

HODNOCENÍ STABILIZACE POVRCHOVÉ KOROZE OCELI NÁTĚROVÝMI HMOTAMI

A. Dvořák, M. Ščerbejová

Došlo: 12. srpna 2005

Abstract

DVOŘÁK, A., ŠČERBEJOVÁ, M.: *Evaluation of stabilization of steel surface corrosion by paints.* Acta univ. agric. et silvic. Mendel. Brun., 2005, LIII, No. 5, pp. 31–38

This article deals with laboratory experiments focused on protective and stabilizing effects of paints designed to protect rusted steel surfaces. Two well-known paints (the Hammerite No.1 Rustbeater synthetic paint and the Antirezin water-soluble paint) have been evaluated. The standardized tests according to ČSN have been used for the evaluation. Stabilization of rusted steel surface hasn't been demonstrated during the tests. The SEM test method that covers micro-analysis of elements has been used for the evaluation as well.

Hammerite, Antirezin, rust, stabilization of rust

1. ÚVOD

V zemědělství je zvládnutí problematiky boje proti korozi podstatnou záležitostí, neboť jak rostlinná, tak i živočišná výroba je postavena na využívání mobilní a stacionární techniky, snadno podléhající korozi.

Zhruba 80% podíl v oboru povrchových ochranných proti korozi tvoří nátěrové hmoty (dále NH). Aplikace NH je svázána s nutností předúpravy chráněného povrchu, s odstraněním nečistot, mastnot, starých nátěrů, okují, rzi apod., což zvyšuje náklady této ochrany a její náročnost. Na trhu se v současné době vyskytují NH určené k ochraně proti korozi, které výrobci doporučují přímo na zkorodovaný povrch kovu. Přitom mají tyto NH poskytnout protikorozi ochranu stejně efektivně jako standardní NH aplikované na čistý povrch. Jedná se o NH, které mají svými schopnostmi dosáhnout stabilizace zkorodovaného povrchu kovu a zároveň poskytnout kovu dostatečnou antikorozi ochranu. Stabilizaci zkorodovaného povrchu kovu můžeme chápat jako

děj, ve kterém jsou produkty koroze na povrchu kovu přeměněny ve stabilní sloučeninu, která zastaví nebo zpomalí korozi proces a zároveň vytvoří bariéru mezi kovem a prostředím, která rovněž korozi proces zpomalí.

Tento článek se zabývá hodnocením stabilizace povrchové koroze kovu NH, určenými výrobci přímo na zkorodovaný povrch.

K hodnocení stabilizace koroze byla zvolena metoda hodnocení změny odolnosti vybraných NH, nanesených na čistý a na zkorodovaný povrch kovu, po 30denní expozici v kondenzační komoře s SO₂ a metoda hodnocení změny prvkového složení jednotlivých vrstev u zkorodovaných vzorků po 30denní expozici v kondenzační komoře s SO₂.

2. MATERIÁL A METODY

2.1. Příprava vzorků k hodnocení změny odolnosti vybraných NH

V tomto článku jsou prezentovány výsledky hodno-

cení dvou typů NH běžně dostupných na trhu určených výrobcí přímo na zkorodovaný povrch kovu:

- Hammerite No.1 Rustbeater (dále jen Hammerite)
- Antirezin.

Hammerite je syntetická antikorozní a rez stabilizující NH. Výrobce je doporučena pro přímé nanášení na nezkorodované i zkorodované ocelové povrchy. Má pronikat do vrstvy rzi, stabilizovat ji a vytvářet zábranu dalšímu rozvoji koroze. Bližší charakteristiku lze nalézt v katalogovém listu NH, viz internetový odkaz v literatuře.

Antirezin je vodou ředitelná NH určená k základním i vrchním nátěrům pro zvýšení antikorozní ochrany všech výrobků ze železa, oceli, litiny, pozinkovaného plechu a dalších lehkých kovů. Výrobce je doporučena pro přímé nanášení na zkorodovaný povrch, obsahuje složky reagující se rzí. Bližší charakteristiku lze nalézt v katalogovém listu NH, viz internetový odkaz v literatuře.

Jako chráněný materiál byl zvolen ocelový plech 11373, dle ČSN EN 1514. K hodnocení odolnosti NH byly připraveny vzorky o rozměrech 165 x 65 x 0,6 mm.

Jedna polovina vzorků byla nejprve exponována 60 dnů v kondenzační komoře při teplotě 35 ± 2 °C a 100% relativní vlhkosti, dle ČSN 038131, aby se vytvořila korozní vrstva bez dalších chemických nečistot. Následně byla mechanicky odstraněna volná rez a provedeno odmaštění. Na vzorcích zůstala průměrná korozní vrstva 20 µm. Příprava povrchu odpovídala stupni přípravy B St2, dle ČSN ISO 8501-1.

Druhá polovina vzorků byla pouze odmaštěna. Drsnost povrchu odpovídala $Ra = 0,55$ µm.

Na takto připravené povrchy byly vzduchovým stříkáním nanášeny výše uvedené NH ve dvou vrstvách. Tloušťka suchého nátěru byla u NH Hammerite 126 µm a u NH Antirezin 133 µm.

2.2. Metodika k hodnocení změny odolnosti vybraných NH

Z obou skupin vzorků byla jedna polovina exponována v laboratorních podmínkách při teplotě 23 ± 2 °C a 75% relativní vlhkosti (dále etalony) a druhá polovina byla exponována 30 dnů v kondenzační komoře při teplotě 40 ± 3 °C a 100% relativní vlhkosti, při každodenním dávkování 0,2 dm³ oxidu siřičitého, dle ČSN EN ISO 3231. Po expozici v kondenzační komoře byly vzorky hodnoceny dle ČSN EN ISO 4628-1, 2, 3.

2.3. Příprava vzorků k hodnocení změny prvkového složení jednotlivých vrstev u vybraných NH

K analýze změny prvkového složení jednotlivých vrstev (kov, korozní vrstva, NH) byly odebrány vzorky

obou typů NH nanesených pouze na zkorodovaný povrch (ponechané v laboratoři – etalony a exponované v laboratorních podmínkách). Metalografické vzorky byly připraveny následujícím způsobem:

- kolmými řezy k ploše vzorku (na kotoučovém řezacím zařízení Struers s gumovým kotoučem) byly vytvořeny vzorky o rozměrech 12 x 6 mm, ty byly zality do forem speciálním přípravkem Specifix 40 a po dokonalém zatvrdnutí byly vzorky broušeny a leštěny. Zvláštní pozornost byla věnována tomu, aby byla dodržena rovinnost a aby nedocházelo k vymývání měkčích vrstev (korozní vrstva, nátěr).

2.4. Metodika hodnocení změny prvkového složení jednotlivých vrstev u vybraných NH

K vlastní analýze prvkového složení byl použit elektronový rastrovací mikroskop JSM 840 (JEOL) ve spojení s rentgenově energiově dispersním mikroanalýzátozem ANIO/85S (LINK). Měření prvkového složení bylo prováděno za následujících podmínek:

- urychlovací napětí $U = 25$ kV
- doba načítání spektra $t = 40$ s
- orientace úsečky, podle níž se prováděla analýza: kolmo na rozhraní kov – korozní vrstva – nátěr
- krok v přímé linii bodů 4 µm
- bezstandardová metoda.

3. VÝSLEDKY A DISKUSE

3.1. Hodnocení změny odolnosti NH

Hammerite

Při hodnocení korozní odolnosti pomocí normalizované zkoušky dle ČSN EN ISO 3231 byly získány tyto výsledky.

U vzorků s NH Hammerite nanesenou na nezkorodovaném povrchu nastaly viditelné korozní změny 30. den expozice a projevovaly se jako puchýře o velikosti 2(S3), dle normy ČSN EN ISO 4628-2. U vzorků s NH nanesenou na zkorodovaném povrchu se koroze projevila hned po 1. dnu expozice drobnými korozními body v ploše. V průběhu expozice se na povrchu začala postupně objevovat červená koroze, došlo k prokorodování.

Antirezin

U vzorků s NH Antirezin nanesenou na nezkorodovaném povrchu nastaly viditelné korozní změny 18. den v podobě krupice 1(S1), dle normy ČSN EN ISO 4628-2. U vzorků s NH nanesenou na zkorodovaném povrchu se koroze projevila 8. den expozice drobnými puchýřky, jejichž počet se postupně zvětšoval. K prokorodování však nedošlo.

Z uvedených výsledků vyplývá, že antikorozní ochrana poskytovaná vzorkům oběma NH je na zkorodovaném povrchu výrazně horší, než na povrchu

nezkorodovaném. Změna povrchu se výrazněji projeví při zhoršení odolnosti u NH Hammerite.

3.2. Hodnocení změny prvkového složení vrstev Hammerite

Na následujících obrázcích jsou graficky znázorněny výsledky analýzy prvkového složení v metalografickém výbrusu vzorku s NH Hammerite.

Na Obr. 1 je analyzován etalon. V legendě v pravé části obrázku jsou vyneseny analyzované prvky postupně od železa, které mělo nejvyšší zastoupení až po stopové prvky. Na rozhraní mezi korozní vrstvou a NH je viditelný ohraničující pás, který napovídá o ztuhnutí této vrstvy, avšak její poréznost nelze z obrázků rozpoznat, neboť vzhled „krusty“ této vrstvy získala zřejmě broušením a následným leštěním.

Z výsledků je patrný výrazný přechod mezi korozní vrstvou, které vévodí téměř 100 hm.% podíl železa doprovázený stopou ostatních prvků a vrstvou NH, kde se nacházejí prvky v ní obsažené. Přechod těchto vrstev doprovází pokles obsahu železa na úroveň kolem 16 hm.%. Ve vrstvě NH je přítomnost železa patrně ve formě železitých pigmentů.

Z výsledků není u etalonu patrná viditelná interakce mezi NH a korozní vrstvou, která by vedla ke stabilizaci korozní vrstvy. Na rozhraní nátěr – korozní vrstva byla prokázána přítomnost prvků Ca a Si, které jsou v literatuře popisovány jako součást antikorozních pigmentů. V nátěrovém systému byla také zjištěna přítomnost dalších dvou prvků Zn a P, které jsou obsaženy v antikorozních pigmentech.

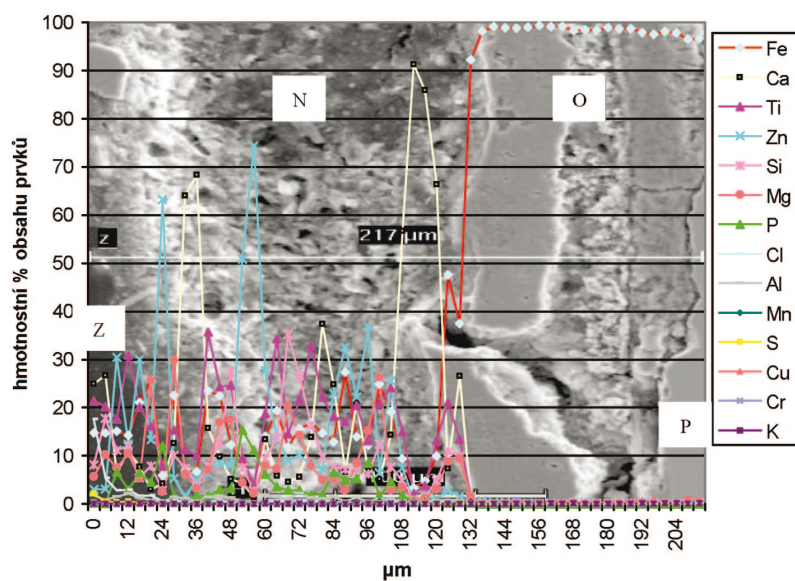
Na základě předpokládaného výskytu antikorozních pigmentů, z údajů odborné literatury a ze závis-

lostí mezi jednotlivými prvky v obrázcích lze vyslovit hypotézu, že se jedná o antikorozní pigmenty. V prvním případě (Obr. 2) se může jednat o sloučeninu Si a Ca s obsahem cca 30 hm.% (Tab. I), což je iontoměničový pigment působící na principu výměny vápenatých iontů za vodíkové ionty při korozi na rozhraní vrstvy NH a korozní vrstvy. Druhou (Obr. 3) může být sloučenina zinku a fosforu, tedy fosforečnanu zinečnatého s obsahem cca 20 hm.%, jejíž fosforečnanové anionty mají stabilizovat korozní vrstvu mechanismem „uzavírání pórů“ za vzniku nerozpustného FePO_4 . Jeho obsah končí před rozhraním vrstvy NH a korozní vrstvy. Přesné určení obou případných sloučenin by bylo možno provést např. rentgenovou difrakční analýzou.

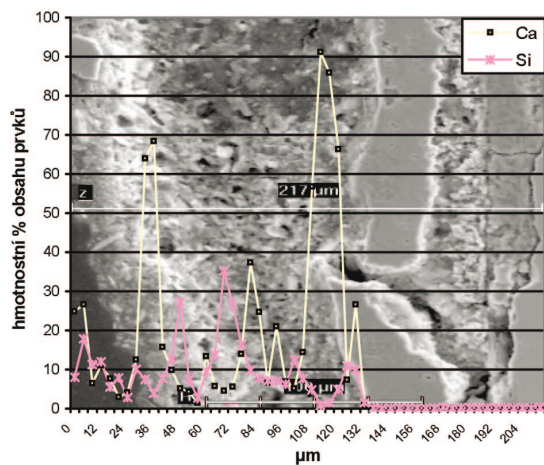
Na Obr. 4 je analyzován vzorek s NH nanesenou na zkorodovaném povrchu kovu a po vystavení v korozním prostředí s SO_2 . V legendě v pravé části obrázku jsou vyneseny analyzované prvky postupně od železa, které mělo nejvyšší zastoupení až po stopové prvky. Z analýzy vzorku s NH Hammerite, nanesenou na zkorodovaném povrchu kovu po expozici v prostředí s SO_2 , je viditelná změna oproti předchozímu vzorku etalonu. Korozní prostředí mělo za následek difundování prvků Zn a P poréznější vrstvou oxidů až k povrchu podkladu, kde s vrstvou oxidů vytvořil krystalickou sloučeninu, což může být hodnoceno jako produkt stabilizačního působení. Obsah železa ve vrstvě NH zároveň vzrostl na úroveň kolem 22 hm.%. Zvýšení přítomnosti železa může být zapříčiněno prokorodováním vrstvy NH až k povrchu. To napovídá o nedostatečné účinnosti nátěrového systému a případné stabilizace.

I: Průměrné orientační hodnoty prvků a pravděpodobných sloučenin prvků obsažených v NH Hammerite

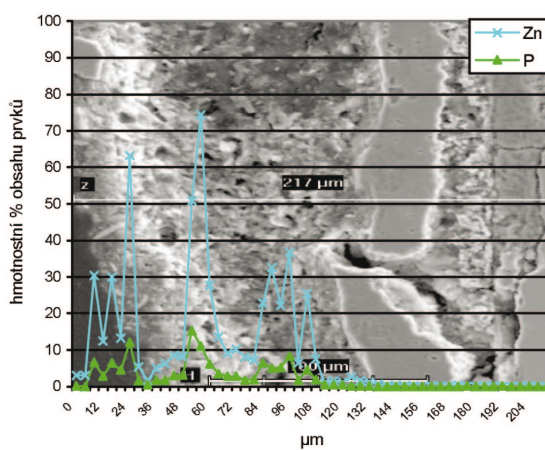
	vzorek s NH na zkorodovaném povrchu etalon [hmotnostní %]	vzorek s NH na zkorodovaném povrchu po expozici v prostředí SO_2 [hmotnostní %]
fosforečnan zinečnatý	20	20
sloučenina Si a Ca	31	25
titan	18	21
železo	18	25
ostatní prvky	12	10



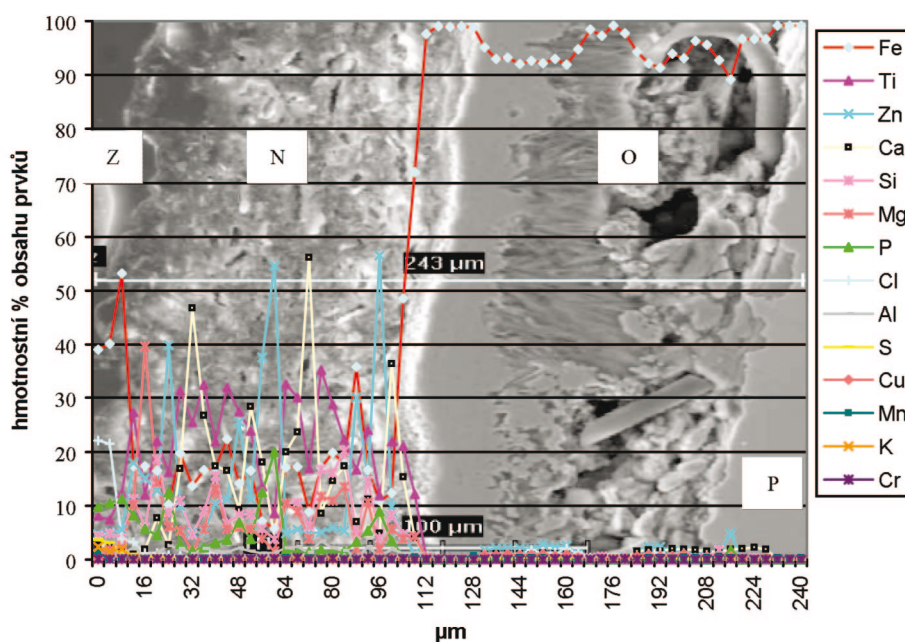
1: Vzorek etalonu s NH Hammerite, prvkové složení v celém průřezu ve vrstvách: N – nátěrová hmota, O – korozní vrstva, P – plech, Z – zalévací hmota



3: Vzorek etalonu s NH Hammerite, průběh obsahu prvků Zn a P ve zkoumaném průřezu



2: Vzorek etalonu s NH Hammerite, průběh obsahu prvků Ca a Si ve zkoumaném průřezu



4: Vzorek s NH Hammerite po zkoušce v SO_2 , prvkové složení v celém průřezu ve vrstvách: N – nátěrová hmota, O – korozní vrstva, P – plech, Z – zalévací hmota

Antirezin

Na následujících obrázcích jsou graficky znázorněny výsledky analýzy prvkového složení v metalografickém výbrusu vzorku s NH Antirezin.

Na Obr. 5 je analyzován etalon. V legendě v pravé části obrázku jsou vyneseny analyzované prvky postupně od železa, které mělo nejvyšší zastoupení až po stopové prvky.

Na vzorku byl stejně jako u NH Hammerite patrný výrazný přechod mezi korozní vrstvou, ve které je také téměř 100 hm.% podíl železa doprovázený stopou ostatních prvků a vrstvou NH, kde se nachází prvky v ní obsažené. Přechod těchto vrstev doprovází pokles obsahu železa na úroveň kolem 19 hm.%. Ve vrstvě NH je přítomnost železa patrně opět ve formě železitých pigmentů.

Z výsledků není u etalonu patrná viditelná interakce mezi NH a korozní vrstvou, která by vedla ke stabilizaci korozní vrstvy. Na rozhraní nátěr – korozní vrstva byla prokázána přítomnost prvků P a Ca, které jsou v literatuře také popisovány jako součást antikoročních pigmentů.

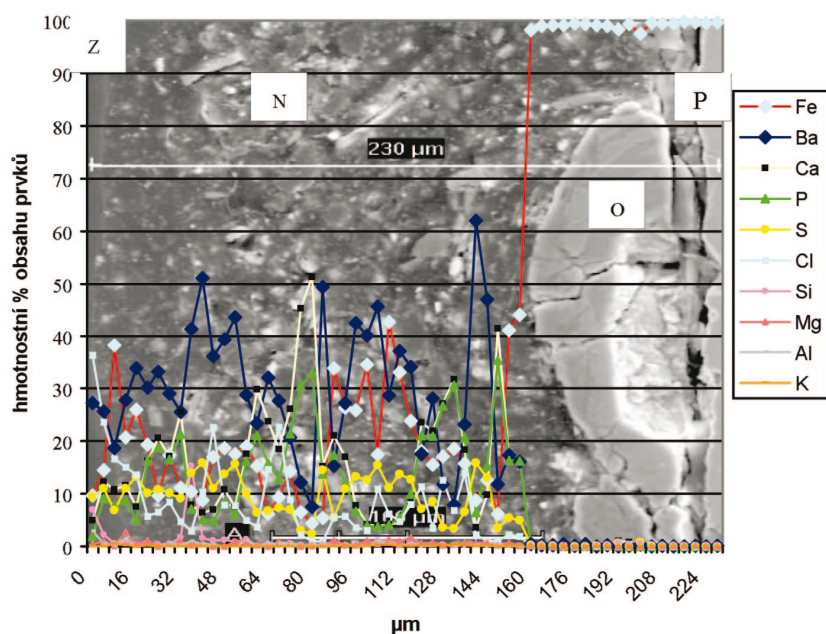
Stejně jako u NH Hammerite lze na základě předpokládaného výskytu antikoročních pigmentů, z údajů odborné literatury a ze závislosti mezi jednotlivými prvky v obrázcích vyslovit hypotézu, že se jedná o antikoroční pigment. Může se jednat o fosforečnan

modifikovaný vápníkem (fosforečnan vápenatý) v obsahu cca 31 hm.% (Obr. 6, Tab. II). Z výsledků provedených zrychlených zkoušek korozní odolnosti se dá usuzovat, že se jedná o dihydrogenfosforečnan, který, ač je antikoročním pigmentem, má nežádoucí vliv na puchýřkování nátěrů. Jako nejvhodnější antikoroční pigment z této skupiny se jeví hydrogenfosforečnan vápenatý, který tyto nežádoucí vlastnosti nemá. Fosforečnan vápenatý, jež velmi snadno reaguje s oxidem železitým Fe_2O_3 , se používá také v odrezovacích roztocích. Z tabulky II je patrný vysoký obsah síry a baria, které lze označit za síran barnatý, používaný jako kvalitní plnivo do NH.

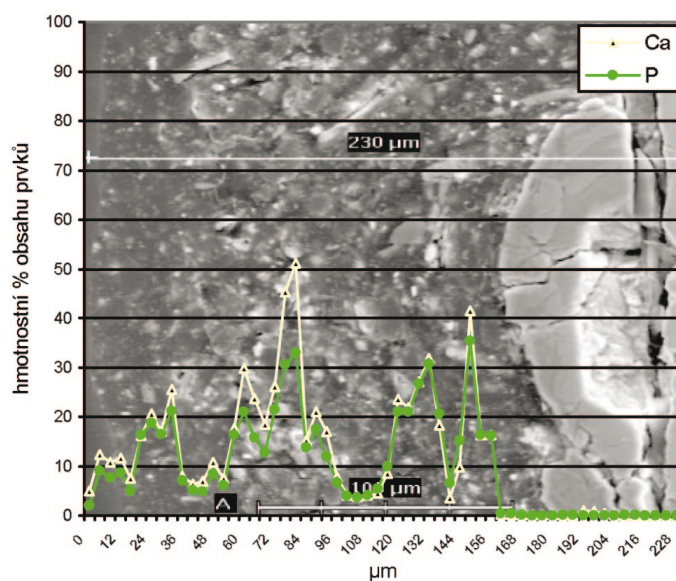
Na Obr. 7 je analyzován vzorek s NH nanesenou na zkorodovaném povrchu kovu a vystavené v korozním prostředí s SO_2 . V legendě v pravé části obrázku jsou vyneseny analyzované prvky postupně od železa, které mělo nejvyšší zastoupení až po stopové prvky. Na vzorku s NH nanesenou na zkorodovaném povrchu kovu po expozici v prostředí s SO_2 je stav obdobný jako na předchozím vzorku etalonu. Obsah železa ve vrstvě NH však vzrostl na úroveň kolem 24 hm.%. Zvýšení přítomnosti železa je zřejmě zapříčiněno prokorodováváním vrstvy NH. To také napovídá o neúčinnosti nátěrového systému a případné stabilizace.

II: Průměrné orientační hodnoty prvků a pravděpodobným sloučenin prvků obsažených v NH Antirezín

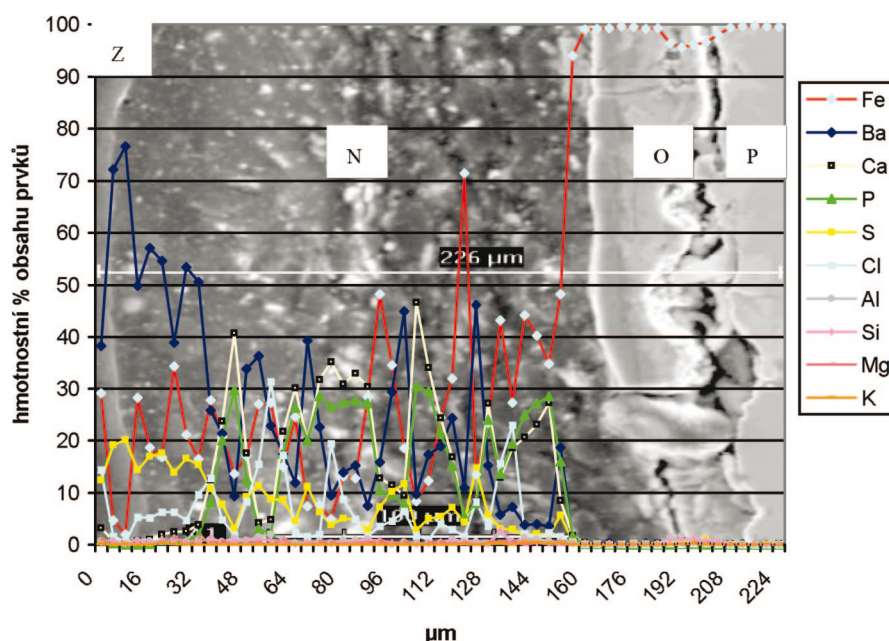
	vzorek s NH na zkorodovaném povrchu etalon [hmotnostní %]	vzorek s NH na zkorodovaném povrchu po expozici v prostředí SO ₂ [hmotnostní %]
fosforečnan vápenatý	31	31
síran barnatý	38	35
železo	19	26
ostatní prvky	11	9



5: Vzorek etalonu s NH Antirezín, prvkové složení v celém průřezu ve vrstvách: N – nátěrová hmota, O – korozní vrstva, P – plech, Z – zalévací hmota



6: Vzorek etalonu s NH Antirezín, průběh obsahu prvků P a Ca ve zkoumaném průřezu



7: Vzorek s NH Antirezín po zkoušce v SO_2 , prvkové složení v celém průřezu ve vrstvách: N – nátěrová hmota, O – korozní vrstva, P – plech, Z – zalévací hmota

4. ZÁVĚR

Článek se zabýval hodnocením stabilizace koroze NH Hammerite a Antirezín metodou hodnocení změny odolnosti vybraných NH nanesených na nezkorodovaný a na zkorodovaný povrch kovu, po 30denní expozici v kondenzační komoře s SO_2 a metodou hodnocení změny prvkového složení jednotlivých vrstev u zkorodovaných vzorků po 30denní expozici v kondenzační komoře s SO_2 .

Jeho cílem bylo zjistit, zda výše uvedené NH lze použít na zkorodovaný povrch při minimální změně odolnosti nátěru oproti použití na povrch čistý a přispět k objasnění principu stabilizace korozní vrstvy.

Z hodnocení změny odolnosti vybraných NH nanesených na čistý a na zkorodovaný povrch kovu po 30denní expozici v kondenzační komoře s SO_2 vyplývá, že antikorozi ochrana poskytovaná vzorkům oběma NH je na zkorodovaném povrchu výrazně horší, než na povrchu nezkorodovaném. Změna povrchu se výrazněji projevila při zhoršení odolnosti u NH Hammerite.

Hodnocení stabilizace zkorodované vrstvy s využitím prvkové analýzy na SEM prokázalo u NH Hammerite přítomnost prvků podílejících se na jejím antikorozním působení v korozní vrstvě. Jednalo se o prvky Ca, Zn a P s hm% výskytem až 2 % (Ca), 4,8 % (Zn), 1,8 % (P), které jsou obecně součástí antikorozních pigmentů. V NH Antirezín byly nalezeny prvky P a Ca, avšak pouze ve vrstvě NH.

Z provedené mikroanalýzy prvků na SEM však ne-

bylo možné stanovit přesnou sloučeninu případných antikorozních pigmentů, avšak na základě předpokládaného výskytu antikorozních pigmentů, z údajů odborné literatury a ze závislosti mezi jednotlivými prvky v obrázcích lze vyslovit hypotézu, že se jedná o antikorozi pigmenty, které však podle výsledků zrychlené zkoušky korozní odolnosti neměly tak významný vliv na stabilizaci zkorodovaného podkladu pod NH. Pro přesné určení o jaké sloučeniny jde, by bylo vhodné použít např. metodu rentgenové difrakční analýzy.

V NH Hammerite se mohlo jednat o antikorozi pigmenty:

- sloučenina zinku a fosforu (fosforečnan zinečnatý) s obsahem cca 20 hm.%,
- sloučenina Si a Ca s obsahem cca 30 hm.%.

V NH Antirezín se mohlo jednat o antikorozi pigment:

- směsný oxid fosforečný a vápenatý v obsahu cca 31 hm.%.

Souhrnně lze konstatovat, že NH určené výrobcí přímo na zkorodované povrchy kovů sice mohou oproti standardním typům NH korozi zpomalit, ale dle výše popsaného experimentu jim neposkytují dostatečnou protikorozi ochranu. Metodika by měla být rozšířena o porovnání se standardními typy NH.

SOUHRN

Článek se zabývá hodnocením stabilizace koroze oceli nátěrovými hmotami, určenými výrobcí přímo na zkorodovaný povrch. Vzorky oceli s nátěrovými hmotami nanesenými na zkorodovaný a nezkorodovaný povrch byly testovány v laboratorních podmínkách dle příslušných norem. Po zkouškách byly hodnoceny projevy koroze a byla provedena analýza prvkového složení metalografických výbrusů vzorků s cílem objasnění mechanismu stabilizace koroze a zhodnocení její účinnosti.

koroze, stabilizace koroze nátěrovými hmotami, korozní zkoušky

LITERATURA

- internet: <http://www.antirezin.com/cz/ar/show.php>;
<http://www.commenda.cz/hammerite>
- POLEDNO, M., KALEDOVÁ, A.: Antikorozní pigmenty pro ekologické nátěrové hmoty. CHEM-magazín, 3(12), 2-4 (2002). ISSN 1210-7409.
- KALEDOVÁ, A.: Technologie nátěrových hmot I.: Pigmenty a plniva pro nátěrové hmoty, Univerzita Pardubice, Pardubice, 2003.
- YAMASHITA, M., MIYUKI, H., MATSUDA, Y., NAGANO, H. AND MISAWA, T.: The long-term growth of the protective rust layer formed on weathering steel by atmospheric corrosion during a quarter of a century. Corros. Sci., 1994, 36, 283–299.
- DUNN, D. S., BOGART, M. B., BROSSIAAND, C. S. AND CRAGNOLINO, G. A.: Corrosion of iron under alternate wet and dry conditions. Corrosion, 2000, 56, 470–488.
- KALEDOVÁ, A.: Metody testování vlastností organických povlaků, Díl I., Korozně inhibiční účinnost organických povlaků, Univerzita Pardubice, Pardubice 2001.
- ČSN 03 8131: Korozní zkouška v kondenzační komoře
- ČSN EN ISO 1514: Nátěrové hmoty – Normalizované podklady pro zkušební nátěry.
- ČSN ISO 8501-1: Příprava ocelových povrchů před nanesením nátěrových hmot a obdobných výrobků – Vizuální vyhodnocení čistoty povrchu – Část 1: Stupně zarezavění a stupně přípravy ocelového podkladu bez povlaku a ocelového podkladu po úplném odstranění předchozích povlaků
- ČSN EN ISO 3231: Nátěrové hmoty – Stanovení odolnosti vlhkým atmosférám s obsahem oxidu siřičitého.
- ČSN EN ISO 4628-1, 2, 3: Nátěrové hmoty – Hodnocení degradace nátěrů

Adresa

Ing. Aleš Dvořák, Doc. Ing. Marta Ščerbejová, CSc., Ústav techniky a automobilové dopravy, Mendelova zemědělská a lesnická univerzita v Brně, Zemědělská 1, 613 00 Brno, Česká republika, e-mail: dvorak@men-delu.cz