

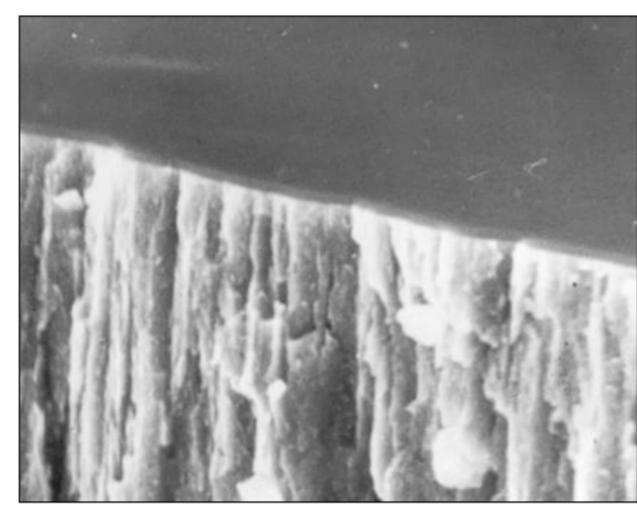
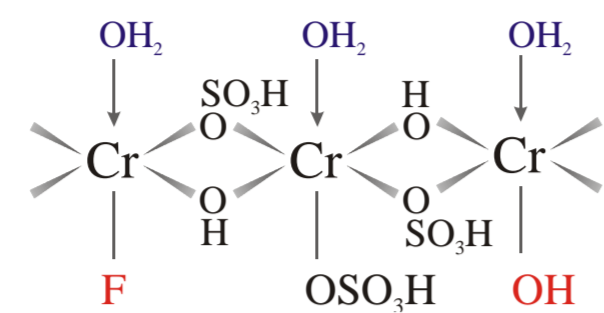


ZALEŻNOŚĆ SZYBKOŚCI KOROZJI OD SKŁADU WARSTW KONWERSYJNYCH CR (III) NA POWIERZCHNIACH CYNKOWYCH

Marek SOCHA¹, Jacek ROGOWSKI²,
Adam SOCHA¹, Aleksandra PEREK - DŁUGOSZ¹,

¹ Technologie Galwaniczne Sp. z o. o., ul. Lodowa 101, 93 -232 Łódź

² Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej Politechniki Łódzkiej, ul. Żeromskiego 116, 90-924 Łódź



Rys.1. Obraz warstwy pasywnej Cr³⁺.

WSTĘP

Jednym ze sposobów zabezpieczenia stali przed korozją jest nakładanie warstw metalicznych np. cynku. Znaczne podniesienie odporności na korozję warstw cynkowych uzyskuje się stosując powłoki konwersyjne. Do niedawna, najczęściej stosowanymi były powłoki zawierające w swoim składzie Cr (VI), jednak z uwagi na jego toksyczność widoczny jest silny nacisk przemysłu na wyeliminowanie go z rynku. Dlatego opracowane zostały systemy obróbki końcowej dla cynku i stopów cynku bez użycia Cr (VI). Aktualnie najczęściej stosowanymi warstwami konwersyjnymi na powłokach cynkowych są pasywacje Cr(III).

METODYKA

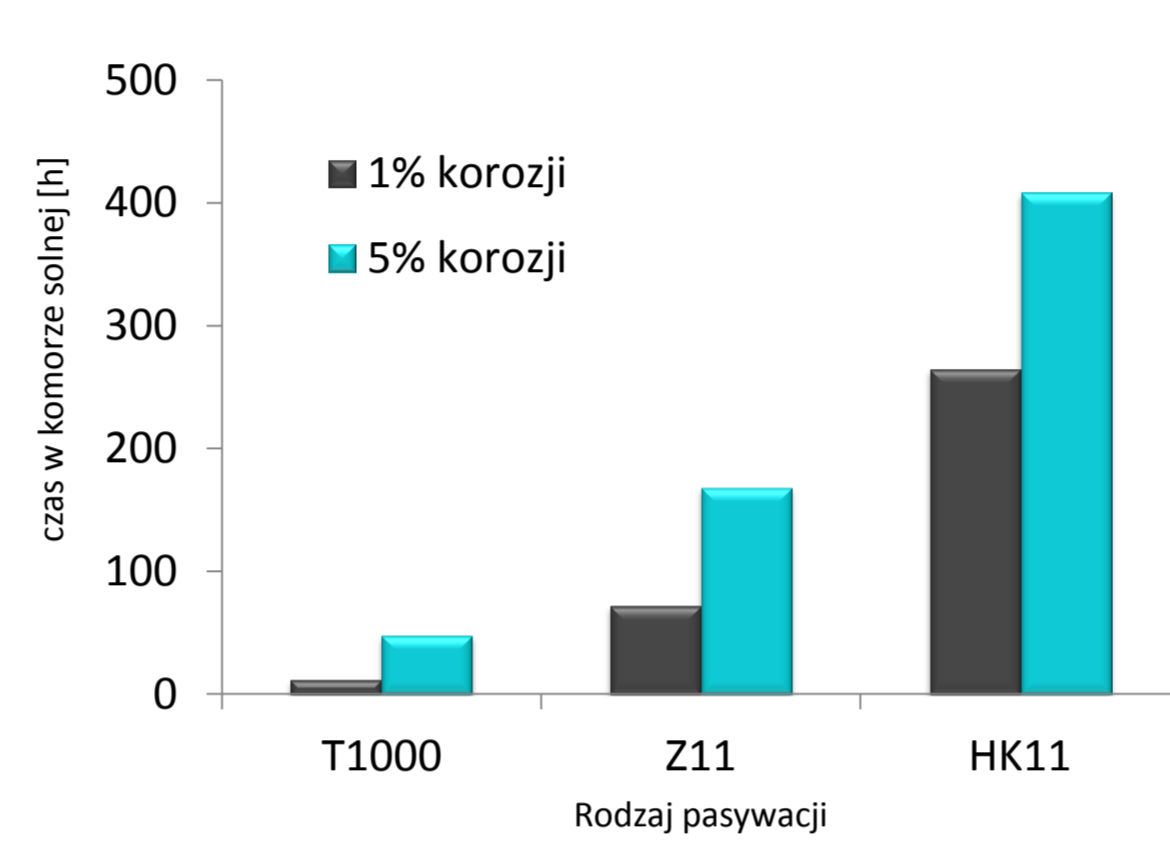
Próbki ze stali węglowej (50 x 10 x 1 mm) poddano procesowi cynkowania, a następnie pasywacji w trzech rodzajach roztworów (T1000, Z11 i HK11). Proces cynkowania realizowano w czasie 20 min (2 A/dm²), co pozwoliło na otrzymanie powłok Zn o grubości ok. 8 μm. Ocynkowane próbki poddano procesowi aktywacji w roztworze 0,5% HNO₃, a następnie pasywacji. Badania odporności na korozję wykonano zgodnie z Polską Normą PN-EN 60068-2-11 zbieżną z ISO 9227 i DIN 50021NSS w komorze solnej (MARWO) we mgle roztworu 5% NaCl oraz metodą przyspieszoną z krzywych polaryzacyjnych. Krzywe polaryzacji potencjostaticznej badanych próbek wyznaczono w roztworze NaCl stosując zestaw pomiarowy AUTOLAB PGSTAT-20 wraz z oprogramowaniem (GPES). Stosując ten sam zestaw z modulem FRA wykonano pomiary elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej. Grubość powłoki cynkowej mierzono metodą fluorescencji rentgenowskiej XRF stosując spektrometr X-Strata 960 Firmy Oxford Instruments. W badaniach składu warstw pasywnych wykorzystano spektrometr TOF-SIMS IV firmy ION-TOF GmbH (Münster, Niemcy), wyposażony w działo jonów bizmutu wykorzystywanych jako jony pierwotne oraz analizator czasu przelotu jonów wtórnych o dużej rozdzielczości mas.

ODPORNOŚĆ KROZYJNA

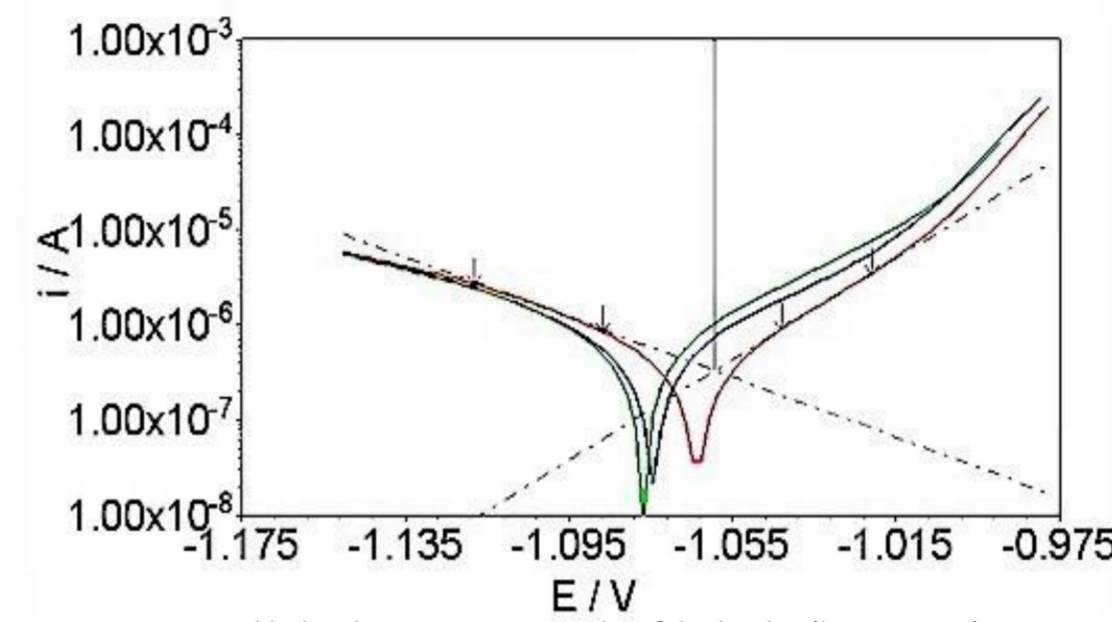
Odporność korozyjna analizowana była z zastosowaniem badań w komorze solnej, a wyniki charakteryzujące 1 i 5 % stopień korozji przedstawiono na Rys.2. Parametry charakteryzujące kinetykę korozji (i_{kor} , E_{kor}) otrzymuje się jako punkty przecięcia katodowej i anodowej linii Tafela zgodnie z równaniem $E = f(\log I)$ (Rys. 3). Wyznaczone wartości i_{kor} , E_{kor} i j_{kor} przedstawiono w Tab.2. Dla każdej badanej próbki zarejestrowano zależność Bodego, a następnie sporządzono zależność impedancji urojonej od rzeczywistej (Nyquista) dla poszczególnych rodzajów pasywacji (Rys. 5). Do obliczeń zastosowano model fizyczny metalu pokrytego warstwą pasywną. Część warstwy bezpośrednio przy powierzchni metalu to warstwa zwarta, inaczej barierowa (obwód RpQp), część zewnętrzna to warstwa porowata (obwód RbQb). Obwód zastępczy zapisano jako R1(R2Q1)(R3Q2). Korzystając z programu w pakiecie FRA oraz krzywych eksperymentalnych dla wyżej opisanego modelu obliczono parametry reakcji (Rys.6.). Obliczenia wykonano dla potencjałów zbliżonych do potencjałów korozyjnych, a otrzymane wyniki przedstawiono w Tab. 3. Znacznie wyższa rezystancja warstwy barierowej (R3) próbki HK11 wskazuje na zasadniczo inny jej skład i większą odporność na korozję.

ANALIZA SKŁADU

Grubość warstwy pasywnej można określić na podstawie czasu emisji jonów Cr, obok których ma miejsce również duża emisja CrO⁺ (Rys. 8). CrZnO⁺ są wskaźnikami obecności produktów reakcji chromu z cynkiem, tworzących konwersyjną warstwę Cr(III). Podwyższona emisja jonów Zn⁺ z obszaru warstwy pasywnej spowodowana jest tworzeniem się w tym obszarze związków cynku charakterystycznych dla jonu CrZnO⁺, co potwierdza podobieństwo profili jonów Zn⁺ i CrZnO⁺. Emisja O⁻ z powierzchni próbek T1000, Z11 i HK11 wskazuje na jego stałe stężenie na całej grubości analizowanej warstwy, z wyjątkiem obszaru granicznego warstwa pasywna-cynk. Emisja ZnO⁺ widoczna jest jedynie w warstwie granicznej położonej między warstwą pasywną, a warstwą cynku, a intensywność emisji jest malejąca odpowiednio dla próbek T1000, Z11 i HK11. W obszarze granicznym warstwa pasywna - cynk widoczna jest zwiększona emisja jonów ZnO⁺ i Cl⁻. Istotną różnicą między próbkami T1000, Z11 i HK11 jest zależność emisji jonów CrO₂⁺ od głębokości. Intensywność maksymalnej emisji dla badanych próbek jest malejąca odpowiednio w kolejności T1000, Z11 i HK11. Zawartość jonów F⁻ ma istotny wpływ na trwałość i grubość warstwy pasywnej. Korelacja między szybkością korozji i wartością emisji jonów F⁻ (Rys.10) potwierdza ten fakt oraz sugeruje, że zawartość jonów fluorokowych w kąpielach do pasywacji próbki HK11 jest wystarczająca. Po zakończeniu próby w komorze solnej wszystkie badane próbki poddano analizie metodą TOF-SIMS. Porównanie profili głębokościowych próbek T1000 przed (Rys. 8 A i B) i po korozji (Rys. 9) wskazuje na obniżenie stężenia chromu w warstwie pasywnej. Obraz jonowy powierzchni próbki T1000 i HK11 przedstawiono na Rys. 11.

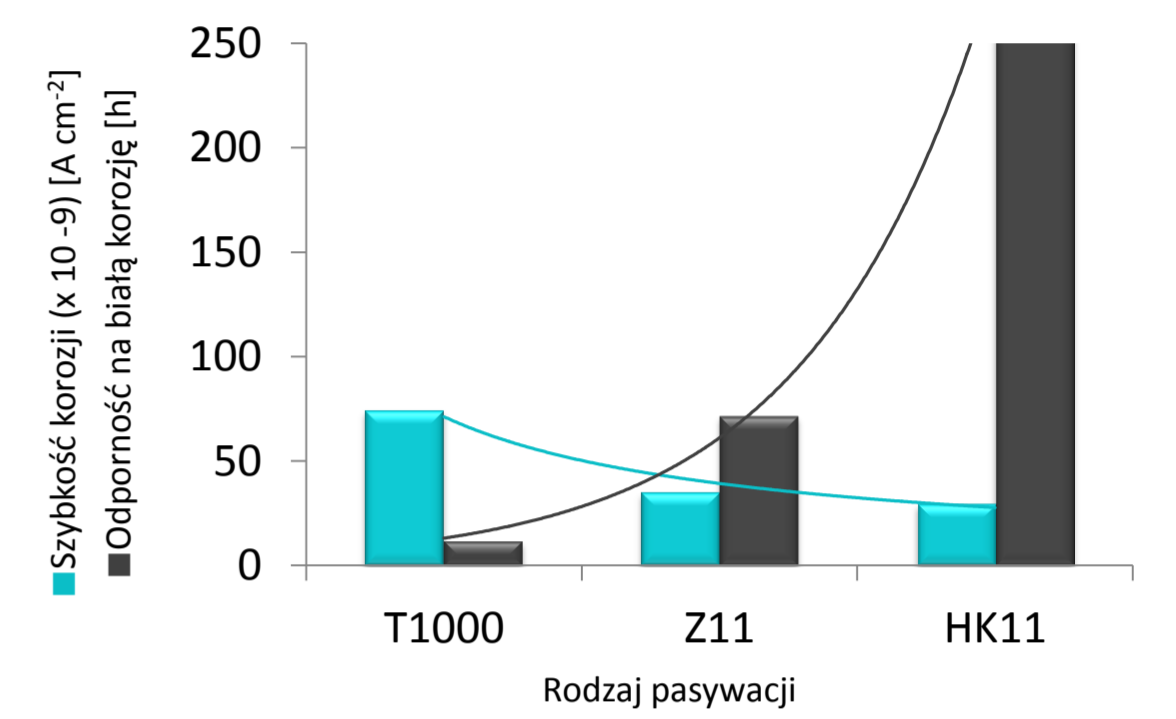


Rys. 2. Odporność korozyjna próbek T-1000, Z11 i HK11 określona na podstawie badań w komorze solnej wg normy DIN 50021 NSS.



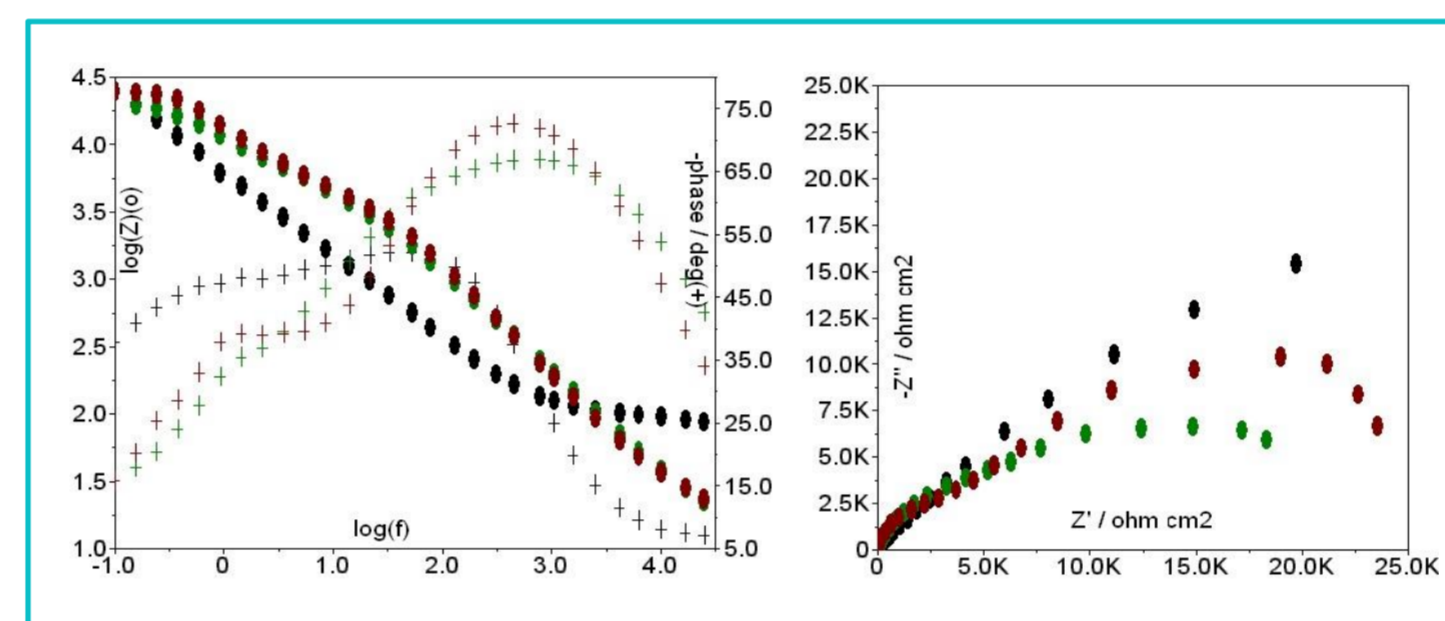
Rys. 3. Przykład wykorzystania prostych Tafela do określenia wartości E_{kor} , i_{kor} dla próbki ocynkowanej i pasywanej w kąpeli T1000. Krzywa czerwona pierwszy pomiar, niebieska drugi, zielona trzeci pomiar na tej samej powierzchni.

Rodzaj pasywacji	E_{kor} (V)	i_{kor} (A)	j_{kor} (A/cm ²)
T1000	-1,074	3,57e-7	7,42e-8
Z11	-1,081	1,37e-7	3,51e-8
HK11	-1,141	1,34e-7	2,97e-8

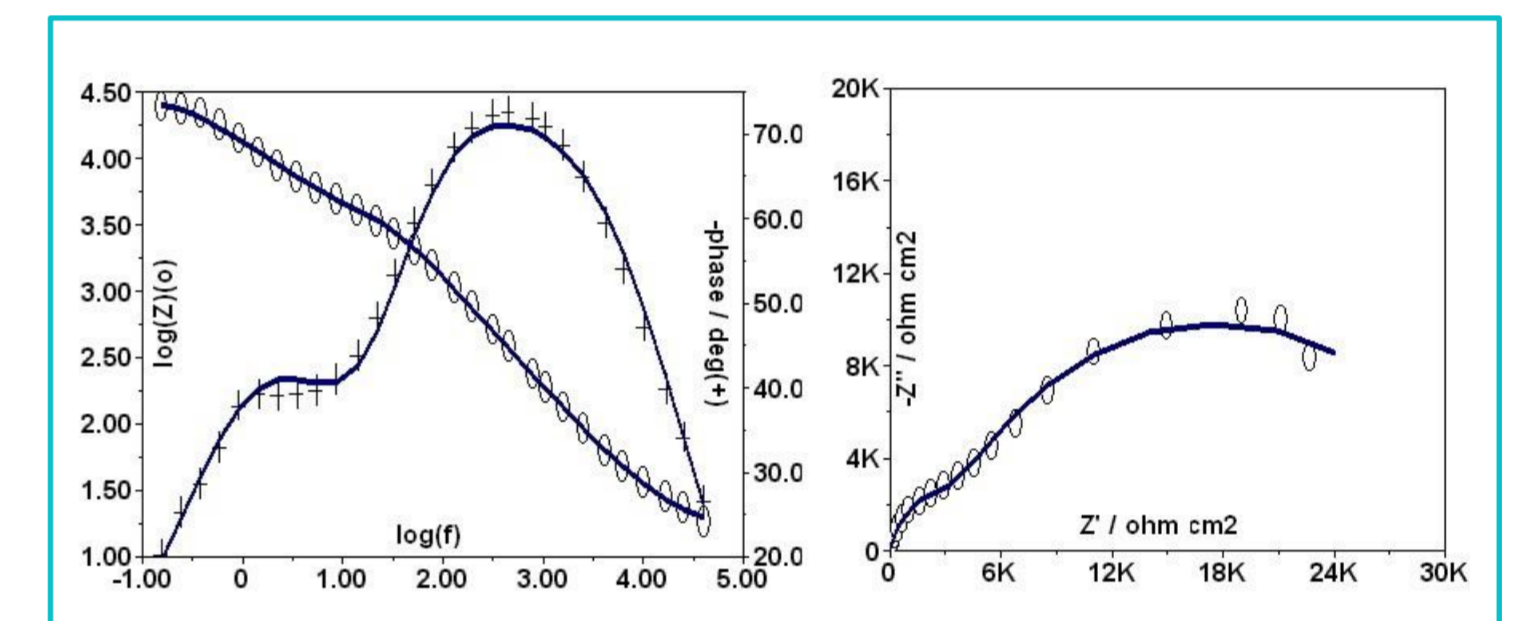


Rys. 4. Porównanie wyznaczonej odporności na korozję białą i szybkości korozji dla próbek T1000, Z11 i HK11.

Tab. 2. Parametry korozyjne w 3,0% roztworze NaCl dla próbek stali pokrytych cynkiem i pasywanych w różnych kąpielach (T1000, Z11, HK11) obliczone z pierwszego przebiegu krzywych prąd-potencjał.



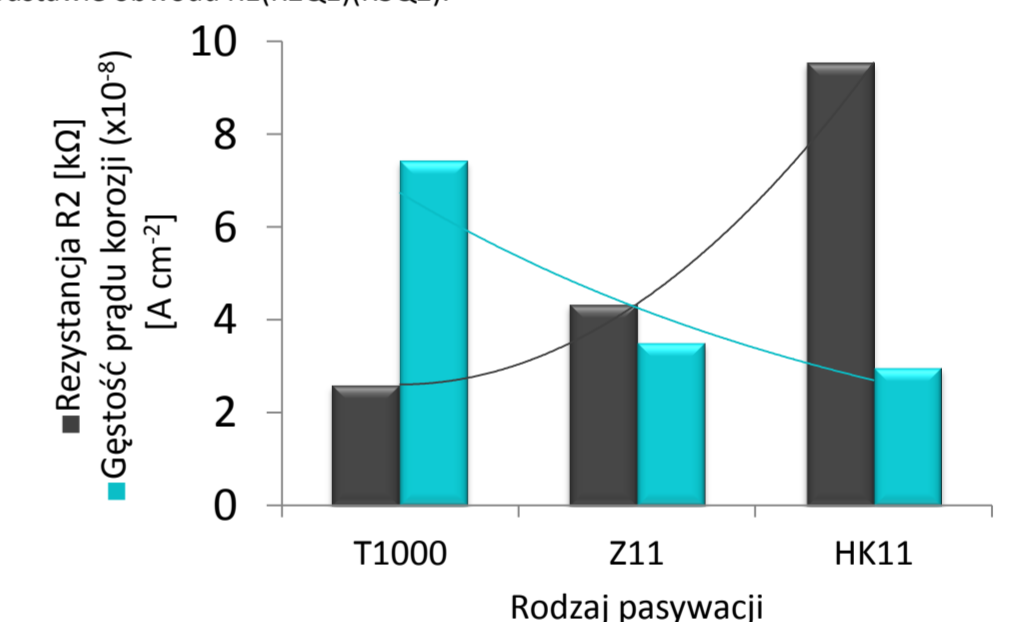
Rys. 5. Porównanie widm impedancyjnych próbek przy potencjale korozyjnym (OCP): T1000 - czerwony kolor, Z11 - zielony kolor i HK11 - czarny.



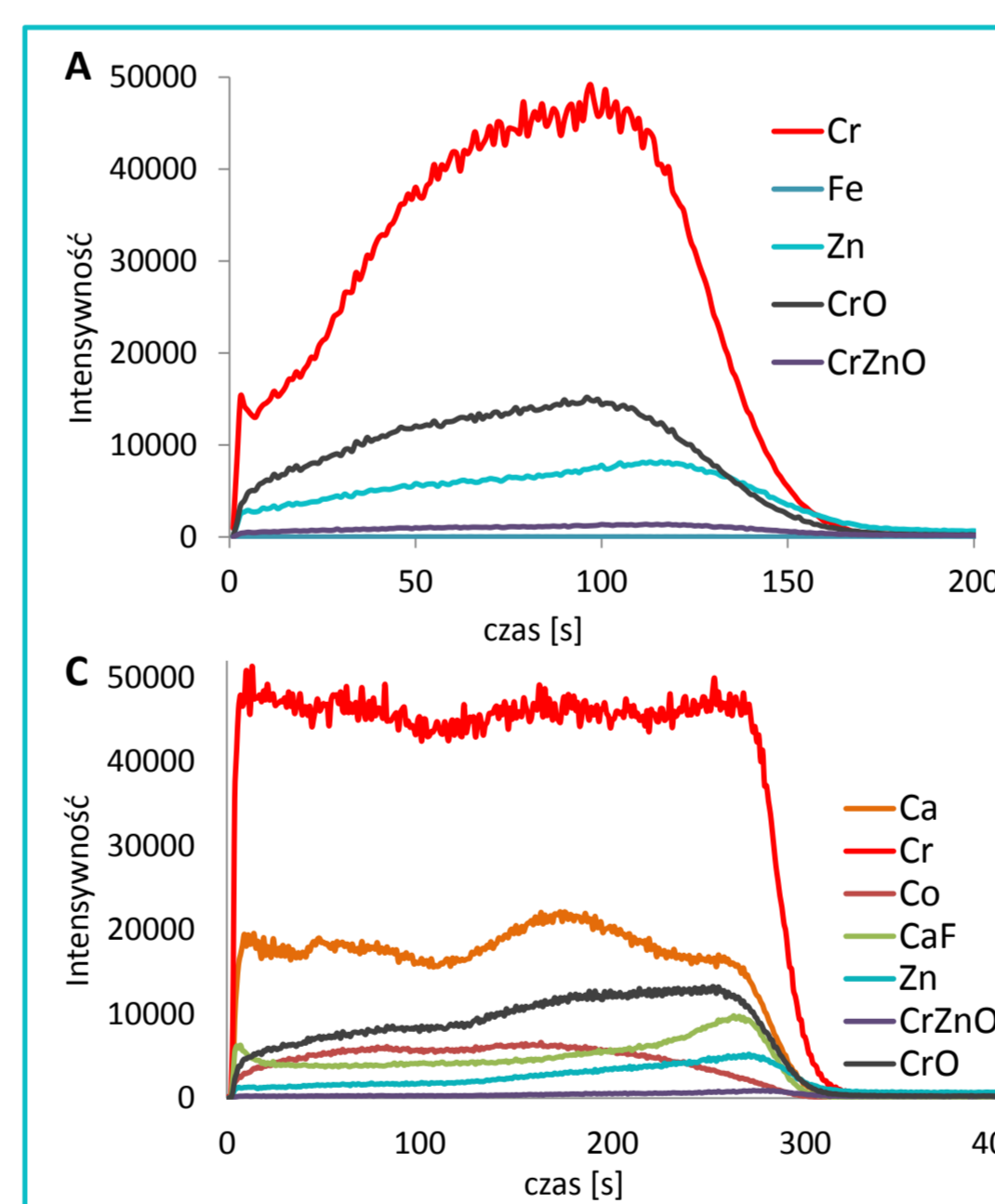
Rys. 6. Widma impedancyjne próbki T1000 dla potencjału -1,050V, diagram Bodego lewa strona i Nyquista prawa strona. Punkty, o + eksperymentalne dane, krzywe ciągłe uzyskane w wyniku obliczeń na podstawie obwodu R1(R2Q1)(R3Q2).

Tab. 3. Parametry reakcji korozyjnych obliczone na podstawie modelu R(RQ)(RQ), dla próbek pasywanych w różnych kąpielach, oznaczonych jako T1000, Z11, HK11.

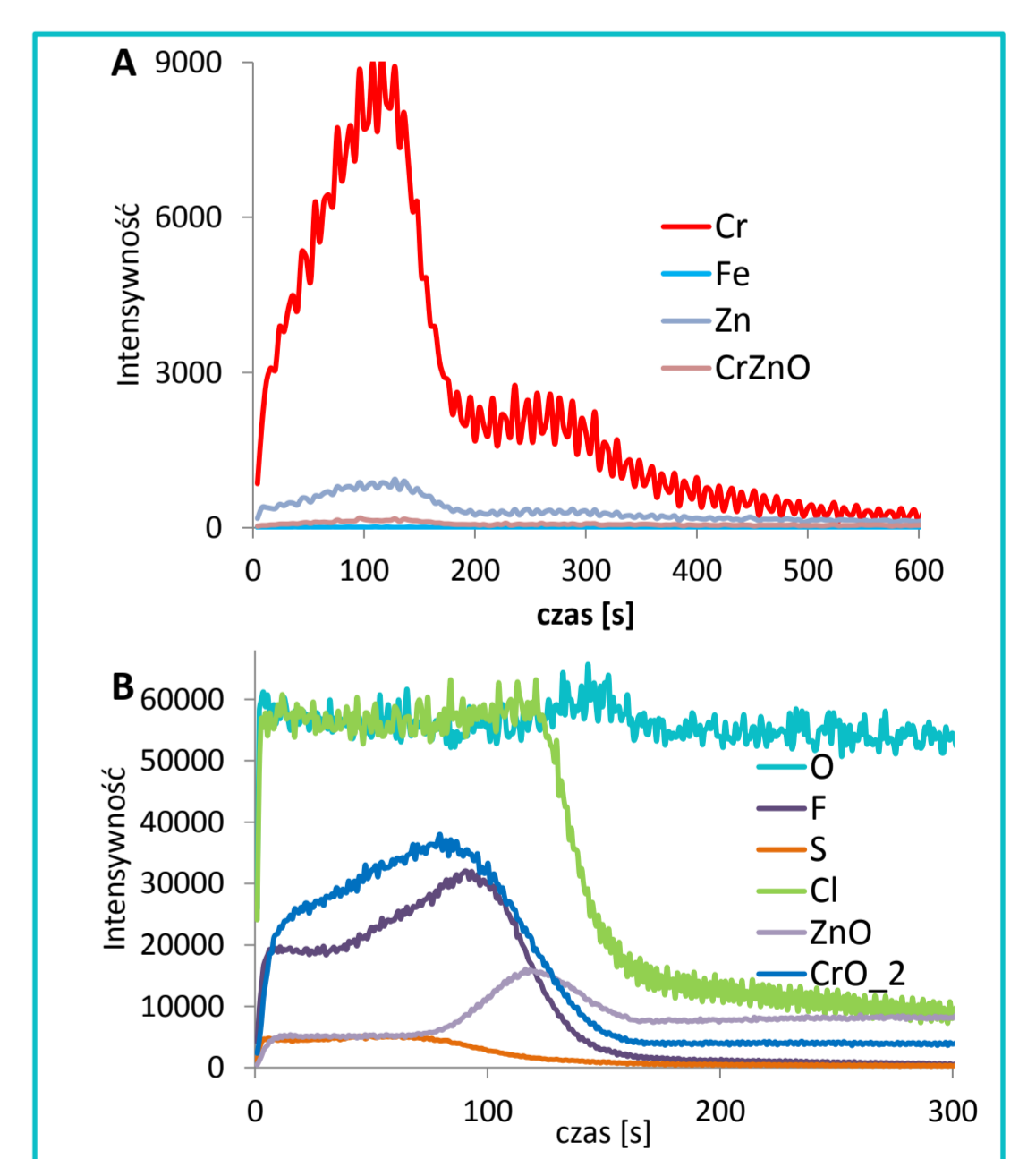
Rodzaj pasywacji	E [V]	R1 [Ω]	R2 [kΩ]	Q1 [10 ⁻⁵ s ⁿ]	n	R3 [kΩ]	Q2 [10 ⁻⁶ s ⁿ]	n
T1000	1,050	14,93	2,604	0,1167	0,9336	28,82	0,3289	0,7327
Z11	1,050	10,28	4,34	2,652	0,7822	19,20	0,8979	0,7653
HK11	1,100	39,18	9,54	1,524	0,7010	154,2	0,8539	0,8242



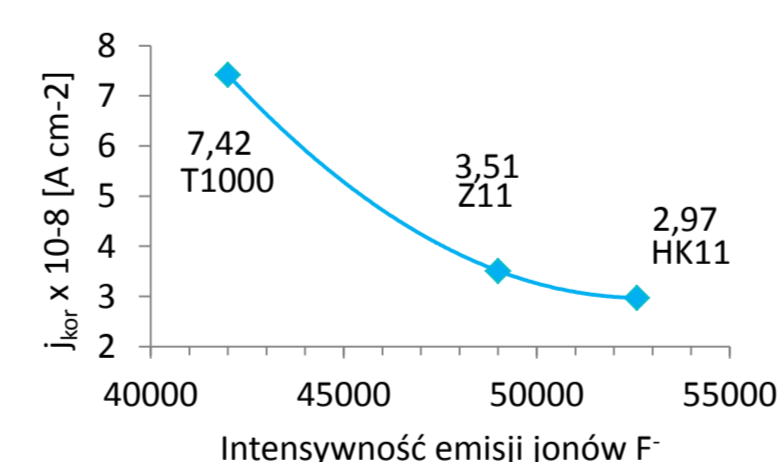
Rys. 7. Zależność rezystancji warstwy porowatej (R2) oraz szybkości korozji (i_{kor}) od rodzaju pasywacji.



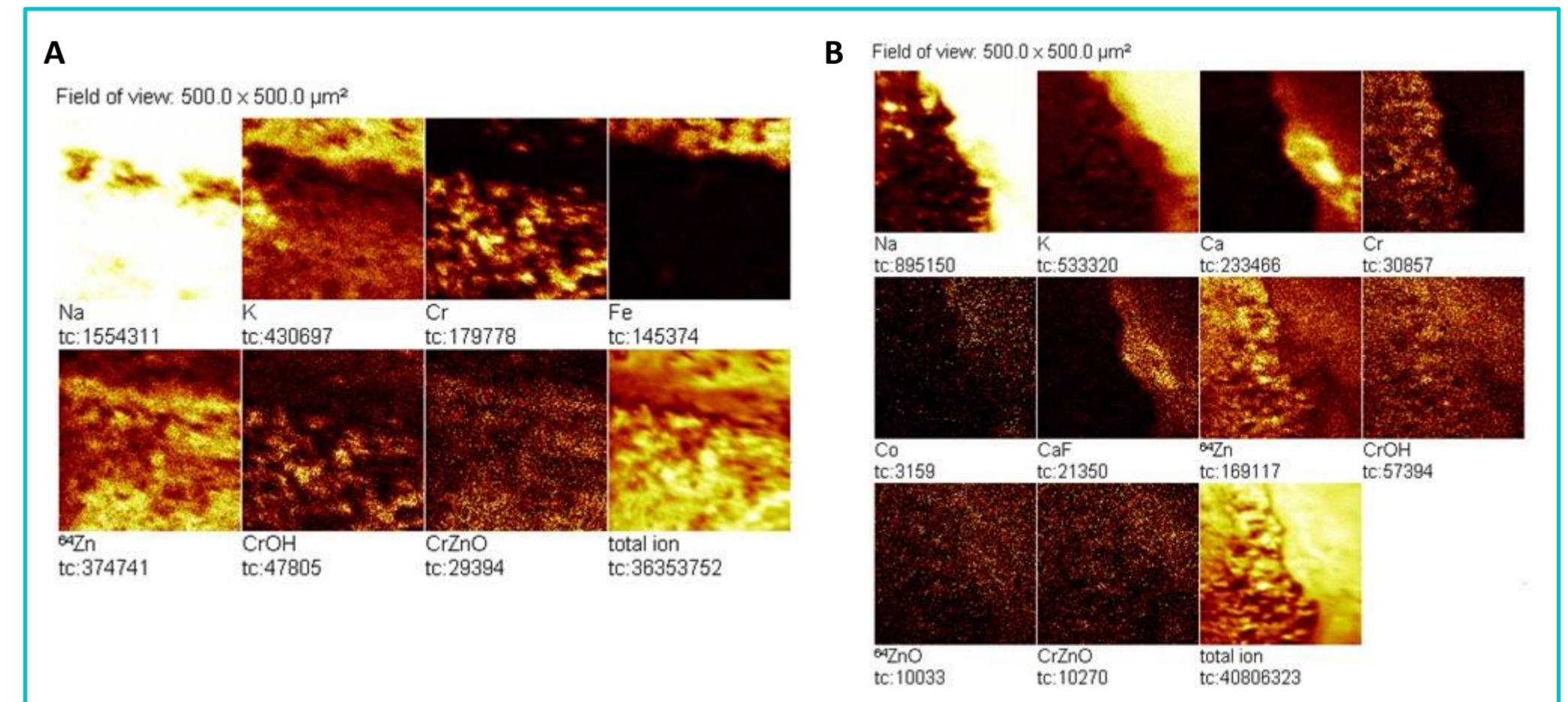
Rys. 8. Profile głębokościowe TOF-SIMS jonów wtórnych powierzchni warstwy pasywnej na próbce T1000 (A i B), HK11 (C i D). Dla jonów dodatnich (A i C) jony rozpylające O₂⁺ o energii 3 keV, prąd wiązki 100 nA. Dla jonów ujemnych (B i D) jony rozpylające Cs⁻ o energii 3 keV, prąd wiązki 30 nA.



Rys. 9. Profile głębokościowe TOF-SIMS jonów wtórnych powierzchni warstwy pasywnej na próbce T1000 po próbie korozyjnej.



Rys. 10. Zależność gęstości prądu korozyjnego od intensywności emisji jonów F⁻.



Rys.11. Obraz jonowy powierzchni próbki T1000 (A) i HK11 (B) po próbie korozyjnej dla wybranych jonów wtórnych, obszar analizowanej powierzchni 500 x 500 μm.

WNIOSKI

- ✓ W procesie pasywacji zachodzi reakcja między związkami Cr, a Zn prowadząc do utworzenia mieszaniny tlenków ZnCr₂O₄.
- ✓ Obecność jonów fluoru i kobaltu w warstwie pasywnej powoduje podwyższenie odporności na korozję otrzymywanych warstw.
- ✓ W wyniku korozji następuje zmniejszanie się grubości lub całkowity zanik warstw pasywnych. Procesowi temu towarzyszy wzrost stężenia chloru w pozostałej części warstwy pasywnej.
- ✓ Stwierdzono korelację szybkości korozji ze składem warstwy konwersyjnej Cr(III) dla próbek T1000, Z11, HK11 otrzymanych z roztworów pasywacyjnych kąpeli.
- ✓ Obrazy jonowe wskazują na różny przebieg procesów degradacji warstwy pasywnej.