Předpokládaná účinnost konverzních povlaků proti aktivaci zinkované oceli v modelových pórových roztocích betonu

Efficiency of conversion coatings against activation of galvanized steel in model concrete pore solutions

Pokorný P.
Ústav kovových materiálů a korozního inženýrství, VŠCHT Praha
E-mail: Pokornyt@vscht.cz

Přehledový článek popisuje především konverzní povlaky, které na základě předešlých převážně výzkumných prací, mohou poskytnout ochranu zinkované oceli proti korozi v aktivním stavu za vývoje vodíku v čerstvém betonu. U každého druhu povlaku je diskutován mechanizmus jeho vzniku, jeho složení a základní vlastnosti, případně pak jeho odolnost v alkalickém prostředí. Je zmíněna i současná legislativní problematika spjatá s případným užíváním povlaků na zinkované oceli a korozní zkoušky povlaků v modelových pórových roztocích nebo skutečném betonu.

The review paper describes mostly conversion coatings, which, referring to previous research studies, may provide protection to galvanized steel against corrosion in an active state concurrently with the evolution of hydrogen in fresh concrete. Each type of coating is discussed in terms of the mechanism of its formation, its composition and basic properties, or , as the case may be, its resistance in the alkaline environment. The applicable legislation relating to the use of coatings based on galvanised steel is mentioned as well as corrosion tests of coatings in model pore solutions or in real concrete.

ÚVOD

Žárově zinkovaná ocelová výztuž by mohla být ekonomickou náhradou běžné uhlíkové oceli, která ve zkarbonatovaném betonu nebo betonu za přítomnosti chloridů (posypové soli, přísady do betonu) koroduje nepřijatelnou korozní rychlostí. Ačkoli je zvýšená odolnost zinkované oceli oproti působení chloridů prokázaná, vhodnost takto povlakované výztuže do betonu je až do současnosti velice diskutabilní [1]. Na vině je především předpokládaná koroze zinkované oceli v aktivitě na počátku expozice v čerstvém betonu spjatá s vývojem vodíku, který podle některých může způsobit nežádoucí zvýšení pórovitosti cementového tmelu na fázovém rozhraní. Tato skutečnost může vést k snížení soudržnosti mezi zinkovanou výztuží a betonem [2,3,4]. Jiní odborníci ovšem tvrdí, že zinkovaná ocel v betonu se v krátké době (pH prostředí nesmí přesáhnout hodnotu 13,3) pasivuje tvorbou nerozpustného $Ca[Zn(OH)_3]_2.2H_2O$ [5,6,7].

Na základě těchto výsledků je často tvrzeno, že ačkoli v počátečním stádiu koroduje zinkovaná výztuž za vývoje vodíku, který zvyšuje pórovitost cementového tmelu, nerozpustné zinečnatany jsou schopny tyto póry utěsnit a zvýšit celkovou soudržnost zinkované výztuže s betonem. Utěsnění pórů betonu navíc vede k omezení transportu stimulátorů koroze k výztuži [8, 9, 10].

Povlakování zinkované výztuže vhodným konverzním povlakem, může představovat jeden ze způsobů její ochrany proti aktivaci v alkalickém prostředí. Rozhodující je, aby konverzní povlak poskytoval bariérovým mechanizmem ochranu zinkované oceli v počáteční fázi tuhnutí betonu, kdy pórový roztok často dosahuje hodnot pH >13,0 (v závislosti na obsahu oxidů alkalických kovů v betonu). Dále je ovšem nezbytné ověřit soudržnost dodatečně povlakované zinkované oceli s betonem. V následující části článku jsou na základě literární rešerše zhodnoceny chromátové povlaky a jejich případné alternativy.

Chromátové konverzní povlaky

Tyto povlaky jsou dnes zcela běžně využívány při dodatečné protikorozní ochraně žárově či galvanicky zinkovaných výrobků. Povlaky zastupují ochranou či dekorativní funkci i při finální povrchové úpravě odlitků, výlisků, výstřiků a hutních polotovarů například z hliníku, hořčíku nebo kadmia. Dále jsou využívány jako mezivrstva pod organické nátěry. V současnosti je ovšem regulačními orgány jejich použití značně omezováno. Důvodem je prokázaná karcinogenita, mutagenita a toxicita pro reprodukci (ve všech případech kategorie 1B) chromu ve formálním oxidačním stavu VI [11,12].

Dle nařízení Komise EU č. 348/2013 ze 17. 4. 2013, kterým se mění příloha XIV nařízení Evropského parlamentu a Rady (ES) č. 1907/2006 o registraci, hodnocení, povolování a omezování chemických látek, podléhají anorganické látky s obsahem chromu ve formálním mocenství Cr^{VI} (oxid chromový, kyseliny odvozené od oxidu chromového a jejich oligomery, dichroman sodný, dichroman draselný, dichroman amonný apod.) nutnosti přihlášení k další výrobě u Evropské chemické agentury, které bude zpoplatněno. Přihlášení těchto látek k další výrobě musí být výrobci provedeno nejpozději do 21. 3. 2016. Od 21. 9. 2017 je výroba těchto látek bez předchozího zpoplatněného přihlášení nelegální. Výrobce je od tohoto data povinen platit za každé účelové poskytování látek na bázi Cr^{VI} pro komerční účely poplatek 53300€ [13]. Tyto účelové legislativní změny mají za úkol omezit výrobu těchto látek a podpořit snahy o hledání ekologických alternativ. V případě chromátování povedou v konečném důsledku k násobnému zvýšení cen koncentrátů pro výrobu pracovních lázní [13,14].

Karcinogenní účinek Cr^{VI} na lidské plíce je prokázán, ovšem mechanismus napadení molekuly DNA není doposud bezpečně potvrzen. Obvykle se uvažuje, že samotné částice Cr^{VI} a Cr^{III} nejsou lidskému zdraví nebezpečné. Ovšem v přítomnosti biologických redukčních činidel (askorbátů, gluthationu, L-cysteinu apod.) mohou ze sloučenin Cr^{VI} vznikat nebezpečné a reaktivní částice chromu (Cr^{V}, Cr^{IV}) případně jiné nebezpečné částice, které jsou schopny poškodit molekulu DNA. Neškodnost Cr^{VI} bez přítomnosti biologických redukčních činidel již byla prokázána. Dále se diskutuje, zda za genotoxicitu Cr^{VI} nemohou peroxokomplexy s částicemi Cr^{V}, které jsou velice reaktivní a propustné buněčnou membránou. Navíc se ukazuje, že mimořádně reaktivní částice Cr^{V} mohou být stabilizovány v lidském těle běžnou skupinou α-hydroxykarboxylových kyselin. Jistý vliv na poškození lidské DNA mohou mít i radikály •OH vzniklé při oxidaci částic Cr^{III}, Cr^{IV}, Cr^{V} peroxidem vodíku [15,16].

Jejich využití jako finální povrchové úpravy zinkované výztuže by proto bylo v současnosti velice problematické.

Vývoj chromátových povlaků započal již počátkem 20. století, kdy byly hledány možnosti protikorozní ochrany hliníku a nově vznikajících slitin hliníku - duralů (1907) především pro nově vznikající letecký průmysl. Prvotní lázně obsahovaly uhličitany alkalických kovů a dichromany. Doba ponorů povlakovaných materiálů v těchto lázních byla i v řádu hodin při teplotách 90-95 °C. Od čtyřicátých let minulého století byla zkoumána účinnost kyselých lázní (pH<1,8) s obsahem chromanů, dihydrogenfosforečnanů a fluoridů. Lázně pracovaly při teplotách již pouze 30-35 °C a doba ponoru byla redukována pouze na 2-5 minut. Moderní lázně jsou na bázi těch kyselých s přídavkem $[Fe(CN)_6]^{3-}$ k urychlení tvorby povlaku [11,17].

Chromátové povlaky se na povrchu kovů vytvářejí oxidačně-redukčními pochody a tvoří je složením velice komplikovaná směs hydroxidu zinečnatého, hydratovaných bazických chromanů zinku, bazického chromanu chromitého a hydroxidu chromitého. Obvykle bývá uváděno, že tyto látky vznikají interakcemi mezi kationty podkladového kovu, které jsou produkovány anodickou korozní reakcí, s chromanovými anionty nebo s ionty chromitými (případně hydroxidem chromitým), které vznikají redukcí vodíkem, jenž je produkován dílčí katodickou korozní reakcí.

Vzniklé látky mají amorfní gelový charakter s absorpčními vlastnostmi. Komplex trojmocného chromu dodává vrstvě pevnost a tvrdost. Přítomnost šestimocného chromu vylepšuje protikorozní vlastnosti svým inhibičním působením, a navíc částečná pohyblivost části chromanových iontů v hydratované vrstvě chromátu zaručuje obnovu integrity povlaku v případě jejího poškození (tzv. self-healing proces) [18,19].

Obvyklá tloušťka chromátových povlaků s významným podílem Cr^{VI} bývá mezi 150-350 nm. Tyto povlaky poskytují vynikající protikorozní vlastnosti a jsou vhodné k dalšímu povlakování organickým nátěrem. V tomto případě navíc zvyšují odolnost vůči podkorodování nátěru. Snímek povlaku je na Obr. 1.

Při chromátování zinku, hořčíku nebo kadmia se vychází z kyselých lázní s obsahem dichromanů a kyseliny sírové. V případě chromátování hliníku obsahují zmiňované lázně i další anionty, např. fluoridové anionty, fosforečnany nebo hexakyanoželezitany. Nejčastěji se chromátuje ponorem, chromátování postřikem je vzácné [11,12].

Podle vzájemného poměru hydratovaných chromanů zinku, chromu a tloušťky vytvořeného povlaku, případně obsahu oxidů cizích kovů (Ag, Cu, Fe…) rozlišujeme transparentní (modré) chromátování, žluté, olivové a černé chromátování [12].

Chromátovými povlaky tvořená dodatečná ochrana žárově zinkované oceli exponované v alkalickém prostředí byla studováni např. v práci Kouřila [20]. Ochranný účinek chromátových povlaků na bázi Cr^{III} nebo Cr^{VI} je závislý na pH alkalického prostředí. V pro-

středí modelového pórového roztoku o pH 12,5 představují oba typy povlaků zvýšení korozní odolnosti zinkovaných vzorků. Avšak při pH 13,5 byly zjištěny vysoké korozní rychlosti u vzorků chráněných povlakem Cr^{III}. Zatímco v případě chromátu na bázi Cr^{VI} je korozní rychlost v tomto prostředí bez chloridů řádově desetiny µm za rok, což je, jak uvádějí autoři, o řád méně, než u vzorků komerčně zinkované oceli bez povrchové úpravy. I jiní autoři [21] se shodují s názorem, že chromátování na bázi Cr^{VI} dokáže zabránit korozi zinku v aktivním stavu v čerstvém betonu.

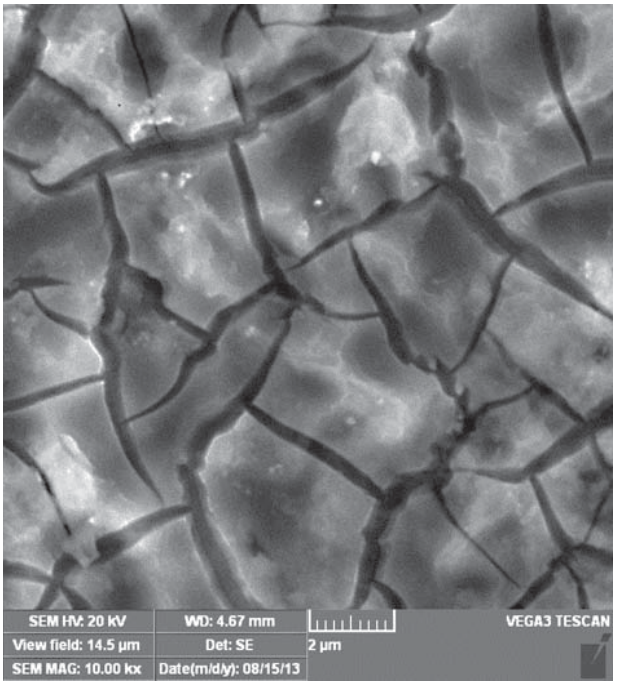
Fosfátové konverzní povlaky

K dalším z konverzních povlaků, které mohou mít potenciál při ochraně zinkované výztuže a okrajově bývají za tímto účelem zkoumány, patří povlaky fosfátové. Mezi přednosti této povrchové úpravy, umožňující její realizaci na žárově zinkovaném povrchu, lze řadit její relativně nízkou finanční a technologickou náročnost. Na rozdíl od chromátování není technologie fosfátování nijak doposud legislativně omezována. Finanční zatížení pro provozovatele této povrchové úpravy přináší nákladnější vodní odpadová politika, založená především na čištění vod z pracovních lázní a vod oplachových. Nezbytná je rovněž pravidelná separace pracovních lázní od fosfátových kalů. V zobecněném měřítku je fosfátování nákladnější než chromátování. Ekonomickým problémem u některých lázní může být i zvýšená teplota (75-95 °C) [22, 23].

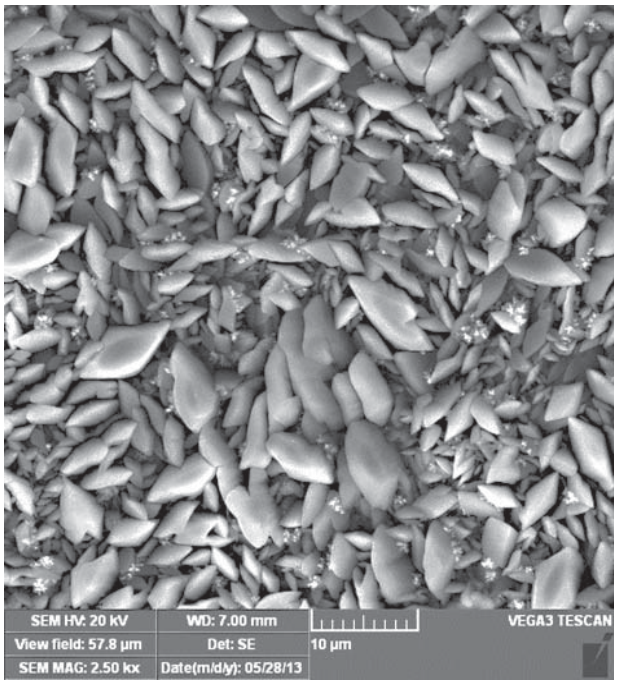
Fosfátováním je myšleno vylučování nerozpustných terciálních fosforečnanů kovů z vodné fáze na povrch oceli, zinku, hořčíku, kadmia případně hliníku. Tento proces probíhá na základě fyzikálně-chemických rovnováh mezi samotnými ionty kovu (poskytnutými anodickou korozní reakcí mezi povrchem kovu a fosfátovým roztokem) a fosforečnanovými ionty obsaženými ve všech fosfátovacích lázních [24,25].

Povlaky mohou vznikat ponorem, postřikem, příp. vysokotlakým postřikem, a obvykle se rozdělují na základě povlakotvorného kationtu kovu na fosfátování železnaté, zinečnaté, zinečnato-vápenaté, manganaté. Speciálním druhem zinečnatého fosfátování je fosfátování „třikationtové“ (lázně obsahují Ni^{2+}, Mn^{2+}, Mg^{2+}).

Povlak železnatého fosfátu je tvořen především vivianitem $Fe_3(PO_4)_2.8H_2O$ a menším množstvím γ-Fe_2O_3, případně Fe_3O_4, $FePO_4 \cdot 2H_2O$ a $Fe(OH)_3$ podle charakteru urychlovačů v pracovní lázni [26]. Plošná hmotnost tenkovrstvých variant železnatých fosfátů obvykle bývá 0,1-0,5 g m^{-2} a silnovrstvých variant je až 1,5 g m^{-2} [27]. Silnovrstvé zinečnaté fosfáty dosahují rozmanitých měrných plošných hmotností od 1 g m^{-2} do 40 g m^{-2}. V průběhu zinečnatého fosfátování nelegované oceli, vznikají na jejím povrchu dvě složením a strukturou odlišné fosfátové vrstvy. Nejdříve vzniká vrstva fosfo-



Obr. 1. Detail úseku vzorku žárově zinkované oceli pokryté chromátovým povlakem s dominantním zastoupením Cr^{VI}
Fig. 1. Surface of galvanized rebar with chromate conversion coating



Obr. 2. Povlak zinečnatého fosfátu na žárově zinkované oceli získaný z lázní Pragofos 1220+1222
Fig. 2. Coating of zinc phosphate (commercial Pragofos 1220+1222)

rečnanu zinečnato-železnatého ($Zn_2Fe(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$, tzv. fosfofylit), na něm se později formuje silnější vrstva fosforečnanu zinečnatého ($Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$, tzv. hopeit) [27, 28]. Obdobou zinečnatého fosfátování, je fosfátování zinečnato-vápenaté. Povlaky tohoto typu mají plošnou hmotnost okolo 3 g m^{-2} a jsou složeny z dihydrogen fosforečnanu zinečnato-vápenatého, zvaného jako scholzit ($CaZn_2(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$) [29]. Další obdoba zinečnatého fosfátování, je fosfátování "tříkationtové", které díky specifickému složení zaručuje vylučování pouze fosfofilitu (průměrné plošné hmotnosti povlaků dosahují hodnot okolo 2,5 g m^{-2}) [24]. Posledním druhem fosfátování je fosfátování manganaté, kde jsou povlaky tvořeny hurealitem ($(Fe,Mn)_5H_2(PO_4)_4 \cdot 4H_2O$), povlaky dosahují plošných hmotností od 2 g m^{-2} až do 40 g m^{-2} [27, 30, 31]. Jednotlivé fosfátové povlaky se tedy liší krystalovou strukturou, morfologií zrna, typickou tloušťkou, tvrdostí, štěpností, vytvářenou pórovitostí, a v neposlední řadě barevným odstínem. Povlak zinečnatého fosfátu na zinkované oceli je zobrazen na Obr. 2.

Tato technologie předúpravy povrchu má i v současnosti velkou oblibu např. při povlakování ozubených součástí, kde usnadňuje jejich plynulý chod (manganaté fosfátování), nebo při zvyšování přilnavosti a korozní odolnosti nátěrů (nejčastěji zinečnaté fosfátování, méně fosfát železnatý). Některé povlaky se úspěšně používají jako elektroizolace na transformátorových plesích. Jednoznačně nejčastěji se fosfátují ocelové podklady pro vylepšení přilnavosti následně nanášených organických povlaků [27, 30].

Pro zhodnocení vhodnosti fosfátových povlaků na zinkované oceli pro výztuže do betonu je nezbytné posoudit korozní odolnost těchto povlaků v alkalickém prostředí. Obvykle bývá nejnižší korozní odolnost logicky přisuzována tenkým povlakům amorfního železnatého fosfátu, které se i v alkalickém prostředí rychle rozpouštějí a neposkytují prakticky žádnou ochranu. V případě povlaku zinečnatého fosfátu se usuzuje, že jeho zvýšená odolnost vůči působení alkalického prostředí je způsobena přítomností spodní fosfátové vrstvy fosfofylitu [$Zn_2Fe(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$] s obsahem železa. Naopak svrchní vrstvě hopeitu [$Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$] se nepřisuzuje v tomto prostředí korozní odolnost [32]. Porovnání korozní odolnosti manganatého a zinečnatého fosfátu vyloučených na nelegované oceli v alkalickém prostředí 0,1 mol l^{-1} (pH = 13) bylo realizováno např. v práci [33]. Přestože jsou fosfátové povlaky porézní a tedy za jejich korozi v pasivním stavu částečně zodpovídá podkladová nelegovaná nebo nízkolegovaná ocel, autoři sledují posun samovolného korozního potenciálu fosfátovaných vzorků směrem do anodické oblasti od zinečnatého fosfátu k fosfátu manganatému. Měřením anodických polarizačních křivek podkladové oceli i ocelí fosfátovaných byla shodně prokázána o řád nižší pasivační proudová hustota u obou ocelí fosfátovaných. Ovšem s postupným růstem potenciálu pozvolna narůstá pasivační proudová hustota v případě vzorku opatřeného manganatým fosfátem, oproti konstantní anodické křivce vzorku se zinečnatým fosfátem. Autoři proto předpovídají méně stabilní pasivitu u povlaku manganatého fosfátu. Měřením polarizačního odporu a impedančních spekter byla přisouzena vyšší korozní odolnost manganatému fosfátu. Rozpouštění podkladového zinku u zinkované oceli opatřené zinečnatým fosfátem v alkalickém prostředí (0,1 mol l^{-1} NaOH) je sledováno pomocí analytických technik ICP a Ramanovy spektroskopie [34, 35]. Pórovitost fosfátového povlaku způsobuje rozpouštění podkladového zinku a fosfátového povlaku v látkovém poměru přibližně 1:1 (Zn/P) a tvorbu $Zn(OH)_2$ a komplexních hydroxidů zinku bez ochranných vlastností. Autoři docházejí k závěru, že přídavky Mn^{2+} a Ni^{2+} výrazně zvyšují odolnost fosfátového povlaku v alkalickém prostředí. Větší vliv na zvýšení odolnosti mají přídavky Mn^{2+} než Ni^{2+}. Odolnost navyšuje vyloučený nerozpustný fosforečnan manganatý, který se zabudovává do povlaku hopeitu. Na základě těchto výsledků lze předpokládat, že nejvyšší odolnost v alkalickém prostředí bude poskytovat povlak "tříkationtového" fosfátu, protože obsahuje železo (fosfofylit) a lázně tvořící tento povlak obsahují často Ni^{2+} a Mn^{2+}. Tento závěr je rovněž potvrzen v jiné z prací [36], kde je porovnávána odolnost zinečnatého a "tříkationtového" fosfátu v prostředích s rostoucím množstvím hydroxidových aniontů (simulující kataforetické lakování). Odolnost tříkationtového fosfátu proti rozpouštění byla čtyřikrát vyšší.

V některých pracích byly testovány různé fosfátové povlaky na nelegované oceli v alkalických roztocích a v betonu, které byly kontaminovány chloridy. Např. v práci [37] byly měřeny samovolné korozní potenciály a polarizační odpory fosfátovaných ocelí v modelových pórových roztocích a v betonu. Byla zvolena technologie zinečnatého, zinečnato-vápentého, železnatého fosfátování a fosfátování zinečnatého s přídavkem Ni^{2+}. Autoři ověřují odolnost povlakované oceli po dobu 3 hodin v modelovém pórovém roztoku o pH 12,6 s přídavkem 1 mol l^{-1} NaCl, v betonových vzorcích ponořených do roztoku 5 hm. % NaCl po dobu 48 měsíců. Poslední zkouškou byla expozice vzorků vyztuženého betonu v neutrální solné mlze při teplotě 35±2 °C. Autoři docházejí k závěru, že nejlepších ochranných účinků v modelovém pórovém roztoku dosahuje zinečnato-vápenatý fosfát, který dosahuje střední tloušťky, ale nejnižší pórovitosti. Naopak žádný z povlaků nezajistil podkladové oceli z dlouhodobého hlediska efektivní ochranu při zkouškách s betonovými vzorky. Podobné výsledky jsou prezentovány i v práci [38], kde autoři obdobně studují ochranné účinky běžného a silnovrstvého železnatého fosfátu, fosfátu zinečnatého a zinečnato-vápenatého na oceli. Korozní zkoušky tentokrát zahrnují měření potenciodynamických křivek

fosfátovaných vzorků a nepovlakované oceli v prostředí NaOH (pH = 13) a v prostředí o pH 13,0 s 0,1 mol l^{-1} NaCl (simulující beton kontaminovaný chloridy) a měření samovolných korozních potenciálů nepovlakovaného a povlakovaných vzorků oceli v betonu uložených v roztocích o stejném složení, jako v případě uspořádání pro měření anodických křivek po dobu 33 dnů. Autoři docházejí k závěru, že nejlepší ochranné účinky propůjčují oceli fosfát zinečnato-vápenatý a fosfát zinečnatý (silnovrstvý). Simescu a Idrissi [39, 40] studovali korozní chování oceli povlakované zinečnatým fosfátem ponorovou technologií bez a s přispěním katodické polarizace v modelovém pórovém roztoku o pH 12,6 (nasycený $Ca(OH)_2$) s a bez chloridů (c_{Cl} ~1 mol l^{-1}). Výsledné porovnání korozního chování povla-kované a nepovlakované oceli bylo hodnoceno měřením samovolných korozních potenciálů, polarizačních odporů, anodických polarizačních křivek po 8 dnech expozice a impedanční spektroskopií. Složení povlaků před a po expozici bylo zkoumáno rentgenovou difrakční analýzou. V případě povlaku vytvořeného pouze ponorovou technologií bylo v modelovém pórovém roztoku sledováno rozpouštění fosfátového povlaku a následné tvoření kompaktního a v alkalickém prostředí stálého povlaku hydroxyapatitu $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$. Tento hydroxyapatit se tvoří i v prostředí modelového roztoku s chloridy a rovněž v tomto případě poskytuje bariérovým mechanizmem ochranu podkladové oceli. Povlak tvořený fosfátováním s přispěním katodické polarizace je složen směrem od ocelového podkladu z fosfofylitu, hopeitu a čistého zinku. Rovněž tento povlak se v alkalickém prostředí pasivuje tvorbou komplexního zinečnatanu ($Ca[Zn(OH)_3]_2 \cdot 2H_2O$), který vzniká rozpouštěním vrchní vrstvy zinku. Rovněž tento korozní produkt podle autorů poskytuje zvýšenou ochranu podkladové oceli proti působení chloridů. Kromě posouzení korozní odolnosti fosfátovaných ocelí je dále nezbytné ověřit vliv povlaku na soudržnost oceli s betonem. Autoři v článku [41] studují soudržnost fosfátovaných ocelí vytahovací zkouškou z krychlových vzorků betonu dle ASTM A944 po 28 dnech zrání betonu a porovnávají je s nepovlakovanou ocelí. Fosfátové povlaky byly tvořeny z lázní zinečnatého fosfátování s přídavkem Ni^{2+} a Mn^{2+}, pouze se zvýšeným přídavkem nikelnatých kationtů, poslední povlak vznikl z lázně zinečnato-vápenatého fosfátování. Z výsledků odtrhových zkoušek vyplývá zvýšená soudržnost všech povlakovaných ocelí oproti referenční nepovlakované oceli. Nejlepších výsledků soudržnosti dosáhla ocel povlakovaná zinečnato-vápenatým fosfátem (zvýšení soudržnosti oproti referenčnímu vzorku o 74 %). Jiná skupina vzorků ukotvených v betonu byla vystavena koroznímu prostředí s obsahem chloridů (penetrace roztokem 3 hm. % NaCl ve dvou cyklech ovlhčení a sušení dle ASTM G109). Korozní zkoušky byly provedeny i v solné mlze s 5 hm. % NaCl při teplotě 40 °C dle ASTM B117. Obě zkoušky potvrdily zvýšenou korozní odolnost povlakovaných ocelí vůči působení korozního prostředí s NaCl. V případě zkoušky dle ASTM G109, byla měřením korozních proudů a samovolného korozního potenciálu potvrzena zvýšená odolnost povlakovaných ocelí, s čehož nejvyšší odolnost prokazovala ocel povlakovaná v lázni zinečnatého fosfátování se zvýšeným množstvím nikelnatých kationtů.

I s ohledem na některé výše uvedené pozitivní výsledky plynoucí ze studia chování fosfátových povlaků v alkalickém prostředí, nelze jednoznačně spoléhat na jejich ochranné účinky ve snaze o zamezení aktivace zinkované oceli v betonu. Skepticizmus podporuje neschopnost tvorby neporézních povlaků a skutečnost, že na zinkované oceli lze vytvořit pouze hopeitický povlak ($Zn_3(PO_4)_2.4H_2O$), jehož odolnost v alkalickém prostředí je z fosfátových povlaků spíše nižší. Vytvoření jiných potenciálně odolnějších fosfátových povlaků (zinečnato-vápenaté fosfátování, „tříkationtové" fosfátování) nelze na zinkované oceli snadno realizovat, neboť k vyloučení kvalitních povlaků by muselo předcházet předefinování běžně rozšířených lázní určených pouze k povlakování oceli.

Oxalátové konverzní povlaky

Podobně jako fosfátování také oxalátování patří mezi konverzní povrchové úpravy, kdy na kovovém povrchu vzniká anorganický nekovový povlak součinností aktivních iontů v lázni a iontů anodicky rozpuštěných z kovového podkladu. Touto povrchovou úpravou lze povlakovat zinek a nelegovanou ocel a s výhodou i korozivzdornou ocel. Proto se tyto povlaky dříve široce využívaly při tváření (především tažení) korozivzdorných ocelí [42]. Při oxalátování vznikají na povrchu oceli nebo zinku šedé, zelenohnědé až černé, porézní a nejčastěji krystalové povlaky hydratovaných šťavelanů kovů ($Fe(CO_2)_2 \cdot 2H_2O$ nebo $Zn(CO_2)_2 \cdot 2H_2O$) v případě přítomnosti Mn^{2+} v pracovní lázni vzniká menší podíl šťavelanu manganatého ($Mn(CO_2)_2 \cdot 2{,}5H_2O$) [43]. Plošná hmotnost vyloučených povlaků bývá rozmanitá od 2-12 g m^{-2} (někdy se uvádí až 20 g m^{-2}) a závisí především na složení lázně. Lázeň vždy musí obsahovat kyselinu šťavelovou, která způsobuje úvodní korozní napadení povrchu kovu spojené s formováním povlaku (1).

$$Fe + H_2C_2O_4 \rightarrow FeC_2O_4 + H_2 \qquad (1)$$

Kromě kyseliny šťavelové může být v lázni přítomna i kyselina boritá a fosforečná, příp. kovové soli těchto kyselin, a často je přítomen i dihydrogenfosforečnan manganatý. Obdobně jako u fosfátování jsou v lázni přítomny i různé urychlovače, opět nejčastěji jednoduché anorganické látky (dusitany, dusičnany, chlorečnany, $FeCl_3$ apod.). Lze k tomuto

účelu využít i některé organické látky, jako např. hexamethylentetraamin nebo soli kyseliny methabenzen sulfonové. V lázních lze využívat i různé pomocné látky, které zvyšují tloušťku vyloučeného povlaku (např. thiosírany, sulfidy a lze využít sycení roztoku SO_2). Pracovní lázně s urychlovači pracují při teplotách kolem 55-65 °C a produkují jemnozrnné povlaky [44,45].

Obvykle se uvádí, že odolnost oxalátových povlaků v alkalickém a kyselém prostředí je nižší, než je tomu u povlaků fosfátových, obdobně je tomu i při srovnání tepelné stability obou povlaků [45,46,47]. Přesto některé literární zdroje uvádějí, že silnovrstvé krystalické povlaky mají zvýšenou odolnost v alkalickém prostředí [48]. V současnosti neexistují legislativní omezení zahrnující využití tohoto druhu konverzního povlaku, důvodem je ovšem spíše jeho aktuální nevyužitelnost v současné technologii povrchových úprav než toxicita látek v pracovních lázních.

Přestože tento způsob ochrany pravděpodobně nikdy dříve nebyl zkoušen ve snaze o prodloužení životnosti betonových výztuží, lze velice těžko předpokládat, že by byl odolnější než povlaky fosfátové.

Konverzní povlaky na bázi ceru

Přestože inhibiční ochranné systémy na bázi Cr^{VI} vykazují unikátní ochranné vlastnosti v protikorozní ochraně kovů, je regulačními autoritami na celém světě vyvíjen tlak na jejich postupné omezování s tendencí úplného zákazu v používání. Proto nalezení vhodné náhrady se srovnatelnými protikorozními vlastnostmi je podnětem mnoha výzkumných týmů a organizací. V posledních letech bývají nejvíce citovány a probírány konverzní povlaky na bázi kovů vzácných zemin, především pak ceru, o kterých bývá uváděno, že mohou v protikorozní ochraně dosáhnout účinnosti srovnatelné s povlaky chromátovými s obvyklým obsahem Cr^{VI} [49].

Konverzní povlaky na bázi ceru vycházejí z lázní obsahujících cerité ionty, především pak $CeCl_3$, příp. $Ce(NO_3)_3$, někdy odborná literatura doporučuje i $Ce(CO_3)_2$ nebo $Ce(CH_3COO)_3$ v obvyklém koncentračním intervalu 0,005-0,5 mol l^{-1}. Dále pracovní lázně obsahují kyselinu ortho-fosforečnou případně dusičnou pro úpravu pH na hodnoty přibližně 1,5-2,5. Pro zkracování expozičního času a teploty bývají literaturou doporučovány různé urychlovače procesu. Nejčastěji je to peroxid vodíku v koncentracích 0,1-0,15 mol l^{-1}. Někdy bývá do lázní doporučován přídavek kationtů mědi nebo niklu. Jejich užití ale v důsledku může vyvolat zhoršení korozní odolnosti vyloučeného povlaku, vlivem precipitace těchto látek. Před vlastním povlakováním se doporučuje ještě aktivovat předupravený povrch. Literatura doporučuje látky jako glycinát mědi nebo častěji boritany. Celková doba expozice v lázních zmiňovaného složení bývá do 12 minut a lázně jsou vyhřívány na teplotu přibližně 50 °C [50, 51, 52].

Konverzní povlaky na bázi ceru jsou tvořeny hydratovanými oxidy ceru ve třetím případně čtvrtém mocenství. Z výsledků experimentů je zřejmé, že čtvrté mocenství ceru je stabilnější. Bylo prokázáno, že s rostoucím obsahem CeO_2 roste korozní odolnost povlaků. Některé zdroje uvádějí, že povlaky dosahují tloušťky pouze 150-300 nm, někdy se popisují povlaky tloušťky několika μm. Povlaky mají amorfní charakter pouze s náznakem krystalové struktury. Tímto druhem konverzního povlaku lze upravovat povrch hořčíku, hliníku, zinku a jejich slitin. V současnosti je někdy tato technologie využívána na povrchovou úpravu nízkolegovaných slitin hliníku při výrobě aerosolových plechovek [53,54].

Experimenty bylo ověřeno, že $Ce(NO_3)_3$ je vhodný katodický inhibitor zinku (ověřeno v ovzdušněném roztoku 0,5 mol l^{-1} NaCl), který blokuje katodická místa vylučováním málo rozpustného $Ce(OH)_3$ [55, 56]. Vylučování málo rozpustných sloučenin ceru (Ce^{III} a Ce^{IV}) lze tedy využít při povlakování žárově nebo galvanicky zinkovaných ocelí jako konverzní povrchovou úpravu. Povlaky vyloučené na zinkovém podkladu mají odlišné složení, než je tomu u povlaků vyloučených na hliníku a hořčíku. Podle literárních zdrojů obsahují 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. Na vyloučení povlaků má pravděpodobně vliv lokální alkalizace, způsobená katodickou korozní reakcí na fázovém rozhraní kov/roztok. Oxidy ceru vznikají dále rovněž lokální hydrolýzou a povlak může obsahovat i CeO_2. Spřažené korozní reakce zinkového povrchu a precipitační reakce vzniku povlaku jsou zobrazeny jako (2) [55, 56].

$$
\begin{aligned}
&Zn^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + 2e^- \\
&O_2 + 2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2O_2 + 2OH^- \\
&H_2O_2 + 2e^- \rightarrow 2OH^- \\
&\\
&Zn^{2+} + 2OH^- \rightarrow Zn(OH)_2 \\
&Zn(OH)_2 \rightarrow ZnO + H_2O \\
&\\
&Ce^{3+} + 3OH^- \rightarrow Ce(OH)_3 \\
&2Ce(OH)_3 \rightarrow Ce_2O_3 + 3H_2O \\
&\\
&2Ce^{3+} + H_2O_2 \rightarrow 2Ce^{4+} + 2OH^- \\
&2Ce(OH)_3 + 2OH^- \rightarrow 2CeO_2 + 4H_2O + 2e^-
\end{aligned}
\qquad (2)
$$

ZnO (a z něho hydratací vzniklý $Zn(OH)_2$) tvoří v povlaku minoritní podíl, neboť rozpustnost hydroxidu zinečnatého v neutrálním prostředí (25 °C) je vyšší oproti rozpustnosti hydroxidu ceritého ($K_S(Zn(OH)_2)$ =

$= 3 \cdot 10^{-17}$; $K_S(Ce(OH)_3) = 1{,}6 \cdot 10^{-20}$) [54]. Bývá sledováno, že kompaktní konverzní povlak se tvoří spíše v kratších intervalech času prodlení vzorků v expoziční lázni, v těchto případech se tvoří jemný a kompaktní povlak složený především ze sloučenin Ce^{III} s vysokou korozní odolností vůči působení chloridů. Při delších expozičních časech povlak hrubne a je tvořen i CeO_2, který je vyloučen lokálně. Korozní odolnost, kterou poskytuje tento hrubý povlak je snížena [57]. S tímto názorem korespondují výsledky ostatních [58], z lázní s obsahem $Ce(NO_3)_3$ (20 g l^{-1} $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$) se po 5 minutách expozice žárově zinkované oceli vylučují transparentní povlaky, po 10 minutách již světle žluté a po 20 minutách již povlaky tmavě žluté. Povlak se rozrůstá od hranic zrn a jeho plošná hmotnost nenarůstá v jakékoliv závislosti na čase (průměrně mezi 0,6-0,8 g m^{-2}). V práci je sledován rychlý nárůst povlaku na hranicích zrn, kde po delších expozicích je sledováno i jeho praskání a odpadávání. V případě použití $CeCl_3$ je vnější část povlaku tvořena hydratovanými oxohydroxidy Ce^{III}, menším množstvím ZnO a vnitřní část potom větším množstvím ZnO, oxidy ceru (Ce^{III}/Ce^{IV}), které mohou být směsné s jejich oxochloridy [59].

Protože je v současnosti zkoumána účinnost konverzních povlaků vzácných zemin, jako ekologické náhrady povlaků chromátových, bývá rovněž diskutováno jejich použití při ochraně zinkované oceli proti aktivaci v prostředí čerstvého betonu. Příkladem tohoto výzkumu mohou být práce [59, 60]. V případě porovnání korozního chování zinkované oceli bez konverzního povlaku a s konverzním povlakem na bázi ceru v prostředí modelového pórového roztoku o pH 12,6 bylo zjištěno zabránění koroze zinkované oceli v aktivním stavu na počátku expozice. Naopak při sledování časového průběhu samovolného korozního potenciálu a korozní proudové hustoty byla ověřena koroze zinkované oceli (tloušťka povlaku žárového zinku cca 75 μm) v aktivním stavu a vzorek se zapasivoval až po přibližně 9 dnech. Při sledování korozního chování povlakované a nepovlakované zinkované oceli v modelovém pórovém roztoku simulujícím zkarbonatovaný beton s přídavkem chloridů (0,5 mol l^{-1}) byla zjištěna zvýšená korozní odolnost povlakované zinkované oceli do 2 dnů po začátku expozice, později je korozní chování obou vzorků podobné [60]. V práci [61] je sledován časový průběh samovolného korozního potenciálu a korozní proudové hustoty pro vzorky zinkované oceli bez povlaku a s ochrannými konverzními povlaky na bázi ceru a lanthanu v modelovém pórovém roztoku o pH 13,2. Autoři článku dokazují nedostatečné ochranné vlastnosti těchto povlaků v tomto prostředí a deklarují, že nejsou schopny zabránit korozi povlakované zinkované oceli v prostředí betonu spojené s vývojem vodíku. Z pohledu legislativy doposud není nijak omezeno používání konverzních povlaků na bázi kovů vzácných zemin především pak Ce a La.

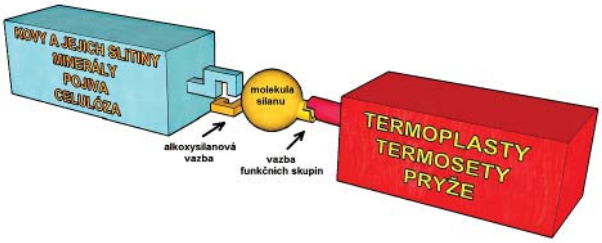
Povrchy kovů modifikované organosilany

Restriktivní legislativní změny omezující využití chromátování na bázi šestimocného chromu v povrchové úpravě kovů a neschopnost v poměrně krátké době nalézt za tuto technologii odpovídající náhradu vyústila ve zkoumání účinnosti i rozmanitých sloučenin organosilanů. Vývoj v oblasti aplikace organosilikátů a organomodifikovaných silanů jde velice rychle vpřed a exponenciálně se rozšiřující poptávka a paleta nabízených organosilanů snižují jejich cenové relace již na akceptovatelnou mez. Není proto divu, že jsou organomodifikované silany v současnosti zkoumány v povrchové úpravě kovů s cílem vylepšení jejich protikorozních vlastností v rozličných prostředích.

Poprvé bylo organosilanů s úspěchem využito během druhé světové války, kdy s jejich pomocí bylo dosaženo zvýšené soudržnosti mezi výztužnými sklolaminátovými vlákny a polyesterovou bází tohoto kompozitu.

Šířka uplatnění organosilanů je předurčena jejich mimořádnými vazebnými možnostmi zahrnující neselektivní tvorbu vazeb nejen s kovovými podklady, ale i s keramikou, běžnými látkami silikátové povahy (beton, stavební hmoty), organickými látkami (nátěry, laky, povlaky práškových plastů apod.). Za svoje schopnosti vděčí unikátnosti vazebných schopností křemíku blízkých svojí podstatou kovalentním vazbám v uhlovodících a zároveň podléhajících některým zákonitostem anorganické chemie [62].

Nízkomolekulární sloučeniny křemíku nazýváme silany. V případě, že tyto sloučenin obsahují alespoň jednu vazbu Si–C, pak jsou známy pod názvem organosilany. Molekula organosilanu se seskládá ze tří klíčových částí. Jádro molekuly má původ arylový nebo alkylový ($(CH_2)_n$, kdy n = 0, 1 nebo 3). Na jednom okraji molekuly se často vyskytuje organická funkční skupina (nejčastěji: amino, vinyl, alkyl apod.), která může zajistit spojení se specifickou organickou monomerní nebo polymerní molekulou (pryž, lak, nátěr…) vazbou funkčních skupin. Druhý protipól molekuly tvoří alkoxysilanová skupina ($Si(OR)_n$), kde n je 3, která se může



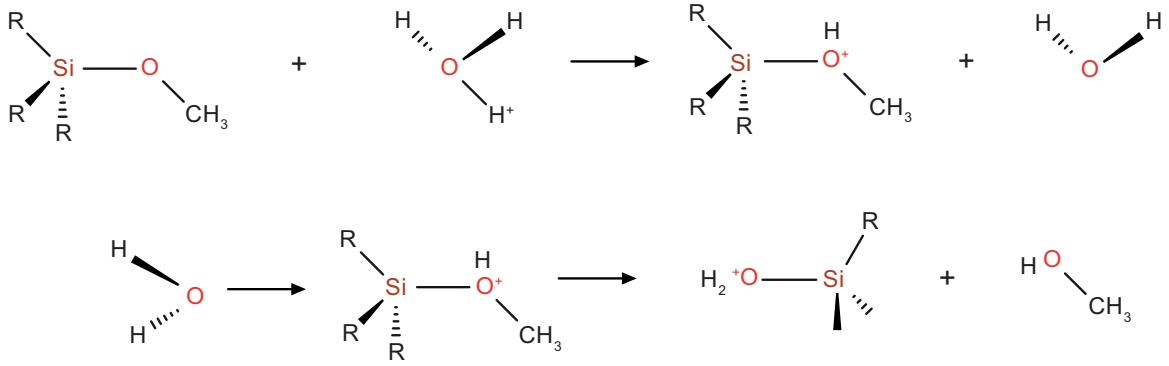
Obr. 3. Zjednodušené zobrazení vazebných možností organicky modifikovaných silanů
Fig. 3. Simplified bonding of modified silanes

vázat na materiály z hlediska prvkového složení, typu vazeb a jejich struktury anorganické povahy (kovy, minerály apod.) výjimečně i na některé molekuly organické povahy (celulóza), viz Obr. 3.

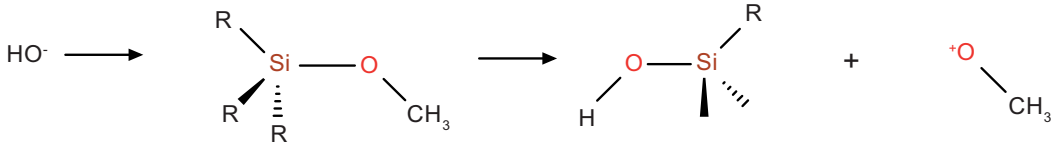
Mezi typické zástupce organosilanů patří např. tetraethoxysilan (TEOS), n-propyltrimethoxysilan, n-oktyltrimethoxysilan a další. Zejména organosilany s alkoxyskupinami jako (methoxy CH_3–O–, ethoxy CH_3–CH_2–O–, propoxy CH_3–CH_2–CH_2–O–), které při kyselé nebo alkalické hydrolýze uvolní příslušný alkohol (methanol, ethanol, propanol) a nechávají na organosilanu volné reaktivní hydroxyskupiny, lze použít v povrchové úpravě kovů. Využívá se totiž jejich vazebných možností k jiným hydroxidovým skupinám na povrchu kovu. Tyto hydroxidové skupiny jsou na povrchu záměrně generovány ve formě konverzního povlaku (chromátové povlaky, povlaky na bázi fluorozirkoničitanů, fluorotitaničitanů případně zmiňovaných povlaků na bázi ceru či jiných lanthanoidů) [63,64,65].

Definice lázní pro povrchovou úpravu kovů silany nemusí nutně obsahovat jen hydrolyzované oligomerizované silany (nehydrolyzovaná forma silanů je těkavá a hořlavá), ale částečně mohou být přítomny i anorganické nanočástice vodných sólů oxidu křemičitého nebo vodních skel – polysilikátů s alkalickými kovy nebo amonnými ionty s vysokým modulem SiO_2. Anorganické sóly oxidu křemičitého jsou stálé jen v alkalickém prostředí. V kyselé oblasti pH se srážejí na gel a pro tvorbu vrstev nejsou vhodné. Pomocí organosilanů lze vodné anorganické sóly oxidu křemičitého stabilizovat i v kyselém prostředí. Takto definované lázně jsou výrazně levnější, než kdyby obsahovaly pouze organosilany, a poskytují tlustší gelovité povlaky [63]. Navíc se ukazuje, že malá množství nanočástic oxidu křemičitého (5-15 ppm) mohou významně vylepšit stabilitu a korozní odolnost povlaků silanů. Je to pravděpodobně způsobeno tvorbou vnitřní stabilní vrstvy silikátů z aglomerátů SiO_3^{2-}, tvořících se na fázovém rozhraní kovu a povlaku organosilanů. Aglomeráty SiO_3^{2-} se tvoří v místech lokálních katod, kde vlivem redukce kyslíku dochází k alkalizaci prostředí, vedoucí k precipitaci křemičitanů [64]. Ovšem větší množství nanočástic oxidu křemičitého může vést k praskání povlaků a snížení jejich bariérového účinku [65, 66, 67].

Jak již bylo naznačeno výše, pro reakci organosilanů s kovy je nesmírně důležitá jejich prvotní hydrolýza, která může být buď kyselá (nejčastější varianta-iniciace vodou), nebo alkalická (iniciace OH^-). Kyselá hydrolýza je zobrazena na Obr. 4 a alkalická pak na Obr. 5. Na rychlost iniciace má vliv především reaktivita atomu křemíku, která je dána typem navázané organoskupiny. V případě uhlovodíkových řetězců vyšších než 3 (propan) je reaktivita nízká srovnatelná s běžným uhlovodíkovým analogem. Mechanizmus vzniku vazby mezi hydroxylovými skupinami hydrolyzovaného silanu a hydroxylovou skupinou konverzní povrchové úpravy je založen na jejich spojení vodíkovým můstkem (tzv. silanolová vazba, viz Obr. 6). Případně se molekula organosilanu může na povrch kovu vázat vazbou orga-



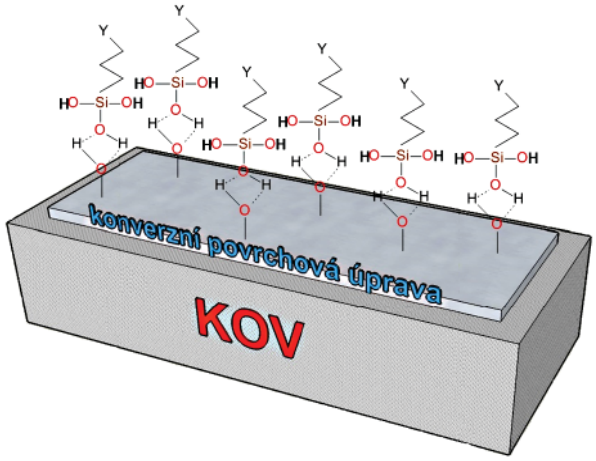
Obr. 4. Jeden z možných modelů kyselé hydrolýzy organosilanů [63, 69]
Fig. 4. Model of acidic hydrolysis of silanes



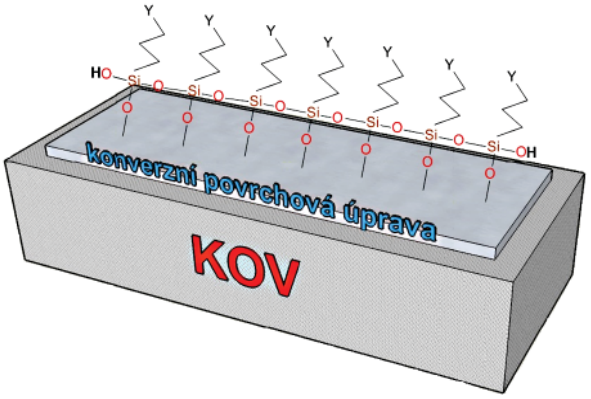
Obr. 5. Zobrazení reakčního mechanizmu alkalické hydrolýzy [63, 70]
Fig. 5. Alkaline hydrolysis of silanes

nických skupin prostřednictvím nábojových struktur (Obr. 7). Aby vznikla pevná vazba mezi podkladem a organosilanem je třeba povrch tepelně zpracovat. Při jeho dehydrataci (kondenzaci) totiž vznikají pevné kovalentní vazby Si–O mezi podkladem a organosilanem a stejným způsobem O–Si–O mezi jednotlivými molekulami organosilanu (tzv. siloxanová vazba, viz Obr. 8). V konečném důsledku je povrch pokryt sítí kovalentně spojených molekul dehydratovaného organosilanu. Rychlost hydrolýzy organosilanů a zároveň rychlost jejich kondenzace závisí na hodnotě pH. Je tedy nutné, aby pracovní lázně měly předem připravené vhodné pH (nastavené ve vhodném rozmezí) [63, 69, 70, 71]. Obvykle pro zvýšení bariérového účinku vyloučeného povlaku organosilanů se využívá lázně s obsahem již zmiňovaných nanočástic oxidu křemičitého a tyto jsou navíc ještě modifikovány kopolymerní jednotkou (Obr. 9.).

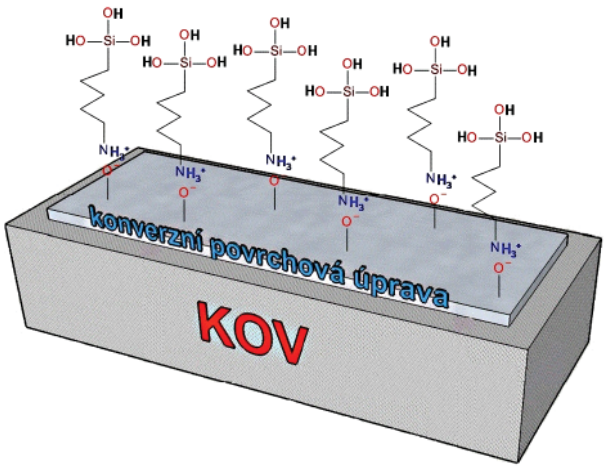
Z hlediska protikorozní ochrany jsou velice výhodné konverzní povrchovou úpravou a organosilany modifikované povrchy kovů, které poskytují vynikající předúpravu povrchu před nanášením nátěrů a laků. Organosilany v tomto případě musí obsahovat vhodnou s nátěrem kompatibilní organickou funkční skupinu (vazba organických funkčních skupin). V tom případě poskytuje takto povlakovaný systém vynikající ochranu proti korozi bariérovým mechanizmem s vysokou přilnavostí organického povlaku ke kovovému povrchu. Případně pouze vhodný organosilan může poskytnout povrchu hydrofóbní vlastnosti [72,73].



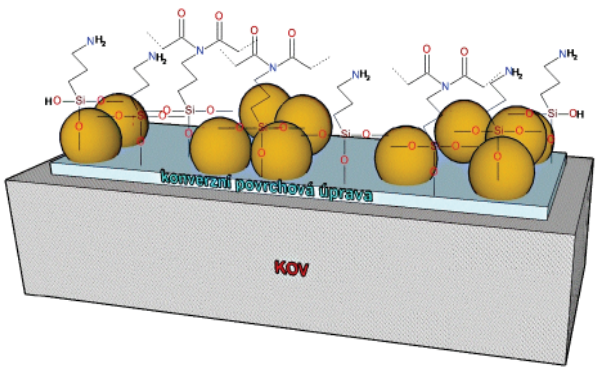
Obr. 6. Zobrazení prvotního obsazení povrchu molekulami organosilanu tvorbou vazby vodíkovým můstkem s hydroxidovými skupinami konverzní povrchové úpravy
Fig. 6. Primary sorption of silane molecules by hydrogen bonds with hydroxyle groups of conversion coating



Obr. 8. Zobrazení obsazení povrchu organosilany po dehydrataci s tvorbou pevných kovalentních vazeb mezi sebou i s podkladem
Fig. 8. Covalent bonds after dehydration between surface and silane



Obr. 7. Schéma jiné možnosti vázání molekul organosilanů k povrchu kovu (nábojové struktury)
Fig. 7. Another (ionic) bonding between silane and substrate



Obr. 9. Obsazení povrchu organosilany (s vázanou kopolymerní jednotkou) a aglomeráty nanočástic oxidu křemičitého
Fig. 9. Complex conversion coating of silanes/copolymer/silica nanoparticles aglomerates

V rámci hledání alternativních povlaků nahrazujících unikátní protikorozní vlastnosti chromátových povlaků (Cr^{VI}) na žárově zinkované oceli se v současnosti stále častěji testují povlaky modifikované organosilany, resp. konverzní povrchovou úpravou na bázi kovů vzácných zemin a různých druhů oragonomodifikovaných silanů. V práci [74] byla ověřována korozní odolnost konverzních povlaků na bázi ceru (získaných z lázně $Ce(NO_3)_3$), tohoto povlaku modifikovaného silanem, vzorku pouze se silanem, nepovlakovaného vzorku zinkované oceli a zinkované oceli ošetřené běžnou chromátovací lázní (Cr^{VI}). Měřením potenciodynamických křivek, polarizačních odporů, samovolných korozních potenciálů a korozních proudů v 5 hm. % NaCl bylo ověřeno, že povlaky organosilanu navázané na konverzní povrchové úpravě poskytují nejvyšší ochranu podkladové zinkované oceli. Podobných výsledků bylo dosaženo zkouškou v neutrální solné mlze. Shodných výsledků s výjimkou užití konverzní povrchové úpravy na bázi povlaků lanthanu bylo stejnými technikami ověřeno v roztoku 0,5 mol l^{-1} NaCl [75]. V dalších pracích [76,77] bylo ověřeno, že zvýšené odolnosti dosahují spíše konverzní povlaky na bázi lanthanu než ceru a nejlepších vlastností potom tyto povlaky modifikované silany. Kvalitní povlaky organomodifikovaných silanů lze získat i přídavkem dusičnanů ceritých nebo lanthanitých přímo do lázně organosilanů. Jakostnějších povlaků dosahují lázně s obsahem Ce^{III} [77].

Bariérový způsob ochrany povlaku organosilanu na povrchu žárového zinku, vyloučeného z lázně modifikované nanočásticemi oxidu křemičitého s kopolymerní jednotkou, byla zkoumána v modelových pórových roztocích betonu o pH 12,6; 13,0 a 13,5. Ve všech třech prostředích poskytla tato povrchová úprava dostatečnou protikorozní ochranu a zamezila korozi zinku v aktivním stavu a to i do 6. dne po začátku expozice [78].

Ačkoli není v současnosti dostatečně ověřeno chování, resp. dlouhodobá odolnost organomodifikovaných silanů v alkalickém prostředí, lze předpokládat, že mohou být slibnou variantou v ochraně žárově zinkované oceli proti její aktivaci v prostředí čerstvého betonu. Na základě předešlých prací je smysluplné testovat organomodifikované povlaky zvyšující přilnavost specifických organických povlaků i povlaky s organosilany jako finální povrchovou úpravou. Pro vhodnost této povrchové úpravy je rozhodující i ověření soudržnosti modifikovaného povrchu s betonem.

Poděkování

Tato práce byla financována z účelové podpory na specifický vysokoškolský výzkum MŠMT (Rozhodnutí č. 20/2013) a z projektu GAČR, reg. číslo 14-20856S

LITERATURA

1. Pokorný P.; Vliv koroze zinkované oceli na soudržnost s betonem, *Koroze a ochrana materiálu* **2012**, 56 (4), 119-135.
2. Ryant L., Vorel J.; Kotvení pozinkovné výztuže, laboratorní práce, SPŠS-Josefa Gočára, Praha 2008, s. 8.
3. Huňka P., Sutner O; Srovnávací zkoušky vytahování nepozinkované a pozinkované výztuže z betonu, protokol o zkoušce. České vysoké učení technické - Kloknerův ústav, 2011.
4. Tashiro Ch. a kol. Bond strength between C_3S paste and iron, cooper and zinc wire and microstructure of interface. *Cement and Concrete Research*, **1983**, 13, 377-382.
5. Macias A., Andrade C., Corrosion of galvanized steel reinforcements in alkaline solutions. (Part 1: Electrochemical results), *British Corrosion Journal* **1987**, 22 (2).
6. Macias A., Andrade C., Corrosion of galvanized steel reinforcements in alkaline solutions (Part 2: SEM study and identification of corrosion products), *British Corrosion Journal* **1987**, 22 (2).
7. Blanco M; a kol. SEM study of the corrosion products of galvanized reinforcements immersed in solutions in the pH range 12,6-13,6, *British Corrosion Journal* **1984**, 19 (1).
8. Eriksson H.; a kol. Příručka žárového zinkování, 3rd ed.; AČSZ Ostrava, 2009.
9. Hamad B.; a kol. Bond strength of hot dip galvanized reinforcement in normal strength concrete structures. *Construction and Building Materials* **2005**, 19, 275-283.
10. Mike J., Bond of hot dip galvanized reinforcement in concrete. Master of engineering thesis, The American university of Beirut-Department of civil and environmental engineering of the faculty of engineering and architecture, 2001.
11. Kendig M.W., Buchheit R.G.; Corrosion inhibition of aluminium and aluminium alloys by soluble chromates, chromate coatings, and chromate-free coatings, *Corrosion* **2003**, 59 (5), 379-400.
12. Krejčík V. Povrchová úprava kovů I; SNTL: Praha, 1987.
13. Nařízení komise EU č. 348/2013 ze 17. 4. 2013 (http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2013:108:0001:0005:CS:PDF; cit. 4.11. 2013) s. 5.
14. Nařízení evropského parlamentu a rady (ES) č. 1907/2006 o registraci hodnocení, povolování a omezování chemických látek, o zřízení Evropské agentury pro chemické látky, o změně směrnice 1999/45/ES a o zrušení nařízení rady (EHS) č. 793/93, nařízení komise (ES) číslo 1488/94, směrnice Rady 76/769/EHS a směrnice Komise 91/155/EHS, 93/67/EHS, 93/67/EHS, 93/105/ES a 2000/21/ES (http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2007:136:0003:0280:cs:PDF; cit. 4. 11. 2013), s. 278.
15. Kortenkamp A. a kol. The generation of DNA single-strand breakcs during the reduction of chromate by ascorbic acid and/or glutathione in vitro, *Environmental Health Perspectives* **1994**, 102 (3), 237-241.
16. Suyuki Z. a kol, Reduction of hexavalent chromium bz ascorbic acid and glutathione with special reference to the rat lung, *Archives of Toxicology* **1990**, 64, 167-178.
17. Kraus V. Povrchy a jejich úpravy, 1st, ZČU Plzeň, 2000.
18. Kocáb J. a kol.: Letadlové pohonné jednotky, 2nd, Nakladatelství dopravy a spojů, Praha 1991.

19. Magalhães A.A.O. a kol.: Electrochemical characterization of chromate coatings on galvanized steel, *Electrochimica Acta* **1999**, 44, 4281-4287.
20. Kouřil M., Koroze pozinkované oceli v modelovém pórovém roztoku betonu, 9. Konference žárového zinkování, 2003, 23-30.
21. Ostrá V., Žárově zinkovaná ocelová výztuž do betonu, 15th Žárového zinkování, 2009, 173-179.
22. Hluchý M., Haněk V., Strojírenská technologie 2-2díl, (Koroze, Základy obrábění, Výrobní postupy), 2. vydání, Scientia, Praha, 2001.
23. Szelag P., osobní sdělení.
24. Pokorný P., Mejta V., Szelag P., Příspěvek k teorii tvorby, kategorizaci a aplikaci fosfátových povlaků, *Koroze a ochrana materiálu* **2011**, 55 (4), 146-153.
25. Pokorný P., Mejta V., Szelag P., Vylepšení potikorozních vlastností nátěrů prostřednictvím fosfátové povrchové úpravy, *Koroze a ochrana materiálu* **2010**, 54 (4), 196-198.
26. Górecki G., Iron phosphate coatings-composition and corrosion resistance, *Corrosion* **1992**, 48 (7), 613-616
27. Pokorný P., Klasifikace fosfátových povlaků, *Tribotechnika* **2012**, 6, 44-47.
28. Purnendu P. a kol., Room temperature metathetic synthesis and characterization of α-hopeite, $Zn_3(PO_4)_2.4H_2O$, *Materials Research Bulletin* **2008**, 43, 1836-1841.
29. Li L., Chhiu-Tsu L. SEM-EDS Investigation of Self-Phosphating Coatings, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1994**, 33, 3241-3246.
30. Pokorný P., Szelag P., Využití manganatého fosfátování při usnadnění záběhu točivých strojních součástí a snížení vlečného tření, *Tribotechnika* **2012**, 4, 24-25.
31. Chao-Min W. a kol. Effect of heat treatment on microstructure and electrochemical behavior of manganese phosphate coating, *Material Chemistry and Physics* **2007**, 102, 207-213.
32. Rausch W., *Die Phosphatierung von Metallen*, 2nd ed.; Eugen G. Leuze Verlag, Frankfurt am Main, 1988.
33. Weng D., Jokiel P., Uebleis A., Boehni H., Corrosion and protection characteristics of zinc and manganese phosphate coatings, *Surface and Coatings Technology* **1996**, 88, 147-156.
34. Ogle K. a kol. The alkaline stability of phosphate coatings I: ICP atomic emission spectroelectrochemistry, *Corrosion Science* **2004**, 46, 975-995.
35. Tomandl A. a kol. The alkaline stability of phosphate coatings II: in situ Raman spectroscopy, *Corrosion Science* **2004**, 46, 997-1011.
36. Jiang L. a kol. The degradation of phosphate conversion coatings by electrochemically generated hydroxide, *Corrosion Science* **2012**, 55, 76-89
37. Girčiene O., a kol. Corrosion behavior of phosphate reinforcing steel in alkaline media contaminated with chloride ions, *Chemija* **2008**, 19 (1), 14-19.
38. Bikulčius G.a kol. Corrosion behaviour in alkaline media of steel with various conversion coatings in concrete, *Russian Journal of Applied Chemistry* **2003**, 76 (11), 1809-1813.
39. Simescu F., Idrissi H., Effect of zinc phosphate chemical conversion coating on corrosion behavior of mild steel in alkaline medium: protection of rebars in reinforced concrete, *Science and Technology of Advanced Materials* **2008**, 9, 10 s.
40. Simescu F., Idrissi H., Corrosion behaviour in alkaline medium of zinc phosphate coated steel obtained by cathodic electrochemical treatment, *Corrosion Science* **2009**, 51, 833-840.
41. Jalili M.M. a kol. The use of inorganic conversion coatings to enhance te corrosion resistance of reinforcement and the bond strength at te rebar/concrete, *Construction and Building Materials* **2009**, 23, 233-238.
42. Pokorný P., Szelag P., Oxalátování a tažení trub z korozivzdorných ocelí, *Tribotechnika* **2012**, 4 (4), 18-19.
43. Chocholoušek J., osobní sdělení
44. Detner H.W.,Elze J. Handbuch der Galvanotechnik (Band III), Carl Hanser Verlag, München, 1969.
45. US Patent 3632452
46. US Patent 3806375
47. US Patent 3121033
48. US Patent WO 03/083171 A1
49. Prošek T., et al. Konverzní a orgnické povlaky s chromem v oxidačním stavu VI a jejich alternativy. *Koroze a ochrana materiálu* **2005**, 49 (2), 27-33.
50. Fahrenholz W.G. a kol. Characterization of cerium-based conversion coating for corrosion protection of aluminium alloys, *Surface and Coating Technology* **2002**, 155, 208-213.
51. Lin X., An environmentally compliant cerium-based conversion coating for aluminium protection, PhD thesis, University of Missoury-Rolla, 1998.
52. Zhou H., Charakterization of conversion coating on 7075-T6 Al alloy, M.S. Thesis, University of Missoury-Rolla, 2001.
53. Rivera B.F. a kol. Deposition and characterization of cerium oxide conversion coatings on aluminium alloy 7075-T6, *Surface and coating technology* **2004**, 176, 349-356.
54. Bohm S. a kol. Kinetic and mechanistick studies of rare earth-rich protective film formation using in situ ellipsometry, *Journal of the Electrochemical Society* **2000**, 147 (9), 3286.
55. Aramaki K., Treatment of zinc surface with cerium (III) nitrate to prevent zinc corrosion in aerated 0.5 M NaCl. *Corrosion Science* **2001**, 43 (11), 2201-2215
56. Mirghasem H., a kol. Corrosion protection of electrogalvanized steel by green conversion coatings, *Journal of rare Earths* **2007**, 25, 537-543.
57. Montemor M.F., Composition and behaviour of cerium film on galvanized steel, *Progress in Organic Coatings* **2001**, 43, 274-281.
58. Lu J. a kol. Growth and corrosion behaviour of rare earth film on hot-dip galvanized steel, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* **2006**, 16, 1397-1401.
59. Arenas M.A. Surface characterisation of cerium layers on galvanized steel, *Surface and Coating Technology* **2004**, 187, 320-325.
60. Arenas M.A a kol., Influence of the conversion coating on the corrosion of galvanized reinforcing steel, *Cement and Concrete Composites* **2006**, 28, 267-275.
61. Sánchez M. kol., Electrochemical and analytical assessment of galvanized steel reinforcement pre-treated with Ce and La salts under alkaline media, *Cement and Concrete Composites* **2006**, 28, 256-266.
62. Thierry M., a kol. Organosilane technology in coating applications (Review and prespectives), Dow Corning free

list (http://www.dowcorning.com/content/publishedlit/26-1402-01.pdf) s.16.
63. http://www.dynasylan.com/product/dynasylan/en/Pages/default.aspx
64. Palanivel V. a kol. Nanoparticle-filled silane films as chromate replacements for aluminium alloys, *Progress in Organic Coatings* **2003**, 384-392.
56. http://www.chenchem.com.tw/00/Silane.pdf
66. Montemor M.F. a kol; The corrosion resistance of hot dip galvanized steel pretreated with Bis-functional silanes modified with microsilica, *Surface and Coatings Technology* **2006**, 200, 2875-2885.
67. Bexell U a kol. A corrosion study of hot-dip galvanized steel sheet pre-treated with γ-mercaptopropyltrimethoxysilane, *Surface and Coatings Technology* **2007**, 201, 4734-4742.
68. Torry S.A. a kol; Kinetic analysis of organosilane hydrolysis and condensation, *International Journal of Adhesion and Adhesives* **2006**, 26, 40-49.
69. McMurry J; Organická chemie, 1. Vydání, VUTIUM, 2007, Brno.
70. Hostetler M.H; Reactions of primary organosilnes on transition metal surfaces. Identification of the first surface-bound silylynes, *J. Am. Chem. Soc* **1994**, 116, 11608-11609.
71. Aykasheva O.S. a kol; Usage of silanes when making protective coatings for metal by UV curing (http://archive.nbuv.gov.ua/portal/chem_biol/khphtp/2010_1_3/23.pdf), s. 333-337.
72. Graeve I. De; Silane coating of metal substrates (http://www.sintef.no/static/mt/norlight/ICEPAM/03-IDeGraeve_Brussels.pdf), 4.
73. Kong G., a kol. Post treatment of silane and cerium salt as chromate replacers on galvanized steel, *Journal of Rare Earths* **2009**, 27 (1), 163-168.
74. Peng T. a kol., Rare earth and silane as chromate replacers for corrosion protection on galvanized steel, *Journal of Rare Earths* **2009**, 27 (1), 159-163.
75. Ferreira M.G.S. a kol., Silanes and rare earth salts as chromate replacers for pre-treatments on galvanized steel, *Electrochimica Acta* **2004**, 49, 2927-2935.
76. Montemor M.F. a kol., Composition and corrosion behaviour of galvanized steel treated with rare-earth salts:the effect of the cation, *Progress in Organic Coatings* **2002**, 44, 111-120.
77. Montemor M.F. a kol; Modification of bis-silane solutions with rare-earth cations for improved corrosion protection of galvanized steel substrates, *Progress in Organic Coatings* **2006**, 57, 67-77.
78. Wienerová K. a kol; Koroze a ochrana zinkované oceli v prostředí betonu, *Koroze a ochrana materiálu* **2010**, 54 (4), 148-154.