Hodnotenie korózných vlastností povlakovaných materiálov využitím EIS

The evaluation of corrosion properties of coated materials by utilization of EIS

Brezinová J., Koncz J., Draganovská D., Guzanová A.

TU Košice

E-mail: janette.brezinova@tuke.sk

Príspevok prezentuje výsledky výskumu, zameraného na určovanie korózných vlastností ocele s kovovým povlakom vo vybraných korózných prostrediach. Korózne vlastnosti pocínovaných oceľových plechov boli hodnotené použitím elektrochemickej impedančnej spektroskopie a potenciodynamických testov. Pre realizované merania boli ako korózne prostredia použité destilovaná voda, 0.5 mol dm⁻³ roztok NaCl, 0.1 mol dm⁻³ roztok NaCl a SARS, ktorý simuluje kyslé dažďe. Obe korózie metódy sú vhodné pre diagnostiku korózných vlastností ocelí s kovovými povlakmi.

The paper presents results of research aimed at determining the corrosive properties of steel with cathode metal coating in selected corrosive environments. The corrosion properties of the tin coated steel were evaluated using electrochemical impedance spectroscopy and potentiodynamic tests. For realised measurements, distilled water, 0.5 mol dm⁻³ NaCl solution, 0.1 mol dm⁻³ NaCl solution and SARS, which simulates acid rain were used as corrosive solutions. Both corrosion methods are suitable for diagnosing corrosion properties of steel with metal coatings.

ÚVOD

Pocínované oceľové plechy sa už mnohé roky využívajú vo viacerých oblastiach strojárenského, potravinárskeho a elektrotechnického priemyslu z dôvodu lacnej výroby a efektívnej ochrany voči koróznemu napadnutiu. Vyrábané sú najčastejšie z nízkouhlíkovej hlbokotážnej, hliníkom upokojenej ocele, kontinuálne odlievanej do brám [1-3]. Následne sú kontinuálne, alebo poklopovo žiňané a hladené. V súčasnosti sa vo veľkej miere využívajú dvakrát, za studena redukované plechy. Elektroliticky pocínované oceľové plechy sa najviac uplatňujú v obalovom priemysle, kde viac ako 50% týchto plechov je použitých na výrobu potravinárskych konzerv. Svoje nezastupiteľné miesto v potravinárskom priemysle si vyslúžili vďaka zdravotnej nezávadnosti cínového povlaku. Obalové plechy sa najčastejšie spracovávajú technológiou tvárnenia. Z tohto dôvodu sú na plechy kladené vysoké požiadavky na dobrú tvárnosť a vysokú pevnosť pri súčasnom znižovaní ich hrúbky. Výrobcom obalových plechov robí nemalé problémy práve hrúbka plechov. V štruktúre oceľových pásov totiž často uviaznu nekovové, najčastejšie oxidické častice hliníka, kremíka, horčíka, sodíka, vápnika, príp. aj draslíka. Zhluky týchto častíc nachádzajúce sa v určitej hĺbke pod povrchom materiálu, sa postupným valcovaním (stenčovaním plechu) dostávajú bližšie k povrchu. To má za následok zvýšenie citlivosti plechu na prítomnosť nekovových častíc pod povrchom a zhoršenie jeho

mechanických vlastností. Okrem toho sú tenké obalové plechy náchylné na tvorbu tzv. metalurgických šupín a záderov [2]. V konečnom dôsledku môžu všetky tieto chyby viesť aj ku zmene korózne odolnosti materiálu. Obzvlášť problematické sú extrémne tenké plechy s hrúbkami 0,14 až 0,2 mm.

Cínové povlaky sú teda zdravotne nezávadné s dobrou koróznou odolnosťou. Väčšinou sú tieto plechové pásy ďalej pasivované vo vodných roztokoch. V minulosti sa pasivovali v roztoku šesťmocného chrómu, avšak mnohé štúdie preukázali jeho škodlivosť pre ľudský organizmus a preto je v mnohých štátoch nahrádzaný trojmocným chrómom. Korózna odolnosť cínovaných plechov pasivovaných trojmocným chrómom je však nižšia, preto je nutné zvýšiť koncentráciu roztoku, niekedy aj rádovým navýšením [4, 5]. Pri výrobe potravinových plechoviek však výrobcovia uplatňujú ďalšie povrchové úpravy plechov najmä na vnútorných stranách konzerv, ktoré prichádzajú do styku s potravinami. Najčastejšie sú tieto plochy dodatočne chránené pred koróziou poplastovaním, alebo nátermi [6-8]. V prípade, že sa jedná o nepoškodený cínový povlak s vrstvou laku, tento vykazuje póry [8-12].

Štúdie preukázali, že v prostrediach kyslých potravín dochádza často ku zmenám potenciálu, kde cín získava potenciál negatívnejší než oceľ a stáva sa tak obetavou anódou. Na druhej strane zvýšená koncentrácia kyselín zvyšuje koróznú rýchlosť. Táto sa môže zvyšovať aj prítomnosťou niektorých farbív a prísad. Naopak cukry

koróznú rýchlosť spomaľujú [11, 13-16]. Veľký vplyv na zmenu potenciálov železo/cín má taktiež prítomnosť kyslíka. V odvzdušnených kyslých roztokoch môže byť rozpúšťanie cínu dominantné po celú dobu korózie. Obetavou anódou je aj v tomto prípade cínový povlak [17, 18].

Keďže veľká časť priemyselných výrobkov prichádza do kontaktu s chloridovými prostrediami a s tzv. mokrym spádom kyselín z atmosféry, práca sa venuje koróznemu monitoringu povlakovaných oceľových plechov exponovaných v elektrolytoch simulujúcich práve tieto prostredia.

Elektrochemická impedančná spektroskopia (EIS)

Elektrochemická impedančná spektroskopia bola vyvinutá pre hodnotenie vzoriek so slabo vodivou, alebo nevodivou povrchovou vrstvou, prípadne pre meranie v slabo vodivých elektrolytoch. Princíp skúšky je založený na vysielaní malých periodických signálov na povrch elektródy s následným sledovaním elektrochemickej odozvy. Tá neskôr slúži na získanie informácií o kinetike a mechanizme korózneho procesu. Na povrch, resp. lepšie povedané na rozhranie povrch - elektrolyt je aplikovaný signál so sínusovým napätím v rozmedzí 10 až 50 mV a následne je meraný výsledný prúdový signál, ktorého budiaca frekvencia je rovnaká. Napätie a prúdový signál potom využijeme pri výpočte komplexnej impedancie Z_K , podľa vzorca:

$$Z_K = \frac{U_w}{I_w} \quad (\Omega), \quad (1)$$

keď U_w predstavuje fázor napätia a I_w fázor prúdu.

Frekvenčný rozsah pri meraní metódou EIS je potrebné voliť dostatočne veľký na to, aby sa dalo vytvoriť úplné impedančné spektrum. Väčšinou sa volí rozmedzie 1 MHz až 1 mHz, ale môžu byť zvolené frekvencie aj nižšie (celkový čas merania sa potom predlžuje, keďže meranie na nízkych frekvenciách je časovo náročné najmä pri technike single-sine). Potenciál môže byť vopred daný, alebo sa meria pri potenciály nezaťaženého obvodu (tzv. Open Circuit Potential). Najčastejšie sa používa potenciostat s trojelektrodovým zapojením (Obr. 1) a frekvencie sa aplikujú buď postupne (single-sine), alebo superpozíciou viacerých frekvencií (multi-sine). Aj napriek časovej náročnosti single-sine techniky je táto využívaná viac, keďže výsledky jej merania sú presnejšie.

EIS sa používa väčšinou ku kvalitatívnemu, komplexnému popisu elektrochemického správania sa systému – kinetika a mechanizmus elektródového deja, a často sa kombinuje s inými technikami. Pri meraní môže byť do systému vložená aj menšia zmena potenciálu, ktorá nezmení charakteristiku deja, ktorý prebieha na elektróde a nezmení tým ani jeho priebeh. Keďže

však metóda nezahŕňa v sebe zmenu potenciálu, je možné merať aj v slabovodivých prostrediach, v ktorých pri meraní jednosmerným prúdom vznikajú problémy s kontrolou potenciálu.

Obr. 1. Trojelektrodové zapojenie obvodu
Fig. 1. Three-electrode connection in the circuit

Metódy EIS a ich podstata

Podľa toho, či je meraný priebeh prúdu, alebo napätia, rozlišujeme potenciostatické EIS a galvanostatické EIS. Čo sa týka fázového posunu napätia a prúdu, je táto hodnota pre rezistor rovná 0° a impedancia sa tým pádom zmenou frekvencie nemení. Naopak kapacitancia kondenzátora je závislá na frekvencii a fázový posun napätia a prúdu je 90° .

Obr. 2. Interpretácia ekvivalentného obvodu pre jednoduchý korózný systém
Fig. 2. Interpreting the equivalent circuit for a simple corrosion system

Najjednoduchším obvodom, ktorého funkčné jadro pozostáva z paralelne zapojeného kondenzátora a odporu sa nazýva Randlesova cela. Je znázornená na Obr. 2. Pri meraní EIS sa získava výsledok v podobe logaritmicko-frekvenčnej charakteristiky, alebo Nyquistovho diagramu. Nyquistov diagram znázorňuje hodnotu impedancie pri každej frekvencii v súradniciach reálnej a imaginárnej zložky impedancie. Graf teda neobsahuje nezávislú premennú – frekvenciu. Nyquistov diagram pre Randlesovu celu je znázornený na Obr. 3.

Obr. 3. Nyquistov diagram pre Randlesovu celu – jednoduchý korózny systém
Fig. 3. Nyquist plot for Randles cell – simple corrosion system

Impedanciu pre obvod na Obr. 2 vypočítame vzťahom:

$$Z = R_{\Omega} + \frac{R_p}{1 + j \omega C R_p} \quad (\Omega) \quad (2)$$

Ak $\omega \rightarrow 0$ potom:

$$R_{\Omega} + R_p = \lim_{\omega \rightarrow 0} Z \quad (\Omega) \quad (3)$$

Pri $\omega \rightarrow \infty$:

$$R_{\Omega} = \lim_{\omega \rightarrow \infty} Z \quad (\Omega) \quad (4)$$

Reálnu a imaginárnu zložku impedancie je možné vypočítať vzťahmi:

$$Z_r = R_{\Omega} + \frac{R_p}{1 + [\omega C (R_p)]^2} \quad (\Omega) \quad (5)$$

$$Z_i = -\frac{\omega C R_p^2}{1 + (\omega C R_p)^2} \quad (\Omega) \quad (6)$$

Odstránením ωC dostaneme vzťah:

$$\left(Z_r - R_{\Omega} - \frac{R_p}{2} \right)^2 + (Z_i)^2 = \left(\frac{R_p}{2} \right)^2 \quad (7)$$

Pre výpočet kapacity je možné použiť hodnotu rezonančnej frekvencie ω_m a vypočítať ho podľa vzťahu:

$$C = \frac{1}{\omega_m R_p} \quad (\Omega) \quad (8)$$

A jej impedancia bude:

$$Z_C = \frac{-i}{\omega C} \quad (\Omega) \quad (9)$$

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Na elektrochemické skúšky koróznej odolnosti bol použitý elektrolytický cínový povlak s hrúbkou 0,18 mm s minimálnou obojstrannou plošnou hmotnosťou cínu 2,8 g m⁻². Na meranie koróznych vlastností bola použitá elektrochemická impedančná spektroskopia a potenciodynamická skúška. Vzorky s nepoškodeným kovovým povlakom boli exponované v 4 prostrediach:

- destilovaná voda,
- roztok SARS,
- 0.1 mol dm⁻³ NaCl,
- 0.5 mol dm⁻³ NaCl.

Vzorky s poškodeným povlakom boli exponované v roztoku SARS a roztokoch chloridu sodného. Roztok SARS je elektrolyt simulujúci kyslý dážď s hodnotou pH = 5. Chemické zloženie roztoku SARS je v Tab. 1. Ďalšími elektrolytmí použitými na experiment boli roztoky soli NaCl. Plocha povrchu exponovaného materiálu bola kruhového prierezu s obsahom 1,056 cm².

Tab. 1. Chemické zloženie roztoku SARS / Chemical composition of the SARS

Chemická látka	Obsah v roztoku (mmol dm ⁻³)	Mólová hmotnosť (g/mol)	Obsah v roztoku (g dm ⁻³)
HNO ₃	0,01	63,0129	0,00063
NaCl	1	58,443	0,058
(NH ₄) ₂ SO ₄	1	132,14	0,132

Meranie koróznych vlastností vzoriek bolo realizované na potenciostate SP 150 od spoločnosti Bio-Logic Science Instruments a výsledky boli analyzované softvérom EC Lab V10. Tri vzorky boli zámerne mechanicky poškodené vrypom pozdĺž celého priemeru vzorky so šírkou vrypu 0,3 mm až po samotný substrát a následne boli exponované v roztoku SARS a v roztokoch NaCl. Výsledné prúdové hustoty v závislosti na vloženom potenciáli boli vykreslené v semi-logaritmických súradniciach a analyzované Tafelovou analýzou.

Priebeh zaznamenaných grafov poškodených a nepoškodených kovových povlakov je znázornený na Obr. 4. Tieto obsahovali jednu kapacitnú slučku. Táto bola najväčšia v prípade vzorky ponorenej do destilovanej vody, kde sa veľkosť celkového odporu R_2 ustálila na hodnote 926 525 Ohmov. V porovnaní s Nyquistovými diagramami pre vzorky ponorené v elektrolyte, je počiatok grafu prislúchajúceho vzorky exponovanej v destilovanej vode výrazne posunutá na osi reálnej zložky impedancie doprava. Povlak vzorky exponovanej v elektrolyte SARS vykazoval odpor 197 859 Ohmov.

Roztok simulujúci kyslý dážď bol v porovnaní s vodnými roztokmi soli NaCl menej agresívny z dôvodu nízkej koncentrácie chloridu sodného. Vzorky ponorené do 0.1 mol dm^{-3} roztoku NaCl, resp. 0.5 mol dm^{-3} roztoku NaCl mali najnižšie odpory spomedzi skupiny vzoriek s nepoškodeným povlakom a to 96 989 Ohm (0,1M NaCl) a 43 823 Ohm. Pri poškodených povlakoch odpor klesal adekvátne s agresivitou roztoku ktorému boli vystavené. Najnižší odpor (9 613 Ohm) bol teda nameraný na poškodenom povlaku v roztoku 0.5 mol dm^{-3} roztoku NaCl. Pri vzorkách s poškodeným povrchom – vrypom

Tab. 2. Hodnoty polarizačných odporov vzoriek / Polarization resistance of samples

	Nepoškodený kovový povlak				Poškodený kovový povlak		
	Destilovaná voda	Roztok SARS	0.1 mol dm^{-3} NaCl	0.5 mol dm^{-3} NaCl	Roztok SARS	0.1 mol dm^{-3} NaCl	0.5 mol dm^{-3} NaCl
R1 [Ohm]	37 639	1 448	65	67	1 580	11	14
CPE [$\text{F.s}^{(a-1)}$]	7,28E-06	1,11E-05	9,45E-06	1,57E-05	1,46E-05	1,87E-05	3,45E-05
R2 [Ohm]	926 525	197 859	96 989	43 823	37 546	32 550	9 613

Obr. 4. Nyquistov diagram všetkých exponovaných vzoriek
Fig. 4. Nyquist plot of all exposed samples

bola korózna rýchlosť stanovovaná na celej ploche, vplyvom rozpúšťania podkladovej oceli preto došlo k zvýšeniu korózneho rýchlosti oproti nepoškodeným vzorkám bez vrypu.

Hodnoty polarizačných odporov R_2 a odporov elektrolytov R_1 všetkých vzoriek sú uvedené v Tab. 2.

Potenciodynamické polarizačné krivky vzoriek boli analyzované Tafelovou metódou a sú zobrazované na Obr. 5. Z Tafelových kriviek je možné určiť koróznú prúdovú hustotu I_{corr} pri koróznom potenciáli E_{corr} . Z nich boli softvérom vypočítané korózne rýchlosti pre jednotlivé vzorky. Tieto sú uvedené v Tab. 3, podobne ako aj hodnoty korózneho potenciálu, prúdovej hustoty a sklonov dotyčnic ku katódovej a anódovej časti polarizačných kriviek.

Pomocou Tafelovej analýzy potenciodynamických polarizačných kriviek boli určené prúdové hustoty meraných vzoriek a vypočítaná korózna rýchlosť oboch typov vzoriek. U nepoškodeného povlaku bola dosiahnutá korózna rýchlosť najmenšia v destilovanej vode, ktorá je najmenej korózne agresívna. V roztoku

Obr. 5. Potenciodynamické polarizačné krivky všetkých exponovaných vzoriek

Fig. 5. Potentiodynamic polarization curves of all exposed samples

SARS a v roztokoch NaCl sa rýchlosť postupne zvyšovala. Najvyššia bola nameraná v 0.5 mol dm^{-3} NaCl z dôvodu najvyššej salinity.

Iný trend vykazovalo meranie na poškodenom povlaku, kde bol realizovaný rez až na základný materiál. V roztoku SARS bola vyššia korózna rýchlosť ako v prípade 0.1 mol dm^{-3} NaCl nameraná z dôvodu prítomnosti kyseliny dusičnej a síranu amónneho, ktoré spôsobujú odlišné kinetické správanie sa korózneho systému. So zvyšovaním koncentrácie chloridu sodného dochádza, podobne ako pri nepoškodenom povlaku, k nárastu korózneho rýchlosti.

ZÁVER

Predkladaný príspevok sa zaoberá analýzou koróznych vlastností materiálov využitím modernej metódy korózneho monitoringu akou je elektrochemická impedančná spektroskopia, jej podstatou a spôsobmi vyhodnotenia.

Experimentálne získané výsledky z elektrochemickej impedančnej spektroskopie poukazujú na skutočnosť, že na odpor materiálu má veľký vplyv korózne prostredie. Pri vystavení pocínovaného plechu prostrediu destilovanej vody bol celkový odpor najväčší, takmer päťnásobný oproti celkovému odporu vzorky exponovanej v roztoku SARS. Naopak obe vzorky exponované vo vodných roztokoch NaCl vykazovali nižší celkový odpor. Zároveň je možné z Nyquistových diagramov sledovať rozdiel v odporoch jednotlivých prostredí, na ktoré má výrazný vplyv množstvo voľných iónov nachádzajúcich sa v nich. Polarizačné odpory poškodených povlakov boli nízke, no bez výraznej korózie oceleového substrátu. Tafelovou analýzou potenciodynamických polarizačných kriviek boli určené prúdové hustoty a vypočítaná korózna rýchlosť, najväčšia bola zaznamenaná v roztoku 0.5 mol dm^{-3} NaCl u oboch typov hodnotených vzoriek – s poškodeným aj nepoškodeným povrchom.

Uvedenými metódami je možné monitorovať korózne vlastnosti pri eksploatacii materiálov v rôznych prevádzkových prostrediach v priemysle, predovšetkým materiály s kovovými povlakmi, strojných súčastí apod.

Tab. 3. Korózne rýchlosti v jednotlivých roztokoch / Corrosion rate in particular solutions

	Nepoškodený kovový povlak				Poškodený kovový povlak		
	Destilovaná voda	Roztok SARS	0.1 mol dm^{-3} NaCl	0.5 mol dm^{-3} NaCl	Roztok SARS	0.1 mol dm^{-3} NaCl	0.5 mol dm^{-3} NaCl
E_{corr} (mV vs. Ref)	-398	-416	-517	-529	-567	-482	-660
I_{corr} (μA)	0,065	0,282	0,336	0,670	1,966	0,509	2,550
β_c (mV)	276	176	223	320	198	250	181
β_a (mV)	252	92	122	174	89	93	60
Korózna rýchlosť ($\mu\text{m/rok}$)	3	14	17	25	99	40	129

PodĎakovanie

Príspevok je riešený v rámci grantového projektu VEGA č. 1/0600/13.

LITERATÚRA

1. Bogdan D. et al., *Transfér inovácií*, **2011**, 17 (21), 160-162.
2. Kohúteková V. et al., *Metal* **2006**, Hradec nad Moravicí, 52-60.
3. Spišák E. et al., *Transfér inovácií*, **2006**, 7 (9), 101-105.
4. Talbot D., Talbot J., *Corrosion Science and Technology*, **1997**, CRC Press.
5. Graban J., Tomková V., *Metal* **2006**, Hradec nad Moravicí, 25-35.
6. Škrachová B., *Hygienické požadavky na obaly balených vod*, UK v Praze, **2006**, ČR.
7. Hagarová M., Cervová J., Jaš, F., *Koroze a ochrana materiálov*, **2015**, 59 (1), 30-36.
8. Kohl M., Kalendová A., *Koroze a ochrana materiálov*, **2014**, 58 (4), 113-119.
9. Xia M., Da-hai, L., *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, zv. 22, Elsevier Science Press, **2012**, 717-724.
10. Stanburz E.E., Buchanan R.A., *Fundamentals of Electrochemical Corrosion*, **2000**, Tennessee: ASM International.
11. Adewuyi B.O., Oladunjoye O.A., *West Indian Journal of Engineering*, **2004**, zv. 27, 10-17.
12. Forrest M., *Rapra Review Report*, **2007**, Smithers Rapra, 19-25.
13. Mohanty U. S., *Electrodeposition: Properties, Processes and Applications*, **2012**, Nova Science Publishers, New York, 284-286.
14. Schweitzer P. A., *Fundamentals of Corrosion: Mechanisms, Causes and Preventative Methods*, **2009**, CRC Press, 273-276.
15. Wang J. et al., *Transactions of Tianjin University*, **2013**, Tianjin, Springer, zv.19, 235-240.
16. Jeníček V., Pazderová M., Diblíková L., *Koroze a ochrana materiálov*, **2013**, 57 (3), 64-68.
17. Che Y. et al., *International Journal of Electrochemical Science*, **2012**, Tianjin, Springer, zv. 7, 9997-10 007.
18. Kern P. et al., *Federation of Societies for Coatings Technology*, **1999**, Journal of Coatings Technology, zv. 71.