

FAKULTA STROJNÍ ČVUT V PRAZE



STUDIJNÍ REŠERŽE

Korozní odolnost povlaků nahrazujících ekologicky nevhodné povrchové úpravy

Úvod

Od 70. let je v Evropě věnována zvýšená pozornost ochraně životního prostředí, a to všech jeho složek - ovzduší, vod a půdy včetně minimalizace vzniku odpadů. V ČR se tento trend projevuje až od 90. let a v souvislosti se vstupem ČR do EU byly do r. 2004 přijaty všechny předpisy EU, které se týkají ochrany životního prostředí.

Technologie povrchových úprav jsou obecně jedním z výrazných průmyslových zdrojů znečištění životního prostředí: emise do ovzduší (VOC, TZL, výpary kyselin), do vod (odpadní oplachové vody, vyčerpané lázně), do půd (útkapy, úniky, atd.) a vznik nebezpečných odpadů (galvanické kaly, přestříšky, obaly chemikálií, atd.). V současnosti je velký důraz kladen na maximální možnou prevenci znečištění životního prostředí, což pro povrchové úpravy znamená např. minimalizovat koncentrace těžkých kovů ve funkčních i oplachových lázních. Prvním kovem, jehož používání v technologii povrchových úprav bylo z ekologických důvodů výrazně omezeno, bylo kadmium, jehož povlaky se nyní používají pouze pro aplikace, kde je není možné nahradit z důvodů zajištění bezpečnosti. Nyní se pozornost soustředila na chrom, a to šestimocný chrom, který je obsažen v chromovacích i chromátovacích lázních a následně v odpadních vodách a tuhých odpadech.

Šestimocný chrom byl klasifikován jako karcinogenní látka při vdechování a na jeho použití ve výrobních technologiích byla zavedena řada předpisů. Chrom je dle US EPA zařazen jako primární prvek, jehož používání a přenos do prostředí je nutné omezit [1], a obdobná omezení platí pro sloučeniny šestimocného chromu. Sloučeniny šestimocného chromu, např. kyselina chromová, se v technologiích povrchových úprav používá často. Nejvýznamnější použití je:

- dekorativní chromování
- tvrdé chromování
- anodizace kyselinou chromovou
- chromátové konverzní povlaky

Ionty Cr^{VI} mohou přecházet do prostředí při manipulaci a použití konečného výrobku pouze z chromátových povlaků obsahujících šestimocný chrom; styk s kovovým chromem nezpůsobuje žádné zdravotní problémy. Vzhledem k zdravotním a bezpečnostním hlediskům omezují Směrnice Evropské unie použití šestimocného chromu v automobilovém, elektrotechnickém a elektronickém průmyslu. Od 1.7.2007 se podle Směrnice 2000/53/EC nesmí v zemích EU u automobilu do 3,75 t vyskytovat šestimocný chrom. A obdobná směrnice bude platit po roce 2009 pro elektrotechnické a elektronické výrobky. Minimální přípustné množství Cr^{VI} v pasivačních vrstvách neobsahujících šestimocný chrom je $0,1 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$. Je tedy nutné nahradit všechny systémy obsahující šestimocný chrom, tj. tmavé i žluté chromátové konverzní povlaky.

1 Procesy tvorby povlaku chromu a alternativních povlaků

Chromové povlaky našly široké uplatnění jako dekorační vrchní povlaky (lesklé chromové povlaky) a jako funkční povlaky (tvrdý chrom) díky své vysoké tvrdosti a odolnosti k oděru. Pro tento proces existuje několik dostupných postupů. Nejrozšířenější je lázeň na bázi šestimocného chromu, ale v současné době se vzhledem k jeho toxicitě zvyšují omezení pro jeho používání. Nejrozšířenějším náhradním postupem jsou lázně obsahující trojmocný chrom.

Lesklé chromové povlaky

Pro dekorativní účely jsou povlaky nanášeny na velmi rovnoměrné a lesklé povrchy, obvykle na niklové spodní povlaky. Lesklý chrom se vylučuje z tradičně používaných elektrolytů na bázi šestimocného chromu nebo z novějších lázní na bázi trojmocného chromu. Tloušťka povlaků se obvykle pohybuje od 0,1 do 0,4 μm . V případě, že má povlak zajišťovat i vysokou korozní odolnost, lze vyloučit v obdobných lázních i tzv. „mikrotrhlinkový“ chromový povlak s tloušťkou od 0,7 do 0,8 μm .

Černé chromování

Černé dekorativní chromové povlaky se vytvářejí na dílech a součástkách obdobných jako pro lesklé chromování. Také tyto povlaky se vylučují na mezivrstvě niklu. Obvykle jsou pro dosažení

vysoce dekorativního vzhledu následně upravovány emulzemi. Vrstvy jsou porézní a tenké < 1 μm .

Lázně pro vylučování tvrdého chromu

Povlaky tvrdého chromu tvoří silné povlaky na určitých dílech (hřídele, hydraulické válce, ložiska podvozků letadel, čepy, ventily, atd.), kde zajišťují vysokou odolnost k mechanickému poškození a oděru. Tvrdé chromové povlaky lze vyloučit pouze z lázní šestimocného chromu. Tloušťka povlaků bývá 10 - 25 μm .

1.1 Chromování - procesy s minimálním vlivem na životní prostředí

Elektrolyty pro vylučování lesklých povlaků šestimocného chromu a povlaků tvrdého chromu obsahují kyselinu chromovou (180 – 350 g/l) a jeden z katalyzátorů: sírany, směs síranů a fluoridů nebo speciální prostředek. Černé dekorativní chromové povlaky se vylučují z elektrolytů na bázi šestimocné kyseliny chromové (350 - 520 g/l) a katalyzátorů (dusitany, fluoridy).

Při elektrolytickém chromování šestimocným chromem je možné vzhledem k nízké proudové účinnosti a nutnosti chlazení, pracovat v uzavřeném provozním cyklu a používat víceúrovňový kaskádový oplach a odparku. Takováto technologie je např. instalována v Monroe Czechia s.r.o., ČR. V Itálii byl v roce 2000 zaveden do provozu nový postup tzv. „studené chromování“ [1]. Teplota pracovní lázně obsahující Cr^{VI} je udržována asi na 18°C chladícím systémem. Při této teplotě může být koncentrace Cr^{VI} v pracovní lázni snížena asi o 50%. Kvalita vytvořeného povlaku je stejná jako při běžném procesu chromování.

Elektrolyty na bázi trojmocného chromu tvoří sloučeniny chromu např. sírany nebo chloridy spolu s dalšími potřebnými chemikáliemi. Elektrolyty obsahují pouze 20 g/l trojmocného chromu v porovnání s 200 g/l kyseliny chromové v lázních na bázi šestimocného chromu. Trojmocný chrom je možné použít pouze pro dekorativní povlaky a nelze jím nahradit povlaky šestimocného chromu pro tvrdé chromování. Použitím trojmocného chromu se eliminují karcinogenní a další nepříznivé vlastnosti spojené s použitím šestimocného chromu v provozu. Elektrolyt s nižší koncentrací má i nižší viskozitu než elektrolyt obsahující šestimocný chrom. Proto elektrolyt lépe odkapává z pokovovaných dílů, a tím se snižuje výnos z lázně, snižují se ztráty elektrolytu, snižuje se množství zpracovávaných kapalných odpadů a vzniká menší množství odpadů obsahujících chrom: toto snížení může dosáhnout až 90%. Zpracování odpadních vod je podstatně jednodušší vzhledem k tomu, že chrom je v trojmocné podobě a úpravou pH jej lze vysrážet.

1.2 Bezchromové procesy – další procesy tvorby povlaku

Jako náhradu povlaku tvrdého chromu je možné použít kompozitní povlaky na bázi karbidu nikl-wolfram-křemíku, které se vyvíjejí. Pro specifické účely lze použít chemicky vyloučený povlak niklu [1]. Při tampónovém pokovování se často používá povlak nikl-wolfram. Povlaky tvrdého chromu je v některých případech možné nahradit slitinou WC-Ni(Co)Cr/Cr₂O₃ nebo povlaky nanášenými vysoce rychlostním tepelným stříkáním nebo plasmovým stříkáním. Před několika lety byly v Itálii ověřeny a do průmyslové praxe zavedeny bez-chromové procesy využívající slitinu SnCo. Tento proces má velkou kapacitu výroby a vytváří povlaky s vynikajícími vlastnostmi. Zbarvení povlaků je o odstín tmavší než povlaky Cr^{VI} .

Chemické metody přípravy chromových vrstev jsou vhodným technologickým postupem pro jejich nanášení. Pro průmyslové aplikace se využívá nanášení chromových vrstev metodou CVD z plynné fáze z různých halogen-derivátů chromu, nitrací chromových povlaků v atmosféře amoniaku [2]. V posledních letech se používají organokovové sloučeniny (pro vrstvy CrN a vrstvy karbidu chromu), alkoholáty nebo acetyl-acetonát chromu (C₁₅H₂₁CrO₆) pro přípravu Cr₂O₃ vrstev. Pro průmyslové nanášení vrstev CrN nebo i samostatného chromu je jako výchozí sloučenina často používán bis(benzen)chrom.

Tenké povlaky nanášené technologií PVD mají různé vlastnosti od funkčních vrstev až po dekorativní vrstvy [3]. Běžně užívané povlaky jsou TiN, TiAlN, DLC, TiCN, ZrN a karbidové povlaky. Tloušťka povlaků se zpravidla pohybuje v rozmezí 1 - 4 μm . Povlaky vytvořené plazmovým stříkáním mají vysokou pórovitost a vyskytují se v nich metastabilní fáze [4]. To snižuje jejich mikrotvrdot, odolnost vůči opotřebení a ovlivňuje mechanické a elektrické vlastnosti. Mnohé povlaky vykazují malou adhezi mezi povlakem a podkladem. V povlacích se vyskytují nedokonale roztavené částice, dutiny a trhliny. Póry a trhliny ovlivňují korozní odolnost povlaků.

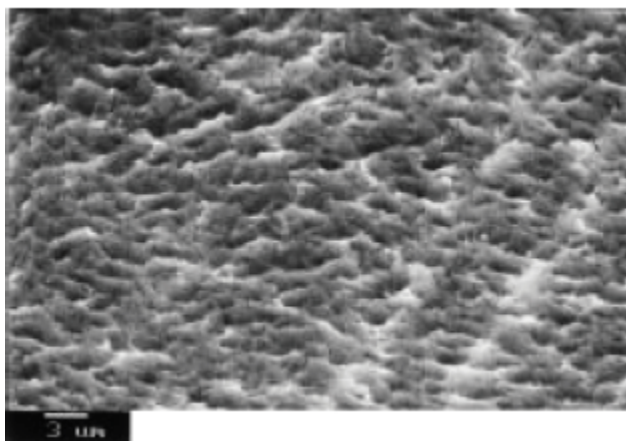
Standardní PVD povlaky jsou nanášeny v tloušťkách pouze několika mikrometrů (cca 5 μm). Velmi zřídka se nanášejí povlaky v tloušťkách nad 10 μm . V současné době jsou vyvíjeny TiCrNiN povlaky s tloušťkami 50 μm , ale i 100 μm .

2 Chromátové konverzní povlaky

Konverzní chromátové povlaky se využívají téměř ve všech oblastech strojírenství především jako následná úprava pro zvýšení protikorozní odolnosti různých kovových povrchů, včetně elektrolyticky vyloučených povlaků zinku a kadmia, zinkových odlitků litych pod tlakem, slitin cínu, hliníku, hořčíku a manganu, dále mědi, mosazi a bronzu, niklu, stříbra a korozivzdorné oceli, a dále jako předúprava některých podkladových materiálů před nanášením organických povlaků. Postupy jsou často označovány jako „chromátování“, protože původně byl v lázních používán pouze šestimocný chrom ve formě chromátového iontu. Typické složení chromátových roztoků tvoří kyselina chromová, dichromany, chloridy, fluoridy, sírany, boritany, dusičnany a acetáty, které se používají v různých kombinacích a koncentracích podle požadovaných odstínů povlaků a vlastností vrstev.

Chromátovou vrstvu tvoří směs amorfních oxidů trojmocného a šestimocného chromu. Např. pasivní vrstva vytvořená na zinkovém povrchu má složení: 7 – 12 % Cr^{VI} , 25 – 30 % Cr^{III} , 2 – 3,5 % SO_4^{2-} , 2 – 2,5 % Zn^{II} , 0,2 – 0,5 % Na^{I} a 15 – 20 % H_2O [5]. Vrstva chromátů má velmi jemnou a relativně rovnoměrnou strukturu, která je bohatá na chrom a zinek (v případě zinkových povlaků) – Obrázek 1 [6]. Chromátové konverzní povlaky jsou zdrojem inhibitoru, který kromě prvotní bariérové ochrany poskytuje i dodatečnou ochranu podkladovému kovu. Amorfní charakter vrstvy umožňuje v případě průniku vlhkosti k vrstvě pohyb částí chromanových iontů ve vrstvě a jejich difuzi k povrchu kovového podkladu. Tato aktivní ochrana je odlišná od pasivní ochrany poskytované oxidovou vrstvou na povrchu kovu. Konverzní povlak s aktivní ochrannou účinností umožňuje zacelení poškozeného místa v povlaku. Ve vrstvě obsažený Cr^{III} – složka oxidu zajišťuje bariérové vlastnosti pasivní vrstvy a vyluhovatelný Cr^{VI} zajišťuje zacelování pasivní vrstvy. Vrstva má tloušťku od 50 nm do 2 až 3 μm . Celkový obsah šestimocného chromu se pohybuje od 6 do 50 % celkového obsahu chromu. Zbarvení konečné úpravy povlaku šestimocného chromu a jejich korozní odolnost je přímo úměrné jejich tloušťce a obsahu šestimocného chromu. Aktivní ochranná účinnost konverzních povlaků je méně významná v případech, kde se jedná o použití konverzního povlaku jako podkladu pod nátěr.

Obrázek 1 – SEM konverzní chromátové vrstvy na zinkové povlaku



Konverzní chromátové (Cr^{VI}) povlaky na elektrolyticky vyloučených povlacích zinku

Elektrolytické zinkování patří mezi jednu z nejrozšířenějších povrchových úprav a ve světovém měřítku zaujímá více jak 68%. Zinkové povlaky jsou anodické ve vztahu k ocelovému podkladu a dobře odolávají korozi ve většině neutrálních prostředí, jsou-li chromátovány nebo fosfátovány. Používá se řada procesů, kterými se vytvářejí dekorativní a ochranné povlaky s odstínem od transparentní přes duhově žlutou k mosazné, hnědé, olivově zelené a černé. Obecně lze konstatovat, že čím tmavší odstín povlaku, tím je vyšší korozní odolnost. Široké používání původních žlutých chromátových povlaků se ještě zvýšilo s vývojem dalších povlakových systémů modrých nebo černých chromátových povlaků, které mají kromě ochranného účinku i dekorativní vzhled.

Konverzní chromátové (Cr^{VI}) povlaky na mědi, mosazi a bronzu

Povrchová úprava nejen pasivuje povrch, ale také zajišťuje účinné chemické leštění povrchu. Dále se chromátové povlaky na mědi a slitinách mědi používají jako konečná úprava a jako celková nebo částečná náhrada mechanického leštění před pokovováním niklem nebo chromem. Pasivované povrchy jsou chráněné před korozi a sulfátovým zčernáním.

Konverzní chromátové (Cr^{VI}) povlaky na hliníku

Na hliníku vznikají konverzní chromátové nebo fosfáto-chromátové povlaky od světle žlutých při chromátování po zelené při fosfáto-chromátování; odstín povlaku je dán dobou ponoru, pH, koncentrací roztoku a, v některých případech, složením slitiny, která je upravovaná. Hlavní oblast použití je v předúpravě před nanášením nátěrových nebo práškových hmot, ale používá se i na hliníkové díly v letectví, elektronice a pro další aplikace.

Konverzní chromátové (Cr^{VI}) povlaky na hořčíku a jeho slitinách

Vzhledem k jejich korozním vlastnostem je chromátování stále jediným způsobem úpravy hořčíku a jeho slitin. Úprava se často používá pro úpravu polotovarů pro zajištění dobrých podmínek při skladování. Chromátování se také používá jako předúprava hořčíku a jeho slitin před následujícím pokovováním, především pro autokatalytické niklové povlaky.

Problémy související s dodatečnou úpravou zinkových povlaků místo použití lázní na bázi kyseliny chromové lze řešit:

- konverzními povlaky na bázi trojmocného chromu
- konverzními povlaky neobsahující chrom
- novými zinkovými slitinami jako například slitina zinku s manganem
- neelektrolyticky vylučovanými povlaky a systémy se zinkovými lamelami
- organickými povlaky s vysokým obsahem zinku.

V posledních dvou desetiletích se prosazuje použití lamelových zinkových povlaků a elektrolytického zhotovení organického povlaku místo galvanického pokovování.

2.1 Konverzní povlaky trojmocného chromu

Jednou z cest jak zajistit totéž co poskytují vrstvy z lázní na bázi šestimocného chromu je propracovat vhodné modifikace. Procesy pro vytvoření konverzních chromátových povlaků trojmocného chromu byly poprvé vyvinuté před 20 lety jako environmentálně přijatelná náhrada procesů s šestimocným chromem, především pro elektrolyticky vyloučené povlaky zinku. V procesech tvorby konverzních povlaků trojmocného chromu obvykle vznikají pouze transparentní, světle zelené až žluté duhové nebo modré povlaky. Obvykle se získají tenké vrstvy do 0,1 μm, jejichž korozní odolnost je malá. Nedávno byly vyvinuty pasivační roztoky trojmocného chromu – silnovrstvá pasivace - vytvářející povlaky s vyšší tloušťkou – 0,3 – 0,5 μm - a korozní odolností. Tyto modré až modrofialové vrstvy vždy obsahují fluoridové komplexy trojmocného chromu, které jsou nerozpustné, a tím nejsou vrstvy schopné zacelit případná jejich poškození, jako je tomu v případě vrstev z lázní na bázi šestimocného chromu [7]. Po dodatečném utěsnění je zbarvení vrstev kovově stříbrné. Byla již také vyvinuta černá pasivace bez Cr^{VI}, která při aplikaci spolu s utěsněním poskytuje srovnatelnou protikorozní ochranu [1].

Ochranný mechanismus konverzních povlaků trojmocného chromu není ještě zcela prostudován. Na základě jejich chování lze usuzovat, že ochrana je tvořena především bariérovým mechanismem

samotného povlaku vzhledem k tomu, že povlak není citlivý na žádné následné tepelné úpravy. Podle typu chromátové vrstvy činí úbytky Cr^{VI} do prostředí od 0,05 µg/cm² upraveného povrchu (transparentní modrý chromát) do 1,0 µg/cm² upraveného povrchu (černý chromát). Jak je zřejmé z Tabulky 2, z výrobků s povlakem trojmocného chromu, nedochází k žádným únikům iontů chromu do životního prostředí. Některé konverzní povlaky na bázi Cr^{III} mají vysokou ochrannou účinnost a mohou se vyrovnat běžným konverzním povlakům na bázi Cr^{VI}, především na slitinových povlacích nebo při použití dodatečné úpravy. Nanesením práškové nátěrové hmoty nebo jiného vhodného vrchního povlaku na chromátový konverzní povlak se výrazně sníží úbytky šestimocného chromu.

Tabulka 2 - Úbytky iontů Cr^{VI} z upravených podkladů [1]

Elektrolytický povlak	Chromátový konverzní povlak Typ povlaku a odstín		Úbytky iontů Cr ^{VI} (µg/cm ²)
Zinek	transparentní - modrý	Cr ^{VI}	0,05 – 0,1
	transparentní - modrý	Cr ^{III}	0,0
	žlutý	Cr ^{VI}	0,3 – 0,6
	zelený	Cr ^{VI}	0,7 – 0,9
	černý	Cr ^{VI}	0,7 – 1,0
	žlutý s utěsněním vrchním lakem	Cr ^{VI}	0,1 – 0,2
	černý s utěsněním vrchním lakem	Cr ^{VI}	0,02 – 0,1

Dalším postupem je dvoustupňová pasivace zinkových povlaků, kdy první stupeň představuje speciální pasivace na bázi trojmocných sloučenin chromu a druhý stupeň chemickou reakci ovlivňující smáčivost vrstvy.

2.2 Bezchromátové konverzní povlaky

V současné době se vyvíjí celá řada bezchromátových konverzních povlaků. Dále je uveden jejich stručný přehled.

Závěr

Automobilový průmysl se v ČR podílí takřka na 17 % průmyslové výroby a více než 19 % exportu ČR. Termín účinnosti směrnice 2000/53/EC je 1.7.2007. Od tohoto data již nesmějí automobily obsahovat žádný šestimocný chrom. Je tedy nutné do té doby z celé řady vyvíjených technologií vybrat a do průmyslové praxe zavést technologie, které splňují požadavky automobilového průmyslu na korozní odolnost a i další vlastnosti.

V automobilové průmyslu se bude pravděpodobně zvyšovat množství a počet druhů zinkových slitinových povlaků jako jsou Zn/Fe, Zn/Co, Zn/Fe/Co nebo Zn/Ni. V evropských podmínkách bude budoucnost povrchových úprav souviset s širší aplikací povlaků nevytvářených galvanicky.

V současné době nejsou na trhu dostupné bezchromátové prostředky, které by poskytovaly srovnatelnou protikorozní ochranu zinku a hliníku jako poskytují chromátové konverzní povlaky. Nejlepší předpoklady mají systémy na bázi sloučenin zirkonia, molybdenu nebo vanadu, které poskytují dobrou korozní ochranu pouze v případě mechanicky nepoškozených povrchů. Tyto nové postupy mají stále určitá omezení z hlediska protikorozní ochrany a je nutné je doplnit následnými polymerními vrstvami k dosažení požadovaných funkčních a/nebo dekorativních vlastností.

V současné době nejrozšířenější novou technologií jsou různé aplikace Cr^{III} s dalšími úpravami. Korozní odolnost některých z těchto povlaků je srovnatelná s korozní odolností chromátových povlaků s Cr^{VI}.

Pravděpodobně se nepodaří nalézt univerzální náhradu chromu ve všech dosud používaných technologiích povrchových úprav a pro jednotlivé povlaky a požadavky na jejich vlastnosti se budou používat specifické prostředky nebo technologie.

Velká část galvanických provozů v ČR spadá pod platnost zákona o IPPC (76/2000 Sb.), kde je limitní hodnotou 30 m³ objem pracovních lázní. Při posuzování žádosti IPPC je nutné porovnat stávající technologii s BAT (nejlepší dostupnou technikou), kde je právě náhrada lázní šestimocného chromu či minimalizace dopadů používání těchto lázní (např. uzavřený provoz) jednou z doporučených opatření pro minimalizaci a prevenci vlivu technologie na životní prostředí.

Literatura

1. BREF - Návrh referenčního dokumentu o nejlepších dostupných technikách pro povrchové úpravy kovů a plastů s použitím elektrolytických nebo chemických postupů, MPO, červenec 2004
2. Demaree J.D. et al: Surface and Coatings Technology, 87-8 (1986), Iss. 1-3, pp. 309-315
3. Vodička M.: Povlakování PVD - technologie, současnost a trendy, 19. seminář Progresivní a netradiční technologie povrchových úprav, Čejkovice, 26. a 27.11.2002, 60-61
4. Karovičová I., Ctibor P., Nohava J.: Analýza laserově ovlivněných povrchů keramických plazmově stříkaných materiálů, 19. seminář Progresivní a netradiční technologie povrchových úprav, Čejkovice, 26. a 27.11.2002, 39-42
5. Wilcox G.D.: Replacing Chromates for the Passivation of Zinc Surfaces, Transactions of the Institute of Metal Finishing 81(1), B13 – B15 (2003)
6. Almeida E., Diamantino T.C., Figueiredo M.O., Sád C.: Oxidising alternative species to chromium VI in zinc galvanised steel surface treatment. Part I – A morphological and chemical study, Surface and Coating Technology, 106 (1998), 8 - 17
7. Upton P.: The Effect of Sealers on Increase of Corrosion Resistance of Chrome- free Passivates on Zinc and Zinc Alloys, Plating and Surface Finishing 88(2), 68 – 71 (2001)
8. Anitha Kumari V., Sreevalsan K., Shibli S.M.A.: Sodium molybdate for the effective protection of steel – a comprehensive review, Corrosion Prevention and Control 48(3), 83 – 96, 109 (2001) September
9. Konno H., Narumi K., Habazaki H.: Molybdate/Al(III) composite films on steel and zinc-plated steel by chemical conversion, Corrosion Science 44(8), 1889 – 1900 (2002)
10. Kubánek V.: SAM - náhrada chromu při předúpravě hliníku, 19. seminář Progresivní a netradiční technologie povrchových úprav, Čejkovice, 26. a 27.11.2002, 78
11. Pietschmann J., Kleinert U.: Untersuchungen zur Haftung von Pulverlacken auf Anodisierten Aluminiumoberflächen, Galvanotechnik 100(1), 202 - 210 (2002)
12. Montemor M.F., Simoes A.M., Ferreira M.G.S.: Composition and corrosion behaviour of

- galvanised steel treated with rare-earth salts: the effect of the cation, *Progress in Organic Coatings* 44(2), 111 - 120 (2002)
13. Montemor M.F., Simoes A.M., Ferreira M.G.S.: Composition and behaviour of cerium films on galvanised steel, *Progress in Organic Coatings* 43, 274 - 281 (2001)
 14. Buchheit R.G., Mamidipally S.B., Schmutz P., Guan H.: Active Corrosion Protection in Ce – Modified Hydrotalcite Conversion Coatings, *Corrosion* 58(1), 3 – 14 (2002)
 15. Kovanda F., Vymazal Z.: Syntetický hydrotalcit – produkt s perspektivními možnostmi využití, *CHEMagazín* 12(1), 10 – 11 (2002)
 16. Leggat R.B., Zhang W., Buchheit R.G., Taylor S.R.: Performance of Hydrotalcite Conversion Treatments on AA 2024 – T 3 when Used in a Coating system, *Corrosion* 58(4), 332 – 328 (2002)
 17. Umehara H., Takaya M., Terauchi S.: Chrome-free surface treatment for magnesium alloy, *Surface and Coatings Technology Volumes* 169 – 170, pp.666 – 669 (2003)
 18. Danqing Zhu, Wim J. van Ooij: Corrosion protection of metals by water-based silane mixtures of bis[trimetoxysilylpropyl]amine and vinyltriacetoxysilane, *Progress in Organic Coatings* 49(1), 42 – 53 (2004)
 19. W.J.van Ooij, Guru Prasad Sundararajan: Silane Coatings for replacement of Phosphate/chromate Pretreatments of Automotive Metal Sheets, *JSCE The Journal of Corrosion Science and Engineering* V2(P14), 1 – 14 (2000)
 20. Oxsilan[®] – Silane Technology, Innovative Chrome-free Metal Pretreatment Technology for Multi Metal Applications, prospektový materiál firmy Chemetall, Germany
 21. Jude O. Iron: Conducting polymer coatings – a viable alternative to chromate conversion coatings, *Surface Engineering*, 17 (4), 265 – 267 (2001)
 22. Obr L.: Zinkování - včera, dnes a zítra, sborník přednášek, 19. seminář Progresivní a netradiční technologie povrchových úprav, Čejkovice, 26. a 27.11.2002, 14-19
 23. Treatments - Practical Experiences, *Galvanotechnik* 93(6), 1485 - 1488 (2002)
 24. Janků J., Levinskí L.: Zvýšení bezpečnosti a spolehlivosti, snížení nákladů na provoz a výrobu automobilů – společně s technologií termomodifuzního zinkování Levicor, sborník přednášek 1. mezinárodní odborný seminář Progresivní a netradiční technologie povrchových úprav, Čejkovice, 24.-25.11.2004, pp. 43
 25. Rosenkranc I.: Aplikace antikoročních nátěrových systémů Delta MKS, sborník přednášek 1. mezinárodní odborný seminář Progresivní a netradiční technologie povrchových úprav, Čejkovice, 24.-25.11.2004, 51
 26. Holoubek V.: Lamelové zinkové povlaky bez šestimocného chrómu, sborník přednášek 1. mezinárodní odborný seminář Progresivní a netradiční technologie povrchových úprav, Čejkovice, 24.-25.11.2004, 22-24
 27. Kreislová K., Svoboda Z., Kvapil J., Kreibich V., Hlaváček V.: Korozní vlastnosti lamelových zinkových povlaků, sborník konference the 1st regional Trencin V4 Networking on R&D, 15.-16.4.2004, Trenčín
 28. protokoly SVUOM, 2002-2003
 29. Kreibich V.: Současná problematika povrchových úprav, sborník přednášek 1. mezinárodní odborný seminář Progresivní a netradiční technologie povrchových úprav, Čejkovice, 24.-25.11.2004, 7-11
 30. Wynn P.: Fastener Coating Developments, *Transactions of the Institute of Metal Finishing* 81(1), B 16 – B18 (2003)
 31. Leggat R.B., Taylor S.R., Zhang W., Buchheit R.G.: Corrosion Performance of Field – Applied Chromate Conversion Coatings, *Corrosion* 58(3), 283 – 291 (2002)
 32. Gálíková Z.: Vylučovanie zliatinových povlakov Ni-W využitím pulznej techniky, sborník přednášek 1. mezinárodní odborný seminář Progresivní a netradiční technologie povrchových úprav, Čejkovice, 24.-25.11.2004, 93-94
 33. Voleník K., Neufuss K., Pražák M., Kalabisová E., Kreislová K.: Corrosion properties of plasma deposited high-alloy steel, *Acta Technica CSAV* 47, 243-254 (2002)
 34. Voleník K., Pražák M., Kalabisová E., Kreislová K., Had J., Neufuss K.: Corrosion properties of plasma deposited nickel and nickel-based alloys, *Acta Technica CSAV* 48, 215-226 (2003)
 35. Nosek V., Kolouch A., Alqattan A.: Korozní chování plazmově deponovaných vrstev na bázi titanu, sborník přednášek 1. mezinárodní odborný seminář Progresivní a netradiční technologie povrchových úprav, Čejkovice, 24.-25.11.2004, 95-96
 36. Vostatek P.: Automobilový průmysl bez Cr^{VI}, sborník přednášek, 19. seminář Progresivní a netradiční technologie povrchových úprav, Čejkovice, 26. a 27.11.2002, 56 - 59
 37. Treatments - Practical Experiences, *Galvanotechnik* 93(6), 1485 - 1488 (2002)

38. A.Matsuzaki, T.Yamaji, M.Yamashita: Development of a new organic composite coating for enhancing corrosion resistance of 55 % Al-Zn alloy coated steel sheet, *Surface and Coatings Technology Volumes 169-170*, pp. 655 – 657 (2003)
39. Verner P.: Chování konverzních vrstev na bázi chromu vyloučených na zinkové povlaku, sborník přednášek 1. mezinárodní odborný seminář Progresivní a netradiční technologie povrchových úprav, Čejkovice, 24.-25.11.2004, 89-91
40. Hamdy A.S., Beccaria A.M.: Corrosion Performance of Thickened Oxide Conversion Coatings containing Vanadium ions formed on Aluminium Composites, *Corrosion Prevention and Control* 48(4), 143 – 149 (2001)
41. Buchheit R.G., Mamidipally S.B., Schmutz P., Guan H.: Active Corrosion Protection in Ce – Modified Hydrotalcite Conversion Coatings, *Corrosion* 58(1), 3 – 14 (2002)
42. Abdel Salam Hamdy, Anna Maria Beccaria, Roberto Spiniello: The effect of cerium pretreatment of aluminium composites, *Corrosion Prevention and Control* 48(3), 101 – 109 (2001)
43. Valeš M.: Povrchové úpravy hliníkových slitin v letectví, trendy a možnosti náhrad tradičních konverzních úprav alternativními typy povlaků, sborník přednášek 1. mezinárodní odborný seminář Progresivní a netradiční technologie povrchových úprav, Čejkovice, 24.-25.11.2004, 66-68