Mechanismy degradace organických povlaků

Mechanisms of degradation of organic coatings

Prošek T.

Technopark Kralupy VŠCHT Praha

E-mail: Tomas.Prosek@vscht.cz

Článek popisuje ochranné působení organických povlaků pro kovové konstrukce a výrobky. Diskutován je bariérový efekt povlaků a ochrana v místech jejich lokálního poškození. Popsány jsou běžné degradační mechanismy organických povlaků, tj. anodická a katodická delaminace v okolí defektů, osmotické a katodické puchýřkování a puchýřkování v důsledku mechanického napětí v povlaku, plošná ztráta adheze a krídování. Pro každou z popsaných forem poškození jsou navrženy vhodné laboratorní zkoušky.

An overview of protection mechanisms of organic coatings for metallic constructions and products is given. The barrier effect of coatings and protection in local defects are discussed. Basic degradation mechanisms of organic coatings such as anodic and cathodic delamination in vicinity of defects, osmotic and cathodic blistering, mechanical stress assisted blistering, loss of adhesion and chalking are described. Appropriate laboratory tests are proposed for each degradation mode.

ÚVOD

Organické povlaky, případně organické povlaky kombinované s kovovými povlaky (tzv. duplexní systémy), jsou nejrozšířenějším a často nejefektivnějším způsobem protikoroziční ochrany kovových zařízení a výrobků. Dle předpokládané korozivnosti prostředí se aplikují v tloušťkách v řádu od jednotek do stovek mikrometrů. Robustní nátěrové systémy zahrnují několik vrstev povlaků s různými vlastnostmi, které jsou schopny efektivně chránit kovové konstrukce po dobu minimálně 20 let i v nejtěžších podmínkách těžby ropy na otevřeném moři. Duplexní systémy pro střešní krytiny s povlakem na bázi zinku (10–25 μm), konverzním povlakem, základním nátěrem (5–10 μm) a vrchním nátěrem (20–25 μm) jsou v našich podmínkách schopné poskytnout životnost kolem 50 let.

Ochranné působení organických povlaků

Primární funkcí organického povlaku je tvorba fyzické překážky mezi prostředím a chráněným kovem, tzv. bariérový efekt [1–3]. Jelikož je koroze kovu za normálních teplot elektrochemickým procesem, k jejímu průběhu je nutné, aby elektrolyt a oxidující látky byly přítomné na rozhraní mezi kovem a povlakem [2]. Organický povlak bude funkční tehdy, pokud významně omezí přístup vody, kyslíku nebo iontů k povrchu

Obr. 1. Schématické znázornění procesů potenciálně důležitých pro korozi stabilitu organickým povlakem chráněného kovu na příkladu zinku v roztoku NaCl; transport vody (1) a kyslíku (2) k rozhraní, iontů mezi anodickými místy a elektrolytem (3a, 3b), iontů mezi katodickými místy a elektrolytem (4a, 4b), elektronová vodivost kovu (5), přenos iontů v roztoku (6)

Fig. 1. Schematic drawing showing possible controlling processes in view of corrosion stability of metals protected by organic coatings; as an example, zinc in NaCl solution in used; water (1) and oxygen (2) transport to the coating, ion transport between anodic sites and water electrolyte (3a, 3b), ion transport between cathodic sites and electrolyte (4a, 4b), electron conductivity in metal (5), ion transport in solution (6)

kovu, nebo neumožní tvorbu vodivého spojení mezi anodickými a katodickými místy. Tento koncept je ukázán na Obr. 1. Pokud jakýkoliv z transportních procesů vody (1) a kyslíku (2) k rozhraní, iontů mezi anodickými místy a elektrolytem (3a, 3b) nebo iontů mezi katodickými místy a elektrolytem (4a, 4b) bude blokován, ke korozi podkladového kovu nedojde. Je zřejmé, že elektronová vodivost kovu (5) a přenos iontů v roztoku (6) nemohou být efektivně omezeny.

Původně se předpokládalo, že povlaky fungují jako bariéra přístupu vody a kyslíku k povrchu kovu [3]. Již během 50. až 70. let 20. století však bylo laboratorními experimenty opakovaně prokázáno, že transport vody i kyslíku strukturou běžných organických povlaků je dostatečně rychlý a není limitním faktorem určujícím korozní rychlost podkladového kovu [4,5]. Nyní se má za to, že kritický pro odolnost organických povlaků je ve většině případů transport iontů [6]. Bylo dokázáno, že elektrolytická vodivost povlaků alespoň částečně koreluje s jejich ochrannými vlastnostmi. Organické povlaky ve vodě získávají záporný náboj a stávají se selektivně permeabilními membránami blokujícími zejména přístup aniontů k rozhraní kov/povlak.

Organický povlak tedy tvoří v ideálním případě intaktní vrstvu, která je bariérou zabráňující přístupu agresivních iontů a dalších složek prostředí k povrchu chráněného kovu. Z praktického hlediska toto nelze kompletně zajistit. Každý povlak obsahuje určité množství defektů, jako jsou póry, vrypy a řezné hrany. V průběhu doby použití počet defektů narůstá. Ačkoliv lze jejich počet snížit aplikací více vrstev nátěru (každá další vrstva snižuje počet průchozích porů o řád), s přítomností defektů je nutné vždy počítat.

Ochranný efekt povlaku v místě lokálního poškození lze zvýšit přidáním korozních inhibitorů ve formě pigmentů do základního nátěru. Při kontaktu s vodou pronikající povlakem nebo přítomnou v defektu se inhibitory rozpouštějí, difundují nebo migrují k povrchu kovu a deponují se zde ve formě tenkých ochranných vrstev. Donedávna nejpožívanějšími inhibičními pigmenty byly chromany. V šestimocném stavu jsou v malém množství vodou rozpustné, rychle se uvolňují do roztoku

a jsou transportovány k povrchu kovu, kde se adsorbují [7]. Následně dochází k jejich částečné redukci na stabilní sloučeniny trojmocného chromu a vzniku tenkých, inertních a hydrofobních filmů s inhibičními účinky [8]. Dochází tak k samovolné opravě („self-healing“) nátěrového systému [9]. Schéma inhibičního působení chromanu v místě porušení povlaku je na Obr. 2.

Vzhledem k toxicitě a karcinogennímu účinku sloučenin šestimocného chromu jsou chromany pro mnohé aplikace již zakázány a používají se alternativní inhibitory jako například fosforečnany ($\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ad.), křemičitany, vanadičnany, molybdenany, wolframany nebo boritany ($\text{BaB}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) [10–12]. Vzhledem k obecně menší univerzálnosti nových antikorozních pigmentů je běžné je kombinovat.

Výborné ochranné účinky mají základní nátěry s obsahem kovového zinku nebo zinkových slitin ve formě kulových částic nebo lamel. Kovové částice představují další bariéru pro vodu a látky v ní rozpuštěné a vznikající korozní produkty utěsňují póry.

Je dobře známo, že správná předúprava povrchu před nanášením povlaku je klíčová pro životnost celého systému. Empirická zkušenost ukazuje, že lépe chrání špatný organický povlak na dobře připraveném povrchu než dobrý povlak na neočištěném povrchu. Uvádí se například, že životnost organického povlaku na tryskaném povrchu je 2–4× delší než na povrchu očištěném pouze kartáčem. Silně negativní je zejména přítomnost nelpících nečistot a kontaminace rozpustnými solemi.

DEGRADAČNÍ MECHANISMY

Úvod

Pro další optimalizaci nátěrových systémů je důležité porozumět specifickým degradačním mechanismům, které určují životnost organických povlaků v reálných prostředích. Mechanismy nejčastěji pozorovaných degradačních procesů jsou popsány níže. Přehled se zaměřuje na běžné vady vznikající v atmosférických podmínkách a opomíjí například důsledky nevhodné formulace nátěrové hmoty, chybného postupu při výrobě apod.

Delaminace v okolí defektů

V okolí defektů lze pozorovat delaminaci nátěru a korozní napadení podkladového kovu, viz Obr. 3. K delaminaci dochází dvěma základními mechanismy: anodicky a katodicky.

V případě *anodické delaminace* je oblast defektu katodou, kde probíhá redukce kyslíku [13]. Pod organickým povlakem, kde je koncentrace kyslíku nižší, dochází k anodickému rozpouštění kovu. Tento mechanismus je typický pro zinkem chráněné ocelové kon-

Obr. 2. Schématické znázornění inhibičního mechanismu chromanového pigmentu v místě defektu organického nátěru na zinkovém povlaku v přítomnosti vody

Fig. 2. Schematic drawing of the inhibition mechanism of chromate pigments in a defect area of an organic coating on zinc in presence of water

strukce [14]. Zinkový povlak pozvolna koroduje a chrání tak defektní místo. V závislosti na řadě faktorů jako je tloušťka zinkové vrstvy, velikost defektu a bariérový účinek organického povlaku může rychlost delaminace v čase klesat nebo stoupat [15]. Kombinovaný mikrosnímek anodicky delaminovaného povlaku v okolí řezné hrany z elektronového mikroskopu (SEM) s prvkovou analýzou pomocí energiově disperzního rentgenového analyzátoru (EDX) je na Obr. 4.

Katodická delaminace je důsledkem alkalizace rozhraní mezi kovem a organickým povlakem [16]. Na aktivních místech v defektech dochází k anodickému rozpouštění kovu. Katodická reakce redukce kyslíku probíhá v okolí defektu pod povlakem. Vznikající OH^- ionty silně alkalizují rozhraní, což vede k rozpouštění oxidické vrstvy mezi kovem a povlakem, rozpouštění konverzního povlaku nebo chemickému napadení vlastního organického povlaku a jeho zmýdelnění. Ve všech případech je pozorována ztráta adheze povlaku k substrátu. Tento mechanismus vyžaduje dostatečnou rychlost difúze kyslíku a kationtů alkalických kovů k místu, kde probíhá katodická reakce. Setkáváme se s ním proto obecně spíše u méně kvalitních povlakových systémů [16,17].

Odolnost nátěrového systému proti delaminaci lze ověřit pomocí urychlených korozních zkoušek. Tradiční zkouška v solné mlze dle ČSN EN ISO 9227 není vhodná vzhledem k příliš vysoké agresivitě a nízké korelaci s výsledky z reálných prostředí [18]. Vhodnější jsou

cyklické korozní zkoušky vyvinuté pro automobilový průmysl jako je například zkouška VDA 233-102, VW PV 1209, Renault ECC1 D17 2028, Ford CETP 00.00-L-467, ČSN EN ISO 16701 (CCT) a další [18]. Zkouška pro robustní nátěrové systémy pro ochranu konstrukcí

Obr. 4. Kombinovaný SEM/EDX snímek anodické delaminace organického povlaku v okolí řezné hrany (vlevo) exponovaného v prostředí s depozicí NaCl; oblast bohatá sodnými ionty je katodickým místem, kde probíhá redukce kyslíku, oblast bohatá chloridovými ionty je anodická a probíhá zde rozpouštění zinku

Fig. 4. Combined SEM/EDX image of anodic delamination of organic coating in vicinity of cut edge (on the left hand side) exposed in an environment with high NaCl deposition; the area with high concentration of Na is the cathodic location where oxygen reduction took place, the area rich with Cl is anodic and zinc dissolution prevailed there

a)

b)

Obr. 3. Delaminace povlaku v okolí defektů na pozinkované oceli; a) panel exponovaný v přímořském klimatu po dobu 1 roku po odstranění delaminovaného povlaku adhezí páskou, b) v podmínkách urychlené korozní zkoušky; šířka panelů je 90 mm

Fig. 3. Delamination of organic coating in vicinity of defects on zinc coated steel; a) panel exposed in marine climate for 1 year after removal of delaminated paint by tape, b) in conditions of an accelerated corrosion test; width of both panels is 90 mm

ve styku s mořskou vodou a podobnými silně korozivními prostředími je popsána v ČSN ISO 20340. Sklon ke katodické delaminaci lze stanovit také elektrochemicky katodickou polarizací vzorků vnějším proudem nebo anodou z méně ušlechtilého kovu, např. hořčíku. Zkoušky popsané například v ASTM G8, ISO 15711 a ČSN EN 14656 byly vyvinuté pro stanovení odolnosti organických povlaků za podmínek katodické ochrany v mořské vodě, ale po mírné modifikaci je lze použít i pro běžné nátěrové systémy [19]. Příklad vzhledu vzorků po katodické polarizaci hořčíkovou anodou v roztoku 3,5 hm. % NaCl po dobu 96 hodin je ukázán na Obr. 5.

Obr. 5. Vzhled pozinkovaných ocelových vzorků s organickým povlakem po laboratorní zkoušce odolnosti proti katodické delaminaci (polarizace hořčíkovou anodou, 3,5 hm.% NaCl, 96 hodin); vzorek s nátěrovým systémem s vysokou tendencí ke katodické delaminaci je vlevo, odolný materiál vpravo; přerušované úsečky ukazují hloubku ponoru; šířka vzorků je 25 mm

Fig. 5. Appearance of zinc coated steel samples with organic coatings after a laboratory test of the resistance against cathodic delamination (polarization by an Mg anode in 3.5 wt.% NaCl for 96 hours); a sample with a paint system with high tendency to cathodic disbondment is on the left, a resistant material on the right; white lines show the water level; sample width is 25 mm

Puchýřkování

Puchýřky jsou pŕkulaté lokální defekty povlaku o velikosti od hranice viditelnosti až do průměru přes 10 mm. Příklady vzhledu puchýřů jsou na Obr 6. Bylo popsáno několik mechanismů jejich vzniku.

a)

b)

Obr. 6. Puchýře vzniklé při expozici za podmínek kondenzační zkoušky při teplotě 60 °C; a) shluk puchýřů v blízkosti řezné hrany na pozinkované oceli po 1450 hodinách; b) hliníková slitina s práškovým povlakem po 1000 hodinách

Fig. 6. Blisters formed during the condensation test at 60 °C; a) a group of blisters by the cut edge on zinc coated steel after 1450 hours of exposure; b) aluminium alloy with powder coating after 1000 hours of exposure

Obr. 7. Schématické znázornění vzniku osmotických puchýřů
Fig. 7. Schematic drawing of the osmotic blistering mechanism

Obr. 8. Schématické znázornění vzniku puchýřů vyvolaného mechanickým napětím
Fig. 8. Schematic drawing of stress assisted blistering

Osmotické puchýře. Jsou-li pod povlakem nebo v povlaku přítomny rozpustné soli (Obr. 7a), tyto se v kontaktu s difundující vodou rozpustí za tvorby koncentrovaných roztoků (Obr. 7b). Povlak je semipermeabilní membránou, kterou ionty difundují významně pomaleji než voda [20]. Osmotické síly jsou hnací silou transportu další vody z okolního prostředí na místo poškození a postupného zředování silně koncentrovaného roztoku. Osmotický tlak roztoku na rozhraní může

dosáhnout až jednotek MPa. Pokud osmotický tlak překoná adhezní sílu mezi povlakem a kovem, dojde k růstu makroskopického puchýře (Obr. 7c).

V praxi se setkáváme s dvěma hlavními důvody vzniku osmotických puchýřů v důsledku přítomnosti rozpustných látek v organickém povlaku nebo na rozhraní kov/povlak. Jejich zdrojem bývá znečištění povrchu před aplikací nátěru (nedostatečná předúprava povrchu) nebo plniva a pigmenty v nátěrové hmotě s podílem vodou rozpustných solí.

Katodické puchýře. Kapalina uvnitř puchýřů je alkalická a má nižší obsah chloridových iontů než okolní prostředí. Kov pod uzavřenými puchýři nemusí být zkorodovaný. Puchýře se často nacházejí blízko míst viditelně napadených korozi, například podél řezných hran nebo v blízkosti vrypů.

Mechanismus vzniku katodických puchýřů je podobný jako v případě katodické delaminace. Po aktivaci korozního děje v místě mikro nebo makro defektu dochází k redukci kyslíku pod povlakem v okolí defektu, lokální alkalizaci, rozpouštění adhezní vrstvy na rozhraní mezi kovem a organickým povlakem a ztrátě adheze [21]. Silně alkalické prostředí s osmoticky aktivními látkami vede k osmotickému transportu vody povlakem do puchýře a jeho dalšímu růstu.

Puchýře vznikající působením mechanického napětí [22]. Při vytvrzování povlaku dochází vzhledem k rozdílné teplotní roztažnosti kovu a polymerního povlaku k jeho smršťování a vzniku tahového pnutí (Obr. 8a). Tahové pnutí mechanicky namáhá vazby mezi kovem a polymerem a v přítomnosti vody může na defektních místech docházet k jejich hydrolyze (Obr. 8b). V případě zvýšení teploty nebo dalšího zvýšení obsahu vody v povlaku dochází k expanzi povlaku a vzniku tlakového pnutí, které může vyvolat vznik puchýřků (Obr. 8c). Takové puchýře jsou primárně prázdné. Dokud nedojde k plastické deformaci nátěru nebo vzniku korozních produktů, tento proces je vratný a puchýře mohou za nižší teploty opět zmizet. V delším časovém horizontu v nich obvykle dochází ke vzniku korozních produktů.

Náchylnost k puchýřování lze testovat v kondenzačních zkouškách, například dle ČSN EN ISO 6270, DIN 50017 KK, ASTM D2247, ASTM D1735, DEF STAN 00-35, část 3, zkouška CL7. Některé korozní zkoušky vyjmenované výše mohou také odhalit tendenci ke vzniku puchýřů. Informativní mohou být i elektrochemická měření, zejména pomocí elektrochemické impedanční spektroskopie [23,24]. Obecně však platí, že korelace mezi výsledky urychlených zkoušek a chováním materiálů v servisních podmínkách s ohledem na tvorbu puchýřů je omezená. Například pro předlakované plechy pro použití ve stavebnictví jsou proto venkovní expozice stále nezastupitelné [15,25].

Ztráta adheze

Výborná adheze mezi základním kovem a organickým povlakem je nutnou podmínkou pro dobrou korozní odolnost celého systému. Adhezi lze zlepšit odstraněním nečistot před nanášením nátěru. V průmyslových procesech se často používají konverzní povlaky, které tvoří přechod mezi kovem a polymerem. Konverzní povlaky na bázi chromanů, fosforečnanů, Zr/Ti, silanů a další významně zlepšují adhezi v suchých i vlhkých prostředích. Plošná ztráta adheze povlaku je téměř vždy důsledkem nedostatečného očištění povrchu, selhání konverzního povlaku nebo nekompatibility jednotlivých vrstev nátěrového systému.

Tendenci ke vzniku kritické ztráty adheze pro konkrétní nátěrový systém lze předem ověřit na základě výsledků urychlených zkoušek obdobných těm, které jsou používány pro stanovení tendence ke vzniku puchýřků.

Zajímavou alternativou je zkouška IEC 61646, část 10.12. Tato procedura byla vyvinuta pro zkoušení odolnosti fotovoltaiických panelů. Může však být použita také jako velmi přísná zkouška stability nátěrových systémů z hlediska adheze k substrátu. Zahrnuje nejméně deset denních cyklů při 85% relativní vlhkosti (RV) s teplotními změnami od běžné laboratorní teploty na 85 °C a –40 °C při dvou rychlostech ohřevu a chlazení, 100 and 200 °C za hodinu. Příklad vzhledu vzorku s nízkou adhezí po této zkoušce je na Obr. 9.

Křídování

Výše uvedené mechanismy zahrnují lokální nebo plošné selhání adheze mezi povlakem a substrátem v důsledku elektrochemických dějů. Ke křídování dochází na základě plošné degradace vrchního nátěru jeho oxidací. Klíčová je většinou odolnost polymerní matrice proti působení ultrafialového záření (UV), tj. *fotochemické degradaci*. Teplo, přítomnost kyslíku a světlo, zejména v UV oblasti, působí synergicky na degradaci polymerního povlaku. UV záření vyvolává štěpení vazeb v polymerních řetězcích a iniciuje reakce

matrice s dalšími látkami, jako je například kyslík. Záření může dokonce vyvolat reakce, které by jinak vůbec neprobíhaly. Absorbovaná energie se uvolní ve formě tepla, zářivého přechodu (fluorescence, fosforescence), nebo vede k rozštěpení vazby. Obecně platí, že energie dodaná zářením kolem 300 nm již dostačuje pro štěpení řady vazeb v organických molekulách. Každý polymer je specifický v ohledu na absorpci záření při jednotlivých vlnových délkách a sklonu ke štěpení molekul. Stabilitu polymerů vůči fotochemické degradaci lze zvýšit přidáním stabilizátorů, antioxidantů, absorberů UV záření a zhašečů.

Obr. 9. Vzhled pozinkovaného ocelového plechu s organickým nátěrem po 11 cyklech zkoušky IEC 61646; velikost vzorku je 120×90 mm

Fig. 9. Appearance of zinc coated steel sheet with organic coating after 11 cycles of the IEC 61646 test; sample size is 120×90 mm

Fotochemická degradace vrchního nátěru se v první fázi projeví obvykle křídováním. Dojde ke ztrátě lesku, změně barevnosti a uvolňování částic pigmentů ze struktury degradované nátěrové hmoty. Křídování lze obvykle identifikovat pouhým přejetím nátěru prstem, na kterém ulpívají částice pigmentu.

Křídování představuje převážně estetický problém. K selhání bariérového efektu povlaku dochází i při intenzivním křídování až po mnoha letech expozice.

Tendenci ke křídování lze dobře odhadnout pomocí zkoušek zahrnujících expozici UV záření, například dle norem ČSN EN ISO 11507, IEC 61345, ČSN EN 13523-10 a ASTM D4587.

ZÁVĚR

Vhodné organické povlakové systémy jsou dostupné pro všechny stupně korozní agresivity atmosfér a řadu dalších prostředí. Při výběru povlakového systému je vedle celkové korozivity prostředí nutno zvážit při-

tomnost specifických znečišťujících látek, mechanické namáhání, estetické požadavky, předpokládanou životnost konstrukce nebo výrobku a další faktory. Při použití nových nebo neznámých povlakových systémů, ochraně nových typů materiálů nebo pro aplikaci ve specifickém prostředí je vhodné odolnost povlaku ověřit předem na odpovídajících vzorcích urychlenými laboratorními zkouškami. V některých případech je žádoucí provedení expozičních zkoušek přímo ve zvažovaném prostředí.

LITERATURA

1. G. P. Bierwagen: Reflections on corrosion control by organic coatings, *Progress in Organic Coatings* **1996**, 28, 43–48.
2. N. L. Thomas: The barrier properties of paint coatings, *Progress in Organic Coatings* **1991**, 19, 101–121.
3. N. S. Sangaj, V. C. Malshe: Permeability of polymers in protective organic coatings, *Progress in Organic Coatings* **2004**, 50, 28–39.
4. J. E. O. Mayne: The mechanism of inhibition of the corrosion of iron and steel by means of paint, *Official Digest* **1952**, 24, 127.
5. W. Funke, H. Haagen: Prediction of the corrosion protective properties of paint films by permeability data, *Journal of Oil Colour Chemical Association* **1975**, 58, 359.
6. M. Stratmann, R. Feser, A. Leng: Corrosion protection by organic films, *Electrochim. Acta* **1994**, 39, 1207–1211.
7. T. Prošek, D. Thierry: A model for the release of chromate from organic coatings, *Progress in Organic Coatings* **2004**, 49, 209–217.
8. T. Prošek, D. Thierry: Mobility and mode of inhibition of chromate at defected areas of organic coatings at atmospheric conditions, *Corrosion* **2004**, 60, 1122–1133.
9. T. Prošek, D. Thierry, M. Olsson, U. Bexell: The Effect of Chloride to Chromate Ratio on the Protective Action of Zinc Surface Films under Atmospheric Weathering Conditions, *Corrosion* **2007**, 63, 258–267.
10. A. Nazarov, D. Thierry, T. Prošek, N. Le Bozec: Protective Action of Vanadate at Defected Areas of Organic Coatings on Zinc, *Journal of Electrochemical Society* **2005**, 152, B220–B227.
11. T. Prošek: Konverzní a organické povlaky s chromem v oxidačním stavu VI a jejich alternativy, *Koroze a ochrana materiálu* **2005**, 49, 27–33.
12. T. Hájková, A. Kalendová: Antikoroziní vlastnosti pigmentů na základě molybdenanů a wolframanů modifikovaných vodivými polymery, *Koroze a ochrana materiálů* **2017**, 61, 7–18.
13. T. Prošek, A. Nazarov, A. Le Gac, D. Thierry: Coil-coated Zn-Mg and Zn-Al-Mg: Effect of climatic parameters on the corrosion at cut edges, *Progress in Organic Coatings* **2015**, 83, 26–35.
14. T. Prošek, A. Nazarov, H. B. Xue, S. V. Lamaka, D. Thierry: Role of steel and zinc coating thickness in cut edge corrosion of coil coated materials in atmospheric weathering conditions; Part 1: Laboratory study, *Progress in Organic Coatings* **2016**, 99, 356–364.
15. T. Prošek, A. Nazarov, D. Thierry: Role of steel and zinc coating thickness in cut edge corrosion of coil coated materials in atmospheric weathering conditions; Part 2: Field data and model, *Progress in Organic Coatings* **2016**, 101, 45–50.
16. W. Fuberth, M. Stratmann: The delamination of polymeric coatings from electrogalvanized steel – a mechanistic aspect, *Corrosion Science* **2001**, 43, 229–241.
17. A. Tahara, T. Shinohara: Morphology of corrosion products formed by edge corrosion of residual coated steel sheets, Proc. of Galvatech '07, 7th International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet, Osaka, Japan, November 18–22, 2007.
18. T. Prošek: Urychlené cyklické korozní zkoušky, *Koroze a ochrana materiálu* **2016**, 60, 46–49.
19. R. M. Souto, D. J. Scantlebury: Cathodic delamination of coil coatings produced with different Zn-based intermediate metallic layers, *Progress in Organic Coatings* **2005**, 53, 63–70.
20. J. M. Pommersheim, T. Nguyen: Prediction of blistering in coating systems, ACS Symposium Series 689 (Organic Coatings for Corrosion Control), 137–150, 1998.
21. T. N. Nguyen, J. B. Hubbard, G. B. McFadden: A mathematical model for the cathodic blistering of organic coatings on steel immersed in electrolytes, *Journal of Coatings Technology* **1991**, 63 (794), 43–52.
22. T. Prošek, A. Nazarov, M.-G. Olivier, C. Vandermiers, D. Koberg, D. Thierry: The role of stress and topcoat properties in blistering of coil-coated materials, *Progress in Organic Coatings* **2010**, 68, 328–333.
23. A. Nazarov, T. Prošek, D. Thierry: Application of EIS and SKP for study of metal/polymer interface, *Electrochimica Acta* **2008**, 53, 7531–7538.
24. T. Prošek, A. Nazarov, J. Stoulil, D. Thierry: Evaluation of the tendency of coil-coated materials to blistering: Field exposure, accelerated tests and electrochemical measurements, *Corrosion Science* **2012**, 61, 92–100.
25. K. Kreislová, A. Koukalová, D. Knotková: Trendy korozní agresivity atmosféry a korozních úbytků zinku v atmosférických podmínkách, *Koroze a ochrana materiálů* **2011**, 55, 19–22.