

DUPLEXNÍ OCHRANA PROTI KOROZNÍ DEGRADACI

M. Černý, J. Filípek

Došlo: 27. října 2004

Abstract

ČERNÝ, M., FILÍPEK, J.: *Duplicate protection against the corrosion degradation*. Acta univ. agric. et silvic. Mendel. Brun., 2005, LIII, No. 2, pp. 145-154

Application of hot-dip galvanized objects proves advantage full protection of steel components by zinc. Not only in industrial agglomeration but in this time ingeneral increased concentration of SO_2 can be observed. SO_2 and NaCl contribute to degradation of zinc protection in such a level that is necessary to provide protection of zinc cover against above mentioned corrosion activators.

The test results completely proved high duality of the anti-corroison protection of the duplex Zn + Komaxit. On the photos it is possible to observe that in the aggressive enviroment salt is the pernament still protection by this technological procedure out standing under aspect of life – extention of component and constructions elements. The pernament protection is essential from the point of view begining as well as the prognose of the coroison.

There is no doubt that expected of the anticorrosion quality of the protective Komaxit cover also very good mechanical charakteristics. Out of the test results it is clearly that the komaxit cover fixed on the protective zinc cover increase quality cover from the perspective of the functional as well as estetical.

protection of steel, zinc, Komaxit, SO_2 , NaCl, corrosion chambers, metalography

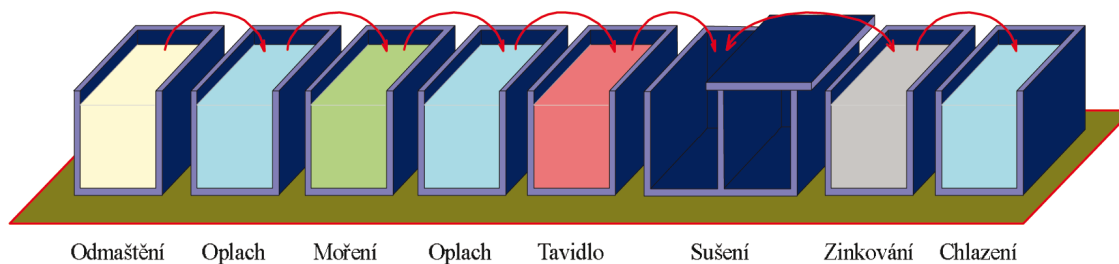
Koroze je degradace látek (vnější i vnitřní) chemickými, elektrochemickými, případně biologickými vlivy okolního prostředí. Korozní znehodnocení je nevratné, je doprovázeno poklesem volné entalpie korozní soustavy. Tato chemická změna se projevuje ztrátou lesku a změnou barvy, na povrchu vzniká vrstva oxidu, popř. hydroxidu, uhličitanu, sulfidu. Železo na vlhkém vzduchu nebo ve vodě se pokrývá žlutohnědým hydroxidem železitým. Odolnost kovů můžeme určit podle jejich umístění v řadě elektrochemických potenciálů. Čím je prvek více elektronegativní, tím je méně ušlechtilý, reaktivnější a méně stálý.

Požadované úrovně protikorozní ochrany lze dosáhnout dvojím způsobem. Může se použít uspořádání korozní soustavy, tj. prostředí a předmětu, založené buď na *zmenšení termodynamické nestability soustavy*, nebo na *ovlivnění rychlosti průběhu korozních reakcí*. První opatření spočívá ve volbě termody-

namicky stabilnějšího konstrukčního materiálu nebo povlaku, ve volbě prostředí s menší afinitou k exploatovanému materiálu, v uvedení kovu na potenciál v oblasti imunity apod. Druhé opatření je v ovlivnění rychlosti korozních reakcí použitím materiálů a povlaků s pomalejším průběhem řídicích reakcí, úpravou prostředí přidávkem inhibitorů.

Zinek a jeho ochranné působení

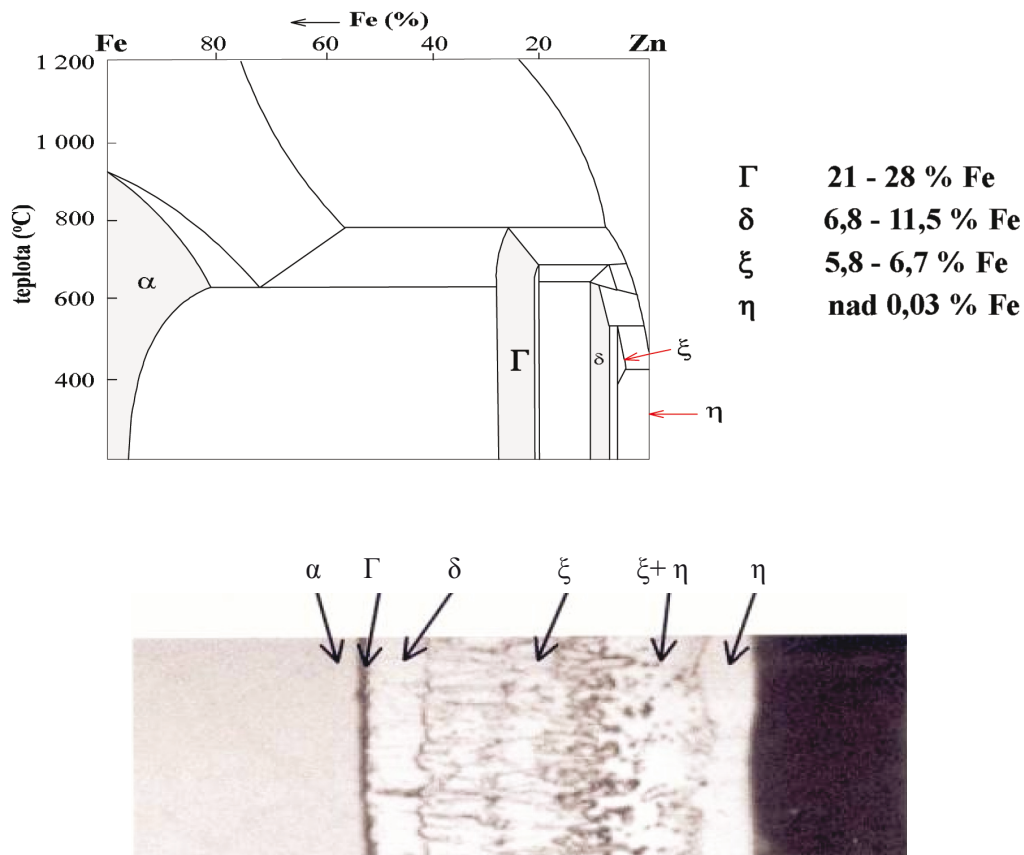
Žárové pokovení ponorem do roztavených kovů je nejstarší způsob vytváření kovových povlaků na výrobcích (Sorel – 1837 první patent povlaku Zn na oceli). Touto metodou lze vytvořit ochrannou vrstvu proti korozi o dostatečně velkých tloušťkách a s malou porovitostí povlaku. Podmínkou žárového pokovování je, aby základní kov měl vyšší teplotu tání než kov povlakový. Z tohoto důvodu je tato metoda používána pro zinek (Obr. 1), cín, olovo a hliník.



1: Schéma technologie zinkování

Zinek zaujímá mezi kovovými povlaky dominantní postavení pro svou relativně nízkou cenu a dobré korozní vlastnosti. Poskytuje ocelovému podkladu protikorozní ochranu v běžných atmosférických podmínkách svým bariérovým i elektrochemickým účinkem. Na vzduchu za spolupůsobení vlhkosti a oxidu uhličitého vytváří nerozpustný ochranný povrchový film zásaditého uhličitanu zinečnatého (Suchánek 1990, Pivoda 1988, Hot-Dip Galvanizing...2000). Při korozi vznikající oxidy a soli vytvářejí na povrchu pa-

sivačnickou vrstvu utěsňující póry povlaku. Ta zabraňuje korozi základního materiálu. Díky svému anodickému charakteru poskytuje zinek při atmosférické korozi relativně dobrou ochranu i hranám ocelového plechu a drobným mechanickým poškozením povlaku. Životnost zinkového povlaku je úměrná jeho tloušťce. Protože je koroze zinku rovnoměrná, je možno na základě údajů o tloušťce povlaku a korozní rychlosti vypočítat životnost povlaku (Zinc Coatings...2000, Prokeš, 1998).



2: Rovnovážný stavový diagram a příčný řez zinkového povlaku (Kubachewski – 1986)

Žárové zinkování probíhá při teplotě 440–470 °C. V okamžiku, kdy dojde ke kontaktu mezi povrchem ocelového výrobku s roztaveným zinkem, proběhne vzájemná reakce za vzniku intermetalických fází železo – zinek (Obr. 2). Elektronové sloučeniny δ a Γ snižují tvárnost a houževnatost zinkového povlaku.

Životnost zinkového povlaku můžeme podstatně zvýšit nanesením organických nátěrových hmot. Nejlepší výsledky vykazují práškové barvy (Prokeš, 1988), které jsou směsí pryskyřic, pigmentů, případně tvrdidel a aditiv. Směs má suchou práškovou konzistenci. Nanáší se v práškové podobě pomocí stlačeného vzduchu na upravený zinkový povrch. Aby nanesený prášek na výrobku ulpěl, je mu v aplikačním zařízení dodán elektrostatický náboj. Následuje vytvrzení v peci, kdy dochází nejdříve k roztečení práškové hmoty s následující polyreakcí. Povlak tím získá požadované vlastnosti bez nutnosti dalšího do-sušení.

MATERIÁL A METODY

Příprava vzorků

K experimentu byla použita uhlíková neušlechtilá ocel 11 373 – S235JRG1, jejíž směrné chemické složení je uvedeno v Tab. I. Z plechu ČSN 42 6317 tloušťky 0,6 mm se připravilo 120 vzorků o rozměrech 60 x 100 mm, následovalo jejich vyrovnání, vytváření otvorů a odjehlení.

I: Chemické složení oceli 11 373 (%)

C _{max}	Mn _{max}	P _{max}	S _{max}	N _{max}
0,22	0,17	0,045	0,045	0,007

V žárové zinkovně byly pozinkovány na tloušťku 40–60 μ m (odmaštění, oplach, moření, oplach, aplikace tavidla, sušení, zinkování při teplotě 465 °C). Chemické složení zinkové lázně je uvedeno v Tab. II.

II: Složení lázně zinku (%)

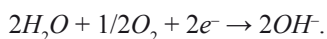
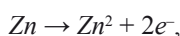
Zn	Pb	Fe	Cd	Cu	Sn	Al	Ni	Bi
99,8614	0,028	0,014	0,0007	0,0099	0,0001	0,0019	0,044	0,04

Polovina pozinkovaných vzorků byla následně upravena práškovou barvou (odmaštění, oplach, fosfátování, sušení, elektrostatické nanášení práškové barvy, vytvrzování při teplotě 180 °C po dobu 10 min). Byla zvolena polyesterová prášková barva, která se po vytvrzení stává reaktoplastem. Je určena pro použití v exteriéru a vyznačuje se vysokou odolností proti UV záření. Vlastnosti: šedá, pololesklá s hladkým povrchem s obchodním názvem Komaxit.

U části vzorků opatřených duplexním povlakem (tj. Zn + Komaxit), před vlastní exploatací v komorách pro korozní zkoušky, byla provedena deformace (ČSN ISO 8401 – ohyb na válci s průměrem 10 mm o 90°) s následným narovnáním.

Korozní prostředí

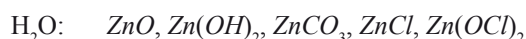
Nový zinkový povlak, který je vystaven působení atmosféry, je v kontaktu s různými látkami hlavně s vodou, kyslíkem a oxidem uhličitým, oxidem siřičitým, chloridy apod. Ve všech případech je první reakce mezi zinkem a atmosférou procesem oxidačně redukčním, který lze popsat:



Hydroxid zinečnatý je slabě rozpustný, a tak se ionty z obou reakcí slučují v jednu nerozpustnou chemickou složku, která se ukládá na povrchu zinku:



Další vývoj rovnováhy závisí hlavně na povaze atmosféry a na specifických látkách, které atmosféra obsahuje.



K simulaci vlivu agresivní atmosféry byly vzorky podrobeny laboratorním zkouškám se třemi zkušebními režimy (Tab. III). K tomu byly využity dvě kondenzační komory a komora pro zkoušku v solné mlze (Obr. 3). Do každé komory byly umístěny ocelové vzorky se zinkovým povlakem i s duplexní ochranou Zn + Komaxit (nedeformované i deformované). Zkušební vzorky byly odebírány v intervalech: 1, 2, 3, 7, 14 a 30 dnů.

III: Laboratorní korozní zkoušky

Režim zkoušky	Teplota (°C)	Relativní vlhkost (%)	Agresivní prostředí	Norma
1	35	100 %	-	ČSN 03 8131
2	40		SO ₂ – nárazová koncentrace 2 mg v 1 litru zkušebního prostoru	ČSN 03 8130
3	35		rozprašování solného roztoku (5 % NaCl)	ČSN ISO 9227



kondenzační



se solnou mlhou

3: Zkušební komory

VÝSLEDKY

Výsledky získané rozbořem korozních zkoušek lze rozdělit do dvou oblastí:

- vizuálně hodnocené exploatované plochy,
- metalografické pozorování řezů.

Pro sledování a popis byly vytvořeny tři skupiny vzorků:

- pozinkované bez další úpravy
- chráněné duplexem Zn + Komaxit
- chráněné duplexem Zn + Komaxit, deformované ohybem o 90° a narovnané před vlastní exploatací v komorách.

Vizuální hodnocení

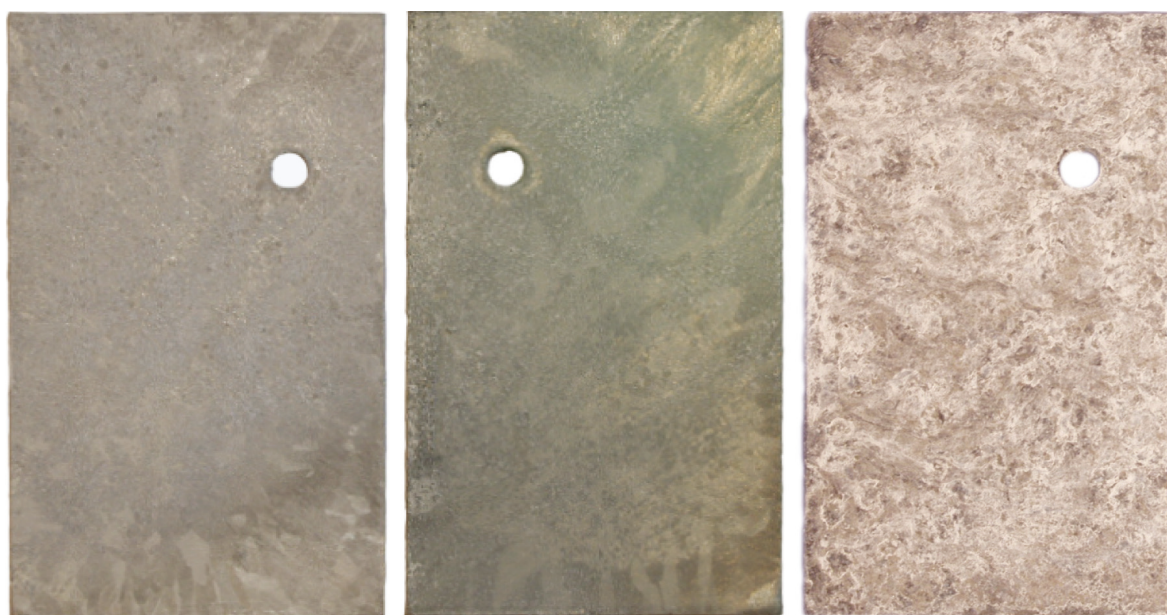
Vizuální kontrola vzhledu je nejjednodušší defektoskopickou kontrolou, pomocí které se zjišťuje výskyt povrchových vad výrobků, např. trhliny, pórovitost, řediny, praskliny, koroze a další. Vizuální kontrola, pokud není jediným způsobem zkoušení, bývá často zařazována před další destruktivní zkoušky. Pro hodnocení změn vlastností ochranného povlaku byla využita norma ČSN 03 8103. Vzhled vzorků dokumentují Obr. 4 až 7.

V solné komoře se plechy se Zn – vrstvou (skupi-

na **a**) od prvních hodin pokrývají tzv. bílou korozi, která představuje kotvici základ solných usazenin, a pokračuje až k výskytu klasické „rzi“, tj. průniku korozních zplodin (oxid Fe) na velkou část povrchu vzorku (po 30 dnech cca 10 % plochy). Vzorky s Komaxitem (skupina **b**) zůstávají i po 30 dnech bez makroskopických stop korozního poškození. Na plochách vzorků s ohybem není rovněž pozorován nástup korozního poškození (skupina **c**). Výsledky po exploataci v prostředí solné mlhy jednoznačně dokumentují vysokou ochrannou účinnost duplexní ochrany.

V prostředí SO₂ lze vizuální poškození rozvojem koroze určit pouze ze změn vzhledu Zn – vrstvy (skupina **a**), která po 30 dnech začíná vykazovat zvýrazněný kontrast zinkové kresby, tzv. květu. Místní prostoupení „červené“ koroze bylo pozorováno jen sporadicky (méně než 1 % plochy). U vzorků s Komaxitem (skupina **b**) makrokoroze nebyla indikována. V kondenzační komoře s destilovanou vodou je vzhled povlaků (skupina **a** i **b**) téměř identický s výsledky v SO₂.

Z uvedeného je zřejmý význam Komaxitové vrstvy na Zn povlaku, která zvyšuje odolnost vrstvy vytvořením bariéry v místech možného porušení ochranné vrstvy a znemožňuje „podkorodování“ Zn povlaku, tj. průniku korozního prostředí pod vrstvu zinku.



destilovaná voda

 SO_2

solná mlha

4: Zinkový povlak po 1 dnu expozice ve zkušebních komorách



destilovaná voda

 SO_2

solná mlha

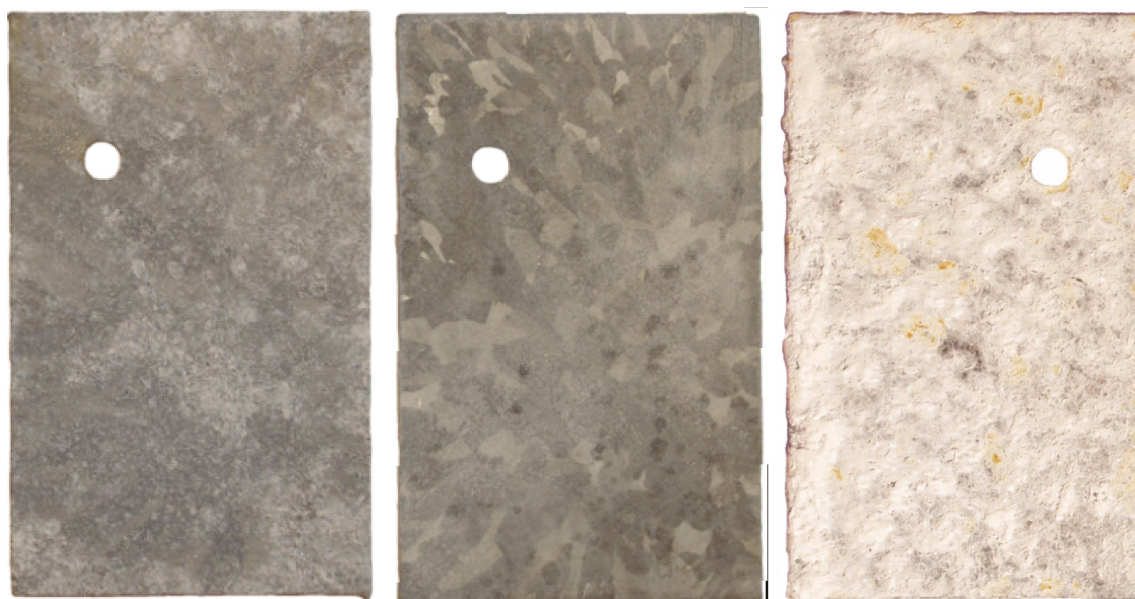
5: Duplexní povlak zinek + Komaxit po 1 dnu expozice ve zkušebních komorách

Výsledky metalografického pozorování

Provedená pozorování na světelném mikroskopu poskytla informace o mechanismu rozvoje korozní degradace (Obr. 8 až 11). Naleptání struktury nebylo z důvodů lepší orientace ve vrstvách provedeno.

V prostředí solné mlhy dochází u vzorků skupiny a ke ztrátě adheze Zn – vrstvy na povrchu plechu a pře-

růstání koroze místní (bodové) v plošnou – podpovrchovou (Obr. 8). Poškození povlaku rovnoběžně s povrchem vzorku je situováno do míst výskytu vrstvy Γ a δ , která je u této skupiny v malých tloušťkách (řádově $1 \div 3 \mu\text{m}$). Diskontinuita sloupkových krystalů intermediární fáze δ , Γ a vrstev složených z krystalů Fe - α je důvodem ztráty koheze povlaku, rozhraní se

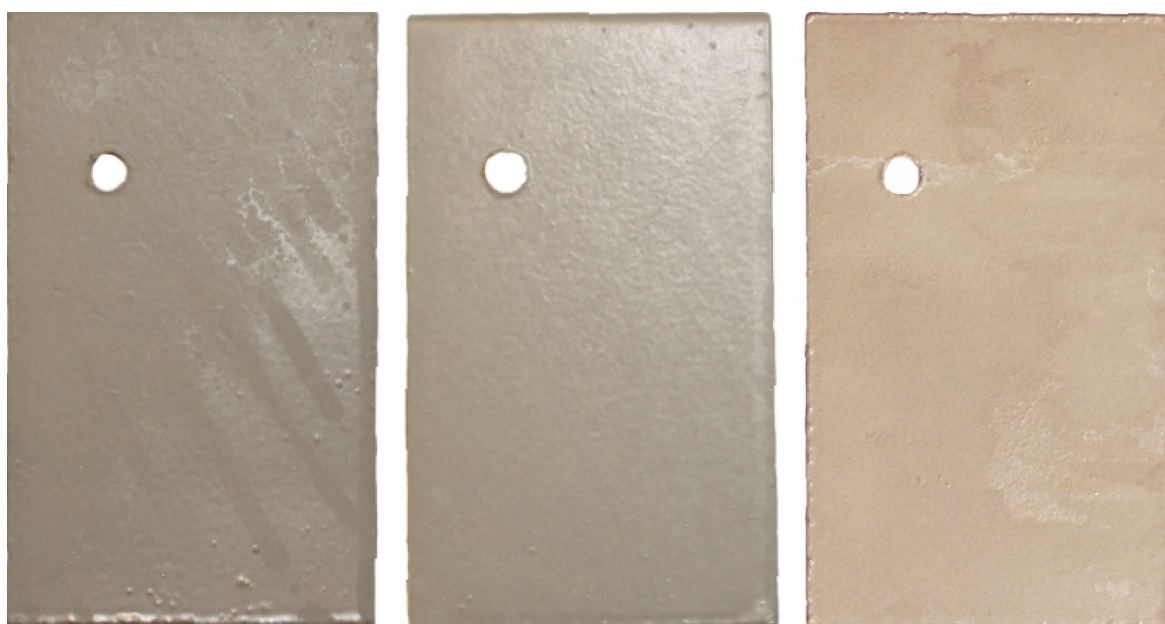


destilovaná voda

SO₂

solná mlha

6: Zinkový povlak po 30 dnech expozice ve zkušebních komorách



destilovaná voda

SO₂

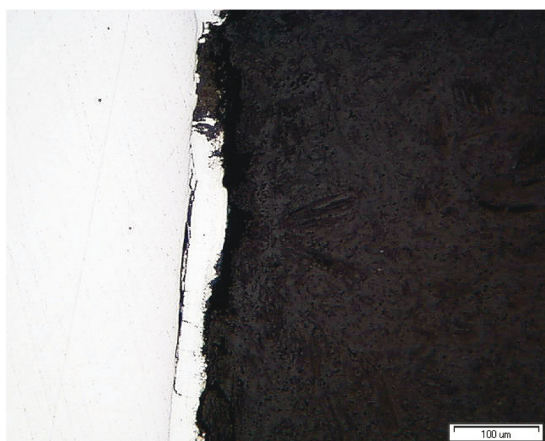
solná mlha

7: Duplexní povlak zinek + Komaxit po 30 dnech expozice ve zkušebních komorách

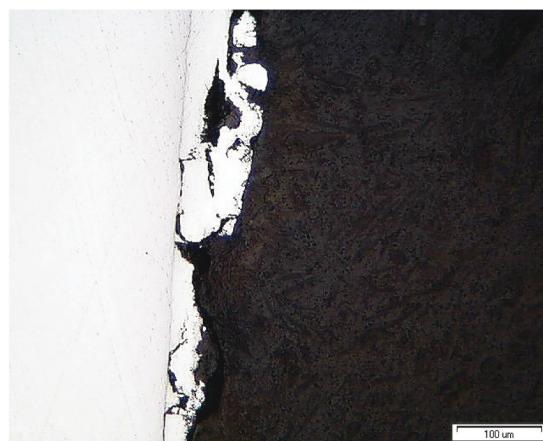
v prostředí chloridu sodného rozpadá. Zn sice nadále chrání anodicky Fe, ale lokálně umožňuje při vysoké koncentraci iontů Cl⁻ napadení oceli. Mikroskopické snímky vzorků skupiny **b** u povrchů s Komaxitem (Obr. 9) odhalují lokální poškození ochranné vrstvy. Komaxit svou houževnatostí brání většímu „odlupování“. Vrstva Γ z důvodů zvýšení teploty na 180 °C

zhrubne. K poškození tedy dochází ve větší vzdálenosti od povrchu oceli.

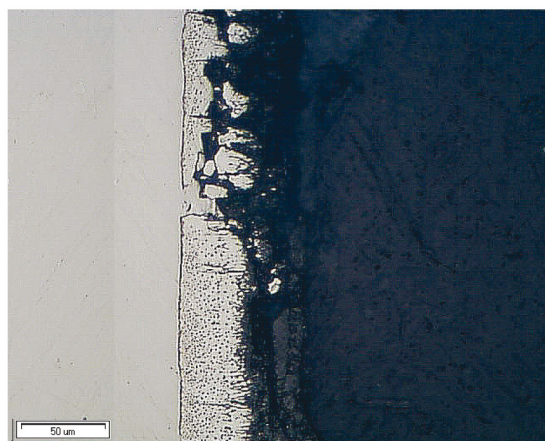
Metalografický rozbor potvrdil obdobný mechanismus rozvoje korozní degradace materiálu v prostředí SO₂ a H₂O (Obr. 8 a 9). Nelze hovořit o identickém procesu v důsledku absence výsledků z oblastí analýzy korozních produktů.



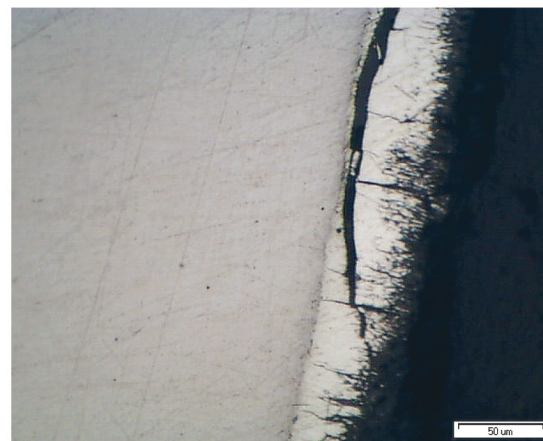
Poškozený povlak zinku (bodové napadení)
(14 dní – voda)



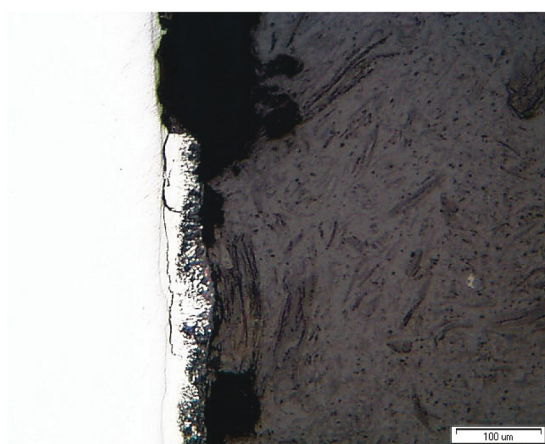
Rozvoj koroze při delší expozici
(30 dní – voda)



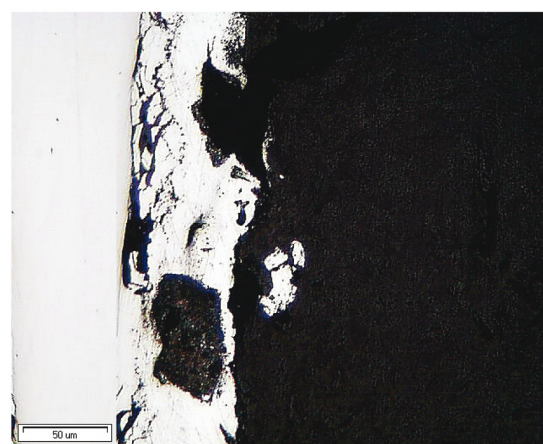
Korozní poškození povlaku
(7 dní – SO₂)



Odprýskání povlaku zinku v oblasti přechodu z Γ_1 do δ
(14 dní – SO₂)

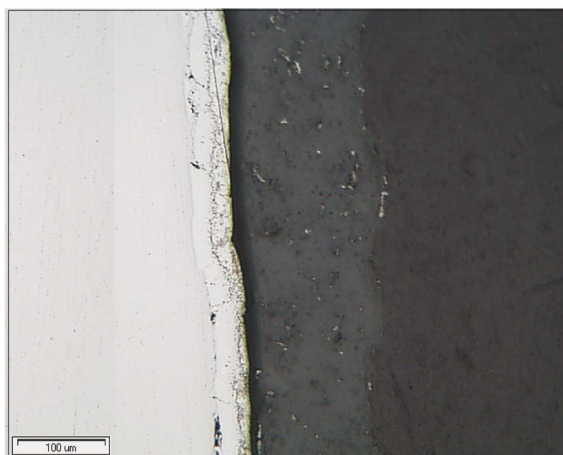


Odloupnutí zinkového povlaku podélně nad vrstvou Γ_1
(7 dní – NaCl)

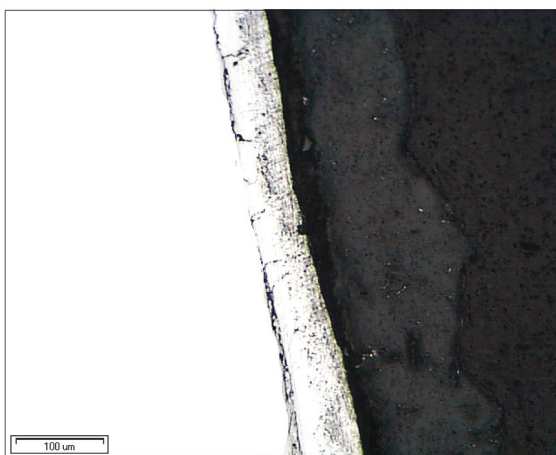


Rozpad zinku, který je intenzivně tvarován (anoda),
v místě přechodu Γ_1 do δ markantní separace
(30 dní NaCl)

8: Korozní poškození zinkového povlaku



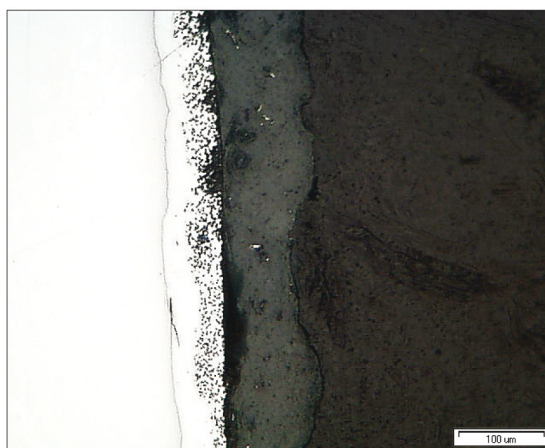
Ochrana před korozí je duplexním povlakem zajištěna
(30 dní – voda)



Komaxit téměř dokonale chrání zinkový povlak
(30 dní – SO₂)

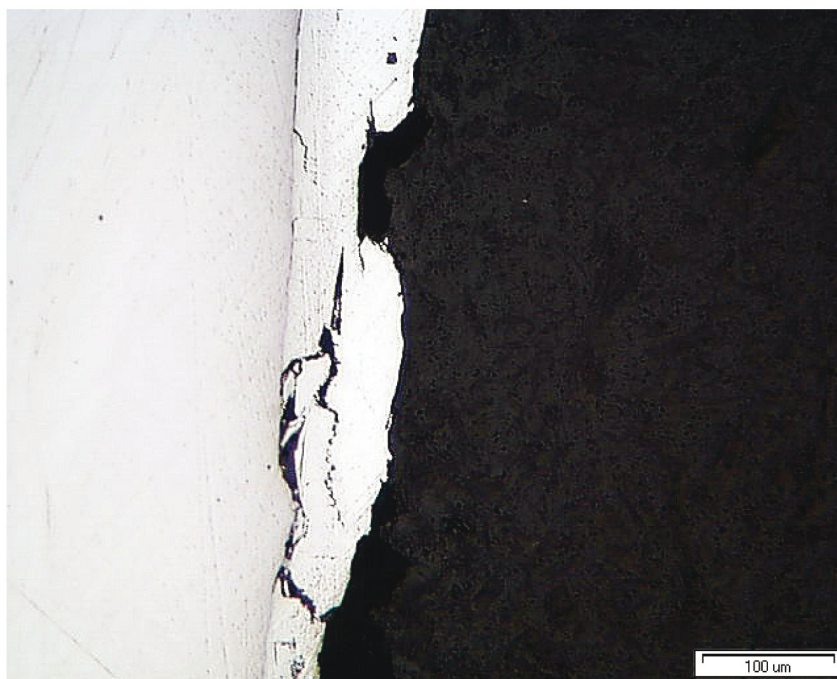


Komaxitová bariéra na povrchu zinku
(14 dní NaCl)

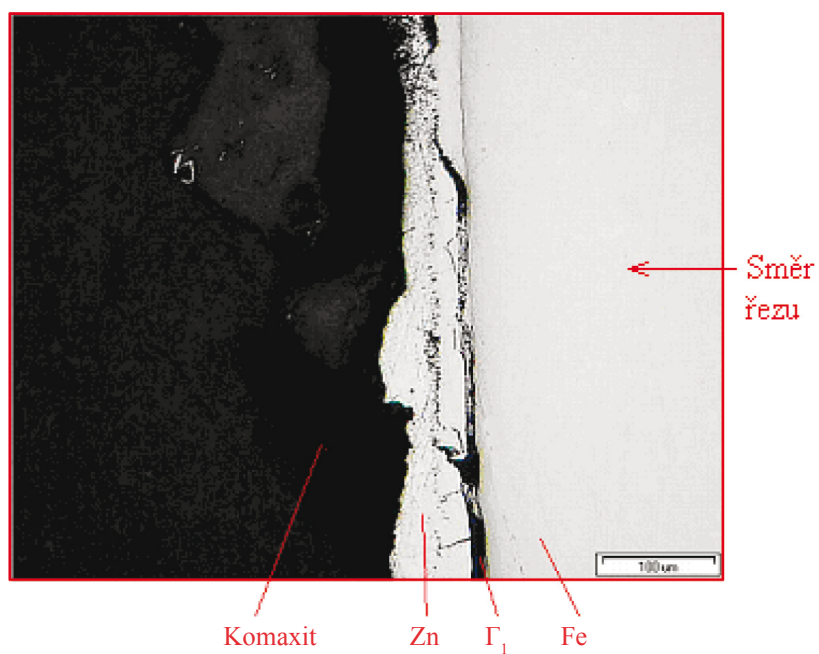


Degradace zinku je i při delším časovém intervalu
odběru minimální
(30 dní – NaCl)

9: Korozní poškození duplexního povlaku (Zn + Komaxit)



10: Oblast deformovaného Zn povlaku (bez odstraněného komaxitového povlaku) nenese stopy korozního napadení (30 dní - NaCl)



11: Oddělení ochranné vrstvy při nevhodném směru řezání, možný vznik artefaktů (7 dní – NaCl, Zn + Komaxit)

DISKUSE

Výsledky zkoušek potvrdily vysokou kvalitu protikorozi ochrany duplexních vrstev. Na snímcích lze pozorovat, že i v agresivním prostředí solné mlhy je „časová“ ochrana oceli získaná tímto postupem velmi výrazná (predikce životnosti součástí a konstrukčních prvků). Významná je jak z pohledu nástupu koroze, tak i jejího rozvoje.

Je zřejmé, že degradace je ovlivněna i dalšími prvky, jakými jsou např. kvalita úpravy povrchu oceli před zinkováním, homogenita Zn povlaku, výskyt intermediálních fází, technologie vytváření organické vrstvy, teplota vypalování apod.

Zcela jednoznačně lze vedle kvality protikorozi ochrany vyzvednout dobré mechanické vlastnosti Komaxitu (*přílnavost, tvárnost*) při změně tvaru podkla-

du. To potvrdil test vzorků, u kterých byla provedena deformace na trnu (Obr. 10) – nebyla nalezena makrokoroze. Z uvedených výsledků je zřejmé, že komaxit zakotvený na ochranné vrstvě zinku zvyšuje kvalitu povlaku z pohledu funkčního (*odolnost proti chemikáliím s užitnou koncentrací, prodloužení protikorozi ochrany řádově o stovky procent!*) i estetického. Do budoucna je pro aplikace duplexní ochrany nutné počítat nejen s existencí, ale i nárůstem intermediálních fází při tepelném vytvrzování. Při využití mikroskopické kontroly je nezbytné vyvarovat se možného ovlivnění výsledků výskytem tzv. artefaktů, které mohou do pozorování vnést chyby. Jak lze ovlivnit kvalitu řezu dokládá Obr 11. Snímek je pořízen ze vzorku, kde řezací kotouč svým přtlakem oddělil ochranný Zn povlak pod Komaxitem.

SOUHRN

Předkládaná práce zpracovává problematiku protikorozi ochrany ocelí aplikací duplexního povlaku Zn + Komaxit. Syntéza rešeršních poznatků a experimentálních prací přináší nové poznatky z deskripce koroziho poškození, vytváření duplexních vrstev, specifikace technologie přípravy a aplikace práškových hmot. Dále verifikuje zkušební metodiku pro laboratorní hodnocení koroziho napadení zkušebních vzorků vycházející z ČSN ISO a aplikace světelné metalografie. Detekuje razantní prodloužení životnosti ocelových materiálů s vrstvou žárově naneseného zinku při následném využití vlastností práškové hmoty (Komaxit). Souhrn uvedených výsledků a závěrů práce je cíleně zaměřen do podmínek technické praxe, kde aplikace tzv. duplexů zajistí výrazné zvýšení životnosti ocelových konstrukcí.

ochrana oceli, zinek, komaxit, SO₂, NaCl, korozi komory, metalografie

Publikované výsledky jsou součástí řešení VZ MŠMT 4321 00001.

LITERATURA

HRSTKA, J., MÍŠEK, B.: Koroze a povrchová úprava kovů, VUT Brno, 1973.
ČLUPEK, O., DAVIDOVÁ, H.: Protikorozi ochrana, GAS Praha, 1997, ISBN 80-902339-8-8.
BARTONÍČEK, R.: Koroze a protikorozi ochrana kovů. NČSAV Praha, 1966.
SUCHÁNEK, V. a spol.: Speciální technologie povrchových úprav, ČVUT Praha, 1990.
Hot-Dip Galvanizing for Corrosion Protection of Steel Products, American Galvanizers Association, Englewood, 2000.

PIVODA, P. a spol.: Poslední vývoj v oblasti výroby pozinkovaných a pohliníkových plechů ve světě a jeho odraz v ČSSR, Hutnické aktuality č. 11, 1988.
Zinc Coatings—Microstructures of Various Zinc Coatings, American Galvanizers Association, Englewood, 2000.
PROKEŠ, Z. a spol.: Zpráva k problematice žárového zinkování plechů, Ostrava, 1998.
HÄNSEL, G.: Beitrag zur Feuerverzinkung von aluminiumberuhigten, unlegierten Stählen, Metall, No. 9, 1983.

Adresa

Doc. Ing. Michal Černý, CSc., Doc. Ing. Josef Filípek, CSc., Ústav techniky a automobilové dopravy, Mendelova zemědělská a lesnická univerzita v Brně, Zemědělská 1, 613 00 Brno, Česká republika