



VYSOKÁ ŠKOLA
CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ
V PRAZE

Fakulta chemické technologie

Ústav kovových materiálů a korozního inženýrství

Korozní chování slitin Zn-Al-Mg-Si

DIPLOMOVÁ PRÁCE

VYPRACOVAL

Bc. Václav Kytka

VEDOUCÍ

Ing. Tomáš Prošek, Ph.D.

STUDIJNÍ PROGRAM

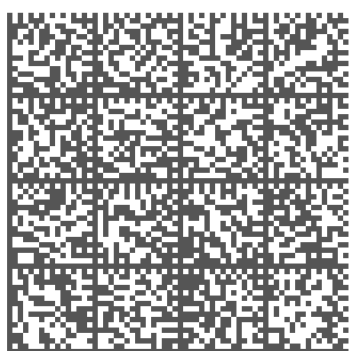
Chemie materiálů a materiálové inženýrství

STUDIJNÍ OBOR

Kovové materiály

ROK

2020



Tato diplomová práce byla vypracována na Ústavu kovových materiálů a korozního inženýrství Vysoké školy chemicko-technologické v Praze v období únor 2020—červenec 2020.

Prohlašuji, že jsem tuto práci vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), zejména se skutečností, že Vysoká škola chemicko-technologická v Praze má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Vysoká škola chemicko-technologická v Praze oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách, ve znění pozdějších předpisů.

V Praze dne

.....

Bc. Václav Kytka

SOUHRN

Práce se zabývá popisem korozního a ochranného mechanismu slitinových povlaků Zn-Al-Mg-(Si). Jejím cílem je ověření vlivu spolupůsobení jednotlivých fází povlaku při korozních dějích.

K dispozici byly fáze α -Al, η -Zn, Mg_2Si , $MgZn_2$, Si a vzorek oceli, který zastupoval vlastní podkladový kov. Fáze byly společně exponovány ve vodném roztoku NaCl o koncentraci 1 hm. % a to v propojeném stavu, s cílem popsat jejich korozní chování v simulovaných atmosférických korozních podmínkách. Celková doba expozice byla stanovena na 72 hodin. Experimenty byly provedeny v několika konfiguracích. Základní konfigurace simulovala korozi samotného povlaku Zn-Al-Mg a Zn-Al-Mg-Si ($Zn/Al/MgZn_2$ a $Zn/Al/MgZn_2/Mg_2Si/Si$), katodický ochranný efekt byl studován v konfiguracích se zapojením vzorku Fe ($Zn/Al/MgZn_2/Fe$ a $Zn/Al/MgZn_2/Mg_2Si/Si/Fe$).

V průběhu expozic byly sledovány změny složení roztoku (pH, obsah Mg, Zn, Si, Al, Fe) a po expozicích bylo stanoveno složení korozních produktů na povrchu jednotlivých fází metodou SEM/EDS a FT-IR.

Slitinové fáze s hořčíkem, tj. $MgZn_2$ a Mg_2Si , prokázaly v počátečních fázích expozice silně anodické chování a fungovaly jako zdroj kationtů Mg^{2+} . Fáze Mg_2Si se rychle ochudila o hořčík a nerozpuštěný křemík přejal roli katody, kdežto fáze $MgZn_2$ poskytovala anodickou proudovou hustotu neměně v průběhu celého experimentu. Jako majoritní katody se chovaly fáze Fe a Si. Vyšší katodickou aktivitu z fází η -Zn a α -Al měl překvapivě tuhý roztok hliníku v zinku, což může souviset s pasivací hliníku po alkalizaci původně neutrálního elektrolytu na fázovém rozhraní a tvorbou specifických korozních produktů na povrchu fáze η -Zn, tím je povrch přístupnější katodické korozní reakci. Přítomnost křemíku v zinkovém povlaku nepodmiňuje tvorbu specifických korozních produktů, ale urychluje saturaci povrchového elektrolytu hořečnatými kationty. Tato skutečnost podmiňuje rychlejší tvorbu ochranějších korozních produktů ($MgCO_3$, LDH) a naopak omezuje tvorbu těch méně ochranných (ZnO).

SUMMARY

This work deals with the description of the corrosion and protective mechanism of Zn-Al-Mg-(Si) alloy coatings. The main goal of the presented work is to verify the interaction of individual phases of the coatings during corrosion processes.

Available were phases α -Al, η -Zn, Mg_2Si , $MgZn_2$, Si and a carbon steel. The phases were jointly exposed in an aqueous solution of 1 wt. % NaCl in a connected state, with the aim of identifying the corrosion mechanism with the interaction of the individual phases. The total exposure time was set at 72 hours. The experiments were performed in several configurations. The basic configuration simulated the corrosion of the Zn-Al-Mg and Zn-Al-Mg-Si coatings, the cathodic protective effect was studied in configurations with Fe.

During the exposures, changes in the composition of the solution (pH, content of Mg, Zn, Si, Al, and Fe) were monitored, and after the exposures, the composition of corrosion products was determined by SEM/EDS and FT-IR.

Alloy phases with magnesium, i.e. $MgZn_2$ and Mg_2Si , showed strongly anodic behaviour and worked as sources of Mg^{2+} cations in the initial stages of exposure. The Mg_2Si phase was rapidly depleted of magnesium and undissolved silicon assumed the role of cathode, while the $MgZn_2$ phase stayed anodic. The Fe and Si phases acted as main cathodes. Higher cathodic activity from the group of η -Zn and α -Al phases showed η -Zn. This may be related to the passivation of aluminium after alkalization of the originally neutral electrolyte at the phase interface and the formation of specific corrosion products on its surface, making it more susceptible to the cathodic reaction. The presence of silicon in the zinc coating does not condition the formation of specific corrosion products but accelerates the saturation of the surface electrolyte with magnesium cations. This fact conditions faster formation of more protective corrosion products ($MgCO_3$, LDH) and limits the formation of less protective ones (ZnO).

1. ÚVOD

Povlaky žárového zinku se osvědčily jako velmi vhodná protikorozní ochrana ocelových povrchů jak v podobě finální povrchové úpravy, tak v podobě tzv. duplexní protikorozní ochrany, kdy na povlaku žárového zinku je nanesen ještě organický povlak, který tvoří finální povrchovou úpravu. Vhodnost těchto povlaků vůči působení atmosférické formy korozního poškození je podmíněna jednak možností tvorby pasivní vrstvy (korozní produkty především v podobě bazických polymorfních uhličitánů a chloro-uhličitánů zinku) a zároveň zajištěním galvanické ochrany oceli v podobě katodické ochrany obětovanou anodou. Převaha v použití žárové technologie proti galvanickému zinkování je dána jednoduší technologií aplikace, nízkou teplotou tání čistého zinku a především v možnosti povlakování rozměrnějších dílů.

Koncem minulého století a počátkem nového se do popředí dostává technologie kontinuálního žárového zinkování plechů, drátů, tyčí a trubek (spíše nižších jmenovitých průměrů), která dovoluje významně větší možnosti modifikace složení zinkových povlaků oproti technologii vsázkového žárového zinkování. V této práci je studováno chování jednotlivých fází přítomných ve slitinových povlacích Zn-Al-Mg a Zn-Al-Mg-Si. Korozní odolnost a ochranná schopnost povlaků Zn-Al-Mg evidentně významně převyšuje již dříve zavedené povlaky Zn-Al (Galfan, Galvalume) s již významným komerčním potenciálem. Ačkoli je zvýšená korozní odolnost těchto ternárních povlaků oproti binárním popisována na základě výsledků normovaných urychlených korozních zkoušek i prostřednictvím elektrochemických zkoušek, mechanismus průběhu vlastního korozního poškození dosud není detailně znám. Je zřejmé, že přídavky hořčíku významně ovlivňují skladbu korozních produktů ve prospěch fází s vyšším bariérovým mechanismem ochrany a zároveň jeho primární rozpouštění vlivem anodického děje může zajistit vyšší stupeň katodické ochrany podkladové oceli. Vliv přídavku křemíku v Zn-Al-Mg-Si povlacích na průběh korozního poškození je diskutován jen okrajově.

Pro pochopení korozního a ochranného mechanismu slitinových povlaků Zn-Al-Mg-Si je důležité porozumění elektrochemického chování jednotlivých fází, ze kterých jsou tyto kvaternární slitinové povlaky složeny.