Zkoumání mechanismu koroze vrchních vrstev (TopCoat) na zinku a slitinách zinku

Verane Possi Levermann, Peter Hülser, Václav Kříž

Kombinace galvanického pokovu a zinkových lamel vyžaduje nejen důkladný výběr základních vrstev (zinek, zinek-nikl atd.), pasivací a TopCoatu, ale i parametrů procesu. U daných systémů se pro dosažení nejlepší korozní odolnosti doporučuje nanášet TopCoat do 24 hodin po galvanickém pokovu. Tepelná úprava vrstvy za účelem odstranění vodíkové křehkosti před nanesením TopCoatu vede zejména u zinko-niklových vrstev ke zvýšení korozní odolnosti. Také rozsah pH použité pasivace musí být užší, pokud se aplikuje TopCoat. U daných TopCoatů nebyl pozorován žádný vliv složek, např. hliníkových lamel nebo pigmentů, na korozní odolnost. Obecně platí, že TopCoaty na bázi polyesterů poskytují lepší korozní vlastnosti než systémy na bázi epoxidů. Bariérový efekt a propustnost vykazují významný vliv na korozní chování. Vysoký bariérový efekt a nízká propustnost TopCoatu může vést k pasivnímu zinkovému, zinko-niklovému povrchu. Koroze bude probíhat pouze na poškozených místech (póry, trhliny atd.). Existence poměru málo aktivního a vysoce pasivního povrchu může vést k důlkové (lokální) korozi v chloridovém prostředí. Následuje zrychlené korozní napadení zinkového / zinko-niklového povrchu a bodová tvorba červené koroze. Optimální poměr aktivního a pasivního povrchu zabraňuje důlkové korozi a vede k vysoké protikorozní ochraně.

1. Úvod

TopCoaty a utěsnění jsou v galvanických procesech základní. Při galvanickém pokovu na závěsu se TopCoat nanáší přímo po pasivaci. V bubnových procesech se poměrně často využívá samostatná linka, kde se používá jednoduchá vyhřívaná odstředivka. V těchto odstředivkách se TopCoaty a utěsnění suší, pouze v několika případech dochází k polymeraci. Bariérový účinek TopCoatů vede k silné ochraně proti korozi v kombinaci s optickými aspekty a tribologickými vlastnostmi (např. koeficient tření). V posledních letech se uplatňují stále sofistikovanější odstředivky používané pro povlaky zinkových lamel /1/. Tyto odstředivky poskytující tzv. naklápěcí mechanismus nebo planetární systém. Díky tomu je vrstva, nanesená na povrch, homogennější a tloušťka vrstvy může být větší. Následné vypálení TopCoatů v pecích při teplotách 180-250 °C vede k polymeraci a umožňuje použití polyesterových, epoxidových a akrylátových pryskyřic.
V rámci této publikace jsou popisovány pouze vrstvy TopCoat, které se aplikují v odstředivkách pro nanášení zinkových lamel s následnou polymerací v peci.
Pro dosažení nejlepších výsledků je třeba optimálně sladit celý systém pokovu zinkem či slitinou zinku, pasivace a vrstev TopCoat. Pokud jde o TopCoat, je třeba se zabývat otázkou, který systém poskytuje nejlepší kombinaci a jak různé složky TopCoatu a různých pryskyřic ovlivní korozní vlastnosti celého systému. Za účelem zkoumání této otázky byly na galvanicky pokovený zinek a zinkové slitiny aplikovány různé modelové systémy v transparentní, stříbrné a černé barvě (obr. 1) na bázi akrylátových, epoxidových a polyesterových pryskyřic. Kromě toho byl studován vliv předúpravy (pasivace galvanické vrstvy) s ohledem na korozní vlastnosti.
K charakterizaci různých systémů povlaků byla použita elektrochemická měření (impedanční spektroskopie, měření potenciálu), zavedené korozní testy (DIN EN ISO 9227 NSST, ACT II podle Volvo VCS 1027, 1449) a skenovací elektronová mikroskopie.

2. Experimenty

Ocelové panely (10 x 20 cm) byly odmaštěny a poté opatřeny následujícími systémy:
Galvanický pokov alkalickým systémem zinek-nikl (Ni = 12-15 %, 10 µm) + tlustovrstvá pasivace (bez kobaltu) + nástřik:

a. Transparentní TopCoat na bázi polyesteru

b. Transparentní TopCoat na bázi epoxidu

c. Černý TopCoat na bázi polyesteru

d. Černý TopCoat na bázi epoxidu

e. Stříbrný TopCoat na bázi polyesteru

f. Stříbrný TopCoat na bázi epoxidu

Šrouby se šestihrannou hlavou (M10-1,5 x 65) byly pokoveny zinkem či slitinou zinek-nikl (Ni = 12-15 %) (10 µm) a pasivovány tlustovrstvou pasivací bez fluoridů v odstředivce Sidasa ZT3:

g. Černý TopCoat na bázi akrylátu, ve vodě

h. Stříbrný TopCoat na bázi epoxidu

Všechny TopCoaty jsou na bázi rozpouštědel (kromě TopCoat g.) a po aplikaci byly vytvrzovány 30 minut při 210 °C (kromě TopCoatů a. a g. při 150 °C).

Elektrochemická měření

Kromě toho byl použit potenciostat PGSTAT302N se softwarem GPES od společnosti Metrohm s plochou vzorkovací kyvetou a tři elektrodovou konfigurací. Pracovní elektroda má plochu 10,17 cm2, jako referenční elektroda byla použita SCE (0,2412 V vs. NHE 25 °C). Všechny potenciály použité ve studii byly převedeny do stupnice standardní vodíkové elektrody (SHE). Jako protielektroda byla použita platinová síťka. Měření se prováděla v elektrolytu používaném pro testy neutrální solnou mlhou (NSST) podle normy ISO 9227:
Tento roztok byl připraven rozpuštěním 50 g/l chloridu sodného (p.a.) ve vodě DI (<10 µS/cm). Vodivost roztoku je 70 mS/cm (21 °C), pH 6,9, teplota 35 °C.

Hodnoty potenciálu otevřeného obvodu (OCP) byly měřeny po dobu jedné hodiny a následně byla provedena impedanční spektroskopie:
Počáteční potenciál: OCP, amplituda potenciálu: 5 mV, frekvence: 100 kHz - 10 mHz
Na stejném měřicím místě bylo měření opakováno po 1 h, 24 h, 48 h, 72 h, 144 h a 168 h. Každé měření bylo opakováno pro kontrolu reprodukovatelnosti. Během měření OCP a impedance byla teplota elektrolytu 35 °C, mezitím byla snížena na pokojovou teplotu (22 °C). Vyhodnocení měření impedance bylo provedeno pomocí Bodeho diagramu, celková impedance byla měřena při 500 mHz. Před prvním a po posledním měření impedance byla provedena analýza hustoty pórů optickým mikroskopem.

Měření korozní odolnosti

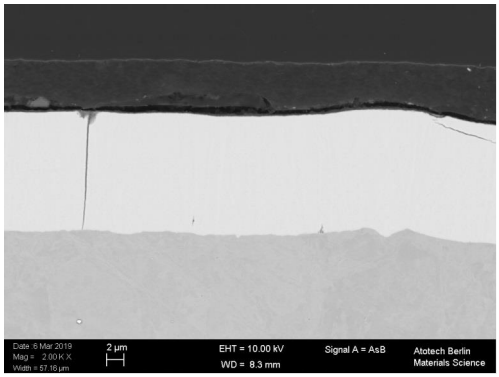
Měření korozní odolnosti bylo provedeno pomocí zkoušky neutrální solnou mlhou (NSST podle normy DIN EN ISO 9227) a cyklických korozních zkoušek (ACT II podle normy Volvo VCS 1027, 1449). Pro NSST byl vždy jeden panel poškrábán (až na základní materiál).

Skenovací elektronový mikroskop

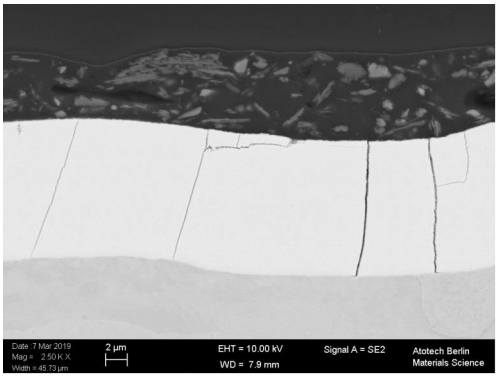
Zinko-niklované panely byly potaženy vrstvou TopCoat a testovány v elektrolytu pro NSST po dobu 0 h, 144 h a 312 h při 22 °C. Po uplynutí doby byly panely opláchnuty vodou DI a vysušeny. Poté byly připraveny výbrusy a analyzovány pomocí SEM/EDX. Ve středu panelů byla vyznačena měřicí místa. Tloušťky vrstev byly měřeny magnetickou indukční technikou 10krát před a 10krát po ponoru.

3. Během skladování vykazují různé nátěrové systémy výrazné rozdíly

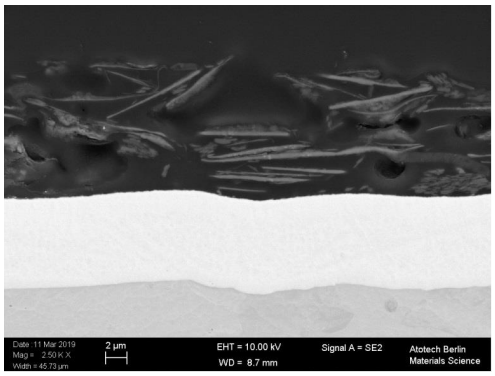
Zkoušky byly provedeny na různých modelových systémech v transparentní, stříbrné a černé barvě. Tyto systémy vykazují výrazné rozdíly (obr. 1). V černém TopCoatu jsou vidět různé pigmenty, ve stříbrném TopCoatu jsou viditelné hliníkové lamely, v transparentním TopCoatu je čistá pryskyřice.



Obr. 1a. transparentní TopCoat



Obr. 1b: černý TopCoat



Obr. 1c: stříbrný TopCoat

Obr. 1: Řez transparentním (Obr. 1a), černým (Obr. 1b) a stříbrným (Obr. 1c) TopCoatem na zinko-niklovém podkladu s pasivací.

Během ponoru pasivovaných zinko-niklových panelů s vrstvami TopCoatů (a-f) po dobu 312 h v roztoku 5 % chloridu sodného (viz tabulka 1) bylo možné pozorovat výrazné změny povrchu a nárůst tloušťky vrstvy. S výjimkou stříbrného TopCoatu na bázi polyesteru vykazují všechny ostatní TopCoaty nárůst tloušťky vrstvy o 0,5-0,8 µm. Pokud by do vrstvy TopCoatu difundovala pouze voda, očekávalo by se zvýšení tloušťky o 0,1 - 0,15 µm /5/, což vede k závěru, že i u panelů bez povrchových změn dochází k difúzi iontů do vrstvy a k začátku koroze na rozhraní zinek-nikl / Top Coat. Na rozdíl od NSST a cyklického korozního testu bylo možné pozorovat delaminaci vrstvy. Důvodem je položení panelu v elektrolytu, což vede k nízkému transportu korozních produktů (např. hydroxidových iontů). Je známo, že zejména hydroxidové ionty vedou k delaminaci nátěrového systému /6/. Podobné panely byly použity pro impedanční spektroskopii a byly ponořeny do 5 % roztoku chloridu sodného při 22 °C. Měření byla provedena při teplotě 35 °C na stejném místě. Na začátku pokusu a na jeho konci (168 h) bylo provedeno pozorování hustoty pórů mikroskopem (tabulka 2). V místě měření nebyla pozorována tvorba bílé koroze nebo odlupování.

Tabulka 1: Nárůst tloušťky vrstvy a změny povrchu po 312h v 5 % roztoku chloridu sodného při 22 °C

Vrchní vrstva	0 h µm	312 h µm	Navýšení tloušťky vrstvy µm	Poznámky
Polyester transparentní	6.0	6.5	0.5	Žádná změna povrchu
Epoxid transparentní	7.1	7.9	0.8	Bílá koroze
Polyester černý	5.7	6.5	0.8	Delaminace
Epoxid černý	4.1	4.8	0.7	Delaminace
Polyester stříbrný	5.7	5.8	0.1	Žádná změna povrchu
Epoxid stříbrný	5.3	5.9	0.6	Delaminace

Vrstva: zinek-nikl (Ni: 14 %) + transparentní/iridiscentní tlustovrstvá pasivace bez Co

Tabulka 2: Změna hustoty pórů během stárnutí v 5 % elektrolytu chloridu sodného při 22 °C

Vrchní vrstva	Hustota pórů / 2,1 mm ^{2}	
	0 h	168 h
Polyester transparentní	1	0
Epoxid transparentní	30	53
Polyester černý	78	55
Epoxid černý	16	54
Polyester stříbrný	35	24
Epoxid stříbrný	14	24

5 % roztok chloridu sodného, 22 °C

U všech TopCoatů na bázi epoxidu bylo možné pozorovat zvýšení hustoty pórů, zatímco u TopCoatů na bázi polyesteru nebylo navýšení pozorováno. Na začátku každého měření impedanční spektroskopie byl po dobu jedné hodiny měřen i volný korozní potenciál (OCP). V tabulce 3 jsou uvedeny hodnoty potenciálu v závislosti na době ponoru.
Všechny pasivované zinko-niklové vrstvy v kombinaci s TopCoatem vykazují pozitivnější OCP (s výjimkou polyester stříbrný) než u vrstev bez TopCoatu. Volné korozní potenciály jsou zápornější než u železa. S délkou ponoru se potenciály stávají mírně pozitivnějšími nebo se blíží OCP železa. Vzhledem k vysokému izolačnímu účinku TopCoatu není možné provést měření potenciálu v neaktivní oblasti /5/. Zinko-niklová vrstva se v této oblasti chová pasivně. Potenciály souvisejí s defekty a poškozením. I když je potenciál blízko železa, tak víceméně nelze pozorovat korozi. Zatímco voda rychle difunduje do pryskyřice, difúze iontů (chloridů) je silně ztížena (M. Stratmann a kol.), což povede k rozsáhlé difúzní dvoj-vrstvě na rozhraní zinek-nikl / Top Coat a bylo zjištěno, že je hlavní příčinou nízké korozní rychlosti /5/.

Tabulka 3: Volný korozní potenciál (OCP) v závislosti na době ponoru

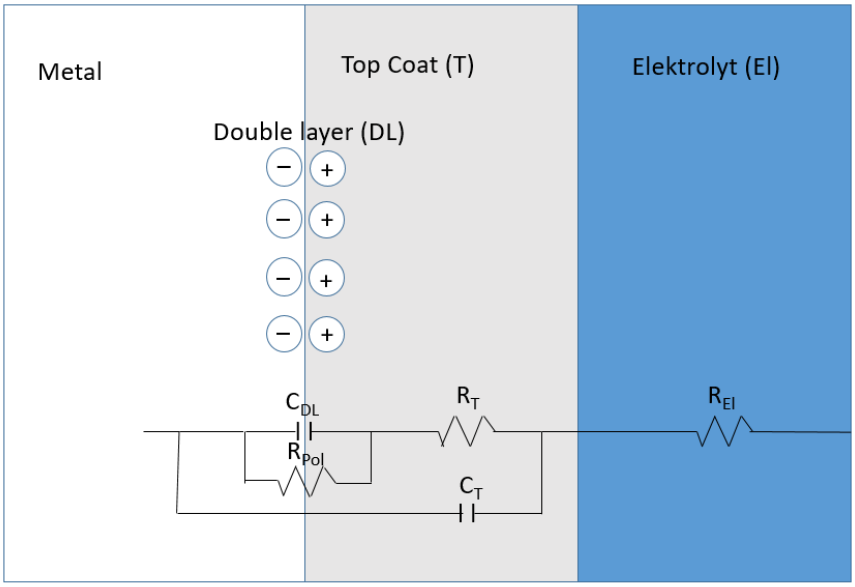
Nátěry	OCP / V $_{SHE}$		
	1 h	72 h	168 h
Železo	-0.43*		
Polyester transparentní	-0.52	-0.45	-0.44
Epoxid transparentní	-0.49	-0.35	-0.36
Polyester černý	-0.46	-0.48	-0.51
Epoxid černý	-0.47	-0.49	-0.44

Polyester stříbrný	-0.69	-0.47	-0.49
Epoxid stříbrný	-0.48	-0.48	-0.47

*viz /1/, ponor v 5 % roztoku NaCl při 22 °C, měření při 35 °C

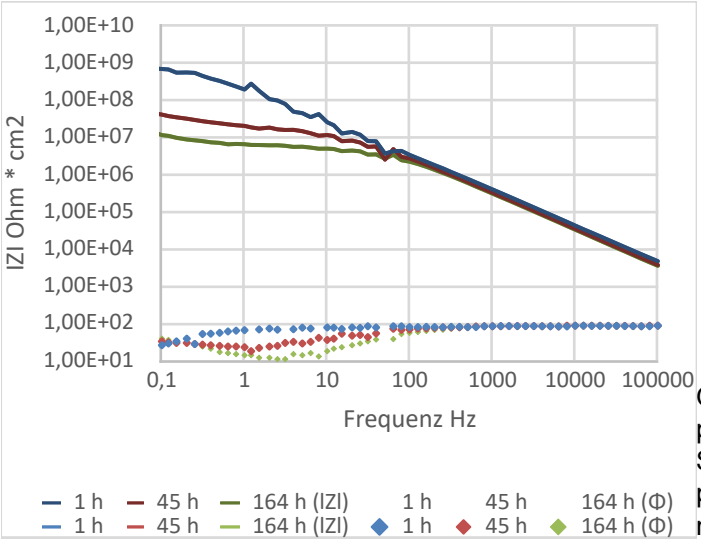
4. Poměr bariérového účinku / propustnosti vrchního nátěru má silný vliv na korozní chování

Pro pochopení vlivu bariérového efektu a propustnosti TopCoatu bylo provedeno měření pomocí impedanční spektroskopie. Na obr. 2 je popsán ekvivalentní obvod pro kov pokrytý málo vodivou porézní vrstvou. Naměřená impedance je součtem odporu elektrolytu, vrstvy TopCoatu s póry a poškozením. Paralelně k odporu vrstvy je kapacita vrstvy TopCoatu a polarizační odpor paralelně ke kapacitě dvoj-vrstvy. Odpor elektrolytu je pro celý systém zanedbatelný. Odpor pórů a Top Coatu nelze rozlišit, stejně jako polarizační odpor.



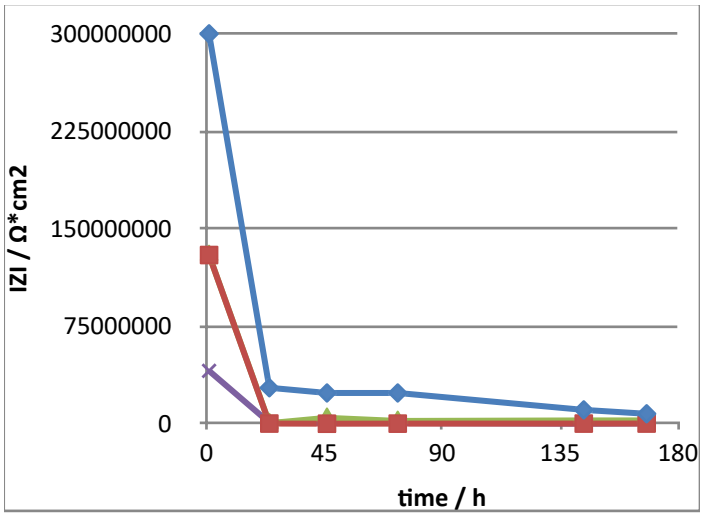
Obr. 2.: Schematický nákres obvodu kovu a TopCoatu s nízkou vodivostí /7/.

Celková impedance v závislosti na frekvenci je znázorněna v Bodeho diagramu. Pro porovnání hodnot celkové impedance různých systémů TopCoat byla použita frekvence 500 mHz. Obrázek 3 ukazuje typický Bodeho diagram pro transparentní TopCoat na bázi epoxidu při třech různých dobách ponoru. Po každém měření impedance následovalo bezprostředně i druhé měření. Výsledky byly téměř totožné, systém vykazuje pouze nízkou reaktivitu a je v rovnováze.

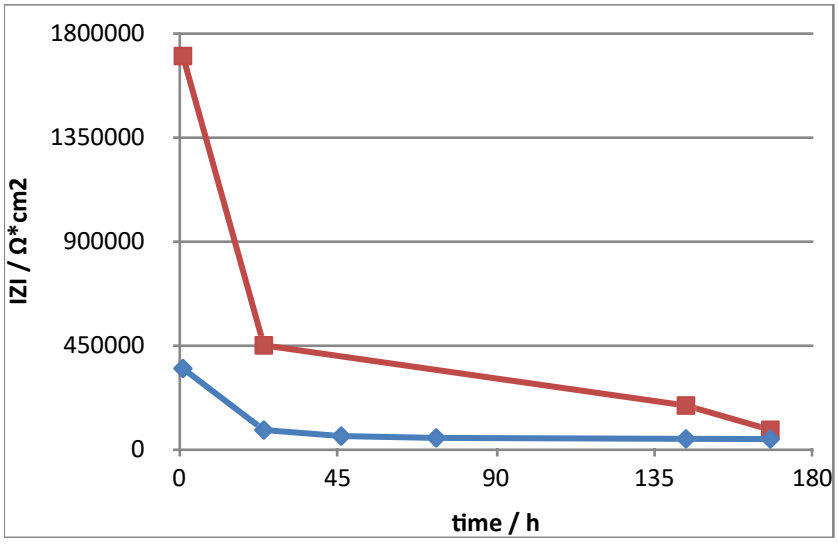


Obr. 3: Bodeho diagram při třech různých dobách ponoru v 5 % roztoku NaCl při 35 °C.
Složení vrstvy: zinek-nikl (Ni: 14 %) + tlustovrstvá pasivace bez obsahu Co + transparentní TopCoat na bázi epoxidu.

Celková impedance během prvních 24 hodin silně klesá nezávisle na použitém systému. Poté zůstává na stejně nízké úrovni nebo dokonce ještě mírně klesá (viz obr. 4 a 5). Protože pokles impedance je nezávislý na hustotě pórů a dokonce i transparentní TopCoat na bázi polyesteru s rovněž nízkou hustotou pórů vykazuje stejný efekt, lze předpokládat, že pokles impedance souvisí se zvýšením vodivosti vrchní vrstvy. Vliv různých složek transparentních, stříbrných nebo černých (pigmenty, hliníkové lamely) Top Coatů na difuzi iontů se nepodařilo pozorovat v daném časovém rozmezí, na rozdíl od práce S. Palray a kol. /2/. Je však třeba vzít v úvahu, že testované TopCoaty byly optimalizovány z hlediska jejich korozních vlastností.
V podobných nátěrových systémech (alkydové pryskyřice) popisují Stratmann a kol. /5/ nasycení pryskyřice vodou během deseti minut. Protože nasycení vodou nevede k výraznému zvýšení vodivosti, může být příčinou pouze inkorporace chloridových iontů. Měření naznačují, že po 24 hodinách bude dosaženo stabilního nasycení ionty. Systémy na bázi epoxidů vykazují mezi 24 h a 168 h další mírný pokles odporu vrstvy, zatímco u systémů na bázi polyesterů byl pokles menší. To souvisí se změnou hustoty pórů obou systémů pryskyřic. Hustota pórů pryskyřic na bázi epoxidů se výrazně zvyšuje, zatímco u pryskyřic na bázi polyesterů zůstává konstantní. Píky pozorované v Bodeho diagramu při středních a nízkých frekvencích souvisejí s důlkovou korozí.



Obr. 4. Změna celkové impedance v závislosti na čase ponoru při 500 mHz, alk. zinek-nikl + tlustovrstvá pasivace bez Co + epoxid transparentní, polyester černý, epoxid černý, polyester stříbrný



Obr. 5. Změna celkové impedance v závislosti na čase ponoru při 500 mHz, alk. zinek-nikl + tlustovrstvá pasivace bez Co + polyester transparentní, epoxid stříbrný

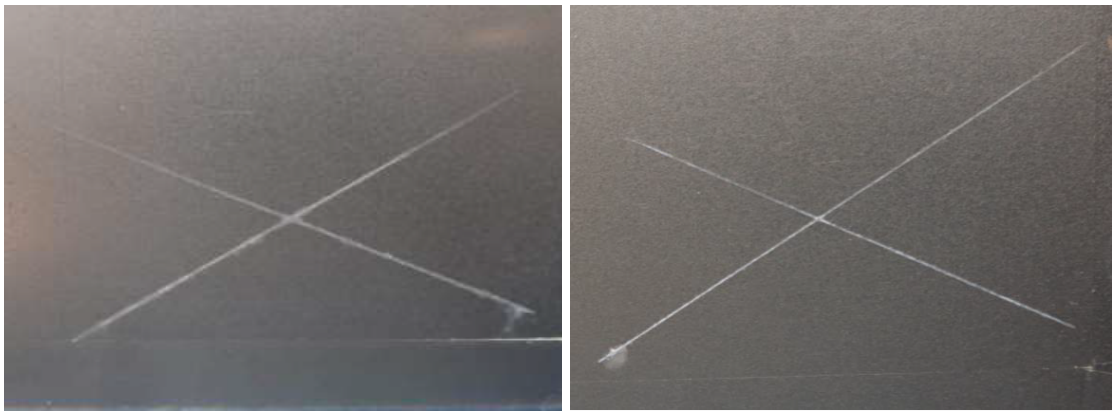
Porovnáním celkové impedance různých systémů s výsledky koroze při neutrální zkoušce solnou mlhou a cyklické korozní zkoušce ACT II (tabulka 4, obr. 6 a 7) se zvláštním zřetelem na řez je patrné, že nejlepší

korozní vlastnosti a katodickou ochranu vykazuje TopCoat s nejvyšší propustností (nejnižším odporem). Ani po 2232 h při zkoušce neutrální solnou mlhou nebo po 15 cyklech při zkoušce ACT II nebylo možné na transparentním TopCoatu na bázi polyesteru pozorovat červenou korozi (ani v řezu) (viz obr. 6).

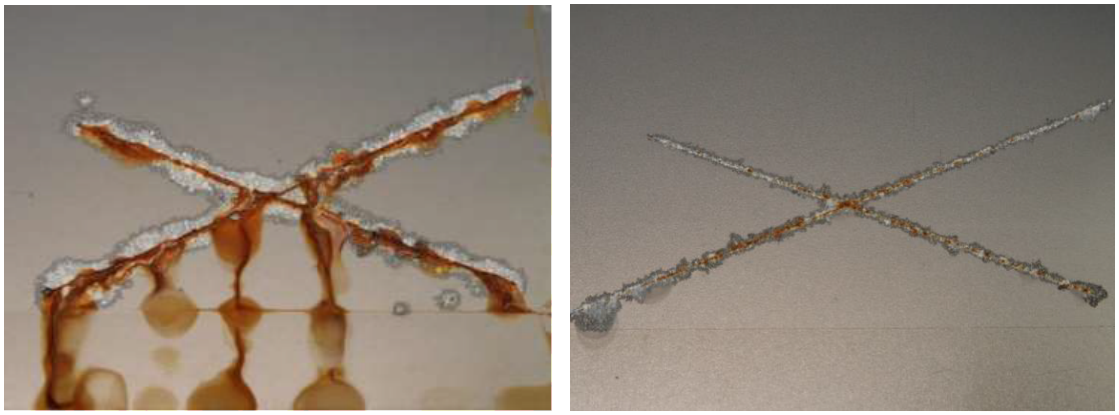
Tabulka 4. **Výsledky zkoušek celkové impedance a koroze**

Vrstva	IZI Ohm*cm ^{2}		ISO 9227 NSST		ACT II Ford L467	
	1 h	168 h	Červená koroze / h	Červená koroze (%) v řezu po 2232 h	Cykly do červené koroze	Cykly do červené koroze v řezu
Polyester transparentní	$0.35*10^6$	$0.045*10^6$	>2232	0	>15	>15
Epoxid transparentní	$300*10^6$	$8.0*10^6$	2232	100	>15	8
Polyester černý	$130*10^6$	$0.5*10^6$	>2232	0	11	2
Epoxid černý	$130*10^6$	$2.9*10^6$	>2232	0	>15	5
Polyester stříbrný	$34*10^6$	$0.6*10^6$	>2232	0	>15	5
Epoxid stříbrný	$1.7*10^6$	$0.085*10^6$	>2232	10	>15	3

Základní vrstva: alkalický zinek-nikl (Ni 14 %) + tlustovrstvá pasivace bez Co, celková impedance vyhodnocena při 500 mHz



2232 h (DIN EN ISO 9227 NSST) 15 cyklů (ACT II dle Ford L467)
Obr: 6: Vrchní vrstva s nejvyšší permeabilitou (nejnižší celková impedance)



2232 h (DIN EN ISO 9227 NSST) 15 cyklů (ACT II nach Ford L467)
Obr: 7: Vrchní vrstva s nejnižší permeabilitou (nejvyšší celková impedance)

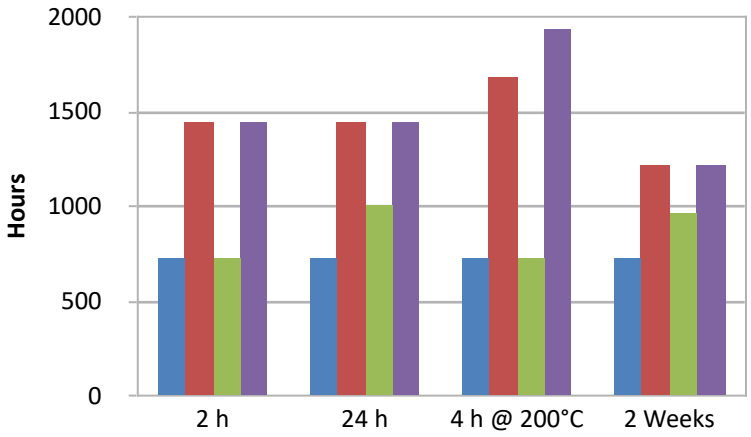
Celková impedance 45000 Ohm*cm² je vzhledem k bariérovému efektu vysoká hodnota /4/. Pozorované korozní jevy tedy souvisejí s defekty (póry, trhliny) a zabudováním vody a iontů do pryskyřice. Ty vznikají ponorem TopCoatu do roztoku chloridu sodného. Skutečnost, že pryskyřice s nejvyšší propustností (nejnižší impedancí) vykazuje nejlepší korozní vlastnosti, souvisí s větším aktivním povrchem. Pryskyřice s nízkou propustností mají velký pasivní povrch, koroze probíhá pouze v poškozeních (trhlinách, pórech), což se podobá důlkové korozi. Katodická ochrana proti korozi je silně snížena /5/.

Další zkoušky jsou zajímavé pro nalezení nejlepšího poměru pasivního a aktivního povrchu ve vztahu k vlastnostem bílé a červené koroze!

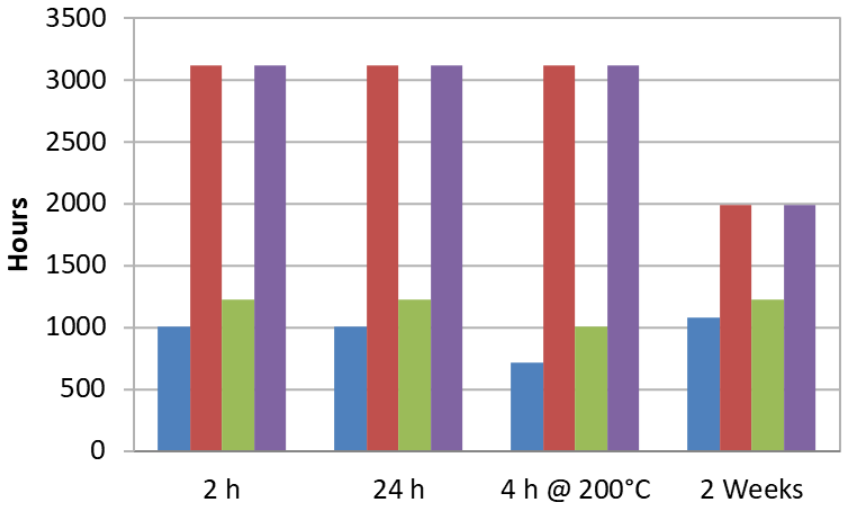
Časná tvorba červené koroze při korozních zkouškách na černě pasivovaných zinko-niklových dílech s povlakem TopCoat, kterou lze čas od času pozorovat /8/, souvisí nejen s posunem potenciálu (OCP) této vrstvy k OCP železa nebo ještě pozitivnějšímu potenciálu, ale také s pasivním zinko-niklovým povrchem (díky izolační vrstvě TopCoat), kde dochází ke zrychlené korozi na defektech.

5. **Vrstva TopCoatu by měla být nanesena nejpozději 24 hodin po zinkovo-niklovém pokovu, tepelné zpracování zvyšuje ochranu proti korozi.**

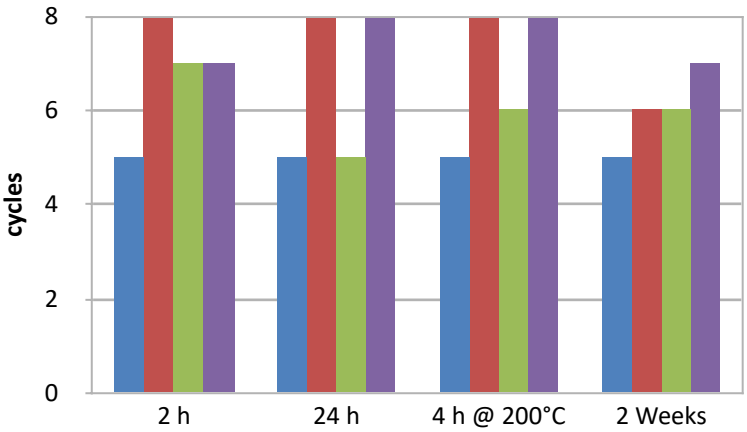
Pro studii vlivu předúpravy celého povlakového systému před nanesení TopCoatu byly pasivované a galvanicky pokovené šrouby různě dlouho skladovány nebo tepelně zpracovány (vodíkové odstranění křehkosti). Poté byly šrouby jednou nebo dvakrát opatřeny TopCoatem na bázi vody nebo rozpouštědla. Cílem bylo zjistit, zda stárnutí pasivovaného povrchu bude mít vliv na celý systém. Nezávisle na podmínkách stárnutí a aplikovaných TopCoatů poskytly všechny systémy vynikající přilnavost podle testu přilnavosti páskou nebo křížovým testem. Na obr. 8 a 9 jsou uvedeny výsledky korozních testů v neutrální solné mlze obou systémů TopCoat na zinkovém a zinko-niklovém povrchu. Byla použita tlustovrstvá pasivace bez fluoridů pH 2,2. Pokud se TopCoat nanáší dva týdny po pasivaci zinko-niklové vrstvy, lze pozorovat silný pokles protikorozní ochrany. To bylo zjištěno u obou systémů TopCoat. Tento jev nebylo možné pozorovat na pasivovaném zinkovém povrchu. Na druhou stranu, při temperování pokoveného povrchu (pro vodíkové odstranění křehkosti) se korozní ochrana zvýšila u zinko-niklové základní vrstvy, u zinkové vrstvy to nebylo pozorováno. Tento jev byl již diskutován v literatuře /8/. Pasivovaný zinko-niklový podklad vykazuje obecně pro oba TopCoaty lepší korozní vlastnosti než pasivovaný zinkový základ. Cyklická korozní zkouška (ACT II) poskytuje stejné výsledky jako zkouška neutrální solnou mlhou při použití stříbrného TopCoatu na bázi epoxidu (obr. 10). Pozitivní účinek pasivovaného zinko-niklového podkladu je však mnohem nižší. Opět lze prokázat, že tepelné zpracování před nanesením vrchního nátěru nevykazuje žádný negativní vliv na korozní vlastnosti. Při použití TopCoatu na bázi akrylátu nebylo možné pozorovat žádný významný rozdíl v cyklickém korozním testu mezi pasivovaným zinko-niklovým nebo zinkovým podkladem (viz obr. 11). Nejlepší výsledky byly opět pozorovány, pokud bylo před nanesením TopCoatu provedeno tepelné zpracování.



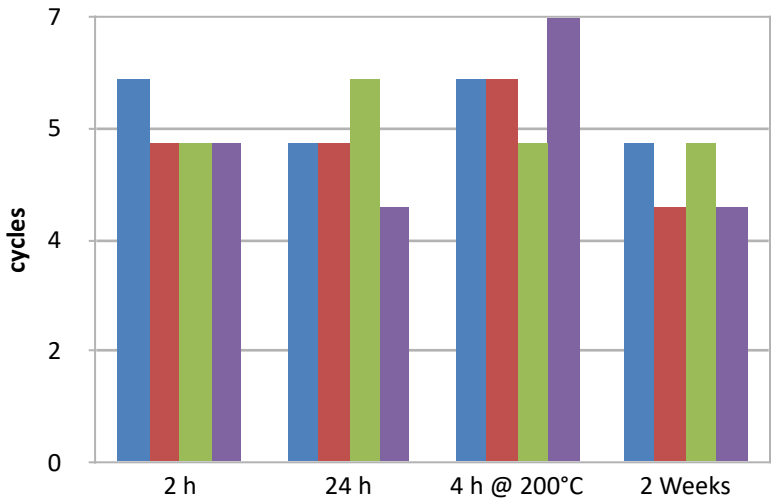
Obr. 8: Výsledky koroze podle DIN EN ISO 9227 NNST na pasivovaných zinkových a zinko-niklových podkladech po různých dobách skladování před nanesením TopCoatu, TopCoat: stříbrný na bázi epoxidu, do červené koroze
Zinek + 1x vrchní nátěr; zinek-nikl + 1x vrchní nátěr; zinek + 2x vrchní nátěr, zinek-nikl + 2x vrchní nátěr



Obr. 9: Výsledky koroze podle DIN EN ISO 9227 NNST na pasivovaných zinkových a zinko-niklových podkladech po různých dobách skladování před nanesením TopCoatu, TopCoat: černý na bázi akrylátu, do červené koroze
Zinek + 1x vrchní nátěr; zinek-nikl + 1x vrchní nátěr; zinek + 2x vrchní nátěr; zinek-nikl + 2x vrchní nátěr



Obr. 10: Výsledky koroze ACT II podle Ford L467 na zinkových a zinko-niklových podkladech po různých dobách skladování před nanesením TopCoatu, TopCoat: stříbrný na bázi epoxidů, do červené koroze
Zinek + 1x vrchní nátěr; zinek-nikl + 1x vrchní nátěr; zinek + 2x vrchní nátěr; zinek-nikl + 2x vrchní nátěr

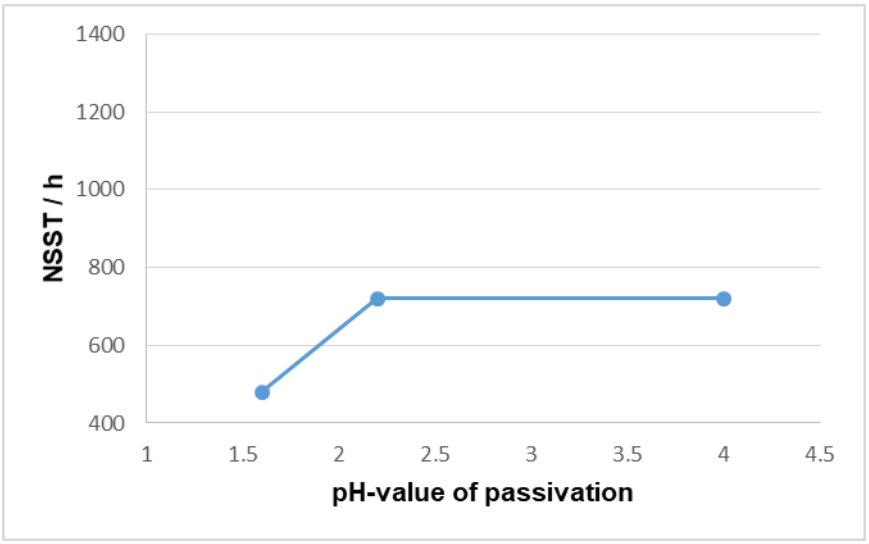


Obr. 11: Výsledky koroze ACT II podle Ford L467 na zinkovém a zinko-niklovém podkladu po různých dobách skladování před nanesením TopCoatu, TopCoat: černý na akrylátové bázi, až do červené koroze. Zinek + 1x vrchní nátěr; zinek-nikl + 1x vrchní nátěr; zinek + 2x vrchní nátěr; zinek-nikl + 2x vrchní nátěr

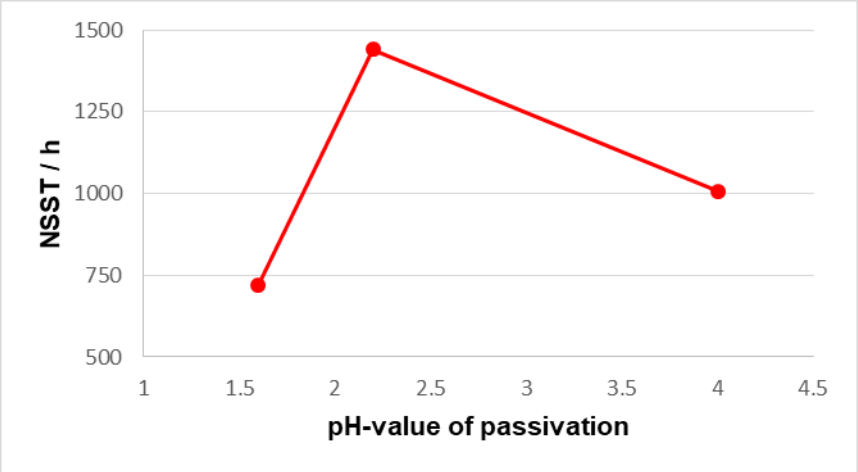
Druhá vrstva TopCoatu neprokázala zlepšení korozní odolnosti. To souvisí pravděpodobně s malou laboratorní odstředivkou, kde byl TopCoat na šrouby aplikován. Mechanické nárazy jsou zde menší. U větších odstředivek je druhá vrstva TopCoatu rozumná pro opravu poškození způsobeného prvním nanášením.

6. **<u>Při použití TopCoatu po galvanickém pokovu musí být hodnota pH pasivace v mnohem menším rozpětí než obvykle.</u>**

Při použití stejné tlustovrstvé pasivace bez fluoridů při různých hodnotách pH na zinkových a zinko-niklových vrstvách bylo možné pozorovat vliv korozních vlastností celého systému (viz obr. 12 a 13).



Obr. 12. Alkalický zinek + bezfluoridová tlustovrstvá pasivace při různých hodnotách pH + TopCoat na bázi epoxidu stříbrný, do červené koroze, DIN EN ISO 9227 NSST



Obr. 13. Alkalický zinek-nikl + bezfluoridová tlustovrstvá pasivace při různých hodnotách pH + TopCoat na bázi epoxidu, stříbrný, do červené koroze, DIN EN ISO 9227 NSST

Při hodnotě pH 1,6 lze pozorovat výrazný pokles korozní odolnosti. Příčinou nemůže být změna drsnosti povrchu. Bezfluoridová tlustovrstvá pasivace nezajišťuje žádnou změnu drsnosti povrchu, rovněž přilnavost byla vynikající /3/. Hodnota pH má silný vliv na tloušťku a složení pasivační vrstvy /8/. Při nízkém pH dochází k opětovnému rozpouštění pasivační vrstvy a při vysokém pH se silně snižuje rychlost vytváření vrstvy. Do jaké míry to může ovlivnit vlastnosti TopCoatů, je třeba dále zkoumat. V zásadě lze konstatovat, že čím je systém složitější, tím důležitější je vzájemné sladění různých povlaků, zinku, zinko-niklu, pasivace včetně parametrů lázně a TopCoatů. Pokud pasivace vykazuje stejné korozní chování v rozmezí pH 1,6 - 2,5, neznamená to, že v kombinaci s TopCoatem lze pozorovat stejné korozní chování, jak je vidět na uvedeném příkladu.

7. Závěr

Kombinace galvanického pokovu a zinkových lamel umožňuje dosáhnout nejvyšších požadavků automobilového průmyslu. V této souvislosti lze dosáhnout výsledků koroze (> 2000 h do červené koroze), které jsou mnohem vyšší než běžné specifikace v současnosti (1000 h do červené koroze). Použité systémy vyžadují důkladný výběr základních vrstev, pasivací a TopCoatů, jakož i procesních parametrů. V daných systémech by se například TopCoat měl nanášet nejpozději 24 h po galvanickém pokovu zinkem-niklem. Tepelné zpracování před nanesením vrchní vrstvy vede zejména u zinko-niklových povlaků ke zvýšení korozní odolnosti. Také rozsah pH dané pasivace měl mnohem větší vliv na korozní odolnost, pokud se TopCoat nanese později. Tloušťka a složení pasivace má významný vliv na přilnavost TopCoatu, a tedy na korozní odolnost celého systému.
U daných TopCoatů nebyl pozorován žádný vliv složek, např. hliníkových lamel nebo pigmentů, na korozní chování. Jedním z důvodů je, že dané TopCoaty byly optimalizovány z hlediska korozních vlastností. Obecně platí, že TopCoaty na bázi polyesterů mají lepší korozní vlastnosti než systémy na bázi epoxidů. Při ponoru do roztoku chloridu sodného vykazují TopCoaty na bázi epoxidů nárůst hustoty pórů, který nebylo možné pozorovat u TopCoatů na bázi polyesterů. Při nanášení povlaků na šrouby v laboratorní odstředivce většina pokusů neprokázala významný rozdíl v ochraně proti korozi při použití jedné nebo dvou vrstev TopCoatu. Důvodem jsou malé mechanický nárazy v laboratorní odstředivce, ve větších odstředivkách jsou nárazy mnohem vyšší a druhé nanesení je vhodné. Vysoký bariérový účinek a nízká propustnost vrstvy TopCoat může vést k pasivnímu zinko-, zinko-niklovému povrchu. Koroze bude probíhat pouze na poškozených místech (póry, trhliny atd.). Existence poměru málo aktivního a vysoce pasivního povrchu může vést k důlkové (lokální) korozi v prostředí s chloridy. Následuje zrychlené korozní napadení zinkového / zinko-niklového povrchu a bodová tvorba červené koroze. Optimální poměr aktivního a pasivního povrchu zabraňuje důlkové korozi a vede k vysoké protikorozní ochraně.

8. Literatura

/1/ P. Hülser, Galvanotechnik, 10 (2018), 1964
/2/ S. Palraj, Progress in Organic Coatings, 67 (2010), 399
/3/ V. Levermann, Master Thesis, Investigation of Corrosion Properties of Electrolytic Zinc and Zinc Alloys in Combination with Zinc Flake Coatings, Fachhochschule Südwestfalen, 2019

/4/ P. Hülser, Galvanotechnik, 9 (2014), 1872
/5/ M. Stratmann et al farbe + lack 100, 2 (1994), 93
/6/ J. Sander et at Korrosionsschutz durch Beschichtungen, Hannover, Vincentz Network, 2011, farbe + lack Edition
/7/ Knoblauch, wotech-media.de, womag Ausgabe (2015) 09/31
/8/ Sengl, Hülser, Galvanotechnik 4 (2018) 655