Porovnanie koróznej odolnosti povlakov na báze zinku pripravených rôznymi metódami

Matilda Zemanová[1,2], Stanislava Mikulášiová[1]
[1]Slovenská technická univerzita v Bratislave, Ústav anorganickej chémie, technológie a materiálov, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovensko
[2]Slovenská spoločnosť pre povrchové úpravy, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovensko

Všestranné využitie kovových materiálov zvyšuje nároky na životnosť vyrobených produktov. Medzi najpoužívanejšie kovové materiály patrí oceľ, ktorej korózna odolnosť sa zlepšuje viacerými spôsobmi napr. legovaním, pokovovaním alebo nanesením organických náterov. Najčastejším spôsobom pokovovania je zinkovanie. Zinkovanie ocele sa môže vykonávať viacerými spôsobmi: galvanicky, difúzne, v roztavenom zinku. Zinkové povlaky poskytujú oceľovému substrátu katódovú ochranu a prednostne podliehajú koróznym reakciám. Novšie typy zinkových povlakov v sebe zahŕňajú aj legujúce prvky ako hliník a horčík, ktoré zlepšujú koróznu odolnosť vylúčeného povlaku.
Cieľom práce bolo skúmanie korózneho správania povlakov na báze zinku líšiacich sa spôsobom prípravy v prirodzených a urýchlených atmosférických podmienkach. Korózna odolnosť vzoriek sa stanovovala na základe zmeny vybraných parametrov, stanovením koróznej rýchlosti potenciodynamickou polarizáciou a zo zmeny hrúbky povlakov exponovaných koróznym skúškam.

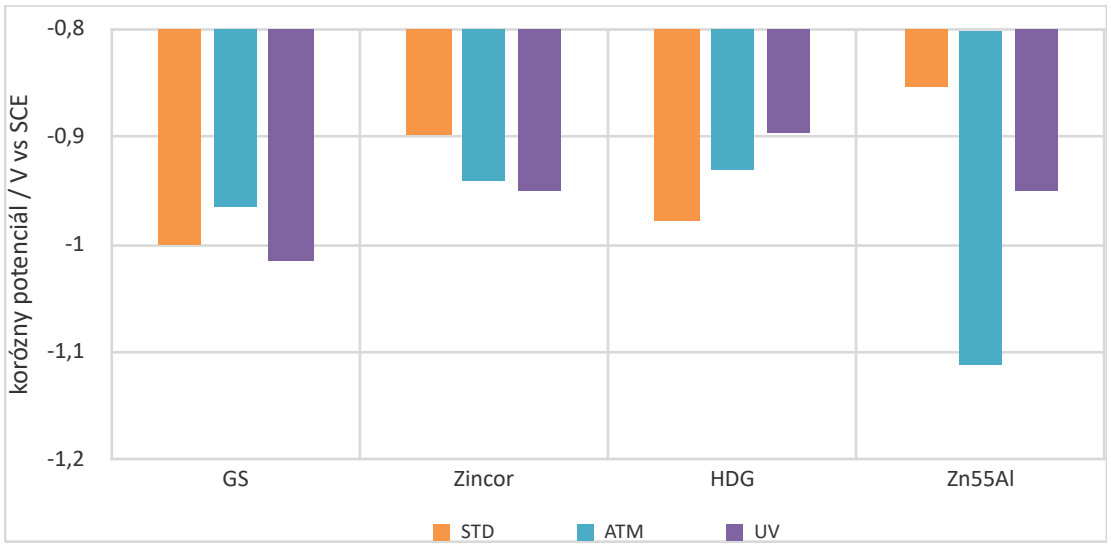
Študovali sa oceľové plechy so zinkovým povlakom dodané z priemyselnej výroby. Tabuľka 1 charakterizuje dodané vzorky. Ide o zinok pripravený elektrodepozíciou (GS), ďalším študovaným povlakom bol povlak s označením Zincor. Pre tento typ povlaku je charakteristická jeho tenká vrstva do 3μm nanesená elektrodepozíciou ako aj typ substrátu, ktorým je nízkouhlíková oceľ.
Žiarový zinok (HDG – hot-dip galvanized steel) predstavuje povlak s najhrubšou vrstvou a od ostatných typov sa líši tým, že počas ponoru substrátu do taveniny zinočnatých solí dochádza k difúznej reakcii medzi zinkom a železom [19]. Jeden z novších spôsobov úpravy oceľových konštrukcií predstavuje povlak AluZinc (Zn55Al), ktorý obsahuje prídavok hliníka. Povlak sa na povrch vzorky nanáša kontinuálnym spôsobom pokovania za tepla. Zloženie povlakov sa určilo pomocou metódy energo-disperznej röntgenovej spektroskopie (EDX). Hrúbka povlakov sa stanovila digitálnym hrúbkomerom Elcomer 456 a zároveň sa porovnala s hrúbkou povlaku stanovenou pomocou elektrónového mikroskopu (SEM).

Tabuľka 1 Nomenklatúra a charakterizácia dodaných vzoriek so zinkovým povlakom.

Nomenklatúra	GS	Zincor	HDG	Zn55Al
Hrúbka/mm	17,9	2,3	58,8	19,1
Zloženie_Zn/hm.%	97	84	94	42
Zloženie_Al/hm.%				51

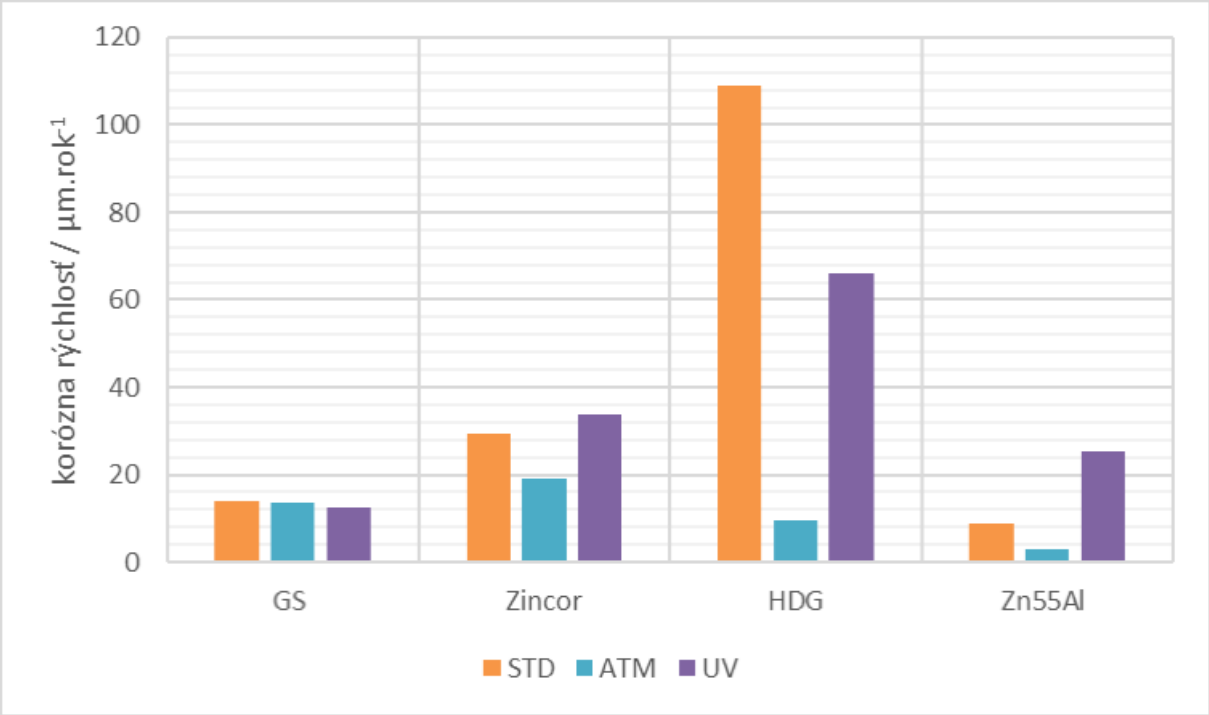
Vzorky s rôznym typom zinkového povlaku sa vystavili stacionárnej atmosférickej koróznej skúške v trvaní 4 roky podľa normy STN EN ISO 8565:2011 [1]. Zároveň sa vystavili účinku laboratórneho svetelného zdroja fluorescenčnej UV lampy podľa normy STN EN ISO 4892-3:2016 [2]. Vzorky boli exponované počas 1 mesiaca. Pri vizuálnych kontrolách sa sledovali viditeľné zmeny povrchu ako tvorba pľuzgierikov, odlupovanie povlaku, tvorba hrdze a iných defektov, ktoré môžu narušovať celistvosť povlaku podľa normy STN EN ISO 8565:2011. Ďalšie kontrolované parametre boli zmena farebnosti povlaku a hmotnosť vzoriek. Po skončení expozície v prirodzených aj umelých poveternostných podmienkach sa vzorky podrobili ďalším meraniam s cieľom získať podrobnejšie informácie o kvalite povlaku a o korózných produktoch.
V prípade expozície vzoriek vo voľnej atmosfére so stanoveným stupňom koróznej agresivity C2 sa nepozorovali v prípade vzoriek so zinkovým povlakom Zn55Al a GS výrazné viditeľné zmeny povrchu. V prípade vzoriek HDG sa na povrchu povlaku pozoroval vznik bielej hrdze. Na vzorkách

so zinkovým povlakom Zincor sa pozorovalo stmavnutie povlaku. Iné viditeľné zmeny ako tvorba pľuzgierikov, odlupovanie povlaku alebo vznik hrdze sa nespozorovali.
Na vzorkách vystavených účinku laboratórneho svetelného zdroja fluorescenčnej UV lampy spolu s pôsobením vlhkosti v QUV komore sa zaznamenali viditeľné zmeny povrchu už po 200h expozície. Na povrchu všetkých sledovaných vzoriek sa zaznamenala viditeľná zmena povlaku. Na vzorkách so zinkovým povlakom Zincor sa zaznamenala zmena farby povlaku (stmavnutie), ako aj vznik defektov vo forme jamiek. Povlak už nebol kompaktný, ale zaznamenali sa nerovnosti povrchu. Vzorky s povlakom Zn55Al preukázali dobrú odolnosť voči vplyvom v QUV komore. Na povlaku vzorky sa pozorovala jemná strata lesku. Vznik defektov sa nezaznamenal.
Zmena farebnosti zinkového povlaku sa sledovala na základe zmeny parametrov *L**, *a**, *b** farebného modelu CIELAB. Po vystavení poveternostným podmienkam vo voľnej atmosfére sa pozorovali výrazné zmeny parametrov pri vzorke Zincor a HDG. Zmena parametrov vzoriek GS a Zn55Al bola menej výrazná. Namerané údaje korešpondujú s vizuálnymi pozorovaniami. Vystavením vzoriek podmienkam v QUV komore sa zaznamenali výraznejšie zmeny parametrov pri všetkých študovaných povlakoch. Najlepšiu odolnosť vykázala vzorka Zn55Al a GS. Výraznejšia zmena parametrov modelu ako aj pozorované zmeny povlaku po vystavení vzoriek podmienkam QUV komory môžu by spôsobené testovacím cyklom v komore, pri ktorom dochádza k častému teplotnému šoku na povrchu vzoriek, čím je povlak veľmi namáhaný. Hmotnosť povlakov po expozícii sa menila minimálne.
Na určenie korózneho správania vzoriek v koróznom prostredí sa použila chronopotenciometria pri nulovom prúde. Po 30 min ustálení systému sa realizovala potenciodynamická polarizácia. Z Tafelovej oblasti sa určil korózny potenciál a korózna rýchlosť. Chronopotenciometrické meranie sa realizovalo prostredníctvom prístroja Autolab PGSTAT20 Eco Chemie a softvéru GPES. Študovaná vzorka v trojelektródovom systéme sa zapojila ako pracovná elektróda, referenčnou elektródou bola kalomelová elektróda a grafitová elektróda sa použila ako protielektróda. Ako elektrolyt sa použil roztok s označením ASTM. Vzorky sa polarizovali v intervale od -0,1 až 0,1 V od ustáleného korózneho potenciálu skenovacou rýchlosťou 1 $mV.s^{-1}$.



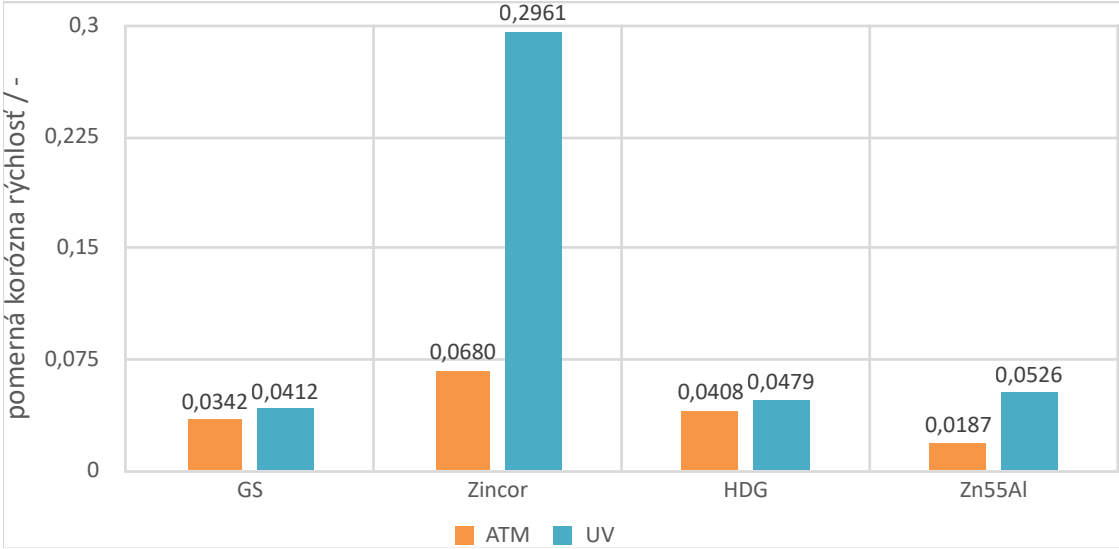
Obr.1 Graf znázorňujúci korózny potenciál pre vzorky pred expozíciou (STD), po expozícii vo voľnej atmosfére (ATM) a po expozícii v QUV komore (UV).

Hodnota korózneho potenciálu súvisí s prebiehajúcimi dejmi v koróznom článku. Ak dochádza k posunu korózneho potenciálu ku kladnejším hodnotám dochádza k spomaleniu korózných dejov. Ak sa hodnota potenciálu posúva k zápornejším hodnotám dochádza k oxidácii materiálu.
Korózny potenciál vzoriek Zn55Al (Obr. 1) sa posunul k zápornejším hodnotám, no korózna rýchlosť je pomerne nízka (Obr. 2). Tieto zmeny sa dajú vysvetliť tým, že počas oxidácie dochádza k vzniku korózných produktov, ktoré poskytujú materiálu koróznu ochranu a spomaľujú priebeh ďalších korózných reakcii. Pri vzorkách Zincor sa pozoroval posun korózneho potenciálu k zápornejším hodnotám a rýchlosť korózie dosahovala pomerne vysoké hodnoty. Počas oxidácie dochádzalo k vzniku korózných produktov, ktoré neplnili ochrannú funkciu a priebeh korózie nebol spomalený. Na vzorkách HDG sa pozoroval posun korózneho potenciálu ku kladnejším hodnotám. Na vzorkách dochádzalo k vzniku pasivačnej vrstvy, ktorá spomaľovala priebeh ďalších korózných reakcii.



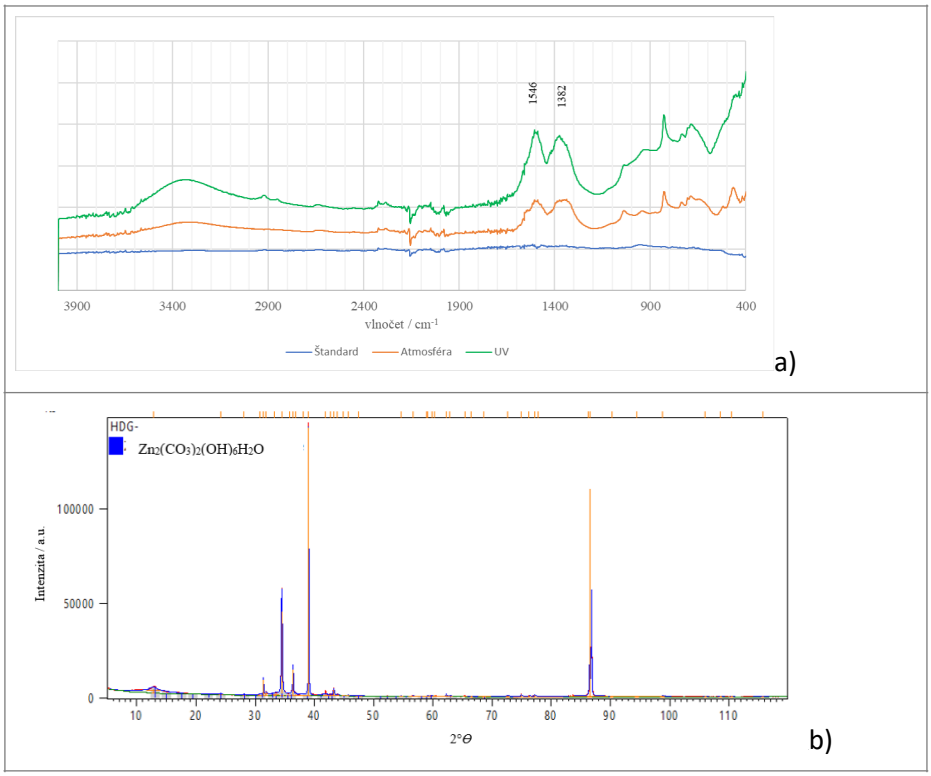
Obr.2 Graf znázorňujúci korózne rýchlosti pre vzorky pred expozíciou (STD), po expozícii vo voľnej atmosfére (ATM) a po expozícii v QUV komore (UV).

Vyhodnotením vypočítaných hodnôt koróznej rýchlosti sa ukázalo, že vo voľnej atmosfére je rýchlosť korózie vzoriek Zincor, HDG a Zn55Al nižšia ako v urýchlených podmienkach QUV komory. Najnižšiu koróznu rýchlosť vo voľnej atmosfére dosahuje vzorka Zn55Al, čím preukazuje veľmi dobrú koróznu odolnosť. Najvyššiu koróznu rýchlosť vo voľnej atmosfére dosahuje vzorka Zincor. Korózna rýchlosť vzorky GS je pri oboch podmienkach koróznych skúšok porovnateľná.
Porovnaním vypočítaného korózneho úbytku za rok s hrúbkou zinkového povlaku preukázal najlepšiu koróznu odolnosť vo voľnej atmosfére materiál Zn55Al a HDG (Obr. 3). V urýchlených laboratórnych koróznych testoch najlepšiu koróznu odolnosť preukázala vzorka GS. Vzorka Zincor, ktorá je špecifická svojou tenkou vrstvou zinkového povlaku, nepreukázala dobrú koróznu odolnosť.



Obr.3 Graf znázorňujúci korózne rýchlosti pre vzorky pred expozíciou (STD), po expozícii vo voľnej atmosfére (ATM) a po expozícii v QUV komore (UV).

Korózne produkty jednotlivých typov povlakov na báze zinku sa identifikovali RTG difrakčnou analýzou a IR spektroskopiou. Obe metódy sa pri stanovení koróznych produktov dopĺňajú. To platí hlavne pre analýzu koróznych produktov HDG, kde oboma metódami sa na povrchu zistil bázický uhličitan zinočnatý Zn2(CO3)2(OH)6. Hydratovaný oxid hlinitý sa identifikoval IR spektroskopiou pre exponovaný Zn55Al. IR spektroskopiou sa analyzoval bázický uhličitan zinočnatý na povrch GS po expozícii vo voľnej atmosfére.



Obr.4 Graf znázorňujúci záznamy koróznych produktov po expozícii vo voľnej atmosfére (ATM) a po expozícii v QUV komore (UV) pre žiarovo upravený zinok (HDG) a) IR spektroskopiou, b) RTG.

Vyhodnotením koróznej rýchlosti chronopotenciometriou pri nulovom prúde sa ukázalo, že vo voľnej atmosfére je rýchlosť korózie vzoriek Zincor, HDG a Zn55Al nižšia ako v urýchlených podmienkach QUV komory. Korózna rýchlosť vzorky GS je v oboch podmienkach porovnateľná. Najnižšiu koróznu rýchlosť a tým najlepšiu koróznu odolnosť vo voľnej atmosfére preukázala vzorka Zn55Al.
V urýchlených laboratórnych testoch preukázala najnižšiu koróznu rýchlosť vzorka GS. Vzorka Zincor s najtenšou vrstvou zinkového povlaku nepreukázala v koróznych skúškach porovnateľnú koróznu odolnosť.
Na základe skúmaných parametrov možno uzavrieť, že materiál Zn55Al preukázal najlepšiu koróznu odolnosť po vystavení voľnej atmosfére a urýchleným koróznym skúškam. Potvrdilo sa, že tvorba pasívnej vrstvy potvrdená RTG a IR metódami napomáha zvýšeniu koróznej odolnosti skúmaných materiálov na báze zinku.

Poďakovanie
Projekt sa realizoval s podporou VEGA 1/0747/21.
Referencie:
[1] STN EN ISO 8565:2011:Kovy a zliatiny. Atmosférické korózne skúšky. Základné požiadavky na skúšky v teréne.
[2] STN EN ISO 4892-3:2016:Plasty.Metódy vystavovania účinkom laboratórnych svetelných zdrojov. Časť 3: Fluorescenčné UV lampy.
[3] E. Rocca, H. Faiz, P. Dillmann, et al., Electrochemical behavior of thick rust layers on steel artefact: Mechanism of corrosion inhibition, Electrochim. Acta 316 (2019) 219-227.