

Porównanie odporności na korozję powłok cynkowych naniesionych różnymi metodami

Corrosion resistance comparison of zinc coatings deposited by various methods

Streszczenie

W artykule przedstawiono zagadnienie odporności na korozję powłok cynkowych naniesionych na podłoże ze stali S235JR metodą natryskową (LPCS) oraz zanurzeniową (ogniową). Wykonane powłoki miały grubość odpowiednio 500 μm i 100 μm . Badano odporność na korozję chemiczną, poddając próbki testom Kesternicha – w komorze klimatycznej z SO_2 , oraz w komorze solnej – stosując cykliczny natrysk roztworem soli NaCl. Dobre testy pozwoliły odzwierciedlić rzeczywiste warunki pracy powłok podczas eksploatacji. Przeprowadzona analiza wykazała bardzo zadowalające wyniki dla powłok naniesionych metodą LPCS. Po kilkunastu cyklach, o łącznym czasie 912 h, próbki wykazują niewielkie oznaki korozji. Powłoki naniesione zanurzeniowo, ze względu na sposób ich nakładania oraz mniejszą grubość, wykazują znaczne ubytki korozyjne.

Słowa kluczowe: powłoka cynkowa, korozja, komora solna, test Kesternicha

Abstract

The paper presents corrosion resistance of zinc coatings deposited onto S235JR steel substrate by low pressure cold spraying (LPCS) and hot-dip galvanized methods. Thickness of built coatings was 500 μm and 100 μm , respectively. Coatings chemical corrosion resistance was examined with Kesternich test and cyclic salt spray chamber test, where samples were put to the tests at climatic chambers with SO_2 and NaCl atmosphere, respectively. Both tests were chosen adequately to reflect coatings true work conditions while operating. Performed research gave satisfactory results of LPCS coatings. After 18 cycles and total time of 912 hours samples shows little signs of corrosion. Hot-dip galvanized coatings, due to the method of depositing and lower thickness, shows considerable corrosion losses.

Keywords: zinc coating, corrosion, salt spray chamber, Kesternich test

Wstęp

Powłoki cynkowe są powszechnie stosowane w celu ochrony wyrobów zwykle ze stali konstrukcyjnej przed korozją. Należą one do grupy powłok anodowych, czyli wykonanych z metalu o niższym potencjale elektrochemicznym od metalu chronionego. Zapewniają ochronę katodową, pełniąc rolę protektora. W sytuacji pojawienia

się nieszczelności powłoki, żelazo w podłożu pełni rolę katody, a cynk anody. Rezultatem jest korozja cynku, czyli samej powłoki. Wówczas efekt korozji cynku pokrywa powierzchnią szczelinę w powłoce [1-4].

Spośród dostępnych metod nanoszenia powłok cynkowych wyróżnić można cynkowanie zanurzeniowe, galwaniczne, natryskowe i proszkowe [1, 4, 5]. Powłoki naniesione metodą galwaniczną i proszkową cechują się małą grubością, sięgającą do ok. 30 μm , stąd

Mgr inż. Marcin Winnicki; inż. Mateusz Piątek; dr inż. Tomasz Piwowarczyk; dr inż. Małgorzata Rutkowska-Gorczyca; prof. dr hab. inż. Andrzej Ambroziak – Politechnika Wroclawska.

Autor korespondencyjny/Corresponding author: marcin.winnicki@pwr.wroc.pl

zalecane są do zastosowania w mniej agresywnych środowiskach [1, 5]. Grubsze powłoki, przekraczające 100 µm, można uzyskać metodą zanurzeniową i natryskową.

Cynkowanie zanurzeniowe, zwane również ogniwym, polega na zanurzeniu elementu w wannie z ciekłym cynkiem. Roztopiony cynk zaczyna reagować z żelazem zawartym w stali w temperaturze ok. 450 °C i dochodzi do wydzielenia kilku międzymetalicznych warstw stopowych. W celu zwiększenia grubości powłoki istnieje możliwość podwyższenia temperatury do ok. 500 °C. Po kilku minutach kąpieli na elemencie stalowym wytwarza się powłoka cynkowa, której mikrostruktura i właściwości zależą od parametrów procesu (czasu i temperatury kąpieli), składu chemicznego stali i kąpieli oraz topografii powierzchni i grubości elementu powlekanego. Czas kąpieli zależy również od wielkości elementów i wynosi od kilku minut dla stosunkowo lekkich wyrobów, do nawet kilkudziesięciu dla ciężkich elementów konstrukcyjnych [5]. Technologia ta umożliwia dotarcie cynku do każdej szczeliny na powierzchni powlekanego elementu [1, 4÷6].

Cynkowanie natryskowe obejmuje wykonanie powłok metodami natryskiwania cieplnego, płomieniowego, łukowego bądź natryskiwania na zimno. Przy natryskiwaniu płomieniowym oraz łukowym uzyskane warstwy cechują się dużą porowatością oraz utlenieniem, co zmniejsza ich właściwości ochrony przed korozją, a przez to potencjał aplikacyjny [7]. Najnowszą oraz bardzo atrakcyjną pod względem zastosowań antykorozyjnych jest metoda natryskiwania na zimno (ang. *Cold Spraying*). Jedną z dwóch odmian tej metody jest metoda niskociśnieniowego natryskiwania na zimno (ang. *Low Pressure Cold Spraying* – LPCS). W metodzie tej sprężony gaz roboczy (powietrze lub azot) jest podgrzewany do temperatury w przedziale 200÷650 °C oraz przyspieszany do prędkości nadźwiękowych podczas przepływu przez zbieżno-rozbieżną dyszę de Lavalą. Cząstki proszku o granulacji < 50 µm wprowadzane są w części rozbieżnej dyszy, gdzie zyskują prędkość od przepływającego gazu w wyniku działania siły oporu. W wyniku wysokiej energii kinetycznej cząstki odkształcają się plastycznie w momencie kontaktu z podłożem i dochodzi do połączenia mechanicznego oraz metalurgicznego. Podczas procesu natryskiwania temperatura proszku jest znacznie niższa od temperatury topnienia cynku, w związku z czym powłoka jest budowana w stanie stałym. W celu zwiększenia gęstości, przyczepności oraz zmniejszenia porowatości powłoki do proszku metalu często dodaje się ceramikę, co pozwala uzyskać powłokę cermetalową [8÷11].

Badania korozyjne w kontrolowanych warunkach wilgotności i cyklicznego natrysku roztworem soli wykazują lepszą korelację z rzeczywistymi warunkami eksploatacyjnymi, w których występuje bardzo duże oddziaływanie jonów chlorkowych, niż metody wykorzystujące natrysk solny ciągły. Badania korozyjne symulujące korozję atmosferyczną prowadzi się

cyklicznie, uwzględniając fazę moką oraz fazę o zmiennej wilgotności, zgodnie z PN-EN ISO 16701-2010P. W fazie mokrej badany obiekt poddaje się kilkakrotnie natryskowi wodnym roztworem soli, a następnie pozostawia przez pewien czas bez natrysku, podczas którego wilgoć pozostaje na badanym obiekcie. Obiekt podlega więc przedłużonej ekspozycji w warunkach wilgoci. Natomiast w fazie o kontrolowanej cyklicznej wilgotności badany obiekt jest na przemian poddawany działaniu środowiska bardzo wilgotnego i bardzo suchego. Obie fazy powtarzane są cyklicznie odpowiednią liczbę razy.

W celu symulacji atmosfery przemysłowej i miejskiej stosuje się natomiast próbę z dwutlenkiem siarki z ogólną kondensacją wilgoci, powszechnie znaną jako test Kesternicha. Próba polega na wytworzeniu sztucznej atmosfery, która zawiera SO₂ oraz opcjonalnie CO₂, zgodnie z PN-EN ISO 6988-2000P. Stąd test Kesternicha pozwala uzyskać najlepsze przybliżenie do rezultatów osiąganych wtedy, kiedy badany obiekt poddany jest oddziaływaniu siarki w naturalnej atmosferze.

Celem badań była ocena odporności na korozję powłok cynkowych naniesionych metodą zanurzeniową oraz natryskową LPCS na podłoże stalowe. Zasympulowano warunki naturalne, wykonując próby w komorze solnej oraz test Kesternicha. Porównano stan powierzchni powłok, wyznaczono procentową ilość zmian powierzchniowych oraz przeprowadzono analizę mikrostruktury, gdzie oceniono ubytek materiału powłoki, powstałe ogniska korozji oraz strefę międzymetaliczną przy podłożu.

Metodyka badań

Powłoki cynkowe zostały wykonane na próbkach o wymiarach 3x25x100 mm ze stali konstrukcyjnej S235JR o następującym składzie chemicznym (wg PN-EN 10025:2002, % wag.): 0,2% C (max), 1,4% Mn (max), 0,045% P, 0,045% S, 0,009% N. Przygotowanie próbek do cynkowania zanurzeniowego polegało na odtłuszczeniu za pomocą roztworu alkalicznego, a następnie trawieniu przez 5 min w roztworze kwasu solnego. Topnikowanie przeprowadzono w roztworze wodnym 500 g/l chlorku cynku i chlorku amonu (25/75% wag. ZnCl₂/NH₄Cl) w temperaturze 80 °C, po czym następowało suszenie w suszarce przez 30 min w 70 °C. Następnie próbki zanurzono w kąpieli cynkowej nasyconej Fe, w temperaturze 470 °C na 5 min. Do procesu natryskiwania metodą LPCS próbki były odtłuszczone oraz piaskowane korundem o granulacji 800 µm przy ciśnieniu 6 barów. Warstwy natryskiwane były przy wykorzystaniu niskociśnieniowego urządzenia DYMET 413, wyposażonego w palnik z wewnętrzną wbudowaną nagrzewnicą oraz dyszą de Lavalą o wyjściowej średnicy Ø5 mm. Palnik był przymocowany do manipulatora pracującego w 3 osiach: x, y i z. Podczas procesu wykorzystano powietrze podgrzane

do 400 °C przy ciśnieniu 9 barów. Pozostałe parametry procesu: masowe natężenie podawania proszku 40 g/min (a), posuw palnika 10 mm/s (b), odległość dyszy od podłoża 15 mm (c). Wykorzystano mieszanke proszkową Zn + Al₂O₃ o granulacji -50+10 µm.

Przed przystąpieniem do badań korozyjności próbki natryskiwane były poddane obróbce ubytkowej w celu splanowania powierzchni. Wszystkie powłoki zostały poddane analizie topografii powierzchni w celu określenia chropowatości i falistości. Wykorzystano do tego profilografometr Form Talysurf 120L. Głowica pomiarowa była wyposażona w stożek diamentowy o kącie 60° oraz promieniu r = 2 µm.

Test odporności na korozję w komorze solnej z cyklicznym natryskiem soli przeprowadzono zgodnie z PN-EN ISO 16701-2010P. W pierwszej, mokrej fazie testu próbki podlegają ciągłemu natryskowi wodnego roztworu 5% NaCl zakwaszonego do pH 4,2 w temperaturze 35 °C. Druga faza polega na oddziaływaniu atmosfery o wilgotności zawartej między 95% RH a 50% RH w stałej temperaturze 35 °C. Obie fazy trwają po 12 h i wykonuje się je naprzemiennie. W badaniach po zakończeniu danej fazy próbki przebywały kolejne 12 h w warunkach otoczenia o średniej temperaturze 22 °C oraz wilgotności 55% RH.

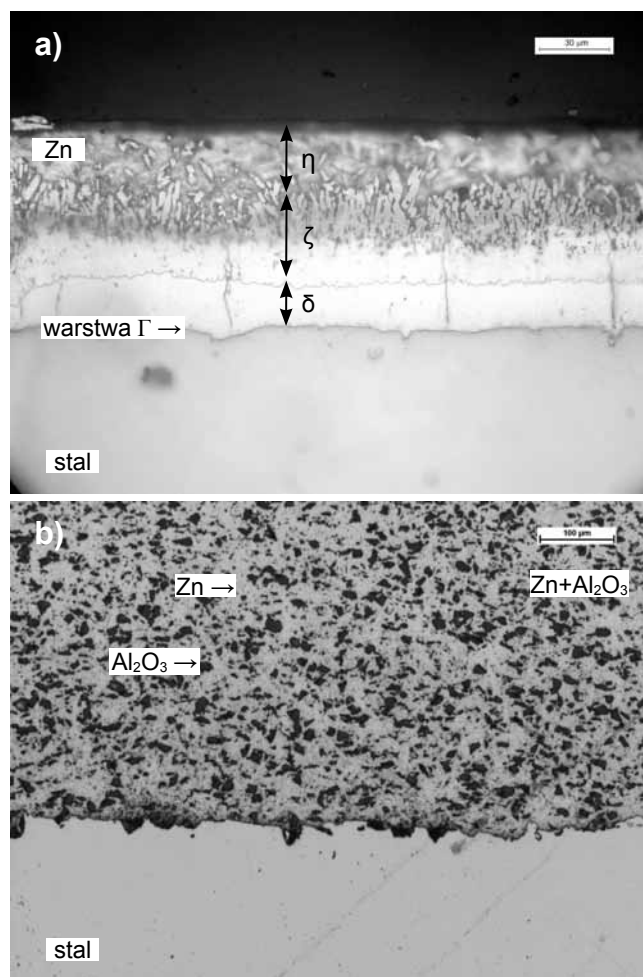
Test Kesternicha przeprowadzono zgodnie z PN-EN ISO 6988-2000P. Próba również składa się z dwóch cykli. W pierwszym, trwającym 8 h, obiekty znajdują się w zamkniętej komorze klimatycznej o pojemności 300 l, gdzie wprowadza się 2 l SO₂ przy wilgotności 100% RH oraz temperaturze 40 °C. W drugim cyklu, który trwa 16 h, komora jest otwarta, a próbki są wystawione na działanie temperatury otoczenia 22 °C. W obu testach ostatecznie wykonano 18 cykli, o łącznym czasie próby 912 h.

Próbki po próbach korozyjności były analizowane przy wykorzystaniu mikroskopu świetlnego Nikon Eclipse MA 200, za pomocą programu NIS Elements BR. Zgłady przygotowano przez przecięcie próbki 15 mm od dolnej krawędzi. Po wykonaniu przekroju próbki były polerowane pastą zawierającą Al₂O₃ oraz trawione roztworem 5% nitalu.

Wyniki i dyskusja

Wyniki pomiarów chropowatości i falistości powierzchni powłok zostały przedstawione w tabelicy I. Powłoki naniesione metodą natryskową (Zn + Al₂O₃) w wyniku obróbki mechanicznej wykazywały małą

chropowatość i falistość. Powłoki cynkowe nanoszone ogniowo nie wymagają po procesie technologicznym dodatkowej obróbki. Średnia grubość powłok Zn wynosiła 88 µm, natomiast powłok Zn + Al₂O₃ 520 µm. Mikrostrukturę obu powłok przed testem korozyjności przedstawiono na rysunku 1. W powłoce naniesionej zanurzeniowo, w wyniku dyfuzji żelaza ze stali, wydzieliło się podczas procesu kilka faz Zn-Fe, począwszy od podłoża: faza gamma (Γ) o średniej grubości < 1 µm zawierająca 18÷31% Fe, faza delta (δ) o średniej grubości 20 µm zawierająca 8,1÷13,2% Fe, faza zeta (ζ) o średniej grubości 40 µm zawierająca 5,9÷7,1% Fe oraz faza eta (η) o średniej grubości 27 µm zawierająca 100% Zn [6, 12] (rys. 1a). Powłoka Zn + Al₂O₃ naniesiona była w stanie stałym, stąd nie wydzieliły się inne fazy, a ciemniejsze obszary widoczne na rysunku 1b to korund.



Rys. 1. Mikrostruktura powłok przed testem korozyjnym: a) Zn, b) Zn + Al₂O₃

Fig. 1. Microstructure of coatings before corrosion test: a) Zn, b) Zn + Al₂O₃

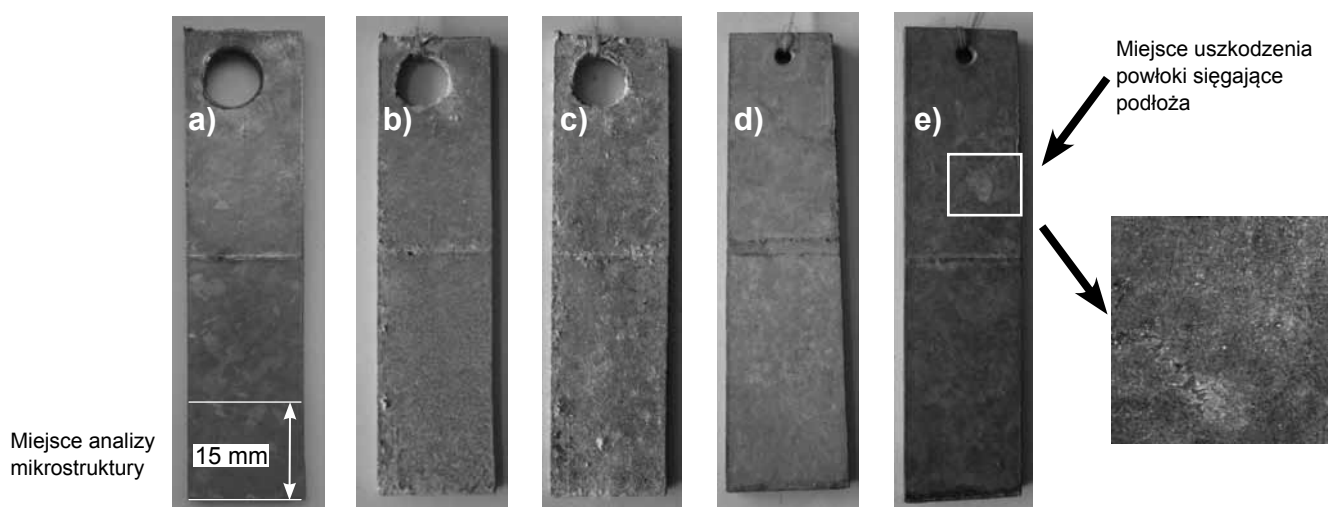
Tablica I. Wyniki pomiarów chropowatości i falistości powierzchni powłok
Table I. Results of roughness and waviness measurements of coatings surfaces

Powłoka	Chropowatość, µm				Falistość, µm			
	Ra	σ	Rt	σ	Wa	σ	Wt	σ
Zn	0,85	0,02	28,34	3,29	37,71	2,05	270,84	15,27
Zn + Al ₂ O ₃	0,18	0,06	10,94	5,24	21,49	5,48	96,45	20,98

Widok próbki ocynkowanej zanurzeniowo przed testem korozyjnym, jak również po 1 i 18 cyklach w komorze NaCl oraz SO₂ przedstawiono na rysunku 2. Natomiast widok powłoki Zn + Al₂O₃ naniesionej natryskowo przed testem korozyjnym oraz po 1 i 18 cyklach w komorze NaCl oraz SO₂ przedstawiono na rysunku 3. Test w komorze klimatycznej z NaCl w obu przypadkach (próbka Zn oraz Zn + Al₂O₃) nie wykazał większych zmian powierzchniowych. Można zaobserwować, że już po 1 cyklu (rys. 2b i 3b) na powierzchniach próbek powstawały obszary białego nalotu, które po kolejnych 17 cyklach (rys. 2c i 3c) rozrosły się. W atmosferze morskiej, którą test chlorkiem sodu imituje, tworzą się głównie hydroksychlorki cynku 4Zn(OH)₂•ZnCl₂ i 6Zn(OH)₂•ZnCl₂, powodujące bardzo intensywną korozję metalu [13].

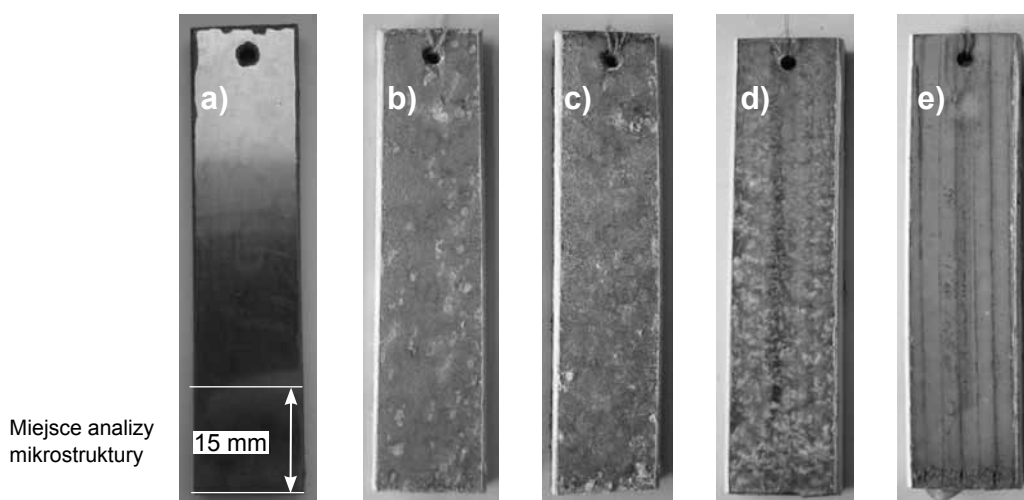
Test korozyjności w komorze klimatycznej z SO₂ po 1 cyklu dla obu próbek wykazał również niewielkie zmiany

powierzchniowe (rys. 2d i 3d). Na rysunku 2d widoczne są obszary na powierzchni powłoki Zn, które mogą być błędnie interpretowane jako korozja stali, są to jednak związki siarki wydzielone po teście w komorze SO₂. Po 11 cyklach w próbce ocynkowanej zanurzeniowo stwierdzono wyraźne makroskopowe przejawy korozji, na skutek której doszło do uszkodzenia powłoki aż do odsłonięcia stalowego podłoża. Po 18 cyklach ok. 40% powierzchni wykazuje korozję stali (rys. 2e). Widać również odbarwienia świadczące o korozji samego cynku. W przypadku powłok Zn + Al₂O₃ wierzchnia część pokryła się jednolitą warstwą, którą jest najprawdopodobniej cynk-patyna. W skład cynk-patyny wchodzi związek nierozpuszczalny w wodzie, takie jak: tlenek cynku ZnO, smitsonit ZnCO₃ oraz hydrocynkit Zn₅(CO₃)₂(OH)₆. Przebywając w atmosferze SO₂, cynk-patyna może zawierać dodatkowo w swoim składzie hydroksy siarczan cynku ZnSO₄•4Zn(OH)₂ oraz siarczan cynku ZnSO₄•7H₂O [13].



Rys. 2. Próbki z powłoką Zn naniesione zanurzeniowo: a) po ocynkowaniu, b) po 1 cyklu w komorze NaCl, c) po 18 cyklach w komorze NaCl, d) po 1 cyklu w komorze z SO₂, e) po 18 cyklach w komorze z SO₂

Fig. 2. Samples with Zn coating deposited by hot-dip galvanized method: a) as-coated, b) after 1 cycle at NaCl chamber, c) after 18 cycles at NaCl chamber, d) after 1 cycle at SO₂ chamber, e) after 18 cycles at SO₂ chamber

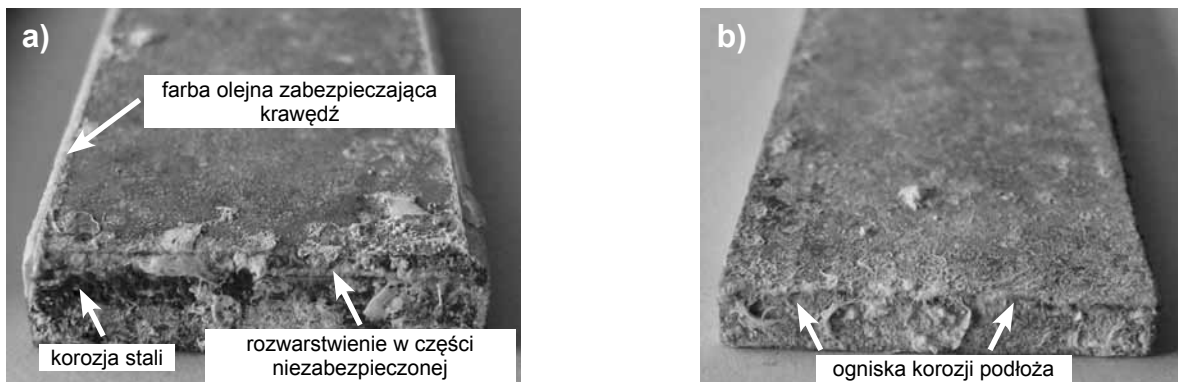


Rys. 3. Próbki z powłoką Zn + Al₂O₃ naniesione natryskowo metodą LPCS: a) po obróbce ubytkowej, b) po 1 cyklu w komorze NaCl, c) po 18 cyklach w komorze NaCl, d) po 1 cyklu w komorze z SO₂, e) po 18 cyklach w komorze z SO₂

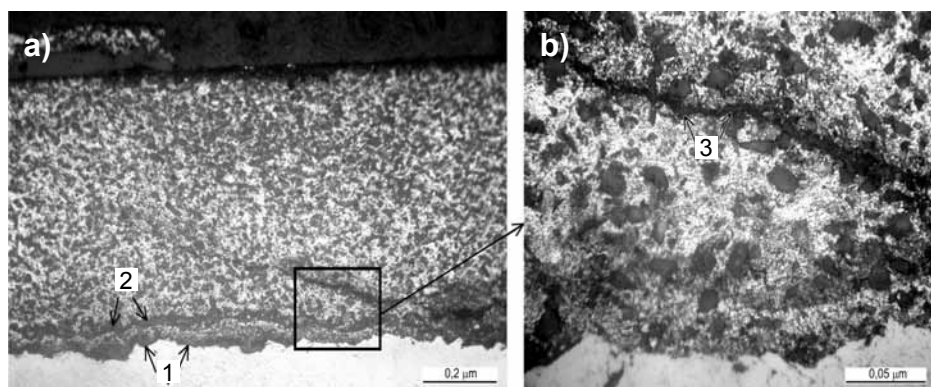
Fig. 3. Samples with Zn + Al₂O₃ coating deposited by LPCS method: a) after machining, b) after 1 cycle at NaCl chamber, c) after 18 cycles at NaCl chamber, d) after 1 cycle at SO₂ chamber, e) after 18 cycles at SO₂ chamber

Próbki natryskiwane przed poddaniem testom korozyjności były zabezpieczane na dłuższych krawędziach lakierem. Krótsze krawędzie pozostały niezabezpieczone. Po teście korozji w komorze solnej zaobserwowano na nich rozwarstwienie, które najprawdopodobniej jest wynikiem korozji naprężeniowej (rys. 4a). Pomimo wystąpienia naprężeń ściskających w obszarze kontaktu warstwy naniesionej metodą LPCS z podłożem, obecność w środowisku jonów Cl^- doprowadziła do wzrostu siły elektromotorycznej ogniwa koro-

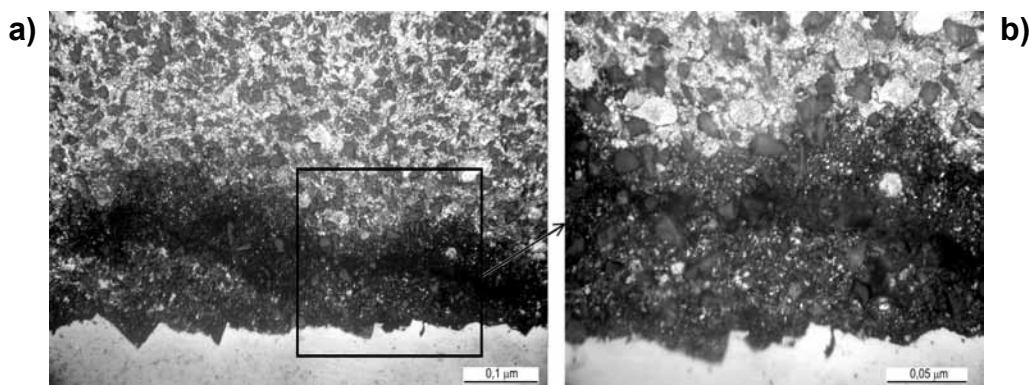
zyjnego w tym obszarze. Korozja doprowadziła do rozwarstwienia, w wyniku którego pęknięcie przebiegało w głąb materiału, równoległe do dłuższych krawędzi (rys. 5÷7). W przypadku próbek ocynkowanych zanurzeniowo powłoka obejmowała całą powierzchnię stali, stąd nie było potrzeby zabezpieczania krawędzi. Jednak w wyniku intensywnego oddziaływania chlorków można zaobserwować lokalne zmiany na krawędziach próbki (rys. 4b). W tych miejscach wystąpiła korozja wżerowa [14].



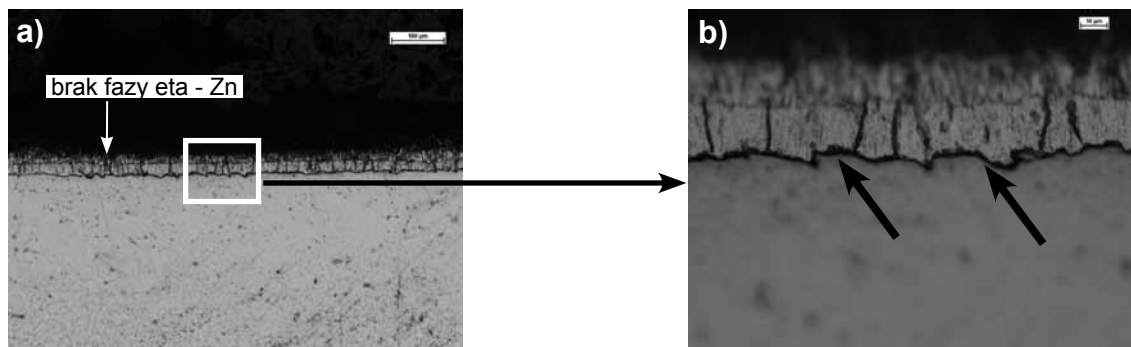
Rys. 4. Korozja na krawędziach próbki po teście w komorze solnej: a) powłoka $\text{Zn} + \text{Al}_2\text{O}_3$, b) powłoka Zn
Fig. 4. Corrosion on the edge of samples after cyclic salt spray chamber test: a) $\text{Zn} + \text{Al}_2\text{O}_3$ coating, b) Zn coating



Rys. 5. Mikrostruktura trawionej powłoki $\text{Zn} + \text{Al}_2\text{O}_3$ po teście w komorze z NaCl ze zmianami korozyjnymi a), powiększenie zaznaczonego obszaru; 1 – ogniska korozji galwanicznej, 2 – zmiany korozyjne w intensywnej strefie zgniotu cząstek Zn , 3 – pęknięcie w powłoce wywołane korozją naprężeniową b)
Fig. 5. Microstructure of etched $\text{Zn} + \text{Al}_2\text{O}_3$ coating with corrosion transition after corrosion test at NaCl chamber a), the magnification of marked region; b) 1 – galvanic corrosion centers, 2 – corrosion transitions at Zn particles intensive work hardening region, 3 – fracture inside coating caused by stress corrosion b)



Rys. 6. Mikrostruktura trawionej powłoki $\text{Zn} + \text{Al}_2\text{O}_3$ po teście w komorze z SO_2 , z widoczną mikroszczeliną a), powiększenie zaznaczonego obszaru b)
Fig. 6. Microstructure of etched $\text{Zn} + \text{Al}_2\text{O}_3$ coating with visible microcrack after corrosion test at SO_2 chamber a), the magnification of marked region b)



Rys. 7. Mikrostruktura trawionej powłoki Zn po teście w komorze NaCl, obszar z rozpuszczoną korozyjnie fazą eta oraz zmianami korozyjnymi w strefie granicznej a); powiększenie zaznaczonego obszaru b)

Fig. 7. Microstructure of etched Zn coating after corrosion test at NaCl chamber, the region with dissolved by corrosion eta phase and corrosion transitions at boundary zone a); the magnification of marked region b)

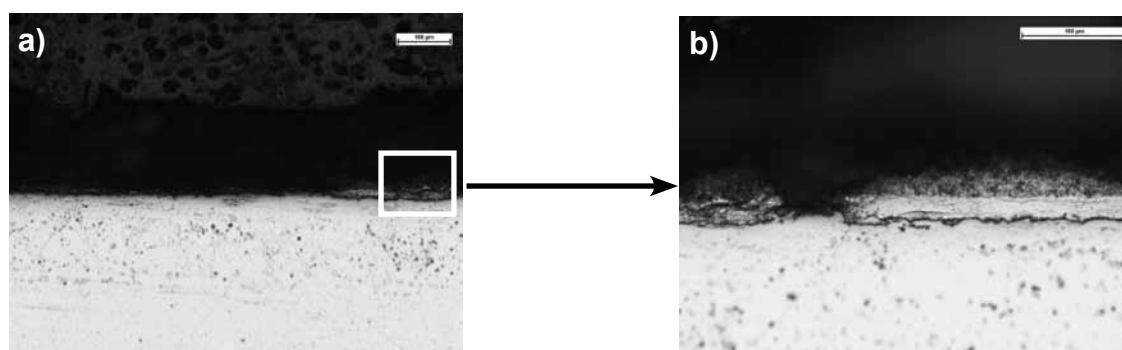
Po przeprowadzonych badaniach w rozpylonej solance próbek z powłoką Zn+Al₂O₃, w wyniku obecności jonów Cl⁻ doszło do korozji galwanicznej oraz naprężeniowej. Korozja była zapoczątkowana na niezabezpieczonej krawędzi próbki i postępowała w głąb materiału powłoki. W mikrostrukturze tych próbek można zaobserwować dwa zasadnicze obszary korozyjne. Pierwszy z obszarów, występujący przy podłożu w strefie granicznej, zawiera punktowe ogniska korozyjne wywołane korozją galwaniczną i jest widoczny po stronie cynku (rys. 5a). W wyniku wzrostu różnicy potencjałów w środowisku jonów chlorkowych powstało ogniwo galwaniczne. Cynk jest materiałem o niższym potencjale elektrochemicznym od stali, stąd podlega korozji w pierwszej kolejności. Maksymalne odnalezione ogniska w tym obszarze miały wymiary 17x65 μm. W drugim obszarze, mającym miejsce w intensywnej strefie zgniotu cząstek cynku, na wysokości ok. 50 μm od podłoża w głąb warstwy, doszło do korozji naprężeniowej. Powłokom natrykiwanym cieplnie zawsze towarzyszą naprężenia wewnętrzne [7-9]. W metodzie LPCS w powłoce występują naprężenia ściskające, jednak przy podłożu, na grubości do 100 μm [8] pojawiają się naprężenia rozciągające. Właśnie w tej strefie doszło do korozji naprężeniowej, która została zapoczątkowana na niezabezpieczonej krawędzi próbki, w wyniku obecności chlorków. Następnie postępowała wzdłuż granic ziaren w głąb powłoki, w strefie intensywnego zgniotu [14]. Zaobserwowano dodatkowo propagację pęknięcia na skutek korozji, postępującą w kierunku powierzchni zewnętrznej powłoki

(rys. 5b). Powstała szczelina biegnie przez połowę szerokości powłoki i kończy się na wysokości 326 μm, licząc od materiału podłoża. Stwierdzono, że zmiany korozyjne w strukturze materiału powłoki w okolicach pęknięcia rosną wraz z grubością szczeliny. Nie dostrzeżono zmian korozyjnych w podłożu.

Powłoki Zn + Al₂O₃ po teście w środowisku tlenu siarki wykazują podobne zmiany korozyjne próbek, jak po teście w rozpylonej mgłę solnej. Zauważyć jednak należy, że szczelina powstała na skutek działania korozji naprężeniowej jest znacznie węższa niż w poprzednim przypadku (rys. 6). Zarówno w teście Kesternicha, jak i w mgłę solnej, nie odnotowano ubytku w grubości powłoki, jak i zmian korozyjnych w podłożu.

Próbki z cynkową powłoką naniesioną zanurzeniowo wykazują dużo większe zniszczenia korozyjne w porównaniu do próbek naniesionych metodą LPCS po teście w mgłę solnej. Stwierdzono brak fazy eta w powłoce, a także znaczne rozpuszczenie fazy zeta. Całkowita grubość powłoki po teście to ok. 41,5 μm (rys. 7a). Zaobserwowano także całkowite rozpuszczenie fazy gamma (rys. 7b). Grubość szczeliny między powłoką a podłożem wynosi średnio 2,1 μm. Najmniej skorodowana faza delta wykazuje liczne mikroszczeliny i ogniska korozji.

W przypadku próbek po teście w środowisku dwutlenku siarki stwierdzono miejscową nieciągłość powłoki (rys. 8). Pozostałe obszary powłoki także wykazują całkowite rozpuszczenie fazy eta oraz gamma, oraz silnie skorodowaną fazę zeta. Grubość powłoki wynosi zaledwie 47 μm.



Rys. 8. Mikrostruktura trawionej powłoki Zn po teście w komorze z SO₂, lokalnie rozpuszczona cała powłoka na skutek korozji a), powłoka z silnie rozpuszczoną fazą eta i zeta b)

Fig. 8. Microstructure of etched Zn coating after corrosion test at SO₂ chamber, locally dissolved by corrosion whole coating a), coating with strongly corrosion dissolved eta and zeta phases b)

Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań wysunięto następujące wnioski:

- Powłoki naniesione metodą LPCS nie wykazują ubytku w grubości. Dla próbek cynkowanych zanurzeniowo odnotowano znaczne zmiany w grubości powłoki, z 88 μm na 41,5 μm , co daje 46,5 μm ubytku materiału.
- Na powierzchni powłok Zn + Al₂O₃ po testach korozyjnych zauważalne są drobne zmiany w strukturze powierzchni próbki na grubości kilku mikrometrów.
- Niezabezpieczone krawędzie powłoki Zn + Al₂O₃ doprowadziły w teście w komorze solnej do korozji galwanicznej, czego skutkiem było rozwarstwienie i propagacja korozji w głąb próbki.
- Szczeliny powstałe na skutek działania korozji naprężeniowej postępowały w górę powłoki naniesionej metodą LPCS.
- Grubość szczelin w powłokach naniesionych metodą LPCS powiększała się na skutek korozyjnego rozpuszczania cynku.
- W przypadku wszystkich próbek nie stwierdzono zmian korozyjnych w podłożu.
- Próbki naniesione metodą LPCS zawierają obszary bez zmian korozyjnych.
- Powłoki cynkowane zanurzeniowo po teście w komorze NaCl wykazują intensywną korozję w różnych fazach. Faza eta została zupełnie usunięta, natomiast faza gamma wykazuje lokalne rozpuszczenie.
- Test w komorze SO₂ doprowadził do pełnego rozpuszczenia powłoki Zn w wielu miejscach, powodując nieciągłość powłoki. Efektem tego była dostrzegalna korozja stali.

Literatura

- [1] Porter F.: Zinc handbook: properties, processing and use in design, Marcel Dekker Inc., New York, 1991.
- [2] Munger Ch. G., Vincent L. D.: Corrosion protection by protective coatings, National Association of Corrosion Engineers, Houston, 1999.
- [3] Fontana M. G.: Corrosion engineering, Tata McGraw-Hill, New York, 2005.
- [4] Żak T., red.: Poradnik galwanotechnika, WNT, Warszawa, 2002.
- [5] Zhang X. G.: Corrosion and electrochemistry of zinc, Plenum Press, New York, 1996.
- [6] Bicao P., Jianhua W., Xuping S., Zhi L., Fucheng Y.: Effects of zinc bath temperature on the coatings of hot-dip galvanizing, Surface & Coatings Technology, vol. 202, 2008, s. 1785–1788.
- [7] Davis J. R.: Handbook of thermal spray technology, ASM International, Materials Park, 2004.
- [8] Champagne V. K.: The cold spray materials deposition process – Fundamentals and applications, Woodhead Publishing Limited, Cambridge, 2007.
- [9] Maev R. G., Leshchynsky V.: Introduction to Low Pressure Gas Dynamic Spray, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2008.
- [10] Assadi H., Gärtner F., Stoltenhoff T., Kreye H.: Bonding mechanism in cold gas spraying, Acta Materialia 51 (2003), s. 4379–4394.
- [11] Koivuluoto H., Lagerbom J., Kylmalahti M., Vuoristo P.: Microstructure and Mechanical Properties of Low-Pressure Cold-Sprayed (LPCS) Coatings, Journal of Thermal Spray Technology, vol. 17, 2008, s. 721-727.
- [12] Song G.M., Vystavel T., van der Pers J.Th.M N., De Hosson W.G.: Sloof, Relation between microstructure and adhesion of hot dip galvanized zinc coatings on dual phase steel, Acta Materialia, vol. 60, 2012, s. 2973–2981.
- [13] Van Oeteren K.A.: Korrosionsschutz durch Beschichtungstoffe Band 1 s. 127, Carl Hanser Verlag Munchen, Wien, 1980.
- [14] Bala H.: Korozja materiałów – teoria i praktyka, WIPMiFS, Częstochowa, 2002.

Zadanie współfinansowane ze środków Unii Europejskiej w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego



KAPITAŁ LUDZKI
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI



Politechnika Wrocławska

UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI
FUNDUSZ SPOŁECZNY

