

Corrosie modelling tool en high throughput aanpak accelereren het slimme design en testen van nieuwe metallische coatings

Atmosferische corrosie

Atmosferische corrosie is een complex proces en omvat heel wat verschillende chemische, elektrochemische en fysische processen aan het grensvlak tussen de gas, vloeistof en vaste fase. Wat atmosferische corrosie zo complex maakt is dat al deze processen optreden in al deze drie fasen en aan de interface tussen de verschillende fasen (1).

Metallische coatings ter bescherming van staal

Het corrosiemechanisme van zinkgebaseerde galvanische coatings is reeds veelvuldig bestudeerd. Ze bieden een zeer goede bescherming van staal tegen corrosie door enerzijds de kathodische protectie en anderzijds de barrière eigenschappen. De zink coating vormt een fysische barrière waardoor het onderliggend staal geïsoleerd wordt van de corrosieve omgeving. Bovendien zullen de corrosieproducten die gevormd worden door corrosie van de metallische coating, een beschermende laag kunnen vormen waardoor de corrosiesnelheid verder afneemt en de bescherming tegen corrosie herstelt op plaatsen waar de coating beschadigd is. De zinklaag biedt ook kathodische bescherming van het onderliggend staal op plaatsen waar de metallische coating beschadigd is (krassen, cut-edge, gaten, enz.) door het preferentieel oplossen van de metallische coating in plaats van het staalsubstraat zelf.

OCAS, het Onderzoek Centrum voor de Aanwending van Staal, heeft reeds heel wat ervaring en kennis opgebouwd over de ontwikkeling en het corrosiegedrag van metallische coatings. De volledige ontwikkeling van nieuwe metallische coatings vergt heel wat tijd waardoor het hele proces, beginnend vanaf het concept van de metallische coating tot het testen van de eigenschappen van industrieel

geproduceerd materiaal, lang wordt. De oorzaak hiervan zijn vaak tijdrovende lange termijn corrosietesten in zowel lab als outdoor condities, waardoor de time-to-market lang is en het volledige onderzoekstraject bijgevolg heel duur wordt.

Versnelde corrosietesten

Verschillende versnelde corrosietesten worden courant gebruikt in de industrie: om het prestatievermogen van metallische coatings te beoordelen. De meest gebruikelijke test geciteerd in technische specificaties is de zoutnevel test (EN ISO 9227). Deze methode bestaat erin test specimen bloot te stellen aan een zoutnevel om vervolgens het ontstaan en de ontwikkeling van witte roest (voor zink coatings), zwarte roest (voor aluminium gebaseerde coatings) en rode roest (voor staal substraat) te observeren. De specimen worden continu blootgesteld, bij een hoek van 15° (tegenover de verticale richting) en een temperatuur van 35°C, aan een zoutnevel met een concentratie van 5% NaCl bij een neutrale pH na condensatie. Het corrosiegedrag van de specimen wordt opgevolgd door een quotatie te geven aan het percentage van het aangetaste oppervlak door corrosie.

Echter geeft deze test enkel een vergelijking van aantasting van de metallische coating door corrosie en geeft deze test geen beeld over het reële corrosiegedrag wanneer de coatings blootgesteld worden aan specifieke service condities. Daarom zijn er ook complementaire versnelde corrosietesten beschikbaar en kunnen cyclische testen uitgevoerd worden om de meest geschikte coating te selecteren voor de specifieke toepassing (landelijk, industrieel, marine, enz.). Een voorbeeld hiervan is de cyclische vochtigheidstest (DIN EN ISO 6270-2), waar het specimen blootgesteld wordt aan een temperatuurcyclus van 24 uur: 8 uur bij 40°C, gevolgd door 16 uur bij

20°C. De kast wordt niet geventileerd en blijft permanent bij 100% relatieve vochtigheid (RH = 100%). Een waterreservoir verzekert een permanente condensatie van stoom op de verticaal gepositioneerde specimen. Het voorkomen en ontwikkeling van corrosieproducten afkomstig van de metallische coating en de rode roest, afkomstig van het staalsubstraat, worden opgevolgd.

Modelleren van het corrosieproces

Simulatie geassisteerde engineering kan leiden tot een significante versnelling en een kostenreductie van de ontwikkeling van nieuwe coatings. Dit is de reden waarom OCAS deelgenomen heeft aan het Europese RFCS project "AtCorAS" (RFSR-CT-2011-00015) over 'Modelling of atmospheric corrosion of steel protected by aluminium-based alloys, applied by hot dip processing' (2).

De focus van dit project was het mechanisme van atmosferische corrosie te onderzoeken en te begrijpen. Dit aan de hand van modelering tools die ontwikkeld zijn voor de voorspelling van het (atmosferisch) corrosiegedrag van aluminium gebaseerde coatings op staal.

Gebruikmakende van een hot dip proces simulator, leverde OCAS metallische coatings met verschillende samenstelling inzake aluminium, zink en magnesium aan de andere partners van het project. De metallische coatings werden gekarakteriseerd met oppervlakteanalyse technieken om de exacte samenstelling en de microstructuur van de metallische coating te bepalen (Figuur 1).

Door de andere partners in het project werden de metallische coatings gekarakteriseerd, gebruik makend van een uitgebreide set van oppervlakteanalysetechnieken en elektrochemi-



Figuur 1. Microstructuur van AlZnMg metallische coating op staal (SEM opname, cross-sectie).

sche technieken met het oog op het verschaffen van informatie over de samenstelling van de metallische coating, microstructuur, lokaal en globaal elektrochemisch gedrag, pH-distributie en vaste corrosieproducten aanwezig op het corroderend oppervlak in tijd en ruimte.

Het globale elektrochemische gedrag werd bestudeerd door polarisatiecurven op te nemen voor staal en de verschillende metallische coatings in NaCl oplossingen, en wordt getoond in Figuur 2. In atmosferische corrosie zal tijdens de droge fase de zoutconcentratie substantieel toenemen, tot en met verzadiging. Daarom werd in het onderzoek de invloed van chloride in een ruim concentratiegebied op het polarisatiegedrag van de AlZnMg metallische coatings onderzocht, zoals getoond in Figuur 2a. De toenemende chlorideconcentratie heeft een duidelijke invloed op het in oplossing gaan van de metallische coating, met name een versnelling van oplossen bij toenemende chloride concentratie, met een shift van de openklemspanning in de negatieve richting.

Ook werd een positief effect aange-toond van de toevoeging van zink aan de aluminium gebaseerde metallische coating. Meer bepaald, de toevoeging



Figuur 3. Geautomatiseerde parameter screening, d.m.v. scanning flow cell, geeft corrosietesten een boost.

van zink verschuift de openklempotentiaal naar meer negatieve waarden, dewelke de metallische coating meer opofferend maakt en de kathodische eigenschappen van de metallische coating ter bescherming van het onderliggende staal tegen corrosie verbetert. Uit de polarisatiecurven werden ook de kinetische parameters van de electrode reacties afgeleid. Deze input werd gebruikt om een model te ontwikkelen.

High throughput screening van corrosie-eigenschappen

Om het groot aantal elektrochemische experimenten die nodig zijn in corrosieonderzoek, zoals o.a. elektrolyt samenstelling en pH, te beperken, kan men ook gebruik maken van een nieuwe elektrochemische tool, namelijk een scanning flow cel (3). Deze laat toe een high throughput screening van corrosie-eigenschappen uit te voeren en sleutelparameters te definiëren die aangepast zijn aan reële blootstelling. In het begin werd deze set-up geoptimaliseerd om semi-automatisch een parameter screening uit te voeren voor het in oplossing gaan van zink bij variabele condities (4). Momenteel is er een bijkomende automatisatie ingebouwd en is de reproduceerbaarheid verbe-

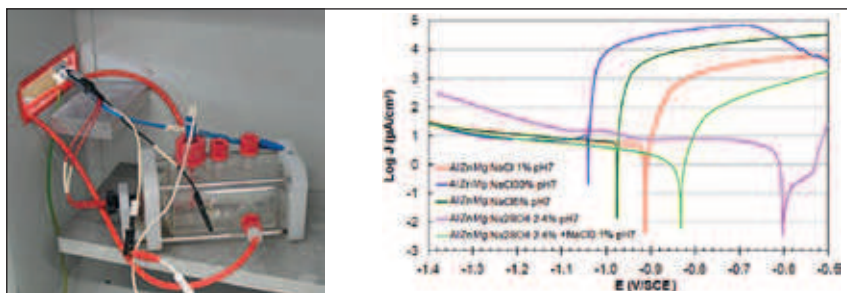
terd. De micro-cel is verder verbeterd en de detectie is niet meer beperkt tot enkel zink.

Corrosieonderzoek dat verder gaat dan standaard materiaaltesten

Gebaseerd op de experimentele resultaten werd door één van de partners een lokale numerieke modelering tool ontwikkeld dewelke gebaseerd is op massabalans vergelijkmogelijkheden en een potentiaalmodel. Het model is een mechanistisch multi-ion numeriek model hetwelk o.m. rekening houdt met transport en reacties van de verschillende deeltjes in oplossing, kinetische parameters van de elektro-dereacties (uit de polarisatiecurven), diffusiecoëfficiënten en snelheidsconstanten van de chemische reacties (uit literatuur).

Cut-edge corrosie is ook bestudeerd met quasi-simultane SVET (scanning vibrating electrode technique) en SIET (selective ion electrode technique) metingen over de snijrand. De bestudeerde snijrand geometrie is een staal-substraat (dikte 800 μm), aan beide zijden gecoat met een 20 μm AlZnMg metallische coating. SVET en SIET lokale elektrochemische metingen zijn uitgevoerd met het doel de evolutie van de corrosieactiviteit van de metallische coatings op te volgen, samen met de gepaard gaande pH-wijzigingen (5; 6). De hoogste pH aan het oppervlak van de kathode is ca. 10,3 en de laagste pH-waarde aan de anode is ca. 4,9. In dit voorbeeld werd er gevonden dat de pH-verdeling over de metallische coating niet symmetrisch is: de pH is lager boven de meer actieve zijde van de snijrand, terwijl de tweede zijde helemaal niet actief is. Het pH verschil tussen de actieve en niet-actieve zijden is ~ 2 pH-eenheden. Dit effect werd goed gereproduceerd door de simulaties, weergegeven in figuur 4b. Deze resultaten geven waardevolle input voor de kalibratie en validatie van het lokale model.

Het lokale model laat ook toe de distributie van corrosieproducten in kaart te brengen. Gebaseerd op de analyse van de corrosieproducten, gedetecteerd op verschillende locaties aan de



Figuur 2. a) Elektrochemische test set-up, gebruikt voor opmeten polarisatiecurven, b) Polarisatiecurven van AlZnMg metallisch gecoat staal in NaCl oplossingen met verschillende concentraties (pH 7).

de effecten van de verschillende legeringselementen van de hot dip coating op de microstructuur. Het project heeft ook de elektrochemische reactiviteit getoond van de verschillende aluminium gebaseerde legeringen in chloride en chloride-vrije omgevingen. Nu begrijpen we veel beter de rol van de metallische coating en samenstelling van het elektrolyt op het corrosiegedrag van gecoat staal.

Dit opent perspectieven die verder gaan dan standaard materiaaltesten in de productontwikkeling van nieuwe metallische coatings en legeringen. De combinatie van modelering, high throughput en validatie leidt naar een versnelde productontwikkeling en het voorspellen van real-life gedrag van deklagen en oppervlakken.

Referenties

1. C. Leygraf, T. E. Graedel. Atmospheric corrosion, New York, Wiley-Interscience, 2000, 9.
2. J. Deconinck, O. Dogikh, K. Van den Bergh, J. De Strycker, C. Allély, A. Bastos, A. Oliveira, M. Zheludkevich, M. Ferreira, S. Lamaka, B. Van Den Bosch. Modelling of atmospheric corrosion of steel protected by aluminium based alloys, applied by hot dip processing (ATCORAS), Brussels, Grant Agreement RFSR-CT-2011-00015, 2015.
3. C.A. Laska, S.O. Klemm, K.J.J. Mayrhofer, M. Madani, J. De Strycker. Effect of chloride and sulfate on zinc corrosion investigated by a scanning flow cell system with dynamic electrolyte change, Istanbul, Eurocorr, 2012.
4. C.A. Laska, M. Auinger, P.U. Biedermann, D. Iqbal, N. Laska, J. De Strycker, K.J.J. Mayrhofer. Effect of hydrogen carbonate and chloride on zinc corrosion investigated by a scanning flow cell system, Electrochimica Acta, 2015, 159, 198-209.
5. A. Alvarez-Pampliega, M.G. Taryba, K. Van den Bergh, J. De Strycker, S.V. Lamaka, H. Terryn. Study of local

Na⁺ and Cl⁻ distributions during the cut-edge corrosion of aluminum rich metal-coated steel by scanning vibrating electrode and micro-potentiometric techniques, Electrochimica Acta, 2013, 102, 319-327.

6. M.G. Taryba, K. Van den Bergh, J. De Strycker, O. Dolgikh, J. Deconinck, S.V. Lamaka. Novel use of a micro-optode in overcoming the negative influence of the amperometric micro-probe on localized corrosion measurements, Corrosion Science, 2015, 95, 1-5.

Auteurs

Krista Van den Bergh, Joost De Strycker, Surfaces department OCAS.

Voor meer informatie:

OCAS

Rob van de Coevering



TQC PowderTAG

Thickness Analysing Gauge

- Meet op elke metalen ondergrond, ongeacht vorm, model, afmeting
- Meet poedercoating dikte voor en na het uitharden
- Meet nauwkeurig, tot wel 300µm

Vision on quality
www.tqc.eu



Molenbaan 19 | 2908 LL Capelle a/d IJssel | NL | T +31(0)10 - 79 00 100 | F +31(0)10 - 79 00 129 | E info@tqc.eu | W www.tqc.eu



2/3 du hall d'exposition déjà réservé

Les entreprises suivantes démontrent déjà qu'elles fournissent un travail ou des produits efficaces, rapides et qualitatifs dans le domaine des revêtements:

Agfa Labs * Airblast * Allo Industry * Almaplast * Alter Eco * Analis * BCA * Bekkers Metaalspuitwerken * Belgium Coatings * Belmeko * C&T Technics * Caldic * Chemetall * Citaku * CSB2 * CZL Tilburg * Duthoo * Ecovision * Erichsen * Estee Industries * Euromat * Glasbeek Finish * HaTwee * Haërtha * Helmut Fisher Meettechnieken * Inplasco * Kluthe * Koti Nabo * Labomat * Lakkerij Vandereydt * Louage & Wisselincx * Magistor * Materia Nova * Mavom * MFI * Nelco * Novasoft * Oerlikon Balzers * Omya * Overveld Coating * Oxyplast * Packo * Phibo Industries * Railtechniek van Herwijnen * Sima * Sirris * Sofel * Straaltechniek International * Technochim * Te Winkel Group * Thermoclean * TQC * Vito * Weert Groep * WSB * WVT * Zandleven * Zinacor (liste clôturée le 15/11/2016)

Une réduction pour réservation anticipée est en vigueur jusqu'au 31 décembre 2016 !

Réservez dès à présent votre stand auprès de Madame Ria van den Bogaert (ria@eurofinish.be, +32 (0)497 05 07 54). Vous trouverez toutes les informations utiles relatives à votre participation sur notre site web www.eurofinish.be.