Urychlené cyklické korozní zkoušky

Accelerated cyclic corrosion tests

Prošek T.

Technopark Kralupy VŠCHT Praha

E-mail: prosekt@vscht.cz

Urychlené korozní zkoušky jsou nezbytnou pomůckou při výběru optimálního materiálu s požadovanou životností, pro kontrolu kvality a předpověď celkové a zbytkové životnosti kovových, polymerních a kombinovaných materiálů. Stále nejrozšířenější zkouškou je zkouška korozní odolnosti v solné mlze (NSS), která však vzhledem k nerealistickým podmínkám špatně koreluje s výsledky expozic v atmosféře. Moderní cyklické urychlené zkoušky zahrnují střídající se fáze solné mlhy, fáze sušení, fáze ovlhčení a případně další technické fáze. Oproti NSS poskytují významně správnější predikci chování materiálů v servisních podmínkách, což je v článku dokumentováno několika příklady. Pro aplikace mimo kontrolu kvality je proto použití cyklických korozních zkoušek vhodnější než tradiční NSS a její varianty.

Accelerated corrosion testing is indispensable for material selection, quality control and both initial and residual life time prediction for bare and painted metallic, polymeric, adhesive and other materials in atmospheric exposure conditions. The best known Neutral Salt Spray (NSS) test provides unrealistic conditions and poor correlation to exposures in atmosphere. Modern cyclic accelerated corrosion tests include intermittent salt spray, wet and dry phases and eventually other technical phases. They are able to predict the material performance in service more correctly as documented on several examples. The use of NSS should thus be restricted for quality control.

ÚVOD

Atmosférická koroze nepříznivě ovlivňuje užité i estetické vlastnosti výrobků, zařízení a konstrukčních celků. Urychlené korozní zkoušky slouží pro výběr optimálního materiálu s požadovanou životností, kontrolu kvality a předpověď celkové a zbytkové životnosti kovových, polymerních a kombinovaných materiálů. Používají se zejména pro aplikace v automobilovém, leteckém, strojírenském a těžebním průmyslu a stavebnictví.

Zkouška korozní odolnosti v solné mlze

Zkouška korozní odolnosti v solné mlze (NSS) popsána například v ČSN EN ISO 9227 [1], ASTM B 117, ASTM G 85 a mnoha dalších normách je nejstarší a stále nejpožívanější urychlenou korozní zkouškou. Poprvé byla použita již v roce 1914 a normována v ASTM B117 v roce 1939.

Při NSS jsou vzorky kontinuálně exponovány v mlze neutrálního chloridu sodného o koncentraci 5 hm. % při teplotě 35 °C. Vzhledem k vysoké koncentraci chloridů (mořská voda obsahuje kolem 3,5 hm. % rozpuštěných solí, z toho 3 hm. % NaCl), dobrému přístupu kyslíku, trvalé vlhkosti a zvýšené teplotě, je korozní agresivita prostředí při NSS extrémně vysoká. To vede k významnému urychlení korozních procesů a vysoké korozní rychlosti. Pro uhlíkovou ocel jsou

typicky měřeny korozní úbytky kolem 5 $\mu\text{m den}^{-1}$ (40 $\text{g m}^{-2} \text{den}^{-1}$).

Variantou NSS je zkouška v mlze roztoku chloridu sodného okyseleného kyselinou octovou (ASS), případně s přídavkem chloridu měďnatého (CASS). ASS a CASS se používají pro dekorativní povlakové systémy měď–nikl–chróm a nikl–chróm a pro povlakovaný hliník.

Pro nízkou cenu, jednoduchost, rychlost a dostupnost velkého množství referenčních dat je NSS vhodná jako zkouška kvality pro výrobky a dílce z čistých kovů a slitin, kovové povlaky, konverzní vrstvy a organické povlaky na kovových substrátech.

Zkouška v solné mlze a její varianty jsou často kritizovány pro nízkou reprodukovatelnost a nerealistické podmínky vedoucí k omezené korelaci s výsledky expozic v atmosféře. Jen těžko představitelná je aplikace výrobku nebo struktury v podmínkách permanentní přítomnosti solné mlhy o vysoké koncentraci chloridů. Nerealistické podmínky NSS pak vedou ke korozním mechanismům, které neodpovídají těm pozorovaným v servisních prostředích. V důsledku se pak často setkáváme s chybným hodnocením korozní odolnosti různých materiálů a protikorozních opatření na základě NSS.

Cyklické korozní zkoušky

Vzhledem k výše diskutované kritice NSS z hlediska schopnosti modelovat atmosférickou korozi investoval

v posledních desetiletích zejména automobilový průmysl do vývoje řady cyklických zkoušek. Cyklické korozní zkoušky zahrnují střídající se fáze solné mlhy, fáze sušení a fáze ovlhčení. V některých postupech jsou definovány také fáze vymrazování, rychlé změny teploty a expozice v ultrafialovém záření (UV). Cílem těchto modifikací je simulovat realistické korozní mechanismy pro co nejširší spektrum materiálů. Tato snaha byla alespoň z části úspěšná a výsledky cyklických korozních zkoušek, zejména těch novějších, odpovídají lépe dlouhodobým zkušenostem a poskytují významně správnější predikci chování materiálů.

Příkladem jednoduché cyklické zkoušky může být Renault ECC1 D17 2028 [2,3]. Jde o zkoušku při konstantní teplotě 35 °C se střídajícími se fázemi ovlhčení (90 % relativní vlhkosti, RV) a sušení (55 % RV). Roztok chloridu sodného o koncentraci 1 hm. % a pH 4 je rozprašován na vzorky po dobu třiceti minut jednou denně. Typická doba trvání je šest týdnů. Schematický diagram ECC1 je na Obr. 1.

Obr. 1. Schematické znázornění cyklické korozní zkoušky Renault ECC1 D17 2028; fáze solné mlhy (1 hm. % NaCl, pH 4, 30 minut) je označena šipkou

Fig. 1. Schematic diagram of the Renault ECC1 D17 2028 cyclic test; the phase of salt spray (1 wt. % NaCl, pH 4, 30 minutes) is marked with an arrow

Naopak velmi komplexní je relativně nová zkouška N-VDA (VDA 233-102, SEP 1850) [4,5]. Cyklus zahrnuje řadu technických fází jako solná mlha (roztok 1 hm. % NaCl při neutrálním pH), ovlhčení a sušení při teplotách do 50 °C a vymrazovací fázi při -15 °C. Typická doba trvání je 6 nebo 12 týdnů. Každý týden se střídají tři denní sub-cykly v pořadí B–A–C–A–B–B–A, viz Obr. 2.

Tato zkouška byla vytvořena pod záštitou Německého svazu automobilového průmyslu (VDA) ve spolupráci s výrobcí automobilů a dodavateli ocelových a hliníkových dílů. Umožňuje posoudit korozní odolnost automobilových součástí a účinnost korozní ochrany různými typy povlaků. Zkouška je vhodná zejména pro sledování delaminace nátěrů v okolí vrypů, řezných

hran a dalších defektů a stability adhezních spojů. V porovnání se zkouškami s delším časem ovlhčení je rychlost stárnutí adheziv obvykle nižší. Tento laboratorní test je vhodný také pro hodnocení náchylnosti k proražení, koroze přírubových spojů a koroze ve štěrbinách bez nátěru. Dle autorů vede k iniciaci obdobných korozních procesů jako při expozicích na venkovních stanicích a v běžném provozu s odpovídající morfologií korozního napadení [4]. Parametry zkoušky jsou založené na skutečných klimatických podmínkách na základě dlouhodobého sledování v různých částech světa.

Obr. 2. Schematické znázornění cyklické korozní zkoušky N-VDA (VDA 233-102, SEP 1850)

Fig. 2. Schematic diagram of the N-VDA (VDA 233-102, SEP 1850) cyclic test

Porovnání výsledků NSS, cyklických zkoušek a zkoušek v reálných prostředích

V následujících odstavcích je uvedeno několik příkladů, které dokumentují nevhodnost NSS pro predikci chování materiálů v reálných prostředích.

Korozní stabilita zinku a uhlíkové oceli

Průměrný korozní úbytek panelů z uhlíkové oceli a válcovaného zinku po čtyřtýdenní (672 hodin) expozici v NSS dle normy ČSN EN ISO 9227 činil 122 a 90 μm [6]. S ohledem k chybě měření, která byla kolem 10 %, lze považovat korozní odolnost obou materiálů za téměř shodnou. Praktická zkušenost získaná za více než století aktivního používání zinkových galvanických povlaků je však v přímém protikladu. Korozní stabilita zinku v atmosférických podmínkách je významně vyšší než korozní stabilita uhlíkové oceli. Expoziční zkoušky vzorků na automobilech provozovaných v oblastech, kde se během zimních měsíců silnice ošetřují aplikací chloridu sodného, ukázaly devítinásobné korozní úbytky pro uhlíkovou ocel v porovnání se zinkem (porovnávány byly hmotnostní úbytky přepočítané na průměrné úbytky tloušťky materiálů). Tento poměr byl ještě vyšší v oblastech, kde silnice solí ošetřovány nebyly. Při statické expozici na přímořské stanici pak dosáhl dokonce hodnoty 36. Pro srovnání, tento poměr byl mezi 6 a 12 pro moderní cyklické zkoušky používající nižší koncentrace NaCl než NSS, typicky 1 hm. % (General Motors GM9540P, postup B; Renault ECC1 D17 2028; Volvo VICT VCS1027,149; Daimler Chrysler KWT-DC). Nižší poměr mezi korozními úbytky uhlíkové oceli a zinku kolem 3 byl naměřen v cyklických zkouškách první generace s vysokou koncentrací NaCl v solné mlze a tedy depozicí chloridů (VDA 621-415 a Volkswagen PV1210). Je tedy zřejmé, že cyklické korozní zkoušky lépe simulovaly podmínky, kterým je vystavena karosérie a další části automobilu a správně seřadily testované materiály dle jejich relativní korozní odolnosti. Silné urychlení koroze zinku v podmínkách NSS je pravděpodobně spojeno s tvorbou ZnO se špatnými inhibičními schopnostmi, který je při cyklické expozici nahrazen bazickým uhlíčitanem zinečnatým (hydrozincit) a bazickým chloridem zinečnatým (simonkoleit) s ochrannými vlastnostmi [7,8].

Delaminace automobilového organického povlaku

Ve stejném programu byla porovnávána delaminace organického povlaku na fosfátovaných vzorcích uhlíkové oceli a pozinkované oceli (HDG) s vertikálními vrypy do oceli o šířce 0,5 mm [6]. Delaminovaná oblast byla po čtyřech týdnech NSS široká 4 mm pro uhlíkovou ocel a 25 mm pro HDG. Organickým povlakem chráněná

HDG byla tedy 6× méně odolná proti delaminaci než uhlíková ocel. Ani tento výsledek neodpovídá dlouhodobým pozorováním v reálných prostředích. Opačné chování bylo sledováno na stejných vzorcích na automobilech provozovaných v oblastech s použitím NaCl pro ošetření silnic. Oblast delaminace nátěru kolem vrypu byla 2-5× širší pro uhlíkovou ocel. Cyklické urychlené zkoušky General Motors GM9540P (6× širší oblast delaminace pro uhlíkovou ocel), Daimler Chrysler KWT-DC (5×), Volvo VICT VCS1027,149 (4×) a Renault ECC1 D17 2028 (2×) vedly k podobným poměrům.

Koroze přírubových spojů

Významným korozním problémem v oblasti karosérie bývá prorezavění přírubových spojů, např. u dveří. Nebezpečí tohoto typu koroze je sledováno na vzorcích s modelovými štěrbinami, které jsou buď zcela nechráněné, nebo chráněné pouze fosfátovým povlakem. Tyto vzorky simulují negativní vliv nedostatečně protikorozně ošetřené štěrbin. Korozní úbytky těchto vzorků jsou obvykle dvou- až trojnásobné ve srovnání s volně exponovanými panely. V podmínkách NSS je však pozorován efekt opačný. Korozní úbytek uhlíkové oceli byl v modelové štěrbině 3× nižší než pro volně exponovaný panel [6]. Tento efekt lze vysvětlit blokováním ústí štěrbin korozními produkty. Cyklické zkoušky General Motors GM9540P, Volvo VICT VCS1027,149 a Daimler Chrysler KWT-DC vedly ke korektnímu chování ve shodě s expozicemi na automobilech.

Delaminace žárových povlaků chráněných organickými povlaky

Korozní stabilita předlakovaných ocelových plechů používaných pro střechy a fasády ve stavebnictví byla sledována v další studii [9]. Průměrná maximální vzdálenost delaminace nátěru od řezné hrany po expozici v přímořském klimatu po dobu tří let pro předlakované materiály povlakované žárovým zinkem (Zn-0.2Al, HDG) byla kolem 1 mm. Materiály povlakované slitinou Zn-55Al (Galvalume, Aluzink) byly v tomto parametru méně odolné s delaminační vzdáleností kolem 4 mm. Podobné výsledky byly získány v cyklickém testu N-VDA. Degradace obou druhů materiálů byla podobná po 1000 hodinách NSS. Dokonce opačné pořadí odolnosti s méně než poloviční delaminací pro ocel povlakovanou Zn-55Al bylo pozorováno po zkoušce ASTM G 85, postup A5 (Prohesion), která používá krátké hodinové cykly sušení a expozice v solné mlze připravené z roztoku obsahujícího 0,05 hm. % chloridu sodného a 0,35 hm. % síranu amonného při pH 5–5.4. Zkouška N-VDA a nově vyvinutý test podobný Renault ECC1 D17 2028 simulovaly expozici na atmosférické přímořské stanici nejlépe.

Kovové povlaky Zn-Mg a Zn-Al-Mg

Japonští a později evropští a další výrobci oceli vyvíjejí od 90. let 20. století novou generaci zinkových povlaků s přidavkem hořčíku (složení vnější vrstvy typicky Zn-16 hm.% Mg) nebo hliníku a hořčíku (Zn-2 hm.% Al-2 hm.% Mg a další) [8,10-13]. Výhodou těchto slitinových povlaků je dobrá svařitelnost, vynikající tvářitelnost, odolnost adhezních spojení a korozní odolnost [11]. Inhibiční vliv přítomnosti hořčíku a hliníku byl prokázán v celé řadě podmínek a ocelové materiály chráněné těmito slitinovými povlaky postupně nacházejí uplatnění v konstrukci automobilů, domácích spotřebičů a ve stavebnictví. Přesto je nutno podotknout, že prvotní optimismus ohledně extrémní korozní odolnosti povlaků legovaných hořčíkem a hliníkem neodpovídá skutečnosti. Byl založený právě na výsledcích NSS, kde slitinové povlaky běžně ukazují až 20× nižší korozní úbytky a 20× lepší odolnost proti tvorbě korozních produktů železa (rzi) [12,13] pro materiály bez organických povlaků ve srovnání s nelegovanými zinkovými povlaky. V realističtějších cyklických zkouškách jako např. N-VDA a Renault ECC1 D17 2028 bývá korozní odolnost slitinových povlaků s hliníkem a hořčíkem obvykle 3-10× vyšší než pro HDG [10]. Expoziční zkoušky v reálných atmosférických podmínkách pak ukazují přibližně dvojnásobnou korozní odolnost těchto slitinových povlaků.

ZÁVĚR

Tradiční urychlená korozní zkouška v solné mlze je vzhledem k rychlosti, jednoduchosti a nízké ceně vhodná například pro kontrolu jakosti, tedy opakovanému zkoušení stejných nebo podobných sérií vzorků. Vzhledem k nerealistickým podmínkám však v mnoha případech neposkytuje korelaci s výsledky chování v přirozených prostředích. Proto v posledních desetiletích zejména automobilový průmysl investoval do vývoje řady moderních cyklických zkoušek, které zahrnují střídající se fáze solné mlhy, fáze sušení, fáze ovlhčení a případně další technické fáze. Výsledky cyklických korozních zkoušek lépe odpovídají dlouhodobým zkušenostem a poskytují významně správnější predikci chování materiálů v servisních podmínkách. Pro výběr optimálního materiálu s požadovanou životností a předpověď celkové a zbytkové životnosti kovových, polymerních a kombinovaných materiálů je jejich použití vhodnější než zkouška v solné mlze.

LITERATURA

1. ČSN EN ISO 9227, Korozní zkoušky v umělých atmosférách – Zkoušky solnou mlhou, Český normalizační institut, 2007.
2. Test method D17 2028, Corrosion test by automatic change of phases of salt spray, drying and humidity (ECC1), Standardisation of Renault Automobiles, DMI / Service 65810, 2007.
3. T. Prošek, M. Kouřil, M. Dubus, M. Taube, V. Hubert, B. Scheffel, Y. Degres, M. Jouannic, D. Thierry, Real-time monitoring of indoor air corrosivity in cultural heritage institutions with metallic electrical resistance sensors, *Studies in Conservation* **2013**, 58, 117–128.
4. SEP 1850, Zyklische Korrosionsprüfung von Werkstoffen und Bauteilen im Automobilbaum / Cyclic corrosion testing of materials and components in automotive construction, 1st Edition, Stahlinstitut VDEh, August 2012.
5. T. Prošek, N. Le Bozec, D. Thierry, Application of automated corrosion sensors for monitoring the rate of corrosion during accelerated corrosion tests, *Materials and Corrosion* **2014**, 65, 448–456.
6. N. LeBozec, N. Blandin, D. Thierry, Accelerated corrosion tests in the automotive industry: A comparison of the performance towards cosmetic corrosion, *Materials and Corrosion* **2008**, 59, 889–894.
7. J. Stoulil, T. Prošek, A. Nazarov, J. Oswald, P. Kříž, D. Thierry: Electrochemical properties of corrosion products on Zn-Al-Mg based coatings, *Materials and Corrosion* **2015**, 66, 777–782.
8. T. Prošek, D. Persson, J. Stoulil, D. Thierry, Composition of corrosion products formed on Zn-Mg, Zn-Al and Zn-Al-Mg coatings in model atmospheric conditions, *Corrosion Science* **2014**, 86, 231–238.
9. N. LeBozec, D. Thierry, P.-E. Augustsson, M. Zapponi, D. Francis, M. Grogna, D. Koberg, L. Opdam, New cyclic test for building coil coated materials, sborník z konference Galvatech 2013, Peking, Čína, příspěvek W019.
10. T. Prošek, N. Larché, M. Vlot, F. Goodwin, D. Thierry, Corrosion performance of Zn-Al-Mg coatings in open and confined zones in conditions simulating automotive applications, *Materials and Corrosion* **2010**, 60, 412–420.
11. T. Koll, F. Beier, T. Boddeker, M. Hinkel, C. Fritzsche, S. Schulz, Performance of a ZM-coating with 1.6% Mg and 1.6% Al in the autobody process chain, SCT 2014, Future trends in steel development, processing technologies and applications, pp. 530–537, Verlag Stahleisen GmbH: Düsseldorf, Německo, 2014.
12. C. Schwerdt, M. Riemer, S. Kohler, B. Schuhmacher, M. Steinhorst, A. Zwick, sborník konference Galvatech, 04, Chicago, USA, pp. 783–793, 2004.
13. M. Vlot, R. Bleeker, T. Maalman, E. van Perlstein, Magi-Zinc™, A new generation of hot-dip galvanised products, sborník konference Galvanized Steel Sheet Forum 2006, Düsseldorf, Německo.