Příspěvek k charakterizaci a tvorbě konverzních povlaků na bázi ceru

P. Pokorný, T. Tribulová (*)

Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Ústav kovových materiálů a korozního inženýrství
(*)Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Ústav chemické technologie restaurování památek

Úvod

Povlakování konverzními povlaky je v protikorozní ochraně kovů a jejich slitin v technické praxi široce rozšířená metoda vzhledem k rozsáhlé a jednoduché aplikovatelnosti za současné dostupnosti a spolehlivosti povlaků. Již počátkem 40. let minulého století dosáhly fosfátové a chromátové konverzní povlaky celosvětového rozšíření. Fosfátové povlaky se tehdy užívaly pro usnadnění ukotvení na nich nanášených organických nátěrů a zvýšení celkové protikorozní ochrany vůči atmosférické korozi [1]. Užívány byly rovněž při profilování ocelových dílů tvářením. Chromátové povlaky se velice snadno rozmohly jako konečná ochranná i dekorativní úprava, případně také jako mezivrstva při nanášení nátěrů. Používají se v povrchové úpravě zinku, hliníku, cínu a často i mosazi. Vzniklý amorfní povlak je složen z hydratovaných chromanů (Cr^{VI}) a oxohydroxidů trojvalentního chromu. Šestivalentní chróm má významný podíl na ochranné schopnosti povlaku. Nespornou výhodou je, že i při jeho porušení je schopen opět vytvářet pasivační film. Chromany zároveň působí jako účinné inhibitory koroze. Komplex trojmocného chrómu dodává povlaku pevnost a tvrdost [1,2]. Přestože Inhibiční ochranné systémy na bázi Cr^{VI} vykazují unikátní vlastnosti v protikorozní ochraně kovů, je regulačními autoritami na celém světě vyvíjen tlak na omezení a dokonce zákaz jejich používání. Důvodem snahy o omezování používání přípravků s šestimocným chrómem jsou důkazy o jeho karcinogenitě a obecné toxicitě. Cílem výzkumu v oblasti povrchových úprav za posledních 20 let je snaha o nalezení ekvivalentní náhrady k chromátovým povlakům. Do současnosti se nepodařilo najít náhradu se spektrem inhibičních vlastností jako má šestivalentní chróm. Ovšem s progresivním vývojem chemické metalurgie se rozšiřují „nové“ konverzní povlaky na bázi kovů vzácných zemin, především pak ceru, které svojí účinností v protikorozní ochraně částečně dosahují účinnosti chromátů [3,4].

Povlaky na bázi ceru

Cer je šedivě bílý, vnitřně přechodný kovový prvek, druhý člen skupiny lanthanoidů. Vzhledově připomíná železo, je však významně tvárnější a velmi měkký. Na rozdíl od železa je prvkem velice reaktivním - za zvýšené teploty (80 °C) hoří na vzduchu za vzniku velice stabilního CeO_2. S vodou reaguje za vzniku vodíku a velice snadno se rozpouští v minerálních kyselinách. Ve sloučeninách se vyskytuje jako Ce^{III}, na rozdíl od ostatních lanthanoidů je stabilní i jako Ce^{IV}. Soli cerité jsou obvykle bílé, soli čtyřvalentního ceru jsou žluté až oranžové [5,6].

Konverzní povlaky na bázi ceru vycházejí z lázní obsahujících cerité ionty a jsou tvořeny hydratovanými oxidy ceru ve třetím, případně čtvrtém mocenství. Kvalitní povlak dosahuje tloušťky pouze 150-300 nm a je amorfní skladby pouze s náznaky krystalové struktury. Bylo ověřeno, že tímto konverzním povlakem lze vylepšovat protikorozní vlastnosti hořčíku, hliníku, zinku a jejich slitin, částečně lze takto povlakovat i měď [7].

V počátcích hledání náhrady ke konverzním povlakům na bázi šestimocného chromu se při povlakování cerem využívalo lázní s poměrně vysokou koncentrací sloučenin jako $Ce(NO_3)_3$ a $CeCl_3$. Pro vytvoření uzavřeného povlaku bylo třeba často více jak dvouhodinové expozice v míchané lázni za teplot blízkých varu vody. Z důvodů zkrácení expozičních časů byly navrženy procesy tepelné, chemické případně elektrochemické aktivace povrchu. Z ekonomických důvodů bylo nezbytné redukovat především pracovní teplotu na přijatelných 50 °C a rovněž ze stejných důvodů snížit obsah drahých solí. V současnosti jsou doporučovány lázně s koncentrací aktivních solí, již výše zmiňovaných $Ce(NO_3)_3$ a $CeCl_3$, někdy literatura doporučuje i $Ce(CO_3)_2$, případně $Ce(CH_3COO)_3$ v intervalu přibližně 0,005-0,5 $mol.dm^{-3}$. Pro dobrou funkci pracovních lázní je podobně jako u jiných lázní konverzních povlaků nutné pracovat v rozmezí hodnot pH 1,5-2,5. Lázně se upravují přídavkem kyseliny dusičné nebo kyseliny ortho-fosforečné. Dále je doporučována velice kvalitní předúprava povrchu s případnou aktivací. Výzkum zaměřující se na hledání vhodných aktivátorů usnadňujících tvorbu konverzního povlaku je zatím v počátcích. Literatura doporučuje z fosfátových lázní osvědčené polyfosforečnany titanu, látky jako glycinát mědi či boritany. Při samotném povlakování je doporučováno do pracovních lázní dále přidávat malá množství rozpustných sloučenin mědi a niklu, které svojí cementací usnadňují vylučování povlaku, ovšem takto vzniklé povlaky mohou mít zhoršenou korozní odolnost v důsledku galvanické koroze. Výzkum se koncem minulého století zaměřil i na možné urychlovače tvorby povlaku. V současnosti je doporučován pouze peroxid vodíku, jehož užitím lze v koncentracích 0,1-0,15 $mol.dm^{-3}$ zkrátit expoziční čas až na přibližně 12 minut. U lázní upravených kyselinou dusičnou je peroxid vodíku doporučován jen zřídka, neboť jsou oxidační a aktivační schopnosti kyseliny dusičné považovány za dostatečné. Vlastním důvodem přídavků H_2O_2 je urychlení precipitační reakce usnadněním průběhu katodické reakce. Další výhodou plynoucí z přídavku peroxidu je vhodné zvýšení oxidace iontů Ce^{III} na Ce^{IV} v roztoku, což vede ke vzniku povlaku na bázi oxo/hydroxidů ceru s větším podílem CeO_2 [8,9]. Bylo prokázáno, že s rostoucím podílem CeO_2 roste korozní odolnost povlaků.

V některých studiích bylo naznačeno, že peroxid vodíku se může podílet na tvorbě přechodových meziproduktů nezbytných pro vylučování povlaku. Tato skutečnost ovšem nebyla nikdy analyticky prokázána. Někdy pro zlepšení korozní odolnosti je jako finální úprava doporučováno ponořit povlakovaný vzorek ještě do lázně kyseliny fosforečné a dihydrogenfosforečnanů alkalických kovů. Cílem je obsadit neobsazený povrch železnatým fosfátem [7,8,9].

Mechanismus tvorby povlaku je založen na úvodní korozní reakci, kdy na mikroanodách dochází přednostně k rozpouštění kovu za vzniku kationů a na mikrokatodách probíhá katodická reakce rozkladu vody (v případě dvojmocného kovu zobrazuje tyto procesy systém rovnic 1.) Hydrolýzou vody za spolupůsobení hydroxidových aniontů z katodické reakce vznikají hydratované oxidy ceru (viz systém rovnic 2) [10].

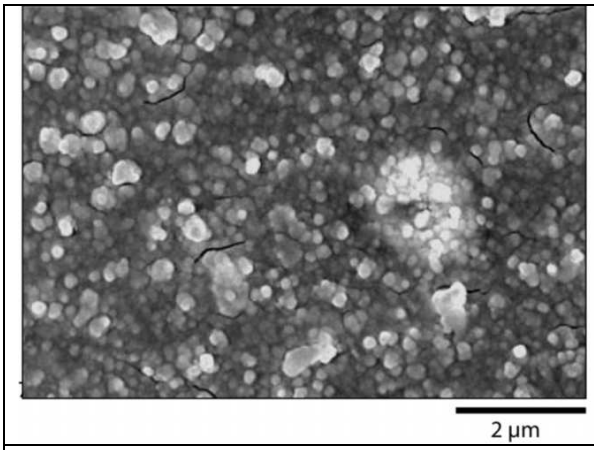
$$Me \rightarrow Me^{2+} + 2e^{-}$$
$$2H_2O + 2e^{-} \rightarrow 2OH^{-} + H_2$$

systém rovnic 1

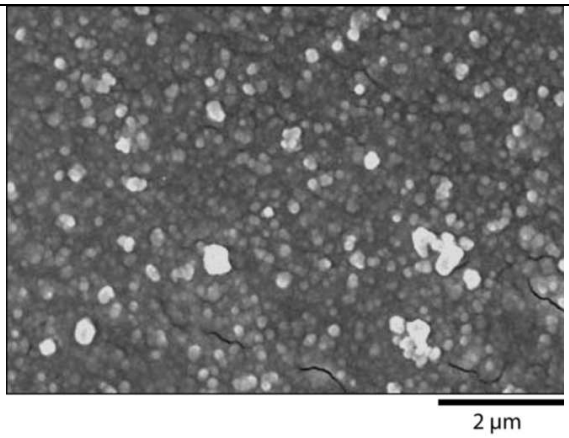
$$Ce^{3+} 3H_2O \rightarrow Ce(OH)_3 + 3H^{+} \; a \; případně \; nebo:$$
$$Ce^{3+} 2H_2O \rightarrow Ce(OH)_2^{2+} + 2H^{+} + e^{-} \; a \; následně:$$
$$Ce(OH)_2^{2+} \rightarrow CeO_2 + 2H^{+}$$

systém rovnic 2

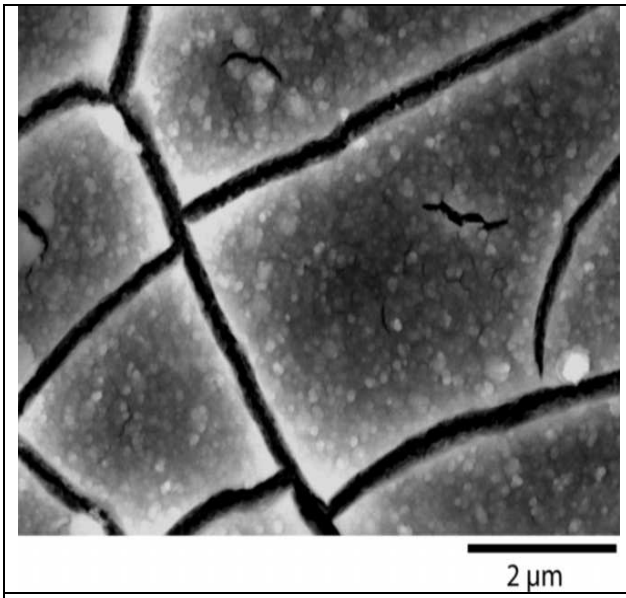
Na průběh jednotlivých reakcí má majoritní vliv také hodnota pH roztoku, druh povlakovaného kovu nebo slitiny, kvalita a druh předúpravy a především přítomnost katalyzátorů a urychlovačů v pracovní lázni. Aktivační a urychlovací schopnosti různých organických látek přidávaných do lázní nebyly do současnosti dostatečně objasněny. Na obrázku 1, pořízeného pomocí rastrovací elektronové mikroskopie (SEM), je vidět amorfní povlak (pouze s náznakem krystalové struktury) na slitině 7075-T6. Na obrázku 2 je vidět povlak po 336 hodinách expozice v neutrální solné mlze, dle normy ASTM B 117. Povlak je vizuálně téměř identický s původním. Na obrázku 3 je vidět povlak ze snímku 1 pod větším zvětšením [8,11,12].



Obr. 1. Morfologie povrchu povlaku ceru na slitině hliníku 7075-T6 [11].



Obr. 2. Morfologie povrchu povlaku céru na slitině hliníku 7075-T6 po zkoušce v solné mlze dle normy ASTM B 117 [11,12].



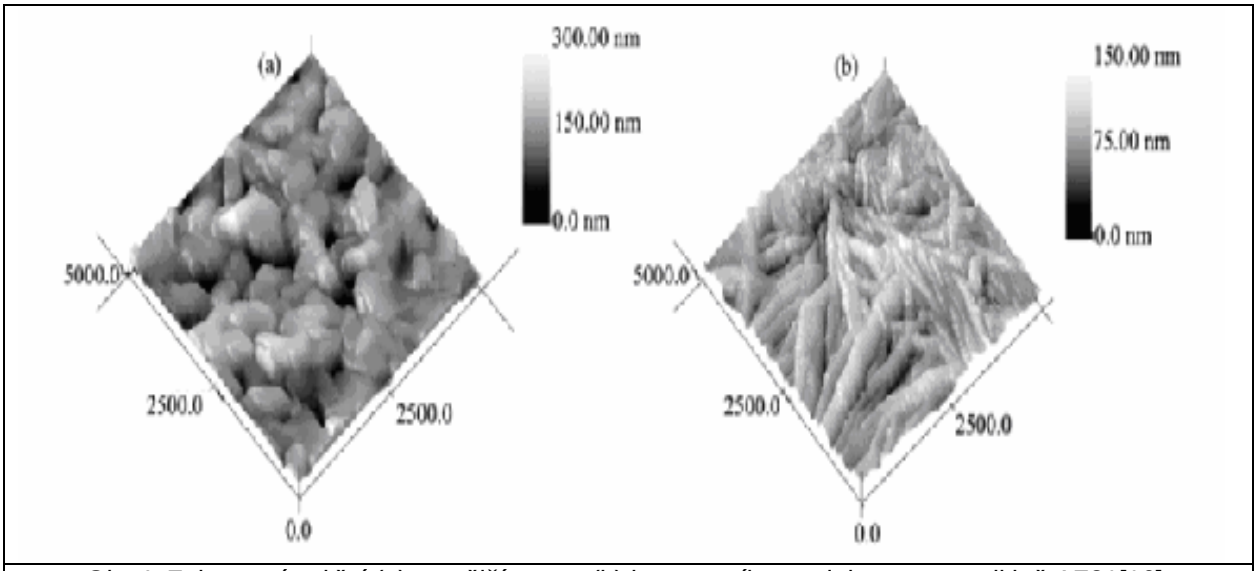
Obr.3. Morfologie povrchu povlaku ceru na slitině hliníku 7075-T6, větší zvětšení [11].

Konverzní povlaky ceru na slitinách hořčíku

Odborná literatura zabývající se povlaky na bázi ceru sleduje možnosti a důsledky nanášení těchto povlaků na slitiny hořčíku. Zabývá se povlakováním nejrozšířenějších slitin hořčíku a to jsou elektrony (Mg-Al-Zn). Povlakování těchto slitin představuje lákavý způsob velice levného zvýšení jejich horších korozních vlastností.

Z odborných studií je dokázáno, že povlaky ceru na těchto slitinách obsahují opět oxo/hydroxidy, jak ve třetím, tak čtvrtém mocenství a často dosahují vyšší tloušťky než 300 nm. Díky vysoké reaktivnosti slitin hořčíku s pracovní lázní, lze připravit jakostní povlaky i v roztocích o vyšší hodnotě pH (např. 3,6) a za snížené teploty (25 °C). Nevýhodou ovšem je nezbytné prodloužení dob expozic až na 30 minut. Skladba povlaku je však odlišná, než bylo uvedeno výše. Na těchto slitinách se vytváří povlak s dvouvrstvou strukturou, přičemž morfologie obou vrstev je odlišná [13]. Vnitřní, k podkladu velice přilnavá vrstva, je tvořená nepravidelnými částicemi o velikosti i desítek nanometrů. Naopak tenčí a hůře přilnavá vnější vrstva je tvořená o něco drobnějšími trubicovitými útvary. Na základě měření samovolného korozního potenciálu v okyselených roztocích bylo ověřeno, že limitujícím faktorem ovlivňujícím korozní odolnost slitin je nedostatečná bariérová ochrana špatně přilnavé vnější vrstvy [14].

Byla rovněž podrobně studována kinetika vzniku konverzního povlaku na slitinách. Lze ji popsat křivkou parabolického průběhu. Prvotní přímý kontakt povrchu slitiny s pracovní lázní zapříčiní předpokládaný rychlý průběh precipitace vnitřní vrstvy povlaku. Rychlost tvorby je udávána rychlostí tvorby hydroxidových iontů nebo anodickou reakcí, tj. rozpouštěním hořčíku. Na povrchu slitiny se postupně tvoří hydroxidy a oxidy ceru (Ce^{III}/Ce^{IV}). K další tvorbě povlaku je nezbytná difúze reagujících iontů a molekul přes již vzniklou vrstvu. Rychlost formace povlaku se tedy postupně zpomaluje. Vnější vrstva je pak tvořena precipitovanými hydroxo/oxidy na již vzniklé primární vrstvě. Popis kinetiky reakcí vzniku povlaku podporuje závěr o příčinách dobré adheze mezi slitinou a vnitřní vrstvou povlaku a naopak nízké adheze mezi oběma vrstvami. Pomalejší kinetika tvorby vnější vrstvy má za následek odlišný tvar vzniklých částic a rozdílnější složení obvykle s menším množstvím oxidů ceru [15,16,17]. Na obrázku číslo 4 je vidět morfologie obou vrstev.

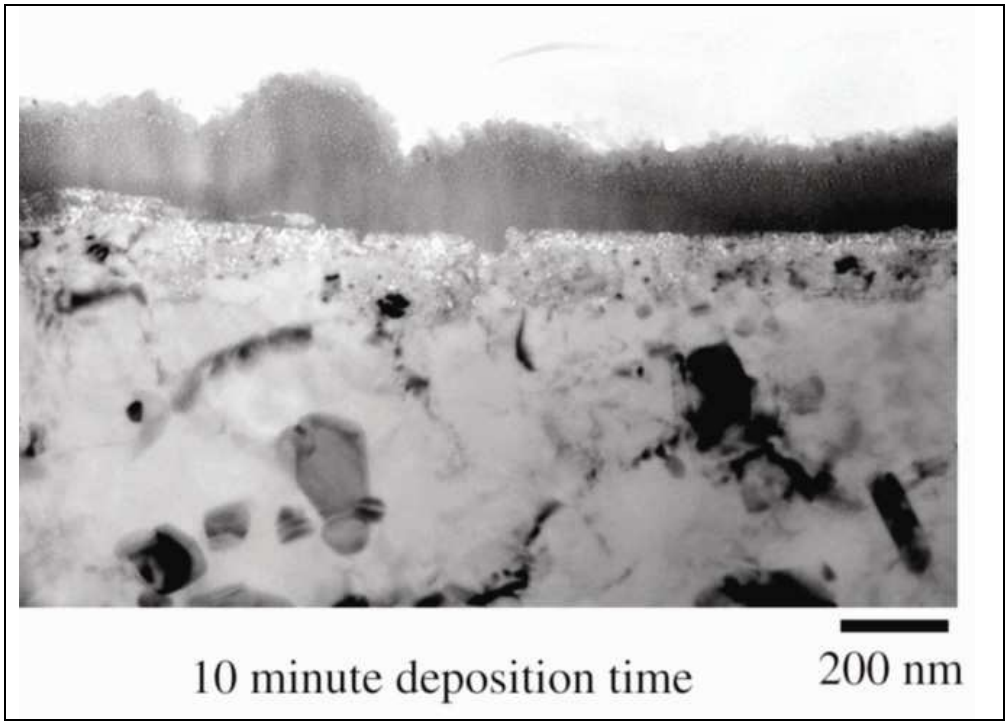


Obr.4. Zobrazení vnitřní (a) a vnější vrstvy (b) konverzního povlaku ceru na slitině AZ31[16].

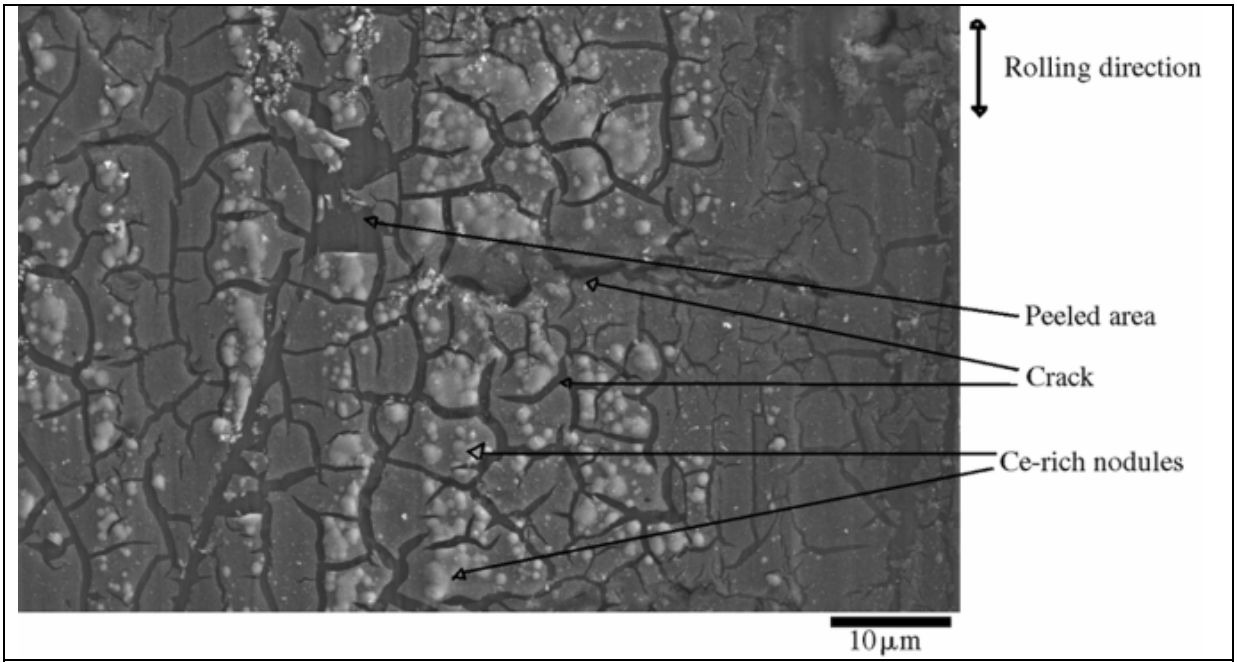
Konverzní povlaky ceru na hliníku a jeho slitinách

Rovněž na slitinách hliníku byla ověřována možnost tvorby jakostních povlaků ceru. Studie se zaměřují především na povlakování atraktivních dynamicky se rozšiřujících slitin Al-Mg. Jedná se o precipitačně nevytvrditelné slitiny hliníku s obsahem hořčíku nepřesahující 6 hm. %. Tyto slitiny vynikají výbornou svařitelností, vysokou pevností (v porovnání s ostatními precipitačně nevytvrditelnými slitinami hliníku), korozní odolností v mořské vodě a relativně nízkou cenou. Proto jsou tyto slitiny tradičně široce využívány v automobilovém, leteckém a hlavně námořním průmyslu [18]. Ovšem našly uplatnění i při výrobě například nápojových obalů. Jejich korozní odolnost je limitována galvanickou korozí zapříčiněnou intermetaliky [Al(Mg,Mn,Fe)] v jejich struktuře. Inermetalika představují mikrokatody a dochází na nich ke katodické reakci redukce kyslíku na hydroxidové aniony. Tato reakce je spojena s anodickým rozpouštěním okolní hliníkové matrice. Z důvodů lokalizované koroze probíhá intenzivní výzkum v oblasti ochrany těchto slitin konverzními povlaky na bázi ceru, případně lanthanu. Bylo prokázáno, že ionty ceru fungují jako velice účinné katodické inhibitory koroze. Nerozpustné sloučeniny ceru precipitují v místech katodických článků (intermetalické fáze), kde dochází právě k inhibici katodických reakcí. Důsledkem toho zpomaluje i anodická reakce [9,19,20].

Konverzní povlaky na bázi ceru našly v současnosti uplatnění v povrchové úpravě obalů nápojových plechovek z hliníku a jeho slitin. Na obrázku 5 je zobrazen kompaktní povlak ceru na slitině 7075-T6. Obrázek 6 pak zobrazuje morfologii tohoto povlaku.



Obr.5. Snímek TEM příčného řezu slitiny 7075-T6 s povlakovaným povrchem nanokrystalickými oxidy ceru [9].



Obr.6. Morfologie povrchu konverzního povlaku na bázi ceru na slitině hliníku 7075-T6. Na snímku jsou vidět parakrystalické uzly s vysokým podílem CeO_2, rovněž také povlakem nepokrytá místa a praskliny [9].

Konverzní povlaky ceru na zinku

Zinek je kov s velmi dobrými korozními vlastnostmi ve většině atmosférických prostředí a ve vodách. Je proto často vyhledávaným materiálem v protikorozní ochraně, kde je v rozhodující míře aplikován jako povlak. Samotné užití zinkových slitin je omezené. Stálost galvanických povlaků zinku v atmosférických podmínkách byla v minulosti zvyšována právě chromátováním [21]. Proto rovněž na zinku jsou testovány možné náhrady chromátových povlaků, nejčastěji konverzní povlaky ceru.

Rovněž v případě zinku bylo ověřeno, že chlorid ceritý je velice efektivním katodickým inhibitorem koroze. Povlak hydratovaných oxidů ceru může významně zpomalovat rychlost katodické reakce. Na zinku vyloučený povlak má poněkud odlišné složení, než tomu bylo u slitin hořčíku a hliníku. Obsahuje menší podíl úzce nespecifikovaných hydratovaných oxidů ceru, $Ce(OH)_3$, významný podíl Ce_2O_3, menší množství $Zn(OH)_2$ a rovněž menší množství ZnO. Úvodní korozní reakce jsou zobrazeny v systému rovnic 1. Vznik jednotlivých komponent povlaku ceru na zinkovém podkladu ukazuje systém rovnic 2 [22].

$$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$$
$$O_2 + 2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2O_2 + 2OH^- \qquad \text{systém rovnic 1}$$
$$H_2O_2 + 2e^- \rightarrow 2OH^-$$

$$Zn^{2+} + 2OH^- \rightarrow Zn(OH)_2$$
$$Zn(OH)_2 \rightarrow ZnO + H_2O \qquad \text{systém rovnic 2}$$
$$Ce^{3+} + 3OH^- \rightarrow Ce(OH)_3$$
$$2Ce(OH)_3 \rightarrow Ce_2O_3 + 3H_2O$$

Lázně pro povlakování zinku obsahují nejčastěji $Ce(NO_3)_3$, často jsou modifikovány přídavkem Na_3PO_4, $Mg(NO_3)_2$ a $Zn(NO_3)_2$ a produkují povlak tloušťky i 400 nm.

Často citovanou výhodou chromátových povlaků je jejich schopnost obnovovat se v případě porušení (self-healing proces). U silnějších povlaků ceru na zinku se tato schopnost rovněž prokázala.

V případě povlakování zinku se konverzní povlaky ceru jeví jako adekvátní náhrada. Jejich korozní odolnost bývá v různých normovaných zkouškách srovnávána. Z výsledků je zřejmé, že povlaky ceru někdy dosahují odolnosti povlaků chromátových. Ovšem schopnost samohojitelnosti v případě povlaků na bázi ceru je pouze omezená [23,24].

V současnosti bývají tyto povlaky testovány i jako ochrana zinkovaných výztuží do betonu. Ovšem jejich účinnost v prostředích o vysoké alkalitě pórového roztoku betonu je spíše sporadická.

[1] Kreibich V.; *Progresivní a netradiční technologie povrchových úprav,* Seminář povrchových úprav, Ed.; 2008.

[2] Kraus, V. *Povrchy a jejich úpravy*, 1.st ed.; ZČU Plzeň: Plzeň, 2000.

[3] Krejčík, V. *Povrchová úprava kovů I*, 1.st ed.; SNTL: Praha, 1987.

[4] Prošek, T.; et al. Konverzní a organické povlaky s chromem v oxidačním stavu VI a jejich alternativy. *Koroze a ochrana materiálu* **2005**, *49* (2), 27–33.

[5] Greenwood N.N., Earnshaw A. *Chemie prvků (svazek II)*, Informatorium: Praha, 1993.

[6] Cotton F.A., Wilkinson J.*, Anorganická chemie, souborné zpracování pro pokročilé*, ACADEMIA, Praha 1973

[7] W. G. Fahrenholtz, M. J. O'Keefe, H. Zhou, J.T. Grantb, Characterization of cerium-based conversion coatings for corrosion protection of aluminum alloys, Surface and Coatings Technology **2002**, 155, 208–213.

[8] X. Lin, An Environmentally Compliant Cerium-Based Conversion Coating for Aluminum Protection, PhD Thesis, University of Missouri-Rolla, 1998.

[9] H. Zhou, Characterization of Conversion Coating on 7075-T6 Al Alloy, M.S. Thesis, University of Missouri-Rolla, 2001.

[10] Bohm S, Greef R, McMurray H N, Powell S M, Worsley D A. Kinetic and mechanistic studies of rare earth-rich protective film formation using in situ ellipsometry. Journal of the Electrochemical Society **2000**, 147 (9), 3286.

[11] B. F. Rivera, B. Y. Johnson, M. J. O'Keefe, W. G. Fahrenholtz, Deposition and characterization of cerium oxide conversion coatings on aluminum alloy 7075-T6, Surface and Coatings Technology **2004**, 176, 349–356.

[12] Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus, ASTM B117-97, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA, 1997

[13] B.Y. Johnson, J. Edington, A. Williams, S. Hayes, M.J., O'Keefe, TEM and electron diffraction investigations of nanostructured cerium oxide / hydroxide deposits obtained by different deposition methods, submitted to Materials Chemistry and Physics.

[14] B.R.W. Hinton, D.R. Arnott, N.E. Ryan, Mater. **1984**, Forum 7, 211.

[15] Li Lingjie, Lei Jinglei, Yu Shenghai, Tian Yujing, Jiang Qiquan, Pan Fusheng, Formation and characterization of cerium conversion coatings on magnesium alloy, Journal of Rare Earths **2008**, 26 (3), 383.

[16] Lin C S, Fang S K. Formation of cerium conversion coatings on AZ31 magnesium alloys. Journal of the Electrochemical Society **2005**, 152 (2): B54.

[17] Zhang Yongjun, Yan Chuanwei, Wang Fuhui. Rare earth conversion treatment for Mg and its alloys and their corrosion performance. Corrosion Science and Protection Technology **2001**, 13,467.

[18] Vojtěch D., *Kovové materiály,* 1.st ed, Vydavatelství VŠCHT-Praha, Praha 2006.

[19] Dai Dahuang, Zhou Kesong, Yuan Zhenhai. Surface Technology Science for Modern Materials. Beijing: Metallurgy Industry Press, **2004**, 584.

[20] Shyu J Z, Otto K, Watkins W L H, Graham G W, Belitz R K, Gandhi H S. Characterization of Pd/γ-alumina catalysts containing ceria. Journal of Catalysis **1988**,114: 23.

[21] Černý M., *Korozní vlastnosti kovových konstrukčních materiálů,* SNTL, Praha 1984.

[22] Kunitsugu, A. Treatment of zinc surface with cerium(III) nitrate to prevent zinc corrosion in aerated 0.5 M NaCl. *Corros. Sci.* **2001**, *43*, 2201–2215.

[23] Kunitsugu, A. Prevention of zinc corrosion in oxygenated 0.5 M NaCl by treatment in a cerium (III) nitrate solution and modification with sodium hexadecanoate. *Corros. Sci.* **2006**, *48*, 3298–3308.

[24] Kunitsugu, A. A self-healing protective film prepared on zinc by treatment in a $Ce(NO_3)_3$ solution and modification with $Ce(NO_3)_3$. *Corros. Sci.* **2005**, *47*, 1285–1298.

[25] Kunitsugu, A. Improvement in the self-healing ability of a protective film consisting of hydrated cerium(III) oxide and sodium phosphate layers on zinc. *Corros. Sci.* **2003**, *45*, 451–464.