Elektrochemické korózne charakteristiky fosfátovanej ocele S355J2 v prostredí síranov

Electrochemical corrosion characteristics of phosphated S355J2 steel in sulfate environment

Pastorek F.¹, Borko K.², Dundeková S.², Fintová S.^{3,4}, Hadzima B.^{1,2}

¹ Výskumné centrum Žilinskej univerzity

² Žilinská univerzita v Žiline, Strojnícka fakulta, Katedra materiálového inžinierstva

³ Ústav fyziky materiálov AV ČR v. v. i., Brno

⁴ Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav materiálov

E-mail: filip.pastorek@rc.uniza.sk

V priemyselnej praxi sa v súčasnosti využíva veľké množstvo spôsobov mechanickej a chemickej predúpravy povrchov ocelí. Výber správnej kombinácie týchto technológií predstavuje pre mnoho aplikácií jednu z najdôležitejších úloh. Účelom tohto výskumu bolo zhodnotenie vplyvu vybraných spôsobov mechanickej predúpravy povrchu (brúsenie, otryskávanie pieskom) na kvalitu a elektrochemické korózne charakteristiky ocele S355J2 pred a po finálnej chemickej úprave povrchu technológiou mangánatého fosfátovania. Povrchová morfológia vytvoreného fosfátu bola hodnotená pomocou rastrovacieho elektrónového mikroskopu (REM) a analýza priečného rezu bola vykonaná na svetelnom metalografickom mikroskope. Ako prostredie pre elektrochemické korózne testy bol zvolený roztok 0,1M Na₂SO₄ simulujúci agresívne priemyselné znečistenie. Hodnotenie vplyvu jednotlivých spôsobov mechanickej a chemickej úpravy povrchu na korózne vlastnosti testovanej ocele bolo vykonané pomocou potenciodynamických polarizačných skúšok (PD) a elektrochemickej impedančnej spektroskopie (EIS) s využitím Tafelovej analýzy a metódy ekvivalentných obvodov. Ako ukázali získané výsledky, technológia otryskávania pieskom vplyva negatívne na koróznú odolnosť testovanej ocele S355J2 i následne vytvorenej vrstvy mangánatého fosfátu.

Large number of mechanical and chemical surface pretreatment techniques is actually used on steels in industrial practice. Choosing the right combination of these technologies is one of the most important tasks for many applications. The purpose of this research was to evaluate the influence of selected mechanical surface preparation methods (grinding, sandblasting) on the quality and electrochemical corrosion characteristics of S355J2 steel before and after the final chemical surface treatment by the technology of manganese phosphating. The surface morphology of the formed phosphate layer was evaluated by a scanning electron microscopy (SEM) and the cross section analysis was performed by a light metallographic microscopy. 0.1M Na₂SO₄ solution simulating aggressive industrial pollution was selected for electrochemical corrosion tests. Impact evaluation of various mechanical and chemical surface treatments on the corrosion properties of the tested steel was realized by potentiodynamic polarization tests (PD) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) using the Tafel analysis and equivalent circuits method respectively. The obtained results proved that sandblasting negatively affected the corrosion resistance of S355J2 steel and subsequently created manganese phosphate layer.

ÚVOD

Vysokopevné nízkolegované (HSLA) ocele boli vyvinuté predovšetkým ako náhrada nízkouhlíkovej ocele pre automobilový priemysel s cieľom zlepšiť pomer pevnosti k hmotnosti a uspokojenia potreby použitia kvalitnejších materiálov s vyššou pevnosťou. HSLA ocele vykazujú jedinečné vlastnosti, ako je vysoká pevnosť, výborná tvárnosť, dobrá zvariteľnosť a taktiež vykazujú vynikajúcu nízkoteplotnú vrubovú húževnatosť, ešte vyššiu ako u ocelí s vysokou medzou klzu (HY) [1]. Avšak pre mnoho aplikácií je potrebná ich správna povrchová úprava, aby sa zvýšila ich odolnosť voči agresívnemu prostrediu.

Otryskávanie pieskom, ako metóda povrchovej úpravy, sa bežne používa pre modifikáciu povrchu [2], spevnenie povrchu [3], čistenie povrchov a odstraňovanie hrdz [4]. V porovnaní s otryskávaním keramickými guľôčkami sa pri pieskovaní používajú abrazívne častice menšieho rozmeru a nižší tlak stlačeného vzduchu. Z tohto dôvodu je pieskovaním vo všeobecnosti možné získať hladší povrch. V priebehu procesu pieskovania sa na povrch vzoriek opakovane vháňa prúd častíc piesku alebo iných tvrdých častíc s vysokou rýchlosťou, čo vedie k odstráneniu okovín a generovaniu lokálnej plastickej deformácie v povrchovej vrstve. Avšak už Wang a kol. [5] pozoroval určitý pokles korózne odolnosti nehrdzavejúcej ocele po procese pieskovania, čo obmedzuje možnosti aplikácie tejto technológie [6, 7].

Jednotlivé druhy fosfátovania predstavujú prednostnú povrchovú úpravu mnohých kovových materiálov, pretože vykazujú dobrú priľnavosť, dobrú odolnosť proti korózii, zvýšenú oteruvzdornosť a relatívne nízke náklady v porovnaní s inými náterovými systémami [8]. Medzi hlavné druhy fosfátovania patria mangánaté, železnaté, zinočnaté a zinočnato-vápenaté fosfátovanie [9, 10].

Mangánatý fosfát (MnP) má vynikajúcu mechanickú odolnosť a dobrú schopnosť zadržiavať mazivo. Jeho vysoká plošná hmotnosť a rovnomernosť veľkosti kryštálov má tiež za následok vynikajúcu oteruvzdornosť a odolnosť proti korózii, najvyššiu z pomedzi troch hlavných druhov používaných fosfátov [11,12]. Vďaka tomu môže byť táto fosfátová konverzná vrstva používaná aj u vysokopevných ocelí určených pre ropný priemysel [11]. Výroba kvalitných fosfátových vrstiev na jednotlivých druhoch ocelí však vyžaduje prísnu kontrolu mnohých materiálových a technologických parametrov, menovite: zloženia kovu, štruktúry povrchu kovu, prípravy povrchu, chemického zloženia fosfátovacieho kúpeľa, teploty, pH, času, atď [8, 13]. Existuje mnoho štúdií zameraných na korózne vlastnosti rôznych fosfátových vrstiev na rôznych oceliach [8, 10-12, 14, 15], avšak žiadny výskum sa hlbšie nevenuje hodnoteniu vplyvu mechanickej predúpravy povrchu na elektrochemické korózne vlastnosti mangánatého fosfátu na oceliach triedy HSLA. A práve tento výskum sa stal cieľom nasledujúcej vedeckej štúdie.

EXPERIMENTÁLNE METÓDY

Ako experimentálny materiál bola použitá oceľ S355J2. Mikroštruktúra tejto ocele bola pozorovaná svetelným metalografickým mikroskopom CARL ZEISS AXIO Imager.A1m. Vzorky určené pre metalografické hodnotenie boli pripravené štandardným metalografickým postupom. Ako leptadlo bol použitý 3% Nital.

Pre zaistenie rovnomernej drsnosti povrchu boli vzorky ocele S355J2 obrúsené SiC brúsnym papierom P 500. Po tomto procese bola jedna sada vzoriek ďalej ešte opieskovaná. Pieskovanie bolo vykonané na mobilnom tlakovom pieskovacom zariadení s priemerom trysky 6 mm pri tlaku 0,6 MPa. Ako finálna operácia po zvolených spôsoboch mechanickej predúpravy povrchu bola zvolená chemická úprava mangánatým fosfátovaním (MnP). Fosfátovací kúpeľ obsahoval: 300 ml demineralizovanej vody; 4,49 g H_3PO_4 ; rovnaké množstvo MnO_2 a 3 g ultrajemnej oceľovej vlny s nízkym obsahom uhlíka stupňa 0000 (hrúbka vlákien 15,24-25,4 μm). Po počiatočnom rozpustení oceľovej vlny vo fosfátovom roztoku pri teplote 90-95 °C bolo následne vykonané samotné fosfátovanie vzoriek po dobu 30 minút pri rovnakej teplote 90-95 °C. Na záver boli všetky vzorky opláchnuté demineralizovanou vodou a

etanolom a osušené prúdom horúceho vzduchu za účelom odstránenia zvyškov chemických a mechanických nečistôt.

Všeobecný mechanizmus fosfátovania bol už skôr opísaný Ghalim a Potvinom [16], ako proces pozostávajúci zo štyroch fáz: 1) rozpustenie (napadnutie) substrátu v kyslom prostredí. Táto fáza spôsobuje zvýšenie pH roztoku; 2) amorfná precipitácia extrémne jemných fosfátových kryštálov; 3) kryštalizácia a rast; 4) reorganizácia kryštálov (pôvodný fosfát sa rozpustí a opätovne precipituje vysokou rýchlosťou, ktorá znižuje pórovitosť a expozičnú plochu). Tento model bol pôvodne stanovený pre zinočnaté fosfátovanie, ale do určitej miery ho je možné prijať aj pre proces mangánatého fosfátovania [11,16]. Rozpustenie ultrajemnej nízkouhlíkovej oceľovej vlny umožňuje zabezpečenie $Fe(2+)$ iónov do fosfátového roztoku, čím môžeme redukovať prvú etapu fosfátovania spôsobujúcu rozpustenie povrchu základného materiálu a priamo podporiť druhú fázu fosfátovania.

Morfológia povrchu vytvorenej fosfátovej vrstvy bola pozorovaná pomocou rastrovacieho elektrónového mikroskopu (REM) LYRA3 TESCAN a analýza priečných rezov bola vykonaná pomocou svetelného metalografického mikroskopu CARL ZEISS AXIO Imager.A1m s využitím tmavého poľa.

Elektrochemické korózne charakteristiky (polarizačný odpor, korózný potenciál, korózna prúdová hustota, rýchlosť korózie, a.i.) boli hodnotené pomocou elektrochemických testov pri teplote okolia v roztoku 0,1M Na_2SO_4 simulujúceho agresívne priemyselné prostredie. Elektrochemické testy boli vykonané za použitia klasického trojelektrodového systému s platinovou elektródou ako pomocnou elektródou, nasýtenou kalomelovou elektródou SCE ako referenčnou elektródou a vzorkou ako pracovnou elektródou. Merania elektrochemickej impedančnej spektroskopie (EIS) a potenciodynamických polarizačných skúšok (PD) boli vykonané na 5-kanálovom potenciostate VSP od BioLogic SAS. EIS merania boli potenciálovo riadené s frekvenciou snímania v rozmedzí od 100 kHz do 10 mHz [17] a s potenciálovou amplitúdou 10 mV okolo hodnoty rovnovážneho potenciálu. Ustálenie vzoriek v roztoku 0,1M Na_2SO_4 bolo ukončené po 5 minútach expozície.

Potenciodynamické polarizačné skúšky boli realizované v rozsahu potenciálov od -250 mV do +300 mV oproti hodnote voľného potenciálu po 5 minútach ustálenia vzorky v koróznom médiu s konštantným potenciálovým krokom 1 mV s^{-1} . Namerané potenciodynamické krivky boli analyzované pomocou Tafelovej analýzy v programe EC-Lab. Potenciodynamické krivky sú znázornené v semilogaritmických súradniciach pre lepšiu interpretáciu nameraných dát a elektrochemických charakteristík. Všetky elektrochemické korózne testy boli na každej vzorke zopakované minimálne 3× kvôli potvrdeniu reprodukovateľnosti nameraných výsledkov [18].

Obr. 1. Mikroštruktúra ocele S355J2
Fig. 1. Microstructure of S355J2 steel

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Mikroštruktúra testovanej ocele S355J2 znázornená na Obr. 1 je tvorená feriticko-perlitickou maticou s nízkym obsahom perlitu a s priemernou veľkosťou zrna 10 μm.

Vrstvy manganátého fosfátu vytvorené na oceli sa skladajú takmer výhradne z hurealitu s chemickým zložením $(\text{Mn,Fe})_5\text{H}_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Môžu tiež obsahovať rôzne množstvo sekundárnych a terciárnych fosfátov železa. Železo a mangán majú v hurealite diadočné správanie [19].

Povrchové morfológie fosfátových vrstiev vytvorených na brúsenom a pieskovanom povrchu sú znázornené na Obr. 2 a ich priečne rezy sú zobrazené na Obr. 3. Obrúsenie povrchu testovanej ocele pred procesom

a) brúsený povrch

b) pieskovaný povrch

Obr. 2. Povrchová morfológia fosfátu na: a) brúsenom povrchu; b) pieskovanom povrchu
Fig. 2. Phosphate surface morphology on a: a) ground surface; b) sandblasted surface

a) brúsený povrch

b) pieskovaný povrch

Obr. 3. Priečný rez fosfátu vytvoreného na: a) brúsenom povrchu; b) pieskovanom povrchu
Fig. 3. Cross-section image of the phosphate created on a: a) ground surface; b) sandblasted surface

fosfátovania viedlo k vzniku tenkej (3,5-11,5 μm), ale veľmi kontinuálnej a homogénnej fosfátovej vrstvy s veľkosťou kryštálov od 1 do 10 μm . Vytvorené kryštály mangánatého fosfátu majú jednotnú formu a polyedrický tvar. Organizácia kryštálov je veľmi kompaktná a odhaľuje minimum defektných oblastí. Na druhej strane, fosfátová vrstva vytvorená na pieskovanom povrchu dosahuje väčšiu hrúbku (od 5,1 do 14,9 μm), avšak za cenu výraznej nehomogenity a častého výskytu povrchových defektov a pórov rôznej veľkosti. Kryštály majú nepravidelný tvar. Časť kryštálov má polyedrický charakter a druhá časť pretiahnutý hranolový charakter. Hrúbka kryštálov sa pohybuje v podobnom rozmedzí ako v na brúsenom povrchu od 1 do 7 μm . Proces pieskovania spôsobuje intenzívnejšiu povrchovú deformáciu, ktorá je zodpovedná za zvýšenie množstva dislokácií a povrchových defektov, čím dochádza k zvýšeným termodynamickým rozdielom medzi lokálnymi povrchovými mikrooblastami v porovnaní s brúseným povrchom. Táto nehomogenita sa potom odráža v tvorbe nerovnomernej fosfátovej vrstvy. Nukleácia kryštálov a ich ďalší rast prebieha prednostne v mikrooblastiach so zvýšenou vnútornou energiou (prítomnosť malých zvyškových napätí po pieskovaní).

Na Obr. 4 sú znázornené namerané potenciodynamické polarizačné krivky vzoriek ocele S355J2 v roztoku 0,1M Na_2SO_4 po rôznych povrchových úpravách. Termodynamické (korózne potenciál E_{kor}) a kinetické (korózna prúdová hustota i_{kor} , korózna rýchlosť r_{kor}) korózne charakteristiky získané z nameraných kriviek spolu s Tafelovými koeficientami (β_a a β_c) sú uvedené v Tab. 1. Aplikované spôsoby mechanickej a chemickej povrchovej úpravy ovplyvnili rovnako termodynamické a kinetické elektrochemické charakteristiky základného materiálu. Termodynamická stabilita povrchu je v našom prípade vyjadrená hodnotami korózných potenciálov E_{kor} . Pozitívnejšia hodnota tejto elektrochemickej charakteristiky znamená, že povrch materiálu je elektrochemicky ušľachtilejší a tým pádom aj termodynamicky stabilnejší. Kinetika korózných dejov na povrchu materiálu odrážajúca intenzitu prebiehajúceho korózneho procesu v špecifickom elektrolyte je zas vyjadrená pomocou hodnôt korózneho prúdového hustoty i_{kor} a s ňou priamo súvisiacimi hodnotami korózneho rýchlosti r_{kor}

[20]. Pieskovanie povrchu zapríčiniло jeho intenzívnejšiu deformáciu v porovnaní s procesom brúsenia. Deformovaný povrch s vyššou koncentráciou štruktúrnych defektov a s väčšou aktívnou plochou povrchu mal za následok nižšiu elektrochemickú stabilitu, čo sa odrazilo na priemernom poklese hodnoty E_{kor} o 31 mV v porovnaní s brúseným povrchom. Časť kinetickej energie pieskovacieho média sa transformovala do prídavku vnútornej energie základného materiálu, čo spôsobilo zvýšenie jej absolútnej hodnoty. Aktívnejší povrch po pieskovaní je potom zodpovedný za nárast hodnôt i_{kor} a s nimi spojených hodnôt r_{kor} v porovnaní s brúseným povrchom. Toto zvýšenie však nie je príliš výrazné a predstavuje len 0,8 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ (18 $\mu\text{m}\cdot\text{y}^{-1}$) čo je len o necelých 8% viac ako u brúseného povrchu. Je teda možné konštatovať, že hoci proces pieskovania mierne zhoršuje elektrochemické korózne charakteristiky povrchu ocele S355J2, tento negatívny efekt je v prijateľných medziach. Jav zhoršenia korózných vlastností povrchu materiálu po procese pieskovania bol pozorovaný aj na antikorózne oceli [7] a čistom titane [21]. Mangánaté fosfátovanie výrazne zlepšilo tak ako termodynamické, tak i kinetické vlastnosti povrchu testovanej ocele po oboch spôsoboch

Obr. 4. Potenciodynamické krivky ocele S355J2 po rôznych spôsoboch povrchovej úpravy (roztok 0,1M Na_2SO_4)
Fig. 4. Potentiodynamic curves of S355J2 steel after various surface treatments (0.1M Na_2SO_4 solution)

Tab. 1. Elektrochemické korózne charakteristiky ocele S355J2 po rôznych spôsoboch povrchovej úpravy (získané z PD meraní) /
Electrochemical characteristics of S355J2 steel after various surface treatment (obtained from PD measurements)

Povrchová úprava	Elektrochemická charakteristika				
	E_{kor} [mV _{SCE}]	I_{kor} [$\mu\text{A cm}^{-2}$]	r_{kor} [$\mu\text{m y}^{-1}$]	β_a [mV dec ⁻¹]	β_c [mV dec ⁻¹]
brúsená	-619 ± 12	10,3 ± 0,1	238 ± 3	104 ± 7	506 ± 6
pieskovaná	-651 ± 13	11,1 ± 0,1	256 ± 5	149 ± 5	476 ± 7
brúsená + fosfátovaná	-533 ± 12	3,1 ± 0,1	72 ± 3	241 ± 9	309 ± 10
pieskovaná + fosfátovaná	-575 ± 15	5,0 ± 0,1	116 ± 5	276 ± 10	366 ± 9

mechanickej predúpravy povrchu. Avšak, negatívny vplyv pieskovania na korózne charakteristiky povrchu sa nepodarilo eliminovať. Vďaka vytvoreniu stabilnej vrstvy o hrúbke niekoľkých mikrónov predstavuje mangánatý fosfát vhodnú mechanickú protikoróznú bariéru. Vyššia stabilita mangánatého fosfátu v roztoku 0,1M Na_2SO_4 v porovnaní so základným materiálom má za následok kladnejšie hodnoty E_{kor} . Tento posun k pozitívnejším hodnotám predstavoval v priemere 86 mV pri MnP vytvorenom na brúsenom povrchu a 44 mV pri MnP vytvorenom na pieskovanom povrchu v porovnaní s hodnotami E_{kor} dosiahnutými na základnom materiáli po brúsení. Najpozitívnejšia hodnota E_{kor} a tým pádom najušľachtilejší povrch bol teda dosiahnutý na brúsenom povrchu po následnom vytvorení MnP (-533 mV). Vďaka vytvoreniu mechanickej bariéry predstavujúcej MnP dochádza k sťaženej difúzii kyslíka k základnému materiálu a tá sa tak prednostne usku-točňuje v obmedzenej miere v oblastiach pórov a defektov vrstvy MnP. Toto obmedzenie kinetiky ko-rózných procesov viedlo k zníženiu hodnôt i_{kor} a r_{kor}

na oboch fosfátovaných druhoch povrchov. Vytvorenie rovnomernej vrstvy mangánatého fosfátu na brúsenom povrchu viedlo k viac než 3-násobnému zníženiu korózneho rýchlosti v porovnaní s povrchom predupravenom brúsením. Keďže vrstva MnP vytvorená na pieskovanom povrchu obsahovala väčšie množstvo povrchových defektov, zníženie korózneho rýchlosti v porovnaní s povrchom predupravenom pieskovaním bolo iba 2,2-násobné.

Výsledky potenciodynamických polarizačných testov boli podporené aj nedeštruktívnymi meraniami pomocou elektrochemickej impedančnej spektroskopie (EIS). Na Obr. 5 sú znázornené impedančné a fázové Bodeho diagramy vzoriek testovanej ocele po jednotlivých povrchových úpravách predstavujúce výstup z EIS meraní. Ekvivalentný obvod najlepšie popisujúci elektrochemické procesy prebiehajúce na rozhraní vzorka-elektrolyt je znázornený na Obr. 6. Jednou z najdôležitejších elektrochemických charakteristík vyjadrujúcich odpor povrchovej vrstvy (alebo vrstiev) materiálu proti korózii je polarizačný odpor R_p [22,

Obr. 5. Impedančné a fázové Bodeho diagramy ocele S355J2 po rôznych spôsoboch povrchovej úpravy (roztok 0,1M Na_2SO_4): a) brúsenie; b) pieskovanie; c) brúsenie + fosfátovanie; d) pieskovanie + fosfátovanie

Fig. 5. Impedance and phase Bode diagrams of S355J2 steel after various surface treatments (0.1M Na_2SO_4 solution): a) grinding; b) sandblasting; c) grinding + phosphating; d) sandblasting + phosphating

23, 24]. Prvok CPE predstavuje konštantný fázový element a jeho účel v ekvivalentných obvodoch je bližšie popísaný u prechádzajúcich autorov [25, 26]. Hodnoty polarizačných odporov R_p a ďalších prvkov ekvivalentného obvodu boli získané analýzou nameraných Bodeho diagramov pomocou programu EC-Lab V10.12 a pre jednotlivé povrchové úpravy ocele S355J2 sú uvedené v Tab. 2. Najvyššia hodnota R_p bola dosiahnutá na brúsenom povrchu s vrstvou MnP, čo podporuje výsledky získané z potenciodynamických polarizačných skúšok. Dosiahnutá maximálna hodnota R_p bola 7,6krát vyššia v porovnaní s povrchom testovanej ocele po brúsení. Polarizačný odpor pieskovaných vzoriek s MnP dosiahol hodnoty o 36 % nižšie v porovnaní s maximálnou hodnotou, čo je spôsobené vyššie spomenutou problematikou vytvorenia vrstvy MnP s vyššou koncentráciou pórov a defektov.

Obr. 6. Ekvivalentný obvod pre analýzu Bodeho diagramov
Fig. 6. Equivalent circuit for Bode plots analyses

Kombináciou komplexnej morfologickej analýzy povrchu a širokospektrálneho hodnotenia elektrochemických korózných charakteristík testovaných povrchových úprav ocele S355J2 je možné vhodne posúdiť účel ich použitia. Pieskovanie vo všeobecnosti napomáha odstrániť povrchové nečistoty a korózne produkty a zároveň výrazne nezhorší koróznú odolnosť

prípravovaného povrchu. Avšak výsledná kvalita a morfológia pieskovaného povrchu je zodpovedná za vytvorenie nerovnomerného a porézneho mangánatého fosfátu v porovnaní s predúpravou povrchu brúsením a následným fosfátovaním. Na druhej strane je zvýšená pórovitosť fosfátovej vrstvy výhodná v prípade, že po fosfátovaní nasleduje ešte ďalšia povrchová úprava v podobe aplikácie náterových hmôt či konzervačných systémov, kedy vyplňaním pórov následným aplikačným médiom môže dôjsť k zlepšeniu celkovej integrity celého náterového systému a podkladového materiálu. Pokiaľ však fosfátovanie predstavuje finálnu povrchovú úpravu, kde je požadovaná vyššia kvalita a maximálna ochrana proti korózii, ako vhodnejší proces mechanickej predúpravy povrchu je možné označiť brúsenie.

ZÁVERY

V tejto štúdii bol skúmaný vplyv rôznych spôsobov mechanickej a chemickej úpravy povrchu na korózne správanie a kvalitu mangánatého fosfátu vytvoreného na povrchu ocele S355J2 v prostredí síranov. Dosiahnuté výsledky je možné zhrnúť nasledovne:

- Vrstva mangánatého fosfátu vytvoreného chemickou depozíciou kontinuálne pokryla celý povrch základného materiálu po oboch spôsoboch mechanickej predúpravy povrchu zahŕňajúc brúsenie a pieskovanie. Avšak lepšia rovnomernosť vytvorenej vrstvy a homogenita kryštálov spolu s nižšou pórovitosťou a nižším výskytom povrchových defektov bola dosiahnutá na povrchu predupravenom brúsením.
- Pieskovanie mierne znižuje koróznú odolnosť ocele S355J2 v porovnaní s prípravou povrchu brúsením, čo bolo dokázané zhoršením všetkých relevantných elektrochemických korózných charakteristík.
- Aplikácia mangánatého fosfátovania umožňuje zvýšiť hodnotu polarizačného odporu R_p povrchu ocele viac ako 7 krát.
- Hoci pieskovanie nepredstavuje najvhodnejšiu mechanickej predúpravu povrchu pred aplikáciou mangánatého fosfátu ako finálnej operácie, jeho použitie môže byť výhodné v situáciách, kde po procese fos-

Tab. 2. Elektrochemické korózne charakteristiky ocele S355J2 po rôznych spôsoboch povrchovej úpravy (získané z EIS meraní)
/ Electrochemical characteristics of S355J2 steel after various surface treatment (obtained from EIS measurements)

Povrchová úprava	Elektrochemická charakteristika			
	R_Ω [$\Omega \text{ cm}^2$]	R_p [$\Omega \text{ cm}^2$]	CPE [$10^{-6} \text{ F s}^{n-1}$]	n
brúsená	65 ± 3	1158 ± 53	526 ± 23	$0,82 \pm 0,02$
pieskovaná	67 ± 4	680 ± 42	941 ± 28	$0,78 \pm 0,01$
brúsená + fosfátovaná	65 ± 4	8777 ± 60	1334 ± 33	$0,65 \pm 0,02$
pieskovaná + fosfátovaná	68 ± 3	5637 ± 62	1134 ± 46	$0,62 \pm 0,02$

fátovania dochádza ešte k nanášaniu náterového alebo impregnačného systému, vďaka možnému zvýšeniu integrity povlakovej vrstvy so základným materiálom.

PodĎakovanie

Výskum je podporovaný Vedeckou grantovou agentúrou MŠVVaŠ SR prostredníctvom projektu 1/0720/14. Autori ďakujú za podporu pri vykonávaní experimentálnych prác Agentúre na podporu výskumu a vývoja prostredníctvom projektov APVV-14-0284 a APVV-14-0772.

LITERATÚRA

- Ragu Nathan, S.; Balasubramanian, V.; Malarvizhi, S.; Rao, A.G. Effect of welding processes on mechanical and microstructural characteristics of high strength low alloy naval grade steel joints. *Def. Technol.* **2015**, *11*, 308–317.
- Chintapalli, R.K.; Marro, F.G.; Jimenez-Pique, E.; Anglada, M. Phase transformation and subsurface damage in 3Y-TZP after sandblasting. *Dent. Mater.* **2013**, *29*, 566–572.
- Chintapalli, R.K.; Mestra Rodriguez, A.; Garcia Marro, F.; Anglada, M. Effect of sandblasting and residual stress on strength of zirconia for restorative dentistry applications. *J. Mech. Behav. Biomed.* **2014**, *29*, 126–137.
- Raykowski, A.; Hader, M.; Maragno, B.; Spelt, J.K. Blast cleaning of gas turbine components: deposit removal and substrate deformation. *Wear.* **2001**, *249*, 126–131.
- Wang, X.Y.; Li, D.Y. Mechanical and electrochemical behavior of nanocrystalline surface of 304 stainless steel. *Electrochim. Acta* **2002**, *47*, 3939–3947.
- Trško, L.; Bokůvka, O.; Nový, F.; Guagliano, M. Effect of severe shot peening on ultra-high-cycle fatigue of a low-alloy steel. *Mater. Des.* **2014**, *57*, 103–113.
- Geng, S.; Sun, J.; Guo, L. Effect of sandblasting and subsequent acid pickling and passivation on the microstructure and corrosion behavior of 316L stainless steel. *Mater. and Design.* **2015**, *88*, 1–7.
- Galvan-Reyes, C.; Fuentes-Aceituno, J.C.; Salinas-Rodríguez, A. The role of alkalizing agent on the manganese phosphating of a high strength steel part 1: The individual effect of NaOH and NH₄OH. *Surf. and Coat. Technol.* **2016**, *291*, 179–188.
- Banczek, E.P.; Rodrigues, P.R.P.; Costa, I. The effects of niobium and nickel on the corrosion resistance of the zinc phosphate layers. *Surf. Coat. Technol.* **2008**, *202*, 2008–2014.
- Díaz, B.; Freire, L.; Mojito, M.; Nóvoa, X.R. Optimization of conversion coatings based on zinc phosphate on high strength steels, with enhanced barrier properties. *J. Electroanal. Chem.* **2015**, *737*, 174–183.
- Galvan-Reyes, C.; Salinas-Rodríguez, A.; Fuentes-Aceituno, J.C. Degradation and crystalline reorganization of hureaulite crystals during the manganese phosphating of a high strength steel. *Surf. Coat. Technol.* **2015**, *275*, 10–20.
- Weng, D.; Jokiel, P.; Uebleis, A.; Bochni, H. Corrosion and protection characteristics of zinc and manganese phosphate coatings. *Surf. Coat. Technol.* **1997**, *88*, 147–156.
- Sankara Narayanan, T.S.N. Influence of various factors on phosphatability - An overview. *Metal Finish.* **1996**, *94*, 86–90.
- Restifo, C.M.; Baintner, J.C. A new alternative to traditional iron phosphating for ferrous substrates. *Metal Finish.* **2000**, *98*, 44–47.
- Amini, R.; Vakili, H.; Ramezanzadeh, B. Studying the effects of poly (vinyl) alcohol on the morphology and anti-corrosion performance of phosphate coating applied on steel surface. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **2016**, *58*, 542–551.
- Ghali, E.L.; Potvin, R.J.A. The mechanism of phosphating of steel. *Corros. Sci.* **1972**, *12*, 583–594.
- Sadeghimeresht, E.; Markocsan, N.; Nylén, P. A Comparative Study of Corrosion Resistance for HVAF-Sprayed Fe- and Co-Based Coatings. *Coatings* **2016**, *6*, 16.
- Pastorek, F.; Hadzima, B.; Doležal, P. Electrochemical characteristics of Mg-3Al-1Zn alloy surface with hydroxyapatite coating. *Communications.* **2012**, *14*, 26–30.
- Malshe, V.C.; Sikchi, M. *Basics of Paint Technology Part 2*. Antar Prakash Centre for Yoga, SF 19-20, Surya Complex, Ranipur Turn, Hardwar 249 407, (Uttarakhand), India, 2008.
- Hadzima, B.; Mhaede, M.; Pastorek, F. Electrochemical characteristics of calcium-phosphatized AZ31 Magnesium alloy in 0.9% NaCl Solution. *J. Mat. Sci.: Mat. Med.* **2014**, *25*, 1227–1237.
- Jiang, X.P.; Wang, X.Y.; Li, J.X.; Li, D.Y.; Man, C.-S.; Shepard, M.J.; Zhai, T. Enhancement of fatigue and corrosion properties of pure Ti by sandblasting. *Mat. Sci. Eng. A.* **2006**, *429*, 30–35.
- Mhaede, M.; Pastorek, F.; Hadzima, B. Influence of shot peening on corrosion properties of biocompatible magnesium alloy AZ31 coated by dicalcium phosphate dihydrate (DCPD). *Mat. Sci. Eng.* **2014**, *39*, 330–335.
- Frankel, G.S. Electrochemical techniques in corrosion: status, limitations, and needs. *J. ASTM Int.* **2008**, *5*, 3–40.
- Ariza, E.; Rocha, L.A. Evaluation of corrosion resistance of multi-layered Ti/glass-ceramic interfaces by electrochemical impedance spectroscopy. *Mater. Sci. Forum.* **2005**, *492–493*, 189–194.
- Han, X.G.; Zhu, F.; Zhu, X.P.; Lei, M.K.; Xu, J.J. Electrochemical corrosion behavior of modified MAO film on magnesium alloy AZ31 irradiated by high-intensity pulsed ion beam. *Surf Coat Technol.* **2013**, *228*, 164–170.
- Skublova, L.; Hadzima, B.; Borbas, L.; Vitosova, M. The influence of temperature on corrosion properties of titanium and stainless steel biomaterials. *Mater Eng.* **2008**, *15*, 18–22.