendelu.cz, Ing. Karel Krahula, Ústav fyziky materiálu, Akademie věd České republiky Brno, e-mail: krahula@ipm.cz, Ing. Martin Zmrzlý Ph.D., Strojní fakulta, VUT Brno, e-mail: zmrzly@fch.vutbr.cz, Ing. Marian Čerňanský CSc., Ing. Jana Houdková, RNDr. Vladimír Vorlíček CSc., Fyzikální ústav, Akademie věd České republiky Praha, e-mail: cernan@fzu.cz, e-mail: houdkova@fzu.cz, e-mail: vorlicek@fzu.cz