

**Corrosion Protection of Metals by Phosphate Coatings
and Ecologically Beneficial Alternatives
-Properties and Mechanisms-**

A Dissertation submitted to the
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY
for the Degree of
Doctor of Technical Science



presented by

Duan WENG

M.Sc. Dalian Institute of Technology

born Nov. 01, 1957

citizen of PR China

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. H. Böhni, examiner

Prof. Dr. N. Spencer, co-examiner

ABSTRACT

The corrosion and protection characteristics of inorganic zinc and manganese phosphate coatings in aqueous solution have been examined by physical methods, accelerated corrosion tests and electrochemical polarization and impedance measurements. Some water-soluble organic films have been evaluated for the temporary protection of metal parts as the ecologically beneficial alternatives to phosphate coatings. The results show that zinc phosphate is a better insulator than manganese phosphate, but the porosity of the former is inferior to that of the latter. In neutral and alkaline solutions the anodic current of both zinc and manganese phosphates decreases and their open potential moves in a positive direction. In acidic medium both the polarization current and the open potential are close to those of the substrate. Confirmed by the impedance measurements, the corrosion of phosphated steel in acidic solution is controlled by a dissolution reaction, in neutral medium is first reaction controlled then diffusion controlled, and in alkaline environment only diffusion controlled. The insulation of acrylate+copolymer, epoxy and inhibitor+bonding materials is superior to that of zinc or manganese phosphates. In general, most of the alternatives can afford a better temporary protection for metal parts compared to inorganic phosphate coatings.

The corrosion failure of inorganic phosphate coatings is mainly induced by the electrochemical dissolution of the substrate. This electrochemical process initiates at the bottom of the pores within the coating. In neutral solution, the hydrolysis of corrosion products decrease the pH value of the solution in the anodic zone, resulting in an acidic dissolution of phosphate coatings. At the same time, the depolarization of oxygen increases the pH value in the cathodic zone, causing an alkaline hydrolysis of phosphates. The protection ability of phosphate coatings primarily results from the chemical stability of phosphate and its insulating property. By hindering the penetration of aggressive ions, the mechanical barrier plays an important role in the protection mechanism of the phosphate coating. Regarding ecological benefit, satisfactory protection, lower costs and simple processing, dicarbonate, epoxy, acrylate+copolymer, inhibitor+bonding materials and organic phosphate can be recommended as alternatives to inorganic phosphate coatings. One of these alternatives, the dicarbonate film, has been successfully used for the temporary corrosion protection of about 13 millions drill bits and insert tools per year in the whole worldwide production of the HILTI corporation.

ZUSAMMENFASSUNG

Ziel dieser Arbeit ist die Untersuchung der Korrosionsschutzmechanismen von Mangan- und Zinkphosphatbeschichtungen sowie die Evaluation umweltfreundlicher Alternativen.

Die physikalischen Eigenschaften, das Korrosionsverhalten und die Schutzcharakteristik von Zink- und Manganphosphatbeschichtungen sowie verschiedener umweltfreundlicher alternativer Beschichtungen auf niedriglegiertem Werkzeugstahl 55SiMo8 werden durch Impedanzmessungen, elektrochemische Polarisation, Metallographie und Rasterelektronenmikroskopie sowie beschleunigte Korrosionstests ermittelt.

Die Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

Zink- und Manganphosphatbeschichtungen sind kristalliner Natur, während die organischen Alternativprozesse amorphe Filme erzeugen. Die Körner der Manganphosphatbeschichtungen sind klein, gleichmässig in den Ausdehnungen und dicht beieinander. Im Vergleich dazu sind die Zinkphosphatkristalle grösser, lockerer und bulky. Im Mittel sind die anorganischen Phosphatbeschichtungen dicker als die alternativen Filme. Die Manganphosphate sind dunkelgrau, Zinkphosphate hellgrau. Die meisten alternativen Beschichtungen erscheinen als transparente Filme. Zink- und Manganphosphate weisen rauhere Oberflächen als die alternativen Beschichtungen auf. Die Porosität der Zink- und Manganphosphate liegt bei etwa 1,2 % respektive 0,7 %. Die Isolation der getesteten Beschichtungen ist dickenabhängig. Nach einer Versiegelung der Phosphatschichten mit Rostschutzöl, steigt das Durchbruchpotential auf den dreifachen Wert an. Die Mikrohärtigkeit der Zink- und Manganphosphatschichten liegt bei Vickershärten von 140 HV_{0,01} bzw. 220 HV_{0,01}. Zudem ist die Adhäsion kristalliner Phosphatbeschichtungen höher als die der amorphen Schichten.

Im Salzsprühtest ergeben sich für beschichtete Proben geringere mittlere Abtragsraten als für entsprechende Substratproben. Vergleichbar ergibt die Gewichtszunahme den gleichen Trend wie der Gewichtsverlust. Der Schutz durch Phosphatbeschichtungen kann durch Vorbehandlung mit Öl markant verbessert werden. Im Speziellen wurde die Eignung des Salzsprühtests zur

Bestimmung des Schutzes durch anorganische und alternative Beschichtungen gesichert.

In 0.5M NaCl zeigen die phosphatierten Proben eine anodische, aktive Auflösung während mit Beschichtungen aus Epoxy, Acryl und Polymer passives Verhalten ermittelt wurde. Alle beschichteten Proben verlieren ihre passive Eigenschaft in 0.1M NaOH. Im Gegensatz dazu zeigen alle Beschichtungen aktive Auflösung in 0.1M H₂SO₄. Der anodische Strom beschichteter Proben variiert mit der Filmdicke und dem Beschichtungstyp. Im Mittel ist der anodische Strom der Manganphosphate geringer als derjenige der Zinkphosphate. Der anodische Strom der alternativen Schichten ist geringer im Vergleich zu den anorganischen Phosphatverbindungen. Gleichzeitig verschiebt sich das freie Korrosionspotential aller getesteten Beschichtungen zu positiveren Werten bezogen auf das Substrat.

Gemäss den Resultaten der Impedanzmessungen ist der Polarisationswiderstand der meisten Alternativbeschichtungen höher als derjenige der anorganischen Phosphate. Im Mittel wird der grösste Polarisationswiderstand in alkalischen Medien und nicht etwa in neutralen Lösungen gefunden. Phosphatbeschichtungen zeigen sehr geringe Polarisationswiderstände in sauren Lösungen, was auf schlechten Schutz in diesen Umgebungen hinweist. Aus den Impedanzspektren kann für die meisten Beschichtungen eine Warburgsche Diffusionsimpedanz bestimmt werden, welche mit den verwendeten Versuchslösungen variiert. Beispielsweise wird in 0.1M NaOH ein halbunendlicher Diffusionsprozess gefunden. In neutralen Lösungen beobachtet man eine Diffusion mit endlichem Diffusionsweg. In sauren Lösungen konnte schliesslich bei den meisten Proben keine Diffusion ermittelt werden.

Basierend auf diesen Resultaten werden der Korrosionsablauf und die Schutzmechanismen der anorganischen Phosphatbeschichtungen diskutiert. Bestätigt durch elektrochemische Testmethoden und beschleunigte Korrosionstest erfolgt das Versagen durch Korrosion bei Zink- oder Manganphosphatbeschichtungen hauptsächlich aufgrund der elektrochemischen Auflösung des Substrates am Grund der Poren der Beschichtung. Mit anderen Worten wird die Korrosion von phosphatbeschichteten Proben generell am Substrat in den Poren einsetzen. Die Hydrolyse der Korrosionsprodukte führt zu einem Absinken des pH-Wertes um den anodischen Bereich, was zu einer Säureauflösung der anorganischen Phosphate führt. Gleichzeitig führt die

Depolarisation des Sauerstoffs zu einer Verringerung des pH Wertes im kathodischen Bereich, sodass eine alkalische Hydrolyse von Zink und Manganphosphat erfolgt.

Die Schutzwirkung anorganischer Phosphate ist durch die chemische Stabilität der Beschichtungen, deren Isolation, sowie deren Wirkung als mechanische Barriere bedingt. Falls die Beschichtung durch Ölbehandlung versiegelt wird, führt die Adsorption zu einem weiteren Anstieg des Korrosionsschutzes. Das Penetrieren aggressiver Ionen zum Substrat wird durch diese Barriere behindert, sodass die Korrosionsreaktion zwischen Stahl und Elektrolyt als Folge der Isolation nur schwerlich stattfinden kann. An Hand der Polarisationskurven und der Impedanzspektren konnte keine Passivierung und Adsorption in normalen Elektrolyten ermittelt werden.

Mit Blick auf ökologische Vorteile, gewünschten Schutz, geringe Kosten und einfache Anwendung wurden alternative Beschichtungen evaluiert, welche zeitweisen Schutz für Maschinenteile bieten. Durch Experimente wurde bestätigt, dass diese alternativen Beschichtungen einen ausreichenden Schutz für industrielle Anwendungen aufweisen. Ihnen allen ist gemeinsam, dass sie auf Bädern mit Wasser als Lösungsmittel aufbauen und in geschlossenen Kreisläufen mit geringen Abfallmengen arbeiten. Dies ist sehr vorteilhaft für die Prozessführung und einen aktiven Umweltschutz. Zudem können diese Filme bei Raumtemperatur aufgebracht und sämtliche Teilprozesse in einem Schritt ausgeführt werden. Hindurch werden nicht nur die Produktionskosten gesenkt sondern auch die Arbeitsplatzbedingungen verbessert.

Aufgrund der in dieser Arbeit erzielten Resultate sind die organischen Phosphate, Dicarbonate, Epoxy, Inhibitor und Kontaktmittel und die Acrylate und Polymere als Alternativen zur Substitution der anorganischen Phosphatbeschichtungen zur vorübergehenden Beschichtung von Maschinenteilen und Werkzeugen zu empfehlen. Zusätzlich können die organischen Phosphate als Vorbehandlung für nachfolgend aufgebrauchte Anstriche eingesetzt werden. Der schwarze Acrylat+Polymer Film kann nicht nur als Schutz sondern auch zur Dekoration von Maschinenteilen verwendet werden. Wegen seiner hervorragenden Korrosionsbeständigkeit in sauren oder alkalischen Lösungen kann Epoxy in zahlreichen Umgebungen für den zeitweisen Schutz eingesetzt werden.

Seit 1994 wird eine dieser alternativen Beschichtungen, die wasserlöslichen Dicarbonate, bei der HILTI AG als Ersatz für die anorganische Phosphatbeschichtung und deren Ölversiegelung eingesetzt. Nachdem dieses System eingeführt worden ist, hat sich der Austoss an festem Schlamm einer einzigen Produktionsstätte um mehr als 50 Tonnen verringert. Der Ölverbrauch sank um 10 Tonnen und die Abwassermenge verringerte sich um 40000 m³ pro Jahr. Inzwischen hat dieses Beschichtungssystem die anorganische Phosphatierung und Ölversiegelung in den HILTI-Werken ersetzt. Es wird für den Schutz von ca. 13 Millionen Bohrern und Einsatzwerkzeugen Jahr für Jahr verwendet. Dabei gewährleistet es nicht nur einen guten Schutz sondern schont auch die Umwelt. Die Produktionskosten konnten durch die Beschichtung bei Raumtemperatur gesenkt werden.