

tom 65
11 • 2022
listopad

ISSN 0473-7733
e-ISSN 2449-9501

cena 44 zł (w tym 8% VAT)

MIESIĘCZNIK

ochrona przed korozją

**Corrosion
Protection**



WYDAWNICTWO
SIGMA-NOT



**GALVANO
PARTNERS**

Jedynie takie w Polsce!
CENTRUM BADAWCZO-ROZWOJOWE

**NOWE
CENTRUM
JUŻ
OTWARTE!**



Doskonale powierzchnie to nasza pasja

 **42 250 82 30**

www.galvanopartners.pl
biuro@galvanopartners.pl



Innowacje dla Klienta

„GALWA-KOR” Sp. z o.o. jest firmą, działającą na rynku polskim od ponad 25 lat, oferującą usługi w zakresie nakładania galwanicznych powłok cynkowych oraz powłok stopowych cynk-nikiel. Wykorzystujemy światowe i innowacyjne rozwiązania w zakresie techniki i technologii. Stosujemy wysokojakościowe technologie nakładania powłok w kąpielach alkalicznych o bardzo dużej równomierności grubości powłoki i wysokim efekcie dekoracyjnym.

„GALWA-KOR” Sp. z o.o. celem zapewnienia jakości i spełnienia wszelkich wymogów środowiskowych, posiada wdrożony i certyfikowany przez TÜV NORD Zintegrowany System Zarządzania wg ISO 9001:2015 oraz ISO 14001:2015.

Naszym Klientom oferujemy usługę nakładania **powłok cynkowych** oraz **powłok stopowych cynk-nikiel**, zarówno na automatach bębnowych, jak i automatach zawieszkowych. W 2020 roku uruchomiliśmy automat zawieszkowy do nakładania powłok stopowych cynk-nikiel. Powłoki stopowe cynk-nikiel nakładamy w technologii alkalicznej (z udziałem niklu w przedziale 12-16%).

Dzięki nowoczesnym rozwiązaniom technologicznym oferujemy wszystkie barwy powłok chromianowych dla obu rodzajów nakładanych przez nas powłok: transparentną, grubopowłokową, irydującą, czarną. Indywidualnie, w zależności od stawianych wymagań, wszystkie powłoki możemy poddawać obróbce dodatkowej w postaci uszczelnienia lub woskowania. Wszystkie nakładane powłoki wolne są od Cr⁶⁺.

Wszystkie nakładane powłoki są zgodne z wymaganiami dyrektywy RoHS oraz rozporządzeniem REACH.

Miło nam poinformować, że w 2022 roku oddaliśmy do użytkowania nowoczesny kompleks magazynowy o łącznej powierzchni 1500 m².

Łączymy tradycję i nowoczesność.



GALWA-KOR[®]
Sp. z o.o.

GALWA-KOR Sp. z o. o. • ul. Otolińska 25 • 09-407 Płock
tel. +48 (24) 367 10 22, +48 603 047 309 • fax +48 (24) 267 99 59
biuro@galwa-kor.com.pl • www.galwa-kor.com.pl

REDAKCJA / EDITORIAL OFFICE: ul. Chopina 6, pok. 202,
 44-100 Gliwice, tel.: 32 231 02 24 • www.ochronaprzedkorozja.pl
 e-mail: redakcja@ochronaprzedkorozja.pl

ZESPÓŁ REDAKCYJNY / EDITORIAL STAFF:

Redaktor Naczelna: dr hab. inż. Małgorzata Zubielewicz
Z-ca Red. Naczelnej: mgr Małgorzata Śmieszek-Glanc
Redaktorzy tematyczni: prof. dr hab. inż. Janusz Flis,
 prof. dr hab. inż. Danuta Kotnarowska,
 dr inż. Agnieszka Królikowska,
 dr hab. inż. Ginter Nawrat, dr inż. Wojciech Sokólski,
 prof. dr hab. inż. Adam Zybura
Redakcja językowa: Expressis Verbis – jęz. pol.
Redaktor językowy: mgr Grzegorz Sosna – jęz. ang.
Redaktor statystyczny: mgr inż. Anna Trams

RADA NAUKOWA / SCIENTIFIC COUNCIL:

Przewodniczący: prof. dr hab. inż. Witold Gnot, *Polska*
Wiceprzewodniczący: prof. dr hab. Henryk Bała, *Polska*
 prof. Idalina Vieira Aoki, *Brazylia*
 dr inż. Adam Baryłka, *Polska*
 mgr inż. Magdalena Borek-Daruk, *Polska*
 prof. Pier Luigi Bonora, *Włochy*
 dr Henrikas Cesiulis, *Litwa*
 prof. dr rer. nat. Ahmed Abd El-Aziz, *Egipt*
 prof. Lorenzo Fedrizzi, *Włochy*
 prof. João Salvador Fernandes, *Portugalia*
 prof. dr Damien Féron, *Francja*
 prof. dr hab. inż. Janusz Flis, *Polska*
 dr Daniel de la Fuente, *Hiszpania*
 dr hab. inż., prof. PŚ Mariusz Jaśniok, *Polska*
 prof. Andréa Kalendová, *Czechy*
 prof. dr hab. inż. Jacek Kijęński, *Polska*
 prof. Niki Kouloumbi, *Grecja*
 mgr inż. Józef Kozieł, *Polska*
 dr inż. Agnieszka Królikowska, *Polska*
 dr inż. Andrzej Królikowski, *Polska*
 dr Olga Kulikova, *Rosja*
 dr Lech Kwiatkowski, *Polska*
 prof. Vesna B. Mišković-Stanković, *Serbija*
 prof. Roman Nowak, *Finlandia*
 dr hab. inż. Hanna Pokhmurska, *Niemcy*
 dr inż. Tomáš Prošek, *Czechy*
 dr Thadeus Schauer, *Niemcy*
 dr inż. Wojciech Sokólski, *Polska*
 prof. dr hab. inż. Maria Sozańska, *Polska*
 prof. dr hab. inż. Bogdan Szczygieł, *Polska*
 dr Judit Telegdi, *Węgry*
 prof. dr hab. inż. Tadeusz Wierżchoń, *Polska*
 prof. dr hab. inż. Tadeusz Zakroczyński, *Polska*

Czasopismo „Ochrona przed Korozją” jest indeksowane w:
 Master Journal List; Emerging Sources Citation Index, Scopus,
 Baztech, Index Copernicus.

Autor za publikację artykułu w czasopiśmie naukowym „Ochrona przed Korozją” otrzymuje 40 punktów zgodnie z komunikatem Ministra Edukacji i Nauki z dnia 1 grudnia 2021 r. w sprawie wykazu czasopism naukowych i recenzowanych materiałów z konferencji międzynarodowych.

Wersja papierowa czasopisma jest wersją pierwotną (referencyjną).



Czasopismo wydawane we współpracy z Polskim Stowarzyszeniem Korozyjnym
 Czasopismo jest na liście czasopism Europejskiej Federacji Korozyjnej (EFC)



WYDAWCA: Wydawnictwo Czasopism i Książek Technicznych SIGMA-NOT
 Spółka z o.o., ul. Ratuszowa 11, 03-450 Warszawa, tel.: 22 818 09 18,
 www.sigma-not.pl • Nakład (w tym wersja elektroniczna) do 500 egz.

PRENUMERATA: tel. 22 840 30 86, e-mail: prenumerata@sigma-not.pl
 Wskazówki dla Autorów: www.ochronaprzedkorozja.pl

OGŁOSZENIA przyjmują:

• Redakcja: tel. 32 231 02 24, e-mail: redakcja@ochronaprzedkorozja.pl
 • Ewa Sadowska: ochronaprzedkorozja-reklama@sigma-not.pl
 • Dział Reklamy i Marketingu, Warszawa, tel./fax: 22 827 43 65,
 e-mail: reklama@sigma-not.pl
 Za treść reklam i ogłoszeń redakcja nie odpowiada.

OD REDAKCJI

Korozyjne wspomnienia zaduszkowe 339
 — A. Królikowska

ARTYKUŁY NAUKOWE / RESEARCH ARTICLES

Electrochemical characterization of C45 carbon black-H₃PMo₁₂O₄₀-polyvinylidene fluoride system 340

Charakterystyka elektrochemiczna układu sadza węglowa C45-H₃PMo₁₂O₄₀-polifluorek winylidenu
 — K. Giza

Possibility of obtaining lanthanum doped nickel coatings from baths based on deep eutectic solvents 344

Możliwość otrzymania niklowych powłok z dodatkiem lantanu z kąpeli na bazie rozpuszczalników eutektycznych
 — A. Niciejewska, W. Tylus, M. Marczewski, K. Winiarska, B. Szczygieł, J. Winiarski

Electrochemical investigations on corrosivity of de-icing liquids for railway infrastructure 350

Elektrochemiczne badania korozyjności płynów do odladzania infrastruktury kolejowej
 — K. Brzóska, D. Sikorska, S. Krakowiak

OCHRONA PRZED KOROZJĄ W PRAKTYCE / CORROSION PROTECTION IN PRACTICE

Dipsol AllPass – uniwersalna pasywacja dla Twoich powierzchni 356

Innowacyjne metody oczyszczania ścieków przemysłowych zawierających metale ciężkie 359
 — W. Urbaniak, A. Kazimierska, K. Ziuziakowski, M. Tymińska-Ładziak

Oszczędzaj prąd. Prostowniki CRS zapewniają znaczną redukcję kosztów energii elektrycznej i błyskawiczny zwrot inwestycji 363

WYDARZENIA • RELACJE

VIII Międzynarodowe Sympozjum Cynkownicze 364

XX Międzynarodowa Konferencja „Nauka i praktyka w galwanotechnice” 366

WYDAWNICTWA

Korozja i pękanie stali eksploatowanych w kontakcie z ciekłymi metalami 368

Z PRASY TECHNICZNEJ

Wynalazki 368

Powłoki metalowe 369

O galwanotechnice publikowaliśmy 370

WYDARZENIA

29. Konferencja Naukowo-Techniczna ANTYKOROZJA' 2023 III okł.

Bezpłatne wykłady on-line „Przyjazna Nauka”



We protect and beautify the world™

Przyjazne środowisku

ul. Łużycka 8A
 81-537 Gdynia
 tel. 58 774 99 00
 fax 58 774 99 01
 customers@ppg.com



Prenumerata na 2023 rok



Rodzaje prenumeraty rocznej:

- **prenumerata papierowa + wysyłka**
528,00 zł brutto + koszt wysyłki 36 zł brutto
– całoroczna prenumerata wersji papierowej

- **prenumerata cyfrowa**
504,00 zł brutto
– całoroczna prenumerata wersji cyfrowej
Prenumerator otrzyma link aktywacyjny do zaprenumerowanego tytułu na podany w zamówieniu adres mailowy.

Prenumeratę można zamówić:

mailem: prenumerata@sigma-not.pl

poprzez Internet: www.sigma-not.pl

telefonicznie: 22 840 30 86 lub 22 840 35 89

listownie: Zakład Poligrafii i Kolportażu Wydawnictwa SIGMA-NOT Sp. z o.o., ul. Popieluszki 19/ 21, 01-595 Warszawa

dokonując wpłaty na konto:

Wydawnictwo SIGMA-NOT Sp. z o.o. ul. Ratuszowa 11,
03-450 Warszawa, nr 24 1020 1026 0000 1002 0250 0577

w redakcji: tel. 602 334 996

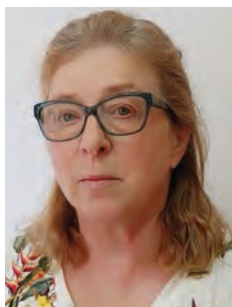
e-mail: redakcja@ochronapzedkorozja.pl

- **prenumerata w wersji Pakiet PLUS**

762 zł brutto
– całoroczna prenumerata wersji papierowej + całoroczna prenumerata wersji cyfrowej + dostęp do archiwalnych treści czasopisma „Ochrona przed Korozją” (od 2004 roku) na Portalu Informacji Technicznej www.sigma-not.pl

Prenumerator otrzyma link aktywacyjny do zaprenumerowanego tytułu na podany w zamówieniu adres mailowy.

- **cena pojedynczego egzemplarza poza prenumeratą:**
45,00 zł brutto



Korozyjne wspomnienia zaduszkowe

W okresie Zaduszek wspominamy Nieobecnych. Chcę poświęcić ten tekst pamięci osób, które przez wiele lat kreowały podejście do korozji i antykorozji, zarówno na świecie, jak i w Polsce. Wiele z nich odeszło na zawsze, wiele przestało pracować, nadeszły czasy globalnych korporacji, ale może teraz, w dni refleksji o przemijaniu, warto o nich wspomnieć i powiedzieć, dlaczego się o nich pamięta.

Rozpoczęłam pracę w Instytucie Mechaniki Precyzyjnej, kiedy dyrektorem naukowym był Profesor Tadeusz Żak. Wydawało mi się wtedy, że codzienne wizyty Profesora u badaczy (szczególnie młodych), omawianie postępów prac, podrzucanie literatury i próbek (czasy były trudne i zdobycie próbki produktów zachodnich producentów graniczyło z cudem) są czymś oczywistym, związanym z chęcią kształtowania młodych naukowców, budowania związku z firmą – że jest to rolą doświadczonego szefa. Dopiero po nagłej śmierci Profesora zdałam sobie sprawę, w jak wyjątkowej sytuacji się znalazłam – z takim zaangażowaniem spotkałam się potem już tylko raz. Profesor wprowadził zwyczaj dyskusji tematów badawczych podczas ich otwierania i zamykania, do czego zapraszał wszystkich pracowników naukowych jednostki, co pozwalało na wielokierunkowe podejście do zagadnienia, zacieśnienie współpracy i wyeliminowanie błędnych założeń.

Był jeszcze jeden człowiek spajający środowisko – wieloletni redaktor naczelny „Ochrony przed Korozją” Edward Śmieszek. Uznawany i ceniony w Europie, był zapraszany na konferencje, z których wracał z nowymi ideami oraz kontaktami i szczerze dzielił się tą wiedzą. W kraju udało mu się niemożliwe – przyczynił się do współpracy naukowców z przedstawicielami firm wykonawczych i dużych zakładów przemysłowych w Sekcji Korozji SITPChem. Uważaliśmy za zaszczyt do niej należeć. Spotykaliśmy się dwa razy w roku, za każdym razem w miejscu pracy innego członka (pamiętam świetnie spotkanie w Zakładach Azotowych we Włocławku, obecnie Anwil, Petrochemii Płockiej, Izokorze). Były wykłady, ale poznawaliśmy również specyficzne problemy danej firmy i wspólnie zastanawialiśmy się nad tym, jak je rozwiązać. Edward miał też nadzwyczajne zdolności mediacyjne, które przy tak wielu punktach zapalnych w naszym środowisku zawsze były potrzebne. Umiał sprawić, że czuliśmy się wspólnotą, nawiązywały się współprace, dochodziło do wymiany myśli naukowej, powstawały wspólne opracowania (na przykład pierwsze kalkulacje kosztów różnych prac w antykorozji, program oceny zniszczeń korozyjnych w kraju itd.). Ponadto umiał się bawić. Pamiętam Go przebranego w strój grecki z wieńcem laurowym i roześmianymi oczami. Bardzo, bardzo nam Go brakuje.

W nauce i praktyce korozyjnej niesamowicie ważna jest szczerza dyskusja i wymiana doświadczeń, określenie rzeczywistych potrzeb, a nie tylko sformułowanie tematów zapewniających otrzymanie dofinansowania. Ważni są ludzie, którzy tworzą postęp i do których mamy zaufanie.

Tacy byli też specjaliści największych producentów farb: Otto Vogt (SIKA), Mike Michel (International), Ko Keijman i Hary Post (Ameron) i inni. Dyskutowali zaciekle na międzynarodowych konferencjach, spotykali się z użytkownikami, można było do nich zadzwonić i zapytać o produkty. Uzyskanie odpowiedzi nie zajmowało miesięcy. Spokojnie rozmawiali o recepturach i możliwym oddziaływaniu poszczególnych substancji. Kiedy pierwsze farby polisiloksanowe zaczęły być u nas dostępne, udało się w Polsce zorganizować seminarium z udziałem dwóch czołowych technologów firm Ameron oraz International i przeprowadzić naukową dyskusję o polisiloksanach epoksydowych i akrylowych, a także o związanych z nimi kwestiach technologicznych.

Osobą, do której mieliśmy ogromne zaufanie, była Ola Baraniak. Zawsze można było do niej przyjść i się poradzić, poprosić, żeby sprawdziła coś „na wczoraj”. Zajmowała się problemami korozji w środowisku morskim – była kierownikiem laboratorium w Centrum Techniki Okrętowej, stworzyła tam wiele wymagań i norm dotyczących zabezpieczeń antykorozyjnych, mających zastosowanie nie tylko w Polsce, ale także w krajach współpracujących w ramach RWPG. Uczyła się i uczyła innych przez całe życie. Współtworzyła kursy IBDiM (wykładała na nich przez 20 lat). Była wspaniałym człowiekiem i korozjonistą: chętnie pomagała innym, zawsze znajdowała czas na rozwiązywanie problemów, z którymi się do niej zwracano, do końca życia podejmowała nowe wyzwania i była zaangażowana w pracę. Ostatni mail dotyczący kursów dostałam od niej dzień przed jej śmiercią.

Pasjonatem swojej ukochanej metalizacji był Profesor Witold Milewski. Wyszkolił rzeszę polskich metalizatorów, pokazywał możliwe i niemożliwe zastosowania, badał i propagował. Do końca życia uczestniczył w konferencjach, czuwając, żeby przypadkiem nie pominięto zalet metalizacji.

Takich pasjonatów nie brakowało (i na szczęście nie brakuje) w naszym środowisku korozyjnym. Należeli do nich: Wiesław Pieniżek, Andrzej Miodek, Arkadiusz Gustak, Violetta Białach, Adam Bochenek, Witold Majewski, Wojciech Melentowicz, Bernadetta Szczepańska, Janusz Wróbel, Mariusz Libront, Kazimierz Joszt, Jerzy Smak, Janusz Truchlewski, a także wiele innych osób, które zaznaczyły w nim swoją obecność.

W tym roku z okazji Zaduszek chciałam przypomnieć Państwu ludzi, którzy wpłynęli na rozwój naszej wspólnoty. O poglądach, zasadach, sposobie ich pracy nie powinniśmy zapominać pomimo zmian, jakie zachodzą wokół nas. Nie warto w imię efektywności rezygnować z wartości takich jak rozwijanie i szerzenie wiedzy, wzajemna życzliwość i uczciwa współpraca.

Agnieszka Królikowska

KRYSTYNA GIZA

ORCID: 0000-0003-1685-963X

Czestochowa University of Technology, Faculty of Production Engineering and Materials Technology, Czestochowa, Poland

DOI: 10.15199/40.2022.11.1

Electrochemical characterization of C45 carbon black- $H_3PMo_{12}O_{40}$ -polyvinylidene fluoride system

Charakterystyka elektrochemiczna układu sadza węglowa C45- $H_3PMo_{12}O_{40}$ -polifluorek winylidenu

The paper presents research of the C45 carbon black-phosphomolybdic acid-polyvinylidene fluoride (C45-MPA-PVDF) nanocomposite in 6M KOH with respect to the possibility of its use as an electrode material for energy storage. To evaluate electrochemical characteristics of electrodes, the cyclic voltammetry (CV) and chronopotentiometric (CP) techniques were used. It is shown that phosphomolybdic acid immobilized on conductive C45 carbon black surface is stable in strong alkaline solution. The influence of the modification of C45 carbon black with $H_3PMo_{12}O_{40}$ on the capacity of a composite electrode was studied and discussed.

Keywords: phosphomolybdic acid, composite electrode, electrochemical properties, energy storage materials

W pracy przedstawiono badania nanokompozytu sadza węglowa C45-kwas fosfomolibdenowy-polifluorek winylidenu (C45-MPA-PVDF) w 6M KOH pod kątem możliwości zastosowania go jako materiału elektrodowego do magazynowania energii. Do oceny właściwości elektrochemicznych badanych elektrod wykorzystano woltamperometrię cykliczną i galwanostatyczną technikę ładowania-rozładowania. Wykazano, że kwas fosfomolibdenowy unieruchomiony na powierzchni przewodzącej sadzy węglowej C45 jest stabilny w roztworze silnie alkalicznym. Przedstawiono i omówiono wpływ modyfikacji sadzy C45 za pomocą $H_3PMo_{12}O_{40}$ na pojemność elektrody kompozytowej.

Słowa kluczowe: kwas fosfomolibdenowy, elektroda kompozytowa, właściwości elektrochemiczne, materiały do magazynowania energii

1. Introduction

Carbon materials are used in various electrochemical energy storage systems due to their physical and chemical properties such as high specific surface area, porosity, low density, high electrical conductivity and chemical stability in most solvents. One important application is lithium-ion battery in which graphite is used as the negative electrode material [1]. Several nanostructured carbon materials have been tested extensively for electrochemical storage of hydrogen [2, 3]. Additionally, the storage of energy in supercapacitors, based on the electrical double layer and pseudocapacitance of carbon materials, has been studied [4, 5].

Current research on electrochemical energy storage and conversion systems is focused on finding of new electrode materials. In this context, recent reports on electrodes based on metal oxides and conducting polymers can be mentioned [6, 7]. Researchers have achieved very high values of energy and power densities for supercapacitors and batteries using many different creative ideas [8, 9].

Heteropolyacids and their salts have been applied as electrolytes in electrochemical supercapacitors [10]. Their use as active materi-

als for supercapacitors in combination with carbon nanotubes or nanofibers and metal oxides as well as conducting polymers, has also been reported [11, 12]. Despite the heteropolyacids have found application in energy conversion technologies as redox mediators and membrane additives, they have not been exploited so far directly as energy storage active materials in alkali environments. To meet the energy demand of modern societies, further inventions are required to fabricate cost-effective and environmentally friendly supercapacitors and batteries by easy synthesis and production methods.

In previous studies, C45 carbon black was used as a carrier for silver nanoparticles [13] and phosphododecamolybdenum ions [14] to improve both the kinetic parameters and the discharge capacity of the AB_5 hydrogen storage alloy. Polyoxometalates are very promising due to their well-known reversible multielectron electrochemical activity in acid environments.

Surprisingly, no reports are known about carbon blacks as substrates for heteropolyanions in alkaline solutions for potential applications by energy storage.

The aim of this paper was to investigate the redox behavior of phosphomolybdic acid immobilized on the surface of C45 carbon in a strong alkaline solution and the possibility of its application for designing new materials for lightweight batteries.

Krystyna Giza graduated from University of Silesia in Katowice, Faculty of Mathematics, Physics and Chemistry in 1992. She obtained both her PhD degree and her habilitation at Czestochowa University of Technology in 2001 and 2014, respectively. Her main areas of research are hydrogen storage materials, electrochemistry and corrosion of metals/alloys.

E-mail: giza@wip.pcz.pl

■ Otrzymano / Received: 11.05.2022. Przyjęto / Accepted: 6.06.2022

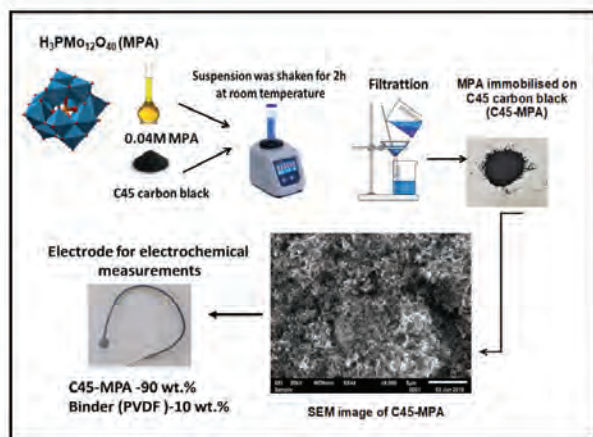


Fig. 1. Schematic illustration of the C45-MPA electrode preparation
Rys. 1. Schemat przedstawiający preparatykę elektrody C45-MPA

2. Experimental

The procedure of immobilization of heteropolyanions (MPA) on carbon black has been presented in Fig. 1. About 140 mg of C45 carbon black was mixed with 20 cm³ 0.04 M H₃PMo₁₂O₄₀ acid solution to form a suspension, which has been shaken for two hours at room temperature.

A noticeable change of the initial yellow coloration of the H₃PMo₁₂O₄₀ solution to a blue-green tonality was observed. This color change indicates the partial reduction of molybdenum to mixed-valent (Mo^{VI,V}) heteropolyblue structure [15]. The modified C45 carbon black was isolated by filtration, washed with distilled water and air-dried at ambient temperature, then pressed into an electrode with 10 wt. % of polyvinylidene fluoride (PVDF). For this electrode material, the abbreviation C45-MPA will be used in the following.

For comparison, samples containing 90 wt. % unmodified C45 carbon black and 10 wt. % PVDF (C45 electrode) were used. The weight of the electrode material was approx. 0.012 g. A three-electrode system was used in experiments. Electrochemical tests were performed using cyclic voltamperometry (CV) and chrono-potentiometry (CP) methods in a 6 M dm⁻³ KOH solution at 25°C using the CH Instruments 1140A electrochemical station. Cyclic voltammetric curves were recorded in the potential range of 0.0 to -0.9 V vs. SCE at a scan rate of 0.01 V s⁻¹. In the following all potential values will be given vs. SCE. The charge-discharge processes were performed at 30, 50, 100, 200 and 500 mA g⁻¹ from 0.0 V to -0.9 V.

3. Results and discussion

Fig. 2 shows SEM image of C45 carbon black particles before and after chemical modification with H₃PMo₁₂O₄₀. EDS analysis of the C45 carbon black surface after treatment showed the presence of heteropolyacid molecules (i.e. molybdenum and phosphorus). As for the elemental Fe, it can be considered as a residual-impurity on the C45 carbon black surface after soaking procedure. As can be seen from the presented EDS analysis (Fig. 2a), the C45 carbon black did not contain any impurities.

For the voltammetry in Fig. 3, the potential was scanned from 0.0 V towards negative potentials until -0.9 V and then back to 0.0 V. One small reduction peak can be seen at -0.45 V and two limited oxidation peaks are observed at -0.50 V and -0.25 V during first CV cycle for the C45-MPA electrode. The redox activity of MPA quickly increases during the following cycles. During 50th

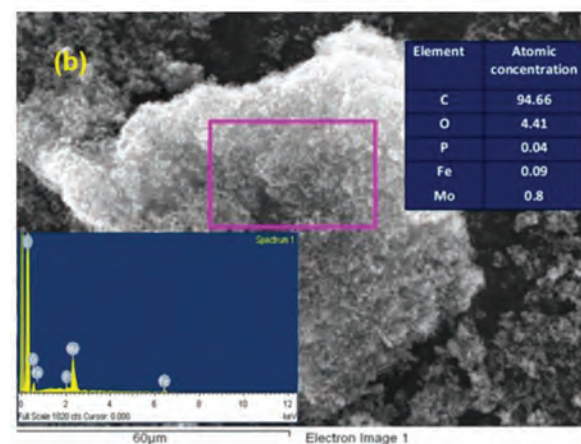
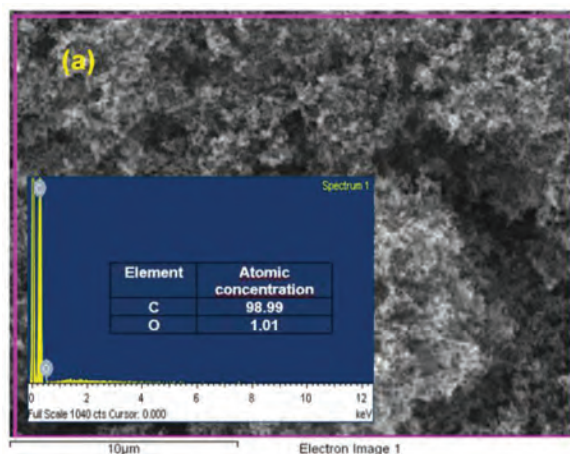


Fig. 2. SEM microphotograph of carbon black surface: a) before and b) after H₃PMo₁₂O₄₀ treatment and EDS analysis

Rys. 2. Mikrofotografia SEM powierzchni sadzy: a) przed modyfikacją H₃PMo₁₂O₄₀ i b) po niej oraz analiza EDS

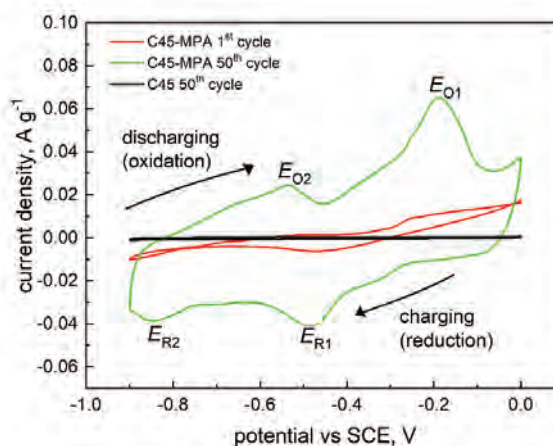


Fig. 3. Cyclic voltammograms for two investigated electrodes at scan rate of 10 mV s⁻¹

Rys. 3. Cykliczne krzywe woltamperometryczne rejestrowane dla dwóch badanych elektrod z szybkością zmian potencjału 10 mV s⁻¹

cycle, two well defined redox couples are observed in this voltammogram, the two reduction peaks at -0.48 V and -0.84 V and the two oxidation peaks at -0.54 V and -0.19 V.

From these results, it is shown that the observed redox reactions are not fully reversible, since none of them satisfies the equation (1) [16]:

$$E_o - E_R = \frac{59}{n} mV, \quad (1)$$

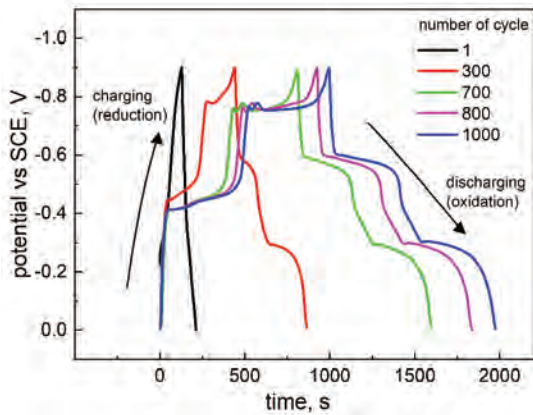


Fig. 4. Galvanostatic charge-discharge curves of the C45-MPA electrode for selected cycles – current density: 50 mA g^{-1} , potential range: $0.0 \text{ V} \div -0.9 \text{ V}$; the C45-MPA system was tested as the negative electrode

Rys. 4. Galwanostaticzne krzywe ładowania-rozładowania elektrody C45-MPA dla wybranych cykli – gęstość prądu: 50 mA g^{-1} , zakres potencjału: $0,0 \text{ V} \div -0,9 \text{ V}$; układ C45-MPA był testowany jako elektroda ujemna

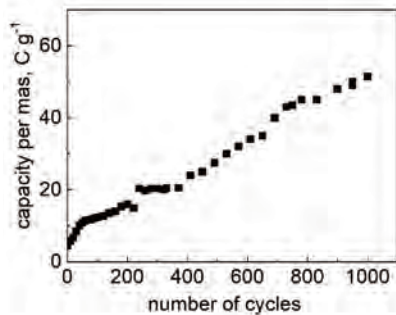


Fig. 5. Dependence of the capacity vs. the cycle number plotted for C45-MPA electrode at 50 mA g^{-1} charge-discharge current density

Rys. 5. Zależność pojemności elektrody C45-MPA od numeru cyklu wyznaczona przy gęstości prądu ładowania-rozładowania wynoszącej 50 mA g^{-1}

where E_O is the oxidation peak potential, E_R is the reduction peak potential and n is the number of electrons which are transferred during the redox reaction.

A high separation peak between the oxidation and the reduction peak of each couple (ca. 300 mV) shows slow kinetics for the electrons transfer for two redox reactions. M. Kourasi showed that the redox couples are more reversible when the electrolyte is de-oxygenated with nitrogen [17], which could indicate the presence of oxygen on the electrode surface, leading to the redox reactions. The MPA does not dissolve in the KOH electrolyte and the redox reaction of MPA occurs in a stable and reversible manner.

For unmodified carbon black, as shown in Fig. 3, there are no reduction or oxidation peaks in the potential range of -0.9 V to 0.0 V . Furthermore, C45 carbon black does not provide electrical double-layer capacitance.

To investigate the cycling stability of the C45-MPA electrode, a galvanostatic charge-discharge test was carried out in 6 M KOH solution in the potential range from -0.90 V to 0.00 V , at the current density of 50 mA g^{-1} . Fig. 4 shows that the galvanostatic charge-discharge profiles of C45-MPA electrode show two clear plateaus, which are characteristic of the battery-type materials. Thus, the use of the term “capacity” in this case will be more appropriate than the term “capacitance” [18]. Fig. 5 shows the dependence of the discharge capacity as a function of the cycle number. It should be noted that the discharge capacity increases with increased num-

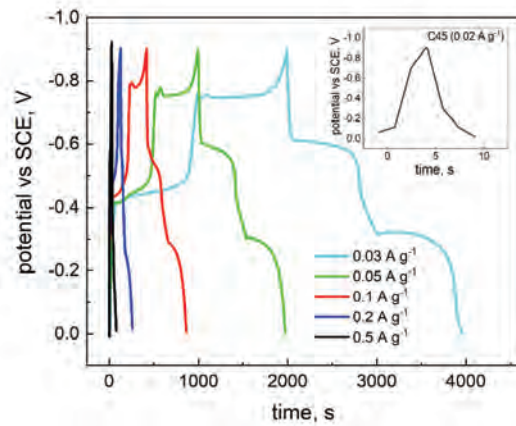


Fig. 6. Charge-discharge curves of the C45-MPA electrode recorded for different current densities ranging from 30 to 500 mA g^{-1} (inset represents a charge-discharge curve for C45 carbon black electrode recorded at a current density of 20 mA g^{-1})

Rys. 6. Krzywe ładowania-rozładowania elektrody C45-MPA rejestrowane dla różnych gęstości prądów w zakresie od 30 do 500 mA g^{-1} (wstawka przedstawia krzywą ładowania-rozładowania elektrody C45 zarejestrowaną przy gęstości prądu 20 mA g^{-1})

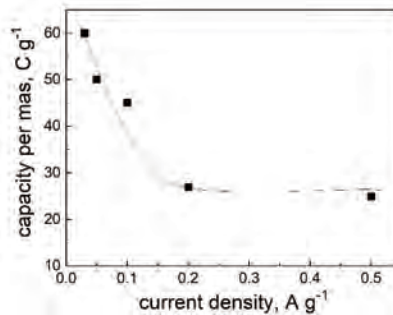


Fig. 7. Dependence of the capacity as a function of the charge-discharge current density for C45-MPA electrode

Rys. 7. Zależność pojemności elektrody C45-MPA w funkcji gęstości prądu ładowania-rozładowania

ber of charge-discharge cycles up to 52 C g^{-1} at the 1000 cycle, with a tendency to rise by further cycles toward the value of about 11 times higher as original one.

Two clear plateaus can be attributed to the reversible reduction and oxidation of the mixed valence molybdenum (VI, V) sites within $\text{PMo}^{\text{VI}}\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}_{40}^{4-}$ anion [19, 20]. As displayed in Figs 3 and 4, the cyclic voltammogram of the electrode material shows the same number of redox waves as galvanostatic charge-discharge profile. The presence of the conducting C45-PVDF matrix and the mixed valence Mo (VI, V) sites make the electron transfers feasible. In addition, the surface change during cycling contributes to an increase in the electrode capacity.

After long cycling test, the galvanostatic charge-discharge was conducted in the potential range from -0.90 V to 0.00 V , at current densities ranging from 30 to 500 mA g^{-1} . As can be seen in Fig. 6, discharging time of the C45-MPA nanocomposite decreases as the charging-discharging current density constant increases. The inset in Fig. 6 shows a charge-discharge profile of C45 carbon black electrode at the current density of 20 mA g^{-1} . As can be seen, the unmodified electrode is not an appropriate surface-type system for energy storage performance. This tendency is consistent with the shape of CV curves in Fig. 3.

As shown in Fig. 7, the maximum value of the experimental capacity of 60 C g^{-1} has been achieved for C45-MPA electrode at the current density of 30 mA g^{-1} . However, for current density of

500 mA g⁻¹, a decrease of capacity down to 25 C g⁻¹ has been observed. The lower capacity at high current densities could be related to slow kinetics for the electrons transfer (this can be attributed to the slow faradaic reactions occurring at the electrode).

The authors of the work [20] came to a similar conclusion by studying the electron transfer by [PMo₁₂O₄₀]^{3- / 4-} in aqueous solution by NMR. The decrease in capacitance with the increase in current density has been described in many reports. It is interpreted as a result of a less active interaction between the solution and the electrode surface, leading to a diminished charge transfer and a lower capacity [21, 22]. If a nanostructure of the electrode material with segregated particles allows a better permeation of the electrolyte ions, then the capacitance will not vary too much.

Generally, the obtained results show that the C45-MPA nanocomposite system could be used for manufacturing of composite hydride electrodes with an improved capacity [14] and a higher life cycling. The molecular structure of MPA, which is closely related to its catalytic activity and the performance in a charge-discharge process, can depend on Keggin heteropolyanion concentration. As shown in the work [23], when the concentration of Keggin heteropolyanion is too low, the degradation of the heteropolyanion occurs. A strategy to improve the heteropolyanion stability in a solution can be the usage of a mixed-addenda heteropolyanion [23]. The stability of heteropolyanion can also depend on the pH value of the electrolyte. In contrast to literature data [24, 25], it was shown that the Keggin heteropolyanion does not decompose in strong alkaline solution and C45-MPA system can be used for additional charge storage sites in an anode material of Ni-MH batteries.

4. Conclusions

The ability of PMo₁₂O₄₀³⁻ ions to modify the surface of C45 carbon black particles in order to produce a system for energy storage was investigated. The proposed system represents a simple and inexpensive solution that can find a practical application in the preparation of electrodes for batteries with alkaline electrolyte.

The results of performed electrochemical measurements in a strong alkaline solution allow the following conclusions:

- C45 carbon black is a non-faradaic material and it does not deliver an electric double layer capacitance;
- H₃PMo₁₂O₄₀ works as a faradaic additive for carbon black;
- for the first 1000 galvanostatic cycles, C45-MPA system shows a gradual increase of the specific capacity, which reaches the value of 60 C g⁻¹ at 30 mA g⁻¹.

Acknowledgement

This work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of Poland (Statutory Research BS/BP-200-301/2021).

BIBLIOGRAPHY

- [1] E. Yosuda, M. Inagaki, K. Kaneko, M. Endo, A. Oya, Y. Tanabe. 2003. *Carbon Alloys: Novel Concepts to Develop Carbon Science and Technology*. Amsterdam: Elsevier Science.
- [2] R. Akbarzadeh, D. Hossein. 2018. "Intensified Electrochemical Hydrogen Storage Capacity of Multi-Walled Carbon Nanotubes Supported with Ni Nanoparticles". *Journal of Solid State Electrochemistry* 22: 395–405. DOI: 10.1007/s10008-017-3765-2.
- [3] Y. Yürüm, A. Taralp, T. Nejat Veziroglu. 2009. "Storage of Hydrogen in Nanostructured Carbon Materials". *International Journal of Hydrogen Energy* 34 (9): 3784–3798. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2009.03.001.
- [4] B. Conway. 1999. *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications*. New York: Kluwer Academic–Plenum Publishers.
- [5] E. Frackowiak, F. Béguin. 2001. "Carbon Materials for the Electrochemical Storage of Energy in Capacitors". *Carbon* 39 (6): 937–950. DOI: 10.1016/S0008-6223(00)00183-4.
- [6] M.A.A.M. Abdah, N.H.N. Azman, S. Kulandaivalu, Y. Sulaiman. 2020. "Review of the Use of Transition-Metal-Oxide and Conducting Polymer-Based Fibres for High-Performance Supercapacitors". *Materials and Design* 186: 108199. DOI: 10.1016/j.matdes.2019.108199.
- [7] H. Lv, Q. Pan, Y. Song, X.-X. Liu, T. Liu. 2020. "A Review on Nano-/Microstructured Materials Constructed by Electrochemical Technologies for Supercapacitors". *Nano-Micro Letters* 12 (1): 118–174. DOI: 10.1007/s40820-020-00451-z.
- [8] S. Balasubramaniam, A. Mohanty, S.K. Balasingam, S.J. Kim, A. Ramadoss. 2020. "Comprehensive Insight into the Mechanism, Material Selection and Performance Evaluation of Supercapacitors". *Nano-Micro Letters* 12 (1): 85–131. DOI: 10.1007/s40820-020-0413-7.
- [9] K.-N. Kang, A. Ramadoss, J.-W. Min, J.-Ch. Yoon, D. Lee, S.J. Kang, J.-H. Jang. 2020. "Wire-Shaped 3D-Hybrid Supercapacitors as Substitutes for Batteries". *Nano-Micro Letters* 12 (1): 28–41. DOI: 10.1007/s40820-019-0356-z.
- [10] D.E. Katsoulis. 1998. "A Survey of Applications of Polyoxometalates". *Chemical Review* 98 (1): 359–388. DOI: 10.1021/cr960398a.
- [11] L. Adamczyk. 2017. "Development of Copper-Stabilized Conducting-Polymer/Polyoxometalate Hybrid Materials for Effective Electrochemical Charging". *Journal of Solid State Electrochemistry* 21 (1): 211–222. DOI:10.1007/s10008-016-3357-6.
- [12] Q. Li, M. Horn, Y. Wang, J. MacLeod, N. Motta, J. Liu. 2019. "A Review of Supercapacitors Based on Graphene and Redox-Active Organic Materials". *Materials* 12 (5): 703. DOI: 10.3390/ma12050703.
- [13] K. Giza. 2019. "The Effect of C45 Carbon Black-Ag Nanocomposite on the Electrochemical Properties of the Hydride Electrode". *Ochrona przed Korozją* 62 (3): 92–95. DOI: 10.15199/40.2019.3.6.
- [14] K. Giza. 2019. "Communication – A New Catalytic Application of H₃PMo₁₂O₄₀ in the Performance of Hydride Electrode for Ni-MH Battery". *Journal of the Electrochemical Society* 166: A1–A3. DOI: 10.1149/2.0751914jes.
- [15] N.I. Gumerova, A. Rompel. 2018. "Synthesis, Structures and Applications of Electron-Rich Polyoxometalates". *Nature Reviews Chemistry* 2: 112. DOI: 10.1038/s41570-018-0112.
- [16] D. Pletcher. 2009. *A First Course in Electrode Processes*. Cambridge: The Royal Society of Chemistry.
- [17] M. Kourasi. 2015. *Heteropolyacids and Non-Carbon Electrode Materials for Fuel Cell and Battery Applications*. Thesis. University of Southampton.
- [18] Z. Lin, H. Shao, K. Xu, P.-L. Taberna, P. Simon. 2020. "MXenes as High-Rate Electrodes for Energy Storage". *Trends in Chemistry* 2 (7): 654–664. DOI: 10.1016/j.trechm.2020.04.010.
- [19] N.N. Greenwood, A. Earnshaw. 1997. *Chemistry of the Elements*. Oxford: Butterworth-Heinemann.
- [20] R.I. Maksimovskaya. 2013. "Molybdophosphate Heteropoly Blues: Electron-Transfer Reactions in Aqueous Solutions as Studied by NMR". *Polyhedron* 65: 54–59. DOI: 10.1016/j.poly.2013.08.014.
- [21] V. Gehrke, G.K. Maron, R. da Silva Rodrigues, J.H. Alano, C.M.P. de Pereira, M.O. Orlandi, N.L.V. Carreño. 2021. "Facile Preparation of a Novel Biomass-Derived H₃PO₄ and Mn(NO₃)₂ Activated Carbon from *Citrus Bergamia* Peels for High-Performance Supercapacitors". *Materials Today Communications* 26: 101779. DOI: 10.1016/j.mtcomm.2020.101779.
- [22] X.-L. Su, J.-R. Chen, G.-P. Zheng, J.-H. Yang, X.-X. Guan, P. Liu, X.-Ch. Zheng. 2018. "Three-Dimensional Porous Activated Carbon Derived from Loofah Sponge Biomass for Supercapacitor Applications". *Applied Surface Science* 436: 327–336. DOI: 10.1016/j.apsusc.2017.11.249.
- [23] L.S. Kuang. 2017. *Synthesis of Polyoxometalate Nanoarchitectures for Environmental Applications*. Thesis. Nanyang Technological University.
- [24] D. Bajuk-Bogdanović, I. Holclajtner-Antunović, M. Todorović, U.B. Mioč, J. Zakrzewska. 2008. "A Study of 12-Tungstosilicic and 12-Molybdophosphoric Acids in Solution". *Journal of the Serbian Chemical Society* 73 (2): 197–209. DOI: 10.2298/JSC0802197B.
- [25] M.J. Da Silva, M.G. Teixeira. 2017. "An Unexpected Behavior of H₃PMo₁₂O₄₀ Heteropolyacid Catalyst on the Biphasic Hydrolysis of Vegetable Oils". *RSC Advances* 7 (14): 8192–8199. DOI: 10.1039/C6RA27287H.

ANNA NICIEJEWSKA^{1,*}

ORCID: 0000-0002-0427-8881

WŁODZIMIERZ TYLUS¹

ORCID: 0000-0001-6780-5100

MAREK MARCZEWSKI¹

ORCID: 0000-0002-2728-5363

KATARZYNA WINIARSKA²

ORCID: 0000-0001-8825-1346

BOGDAN SZCZYGIEL¹

ORCID: 0000-0003-3107-8778

JULIUSZ WINIARSKI¹

ORCID: 0000-0003-0761-1579

¹ Group of Surface Technology, Department of Advanced Material Technologies, Faculty of Chemistry, Wrocław University of Science and Technology, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław, Poland² Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Production Engineering, Wrocław University of Economics and Business, Komandorska 118/120, 53-345 Wrocław, Poland

* Correspondence: anna.niciejewska@pwr.edu.pl

DOI: 10.15199/40.2022.11.2

Possibility of obtaining lanthanum doped nickel coatings from baths based on deep eutectic solvents

Możliwość otrzymania niklowych powłok z dodatkiem lantanu z kąpeli na bazie rozpuszczalników eutektycznych

Lanthanum-doped nickel coatings were obtained from the bath based on a deep eutectic solvent: choline chloride and propylene glycol, mixed in a molar ratio of 1 : 2, and $0.2 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LaCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. The morphology, topography and chemical composition were examined. The lanthanum content in the coating was determined to be 1.7 wt. % using the ICP-MS method. Lanthanum on the surface was mainly in the form of lanthanum carbonate. The obtained coating was exposed to a 7-day exposure in $0.05 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaCl}$ solution. The coating showed the highest corrosion resistance ($R_p \sim 30 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$) after 15 hours of exposure to the NaCl solution.

Keywords: La-doped Ni coating, deep eutectic solvent (DES), electroplating, SEM, TEM, XPS

Powłoki niklowe domieszkowane lantanem zostały otrzymane z kąpeli na bazie rozpuszczalnika eutektycznego chlorku cholinu i glikolu propylenowego zmieszanych w proporcjach molowych 1 : 2 oraz $0,2 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LaCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Zbadano morfologię, topografię oraz skład chemiczny. Zawartość lantanu w powłoce została określona na 1,7% mas. techniką ICP-MS. Na powierzchni powłoki lantan występował głównie w postaci węglanu lantanu. Otrzymana powłoka została poddana 7-dniowej ekspozycji w $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$ roztworze NaCl. Największą odporność na korozję powłoki stwierdzono po 15-godzinnej ekspozycji w roztworze NaCl.

Słowa kluczowe: powłoka Ni domieszkowana La, rozpuszczalnik eutektyczny (DES), elektroosadzanie, SEM, TEM, XPS

Anna Niciejewska, MSc, Group of Surface Technology, Department of Advanced Material Technologies, Faculty of Chemistry, Wrocław University of Science and Technology, Wrocław, Poland. Area of interest: electroplating, electrochemistry, corrosion protection.

E-mail: anna.niciejewska@pwr.edu.pl

Włodzimierz Tylus, DSc Eng., Assoc. Prof., Group of Surface Technology, Department of Advanced Material Technologies, Faculty of Chemistry, Wrocław University of Science and Technology, Wrocław, Poland. Interests: X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) in surface nanoengineering, catalysis and catalysts, corrosion and protective coatings, numerical modelling of processes.

E-mail: wlodzimierz.tylus@pwr.edu.pl

Marek Marczewski, MSc, PhD Student, Group of Surface Technology, Department of Advanced Material Technologies, Faculty of Chemistry, Wrocław University of Science and Technology, Wrocław, Poland. Marek Marczewski within his PhD thesis investigates the possibilities of potential use of deep eutectic solvents in electrochemical polishing processes.

E-mail: marek.marczewski@pwr.edu.pl

Katarzyna Winiarska, DSc Eng., member of a Department of Inorganic Chemistry at Wrocław University of Economics, Wrocław, Poland. Area of interest: materials engineering, nanotechnology.

E-mail: katarzyna.winiarska@ue.wroc.pl

Bogdan Szczygiel, Prof., Group of Surface Technology, Department of Advanced Material Technologies, Faculty of Chemistry, Wrocław University of Science and Technology, Wrocław, Poland. Interests: corrosion protection, electrochemistry, electroplating, inorganic chemical technology, surface engineering.

E-mail: bogdan.szczygiel@pwr.edu.pl

Juliusz Winiarski, DSc Eng., Assoc. Prof., head of the Group of Surface Technology, Department of Advanced Material Technologies, Faculty of Chemistry, Wrocław University of Science and Technology, Wrocław, Poland. Area of interest: modern electroplating, electrochemistry, corrosion.

E-mail: juliusz.winiarski@pwr.edu.pl

■ Otrzymano / Received: 30.06.2022. Przyjęto / Accepted: 3.08.2022

1. Introduction

Deep eutectic solvents (DES), which have become popular in recent years, are in line with the green chemistry trend. When used as a base for electroplating baths, they show a number of advantages, such as wide electrochemical window, high conductivity, good solubility of metal salts, good water tolerance and relatively low price [1]. One of the most widely used deep eutectic solvents is choline chloride: ethylene glycol 1 : 2 molar ratio. It is applied in the electrodeposition of metal coatings (e.g. Ni [2–4], Zn [5]), alloy coatings (e.g. Fe-Ni [6], Ni-La [7], Ni-Sn [8], Ni-Co [9], Ni-Co-Sn [10]) and composite coatings (e.g. Ni/CeMoOxide [11], Ni/PTFE [12], Ni/SiC [13], Ni/SiO₂ [14], Ni/TiO₂ [15]).

Nickel alloy coatings (Ni-Mo, Ni-W, Ni-Ce) are becoming increasingly popular, both those deposited from aqueous and non-aqueous baths [16]. Even a small addition of an alloying material can significantly change the properties of the coating. Potential applications of nickel alloy coatings include: replacement for chromium coatings, electrode material, e.g. in hydrogen evolution reactions.

In the literature, apart from the already mentioned Ni-Ce alloy coatings, there are also cases of adding lanthanum to the electroplating bath [6]. The addition of lanthanum salt to the electroplating bath increases conductivity and the deposition efficiency of other metal components of the bath [16]. This study investigates the possibility of electrodeposition of Ni-La alloy coatings from a bath based on the choline chloride: propylene glycol DES bath (ChCl : PG 1 : 2 molar ratio). The choice of propylene glycol was inspired by its lower harmfulness, compared to ethylene glycol. The morphology, composition, structure, surface composition and corrosion resistance of the obtained coating were examined.

2. Materials and methods

2.1. Materials and coating electrodeposition

The electrodeposition bath was prepared by mixing choline chloride (ChCl; ≥98%, Sigma®) and propylene glycol (GP; ≥99.5%, Sigma-Aldrich®) in molar ratio 1 : 2, at 60°C. In the next step 0.2 mol dm⁻³ NiCl₂ · 6H₂O (Sigma-Aldrich®) and 0.5 mol dm⁻³ LaCl₂ · xH₂O (99.9%, Aldrich®) were added. The bath was mixed until the ingredients completely dissolved and a clear, green liquid was obtained.

The cathode (copper disk: 14.9 mm diameter) was grinded on sandpapers #1200 and #2000, washed in deionized water using an ultrasonic washer, degreased in methanol and then vacuum dried. Two nickel anodes (99% Ni), copper cathode and silver wire (99.9% Ag) reference electrode were placed in a 100 ml electrochemical cell with a water jacket (Methrom) connected to a water bath to maintain a constant bath temperature during electrodeposition (60°C). Electrodeposition was carried out by constant potential of -1.1 V vs. V_{Ag}, bath temperature 60°C, duration time of 15 min, using Gamry Reference 3000 potentiostat.

After electrodeposition, the cathode was cleaned in deionized water and methanol, using an ultrasonic washer. Then it was vacuum dried and used for further research. The calculated deposition rate was 2.2 μm h⁻¹ and the current efficiency was about 40%.

2.2. Research techniques

The electrodeposition potential has been determined on the basis of cyclic voltammetry (CV). For the measurement, the Gamry Reference 3000 potentiostat was selected. It was connected to an electrochemical cell (three-electrode system) with a water jacket maintained at 60°C. The working electrode was a rotating Pt disc electrode (3 mm diameter) with a speed controller (700 rpm; Methrom), Ag was the reference electrode and Pt was the counter

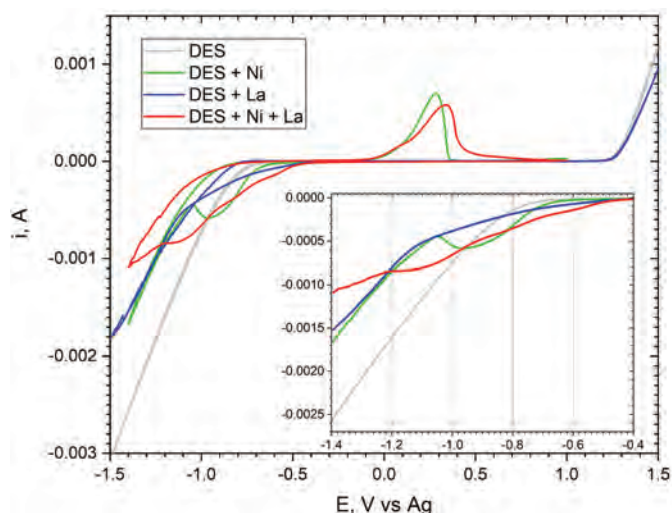


Fig. 1. Cyclic voltammograms (CV) recorded for pure ChCl : PG 1 : 2 (DES), bath ChCl : PG 1 : 2 + 0.2 mol dm⁻³ NiCl₂ · 6H₂O (DES + Ni), bath ChCl : PG 1 : 2 + 0.5 mol dm⁻³ LaCl₂ · xH₂O (DES + La), bath ChCl : PG 1 : 2 + 0.2 mol dm⁻³ NiCl₂ · 6H₂O + 0.5 mol dm⁻³ LaCl₂ · xH₂O (DES + Ni + La)

Rys. 1. Krzywe voltamperometryczne (CV) zarejestrowane w rozpuszczalniku eutektycznym ChCl : PG 1 : 2 (DES) oraz kąpielach o składach: ChCl : PG 1 : 2 + 0,2 mol dm⁻³ NiCl₂ · 6H₂O (DES + Ni), ChCl : PG 1 : 2 + 0,5 mol dm⁻³ LaCl₂ · xH₂O (DES + La), ChCl : PG 1 : 2 + 0,2 mol dm⁻³ NiCl₂ · 6H₂O + 0,5 mol dm⁻³ LaCl₂ · xH₂O (DES + Ni + La)

electrode. The scan rate was 20 mV s⁻¹. The potentiodynamic scans started at open circuit potential (E_{OC}), then cycled between -1.4 V and +1.5 V vs. Ag and finished by E_{OC} .

Surface morphology was analysed by scanning electron microscope SEM Quanta 250 FEI at 15 kV in a secondary electron mode (SE) and SEM/Xe-PFIB FEI Helios microscope at 2 kV. To evaluate the structure of the coatings, the transmission electron microscope S/TEM Titan 80-300 FEI, operating at 300 kV, was used. Furthermore, the coating structure was analysed by X-ray diffraction (XRD; Siemens D5000 diffractometer) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS; SPECS PHOIBOS 100 spectrometer with Al source) was used to analyse the top layer of the coatings.

The surface topography of the coating was characterized using the Bruker DektakXT contact profilometer with Vision64 software and Nanosurf FLEX-Axiom atomic force microscope (AFM). The AFM technique also allowed determination of the specific surface area.

The chemical composition of the coating was determined by the Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS) technique. The coatings obtained were dissolved in concentrated nitric acid (V) and the resulting solution was diluted to a volume of 50 ml and analyzed.

Corrosion tests were carried out in non-deaerated 0.05 mol dm⁻³ NaCl solution using Gamry Reference 600 potentiostat, a corrosion cell (Methrom) with a volume of 400 ml, a three-electrode system with the working electrode – Ni-La coating, the counter electrode – steel rod and the reference electrode – Ag|AgCl (3 mol dm⁻³ KCl) in Luggin capillary. Two polarization techniques were used: linear polarization resistance (LPR) and potentiodynamic polarization (POTDYN). Basic parameters for LPR were potential range ± 10 mV, relative to E_{OC} , scan rate 0.125 mV s⁻¹ and for POTDYN potential range from -0.1 to 0.3 V compared to E_{OC} and scan rate 0.167 mV s⁻¹.

3. Results and discussion

3.1. Bath and electrodeposition parameters

Fig. 1 presents the recorded voltammetry curves for pure ChCl : PG 1 : 2 (DES), bath ChCl : PG + 0.2 mol dm⁻³ NiCl₂ · 6H₂O (DES +

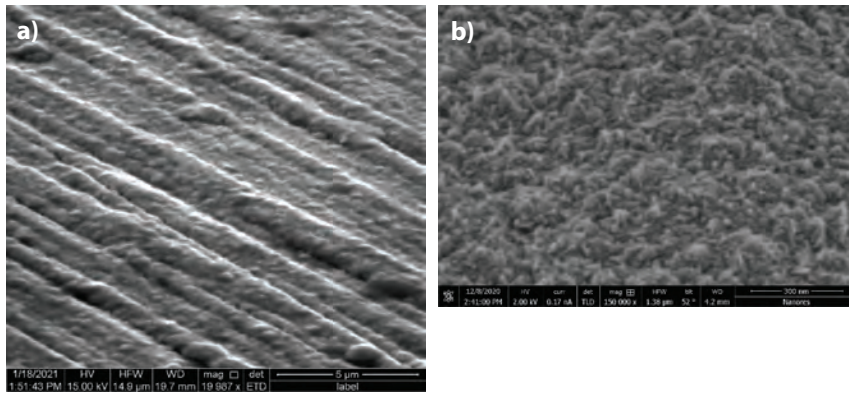


Fig. 2. SEM (a) and HR-SEM (b) micrographs of Ni-La coating electrodeposited from $\text{ChCl} : \text{PG} 1 : 2 + 0.2 \text{ mol dm}^{-3} \text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{LaCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, electrodeposition potential -1.1 V , bath temperature 60°C , time 15 min

Rys. 2. Mikrofotografie SEM (a) oraz HR-SEM (b) powłoki Ni-La elektroosadzonej z kąpeli $\text{ChCl} : \text{PG} 1 : 2 + 0,2 \text{ mol dm}^{-3} \text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{LaCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, potencjał osadzenia $-1,1 \text{ V}$, temperatura kąpeli 60°C , czas 15 min

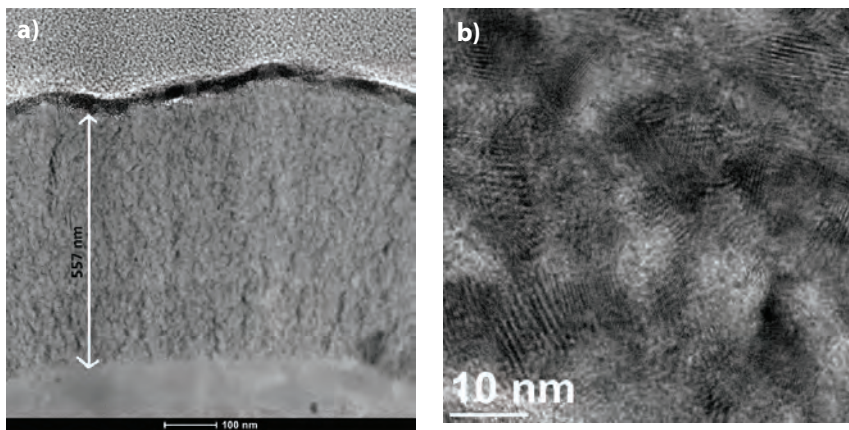


Fig. 3. TEM micrographs of Ni-La coating cross-section electrodeposited from $\text{ChCl} : \text{PG} 1 : 2 + 0.2 \text{ mol dm}^{-3} \text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{LaCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, electrodeposition potential -1.1 V , bath temperature 60°C , time 15 min

Rys. 3. Mikrofotografie TEM przekroju poprzecznego powłoki Ni-La elektroosadzonej z kąpeli $\text{ChCl} : \text{PG} 1 : 2 + 0,2 \text{ mol dm}^{-3} \text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{LaCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, potencjał osadzenia $-1,1 \text{ V}$, temperatura kąpeli 60°C , czas 15 min

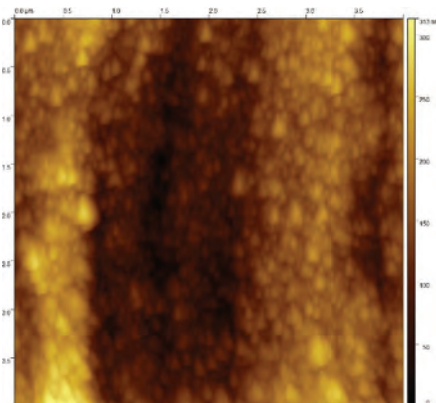


Fig. 4. AFM topography of Ni-La coating electrodeposited from $\text{ChCl} : \text{PG} 1 : 2 + 0.2 \text{ mol dm}^{-3} \text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{LaCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, electrodeposition potential -1.1 V , bath temperature 60°C , time 15 min

Rys. 4. Topografia powłoki Ni-La elektroosadzonej z kąpeli $\text{ChCl} : \text{PG} 1 : 2 + 0,2 \text{ mol dm}^{-3} \text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{LaCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, potencjał osadzenia $-1,1 \text{ V}$, temperatura kąpeli 60°C , czas 15 min

+ Ni), bath $\text{ChCl} : \text{PG} 1 : 2 + 0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{LaCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (DES + La) and bath $\text{ChCl} : \text{PG} 1 : 2 + 0.2 \text{ mol dm}^{-3} \text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{LaCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (DES + Ni + La). DES's curve is quite simple and typical for non-aqueous solvent. No anodic or cathodic peaks (in the tested potential range) are observed. In the case of other baths, the curves look different. It is possible to observe specific peaks for baths containing metallic ions. The cathodic peak for the DES + Ni bath is observed in the potential range from -0.72 V to -1.04 V . For DES + La, no typical peak is observed but in the potential range from -0.6 V to -1.1 V lower current densities are observed. In case of DES + Ni + La bath the reduction process starts at potential of approx. -0.5 V . In this curve, it is possible to see three peaks by potentials of -0.6 V , -0.8 V and -1.1 V . Each of them may be associated with

a reduction of a different component of the bath or a reduction to a different oxidation state. Anodic peaks occur in the course of curves for baths DES + Ni and DES + Ni + La. By curves for bath DES + Ni + La the peaks are wider than for DES + Ni bath. For each of the baths (DES + Ni and DES + Ni + La), two anodic peaks that partially overlap can be distinguished. A similar curve course for the bath containing nickel and lanthanum ions was also presented in another work [7].

3.2. Morphology and microstructure of the coating

The obtained Ni-La coatings are characterized by homogeneous morphology with visible grinding scratches (Fig. 2a). At higher magnifications, a spheroidal microstructure with single deposits can be observed. This structure, without cracks or other defects, is characteristic of Ni coatings obtained in DES, which the authors presented in an earlier publication [3].

The TEM pictures (Fig. 3) taken in the cross-section enable the recognition of the internal structure of the coating. The structure of the coating is homogeneous over the entire cross-section and consists of many discontinuities/channels forming a branched network. Visible discontinuities may be voids, however, it seems more likely that these are lanthanum compounds or fragments of bath components incorporated into the coatings during electrodeposition. Fig. 3b shows crystallites with size of 8–15 nm.

3.3. Topography

The obtained coatings are characterized by the surface roughness, $S_a = 43.21 \text{ nm}$, visualized by the AFM technique. The AFM measurement was performed for a geometric surface of $4 \mu\text{m} \times 4 \mu\text{m}$. The software made it possible to determine the specific surface equal to $19.0 \mu\text{m}^2$. The difference in a surface topography allows to determine the Ni-La coating. Fig. 4 shows the topographic map of the selected area. There are visible traces of grinding and the spheroidal microstructure of the tested coating.

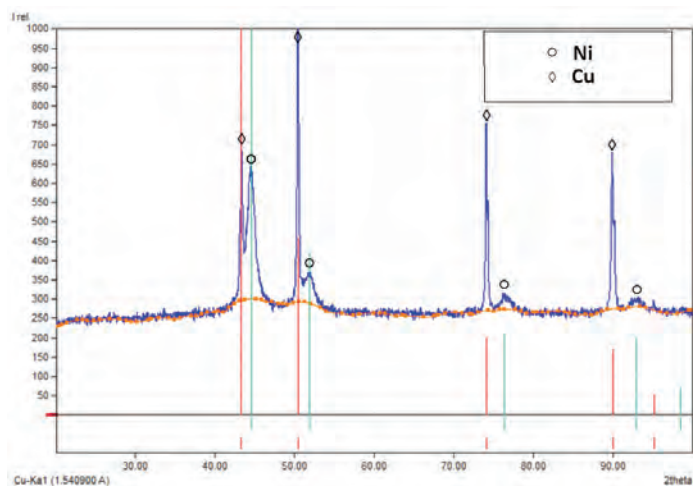


Fig. 5. X-ray diffractogram at $2\theta = 44^\circ$ for Ni-La coating electrodeposited from $\text{ChCl} : \text{PG } 1 : 2 + 0.2 \text{ mol dm}^{-3} \text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{LaCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, electrodeposition potential -1.1 V , bath temperature 60°C , time 15 min

Rys. 5. Dyfraktogramy X-ray ($2\theta = 44^\circ$) powłoki Ni-La elektroosadzanej z kąpeli $\text{ChCl} : \text{PG } 1 : 2 + 0,2 \text{ mol dm}^{-3} \text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{LaCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, potencjał osadzania $-1,1 \text{ V}$, temperatura kąpeli 60°C , czas 15 min

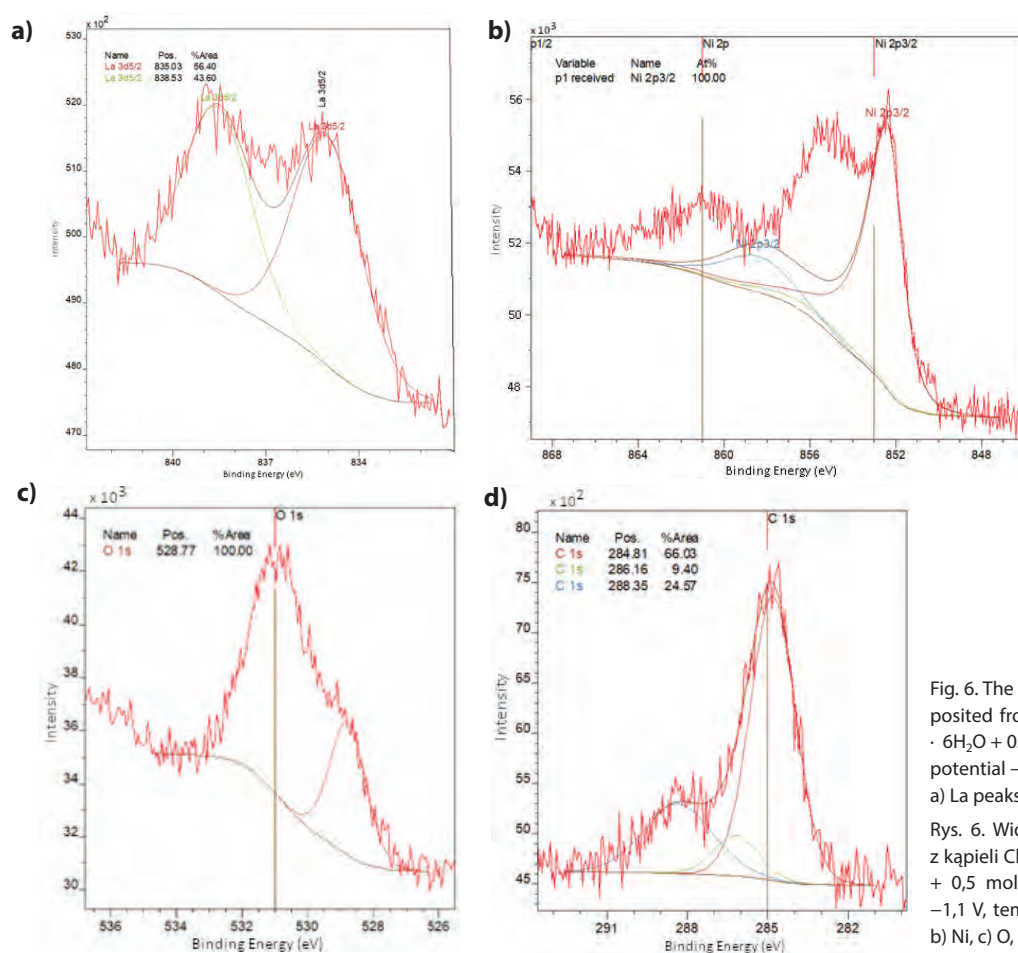


Fig. 6. The XPS spectrum for Ni-La coating electrodeposited from $\text{ChCl} : \text{PG } 1 : 2 + 0.2 \text{ mol dm}^{-3} \text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{LaCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, electrodeposition potential -1.1 V , bath temperature 60°C , time 15 min: a) La peaks, b) Ni peaks, c) O peaks, d) C peaks

Rys. 6. Widma XPS powłoki Ni-La elektroosadzanej z kąpeli $\text{ChCl} : \text{PG } 1 : 2 + 0,2 \text{ mol dm}^{-3} \text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{LaCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, potencjał osadzania $-1,1 \text{ V}$, temperatura kąpeli 60°C , czas 15 min: a) La, b) Ni, c) O, d) C

3.4. Surface chemistry and chemical composition

XRD analysis (Fig. 5) showed typical peaks for the Ni coating at 2θ angles of 44.6° , 51.9° , 76.7° and 92.8° , which correspond to the crystallographic planes: (111), (200), (220) and (311). Because of the small thickness of the tested coating, the peaks originating from the Cu substrate are clearly visible. They appear at the 2θ angles of 43.3° , 50.4° , 74.1° and 89.9° . Lanthanum compounds were not detected, probably due to its very low (1.7 wt. %) content (ICP analysis of the coating).

The results of XPS tests performed for the as-deposited Ni-La coating (without Ar^+ cleaning) show the presence (% at.) of O: 37.6, C: 39.4, La: 1.4 and Ni: 21.6. Fig. 6 shows the XPS spectra of the obtained coating. When comparing the spectrum obtained

for lanthanum (Fig. 6a) with the reference spectrum [17], it can be concluded that La is most likely in the form of lanthanum carbonate on the surface of the coating. However, the presence of lanthanum hydroxide cannot be excluded. Lanthanum does not appear in the form of La_2O_3 oxide in contact with the atmosphere. However, the presence of lanthanum hydroxide, covered with carbonate, can also be assumed. A large proportion of Ni(0) is visible on the surface (Fig. 6b). In the O1s spectrum (Fig. 6c) there is an obvious oxide part from NiO and a part derived from the OH and CO_3 groups. The spectrum C (Fig. 6d) shows a significant share of carbonates, however the presence of carboxyl groups is also possible. The carbon at the surface is bonded to both La and Ni and to the metal of the substrate.

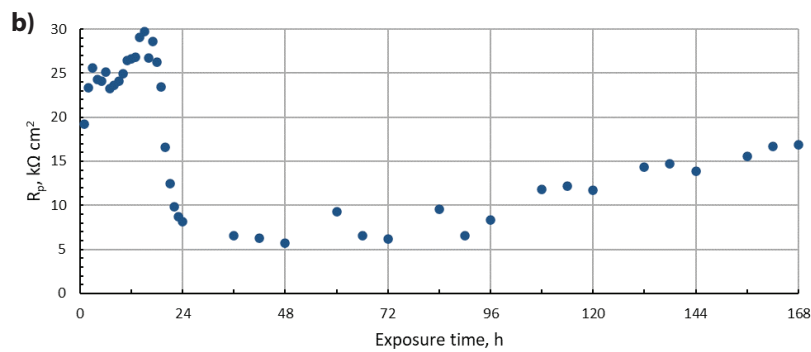
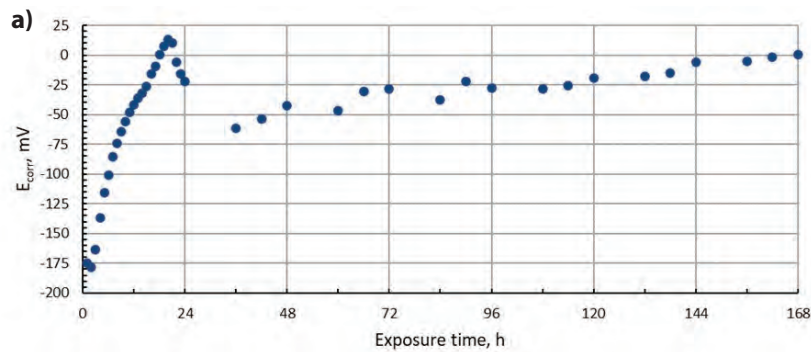


Fig. 7. Corrosion potential (E_{corr}) (a) and polarization resistance (R_p) (b) measured in 0.05 mol dm^{-3} NaCl solution during 168 h of exposure of Ni-La coating electrodeposited from $\text{ChCl} : \text{PG} 1 : 2 + 0.2 \text{ mol dm}^{-3} \text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{LaCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, electrodeposition potential -1.1 V , bath temperature 60°C , time 15 min

Rys. 7. Potencjał korozyjny (E_{corr}) (a) oraz opór polaryzacji (R_p) zarejestrowane w $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$ roztworze NaCl podczas 168-godzinnej ekspozycji powłoki Ni-La elektroosadzonej z kąpeli $\text{ChCl} : \text{PG} 1 : 2 + 0,2 \text{ mol dm}^{-3} \text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{LaCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, potencjał osadzenia $-1,1 \text{ V}$, temperatura kąpeli 60°C , czas 15 min

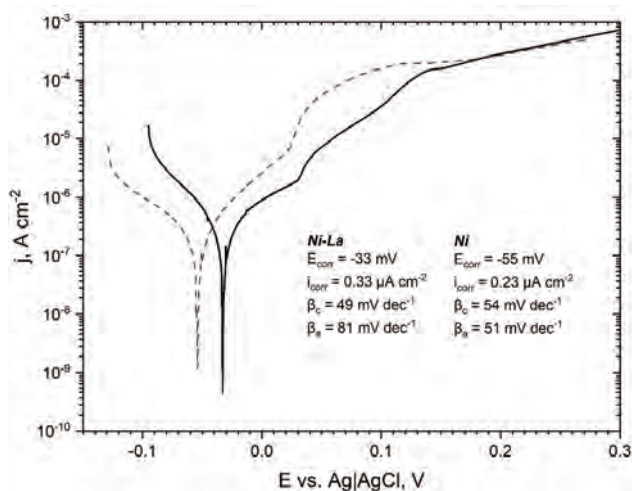


Fig. 8. Potentiodynamic polarization curves and corrosion parameters (E_{corr} , i_{corr} , β_c , β_a) recorded in 0.05 mol dm^{-3} NaCl solution after 7 days exposure of Ni-La coating electrodeposited from $\text{ChCl} : \text{PG} 1 : 2 + 0.2 \text{ mol dm}^{-3} \text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{LaCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, electrodeposition potential -1.1 V , bath temperature 60°C , time 15 min and Ni coating electrodeposited from $\text{ChCl} : \text{PG} 1 : 2 + 0.2 \text{ mol dm}^{-3} \text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, electrodeposition potential -0.8 V , bath temperature 60°C , time 15 min

Rys. 8. Krzywe potencjodynamiczne oraz parametry korozyjne (E_{corr} , i_{corr} , β_c , β_a) zarejestrowane w $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$ roztworze NaCl po 7-dniowej ekspozycji powłoki Ni-La elektroosadzonej z kąpeli $\text{ChCl} : \text{PG} 1 : 2 + 0,2 \text{ mol dm}^{-3} \text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{LaCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, potencjał osadzenia $-1,1 \text{ V}$, temperatura kąpeli 60°C , czas 15 min, oraz powłoki Ni elektroosadzonej z kąpeli $\text{ChCl} : \text{PG} 1 : 2 + 0,2 \text{ mol dm}^{-3} \text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, potencjał osadzenia $-0,8 \text{ V}$, temperatura kąpeli 60°C , czas 15 min

3.5. Corrosion measurements

Changes in the corrosion potential (E_{corr}) and polarization resistance (R_p) during the 7-day exposure of sample with Ni-La coating in 0.05 mol dm^{-3} NaCl solution are shown in Fig. 7. Shift in E_{corr} values indicate changes taking place on the surface of the coatings. The greatest changes are observed on the first day of exposure, E_{corr} increases sharply, reaching the maximum value of 13 mV vs. Ag|AgCl after 20 hours (Fig. 7a). The downward trend in the E_{corr} value occur-

ring in the following hours ends after 36 h of exposure (E_{corr} around -60 mV vs. Ag|AgCl) and then the analysed parameter slowly increases up to 56 mV vs. Ag|AgCl at the end of the experiment.

The values of the polarization resistance (R_p ; Fig. 7b) prove that the material is resistant to corrosion, as per visible increase in the R_p value. The highest R_p value ($29.7 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$) and thus the lowest i_{corr} value, was obtained after 15 hours of exposure of Ni-La coated sample in a corrosive solution. Then there is a sharp drop in R_p to the minimum value reached after 36 hours and a slow increase until the end of the exposure. The R_p results correlate well with the measured E_{corr} values.

The determined E_{corr} was -33 mV and i_{corr} was $0.33 \mu\text{A cm}^{-2}$ vs. Ag|AgCl. Reference Ni coating was characterized by $i_{corr} = 0.23 \mu\text{A cm}^{-2}$ vs. Ag|AgCl and similar behaviour in the tested environment to the La-doped Ni coating. The corrosion potential for the reference Ni sample was -55 mV , and it was 22 mV lower than for the La-doped Ni coating. A possible cause of the R_p increase in the first day of exposure of the coating in 0.05 mol dm^{-3} NaCl solution may be the presence of lanthanum carbonate on the surface. The decrease in R_p after 15 h of exposure may be related to the leaching of lanthanum compounds and the presence of discontinuities inside the coating.

4. Conclusions

It is possible to deposit nickel coatings doped with lanthanum from a bath based on a deep eutectic solvent of choline chloride and propylene glycol, mixed in molar proportions of 1 : 2 and $0.2 \text{ mol dm}^{-3} \text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{LaCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. The lanthanum content in the volume of the coating was approx. 1.7 wt. %.

XPS analysis showed the presence of lanthanum mainly as lanthanum carbonate, however the presence of lanthanum hydroxide is also possible.

The corrosion resistance of the Ni-La coating changes during the 7-day exposure to 0.05 mol dm^{-3} NaCl solution. The greatest changes are observed on the first day of exposure. Then also R_p reaches its highest value (approx. $30 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$). In the following days, R_p drifts toward lower values. The corrosion resistance determined by the method of the potentiodynamic polarization of the La-doped Ni coating does not differ significantly from the corrosion resistance of the reference nickel coating.

Acknowledgements

This work was financed under a statutory activity subsidized by the Polish Ministry of Education and Science for the Department of Advanced Material Technologies (K26W03D05) at Wrocław University of Science and Technology in 2022, grant number 8211104160.

The authors wish to thank Dr. M. Pawlyta for the TEM measurements.

BIBLIOGRAPHY

- [1] Q. Zhang, K. De Oliveira Vigier, S. Royer, F. Jérôme. 2012. "Deep Eutectic Solvents: Syntheses, Properties and Applications". *Chemical Society Reviews* 21: 7108–7146. DOI: 10.1039/c2cs35178a.
- [2] J. Winiarski, B. Cieślukowska, W. Tylus, P. Kunicki, B. Szczygieł. 2019. "Corrosion of Nanocrystalline Nickel Coatings Electrodeposited from Choline Chloride: Ethylene Glycol Deep Eutectic Solvent Exposed in 0.05 M NaCl Solution". *Applied Surface Science* 470: 331–339. DOI: 10.1016/j.apsusc.2018.11.155.
- [3] J. Winiarski, A. Niciejewska, W. Tylus, K. Winiarska, K. Pazgan, B. Szczygieł. 2021. "Effect of Annealing on Surface Morphology and Structure of Nickel Coatings Deposited from Deep Eutectic Solvents". *Coatings* 11: 1347. DOI: 10.3390/coatings11111347.
- [4] J. Winiarski, B. Cieślukowska, B. Szczygieł. 2018. "Electrodeposition of Nickel Coatings in Choline Chloride: Ethylene Glycol Deep Eutectic Solvent". *Ochrona przed Korozją* 61 (4): 93–95. DOI: 10.15199/41.2018.4.4.
- [5] N.M. Pereira, C.M. Pereira, J.P. Araújo, A.F. Silva. 2017. "Zinc Electrodeposition from Deep Eutectic Solvent Containing Organic Additives". *Journal of Electroanalytical Chemistry* 801: 545–551. DOI: 10.1016/j.jelechem.2017.08.019.
- [6] T. Yanai, K. Shiraishi, Y. Watanabe, M. Nakano, T. Ohgai, K. Suzuki, H. Fukunaga. 2014. "Electroplated Fe-Ni Films Prepared from Deep Eutectic Solvents". *IEEE Transactions on Magnetics* 50 (11): 2–5. DOI: 10.1109/TMAG.2014.2323572.
- [7] K. Kopczyński, G. Lota. 2020. "Ni-La Composite Coating Obtained Using Deep Eutectic Solvent and Its Electrocatalytic Activity". *Chemical Papers* 74 (5): 1691–1696. DOI: 10.1007/s11696-019-00993-6.
- [8] A. Florea, L. Anicai, S. Costovici, F. Golgovici, T. Visan. 2010. "Ni and Ni Alloy Coatings Electrodeposited from Choline Chloride-Based Ionic Liquids – Electrochemical Synthesis and Characterization". *Surface and Interface Analysis* 42 (6–7): 1271–1275. DOI: 10.1002/sia.3317.
- [9] Y.H. You, C.D. Gu, X.L. Wang, J.P. Tu. 2012. "Electrodeposition of Ni-Co Alloys from a Deep Eutectic Solvent". *Surface and Coatings Technology* 206 (17): 3632–3638. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2012.03.001.
- [10] J. Vijayakumar, S. Mohan, S. Anand Kumar, S.R. Suseendiran, S. Pavithra. 2013. "Electrodeposition of Ni-Co-Sn Alloy from Choline Chloride-Based Deep Eutectic Solvent and Characterization as Cathode for Hydrogen Evolution in Alkaline Solution". *International Journal of Hydrogen Energy* 38 (25): 10208–10214. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2013.06.068.
- [11] J. Winiarski, A. Niciejewska, J. Ryl, K. Darowicki, S. Baśladyńska, K. Winiarska, B. Szczygieł. 2020. "Ni/cerium Molybdenum Oxide Hydrate Microflakes Composite Coatings Electrodeposited from Choline Chloride: Ethylene Glycol Deep Eutectic Solvent". *Materials* 13 (4): 924. DOI: 10.3390/ma13040924.
- [12] Yi-Hui You, Chang-Dong Gu, Xiu-Li Wang, Jiang-Ping Tu. 2012. "Electrochemical Preparation and Characterization of Ni-PTFE Composite Coatings from a Non-Aqueous Solution Without Additives". *International Journal of Electrochemical Science* 7: 12440–12455.
- [13] Ruiqian Li, Qingwei Chu, Jun Liang. 2015. "Electrodeposition and Characterization of Ni-SiC Composite Coatings from Deep Eutectic Solvent". *Royal Society of Chemistry Advances* 5 (56): 44933–44942. DOI: 10.1039/c5ra05918f.
- [14] Ruiqian Li, Yuanyuan Hou, Baixing Liu, Daoai Wang, Jun Liang. 2016. "Electrodeposition of Homogenous Ni/SiO₂ Nanocomposite Coatings from Deep Eutectic Solvent with In-Situ Synthesized SiO₂ Nanoparticles". *Electrochimica Acta* 222: 1272–1280. DOI: 10.1016/j.electacta.2016.11.101.
- [15] V.S. Protsenko, D.A. Bogdanov, S.A. Korniy, A.A. Kityk, A.S. Baskevich, F.I. Danilov. 2019. "Application of a Deep Eutectic Solvent to Prepare Nanocrystalline Ni and Ni/TiO₂ Coatings as Electrocatalysts for the Hydrogen Evolution Reaction". *International Journal of Hydrogen Energy* 44 (45): 24604–24616. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.07.188.
- [16] A. Laszczyńska, J. Winiarski, I. Szczygieł, B. Szczygieł. 2017. "Electrochemical Impedance Spectroscopy of Ni-Mo Alloy Coatings in 0.5 M NaCl solution". *Ochrona przed Korozją* 4: 84–87. DOI: 10.15199/40.2017.4.2.
- [17] <https://www.jp.xpssimplified.com/elements/lanthanu> (dostęp: 07.04.2022).

przemysł chemiczny

www.przemchem.pl

Najstarsze, liczące 105 lat, polskie czasopismo chemiczne notowane na liście
filadelfijskiej, adresowane do menedżerów, inżynierów i technologów w przemyśle

- 12 wydań w roku
- 70 pkt na liście MEiN
- Impact Factor 0,490 (za 2021 r.)
- Baza ponad 2800 publikacji jako *open access* z lat 2014–2022 dostępnych
na Portalu Informacji Technicznej www.sigma-not.pl

<p>Kontakt: tel. 22 818 51 71</p> <p>Redakcja: przemyschemiczny@sigma-not.pl</p>	<p>Prenumerata: prenumerata@sigma-not.pl</p> <p>Reklama: reklama@sigma-not.pl</p>
---	---

WYDAWNICTWO SIGMA-NOT



We protect and
beautify the world™

Ekonomiczne

ul. Łużycka 8A
81-537 Gdynia
tel. 58 774 99 00
fax 58 774 99 01
customers@ppg.com

KAROLINA BRZÓSKA^{1,2}

ORCID: 0000-0003-4221-6363

DOROTA SIKORSKA¹**STEFAN KRAKOWIAK**³

ORCID: 0000-0001-8192-8625

¹Chemical Advisory, Warszawa²Institute of Chemistry, University of Silesia in Katowice, Szkolna 9, 40-006 Katowice, Poland³Department of Electrochemistry, Corrosion and Materials Engineering, Gdańsk University of Technology, Narutowicza 11/12, 80-952 Gdańsk, Poland

DOI: 10.15199/40.2022.11.3

Electrochemical investigations on corrosivity of de-icing liquids for railway infrastructure

Elektrochemiczne badania korozyjności płynów do odładzania infrastruktury kolejowej

The paper presents the results of electrochemical tests of the de-icing fluid for railway infrastructure. DC and AC electrochemical tests were performed to determine the corrosion rates of structural steel, cast iron and aluminium in the newly produced fluid. The results were compared with the corrosion rates of the same materials in the fluid without corrosion inhibitors. The obtained test results indicate a low corrosion risk of the de-icing fluid in the railway infrastructure in relation to the tested materials. The components of the fluid cause the surface passivation of materials that normally corrode in the active state. The efficiency of the inhibitors contained in the tested fluids reached a value of 90%. Corrosion rates obtained for the tested materials are many times lower than acceptable. The corrosion rates in the fluid without inhibitors, due to polyols used, are also very low. Research by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) showed high values of the charge transfer resistance and increase in material resistance along with the time of action of the fluids.

Keywords: de-icing fluid, corrosion inhibitors, electrochemical technique

W pracy przedstawiono wyniki badań korozyjnych płynu do odładzania infrastruktury kolejowej. Wykonano badania elektrochemiczne stałymi i zmiennoprądowymi, na podstawie których określono szybkości korozji stali konstrukcyjnej, żeliwa oraz aluminium w nowo wytworzonym płynie. Wyniki porównano z szybkościami korozji tych samych materiałów w płynie stanowiącym odniesienie oraz w bazie płynu pozbawionej inhibitorów korozji. Uzyskane wyniki badań wskazują na niskie zagrożenie korozyjne płynu do odładzania infrastruktury kolejowej w stosunku do badanych materiałów. Składniki płynu prowadzą do pasywacji powierzchni materiałów, które w normalnych warunkach korodują w stanie aktywnym. Efektywność działania pakietu inhibitorów zawartego w badanych płynach wynosi ok. 90%. Szybkości korozji uzyskiwane dla badanych materiałów są wielokrotnie niższe niż akceptowalne. Szybkości korozji w płynie stanowiącym bazę, dzięki temu, że jest oparty na polioliach, również charakteryzują się bardzo niskimi wartościami. Badania metodą elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej wykazały wysokie wartości rezystancji przeniesienia ładunku oraz wzrost odporności materiału wraz z czasem oddziaływania preparatu.

Słowa kluczowe: płyny do odładzania, inhibitory korozji, techniki elektrochemiczne

Mgr inż. Karolina Brzóška – absolwentka Wydziału Chemicznego Politechniki Gdańskiej, obecnie doktorantka Instytutu Chemii Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach, Specjalista ds. Badań w firmie Chemical Advisory. Zainteresowania zawodowe: ciecze chłodzące, płyny przenoszące ciepło, nanofluidy, zabezpieczenie przed korozją.

Karolina Brzóška, MSc Eng. – a graduate of the Faculty of Chemistry at the Gdańsk University of Technology, currently a PhD student at the Institute of Chemistry at the University of Silesia in Katowice, Research Specialist at Chemical Advisory. Professional interests are cooling liquids, heat transfer fluids, nanofluids, corrosion protection.

Mgr Dorota Sikorska – absolwentka Wydziału Chemicznego Uniwersytetu Łódzkiego, Specjalista ds. Badań w firmie Chemical Advisory. Zainteresowania zawodowe: ciecze chłodzące, zabezpieczenie przed korozją, stałe i płynne środki odładzające.

Dorota Sikorska, MSc – a graduate of the Faculty of Chemistry at the University of Lodz, Research Specialist at Chemical Advisory. Professional interests are cooling liquids, corrosion protection, solid and liquid de-icing agents.

Dr hab. inż. Stefan Krakowiak pracuje na stanowisku profesora Politechniki Gdańskiej. Jest absolwentem Wydziału Chemicznego na tej Uczelni. Pracuje w Katedrze Elektrochemii, Korozji i Inżynierii Materiałowej jako nauczyciel akademicki. Zainteresowania zawodowe: inhibitory korozji, stałe nierdzewne, powłoki malarskie, środki ochrony czasowej, zabezpieczenia przed korozją infrastruktury przemysłowej.
E-mail: stefan.krakowiak@pg.edu.pl

Stefan Krakowiak, PhD DSc, Assoc. Prof., works as a professor at the Gdańsk University of Technology. He is a graduate of the Faculty of Chemistry at this University. He works as an academic teacher at the Department of Electrochemistry, Corrosion and Materials Science. His professional interests include corrosion inhibitors, stainless steels, paint coatings, temporary protection measures, protection against corrosion of industrial infrastructure.
E-mail: stefan.krakowiak@pg.edu.pl

■ Otrzymano / Received: 18.02.2022. Przyjęto / Accepted: 15.05.2022

1. Introduction

Timeliness of railway transport in winter, regardless of changing environmental conditions, is of key importance for the reliable functioning of a transport sector. To achieve this goal, de-icing and anti-icing agents for railway trains and railway infrastructure have to be available. In this paper the data of testing of some de-icing agents, based on biopolyols, such as 1,2-propanediol, 1,3-propanediol, 1,2,3-propanetriol, on their anticorrosive properties are presented. The polyols used came from renewable sources: 1,2-propanediol from a by-product in the production of biofuel [1], 1,3-propanediol obtained through a biotechnological process from maize [2, 3], and 1,2,3-propanetriol as a raw material of origin vegetable. Thanks to the use of biopolyols, the process reduces greenhouse gas emissions and the amount of consumed electricity from fossil fuels [4, 5]. Additionally, biopolyols as the base raw materials guarantee a low toxicological risk of agents [6].

As objects, built of many construction materials with significantly different corrosive properties, are protected against corrosion, it is necessary to use corrosion inhibitors in contacting fluids. Fluids for the railway market should protect against corrosion such materials as steel, cast iron, copper, brass and aluminium. It is known that sodium benzoate was used as a corrosion inhibitor for steel. Organic acids and tolyltriazole were also used as corrosion inhibitors of non-ferrous metals (aluminium, copper, brass) [7].

The innovative package of corrosion inhibitors with an appropriate percentage amount of its individual components is provided for a new de-icing agent for railway infrastructure. Electrochemical tests are designed to determine the corrosion risk, associated with the use of new de-icing fluids.

2. Experimental

Two de-icing fluids were used in the research. Fluid F1 is a composition containing a new package of corrosion inhibitors (Table 1), fluid F2 is the base without corrosion inhibitors used in the production of fluid F1.

Table 2 shows the basic physicochemical properties of the tested preparations. A significantly lower conductivity is visible in the case of the fluid F2 without inhibitors.

Table 1. Composition of fluid F1

Tabela 1. Skład płynu F1

No.	Raw materials	% mass
1	1,2,3-propanetriol	55.0
2	1,2-propanediol	22.0
3	1,3-propanediol	5.2
4	sodium benzoate	0.4
5	imidazolium	0.2
6	<i>n</i> -nonanoic acid	0.2
7	sodium hydroxide	0.5
8	tolylotriazole	0.2
9	nonionic surfactant	0.3
10	polidimethylsiloxane emulsion	0.02
11	demineralized water	15.98

Table 2. Physicochemical properties of de-icing fluids

Tabela 2. Właściwości fizykochemiczne płynów odladzających

Fluid	pH	Conductivity, $\mu\text{S} \times \text{cm}^{-1}$
F1	7.85	462
F2	6.47	7.1

Selected materials that are used in the construction of railway infrastructure were used in the research. These were structural steel, cast iron and aluminium. The chemical compositions are presented in Table 3.

Table 3. Chemical composition of the investigated alloys

Tabela 3. Skład chemiczny badanych stopów

Description	Chemical composition, % mass						
	Fe	Al	Cr	Mn	Cu	Si	C
Cast iron	97.48	0.25	–	–	–	1.80	0.07
Aluminium	0.30	98.20	0.04	0.06	–	0.54	–
Mild steel	97.75	–	0.19	1.87	–	0.38	0.02

In order to determine the susceptibility to corrosion of construction materials in the tested de-icing fluids, electrochemical tests were performed, in which the corrosion rates determined based on the linear polarization method and Tafel curves were compared. The results obtained for the systems containing only the de-icing fluid base as well as the base modified with a new package of inhibitors to reduce the potential risk of corrosion were compared. The results were related to the standard fluid, for which also electrochemical measurements were performed. The tests were carried out with the use of the Gamry Instruments 1000 electrochemical test kit. The electrochemical tests were performed in a three-electrode system. The reference electrode was a saturated calomel electrode, while the auxiliary electrode was a platinum mesh (Fisher electrode). The electrodes in the shape of cylinders with an area of 1 cm^2 were made of construction materials, embedded in a chemically hardened epoxy resin. Before the measurement, the samples were thoroughly abraded with a sandpaper graded from 400 to 1500. Then the samples were washed in demineralized water and degreased in acetone, using an ultrasonic cleaner.

The direct current linear polarization method was performed in the potential range of $\pm 20 \text{ mV}$ with respect to the corrosion potential, using a potential change rate of $0.128 \text{ mV} \times \text{s}^{-1}$. Tafel curves were tested in the range of potentials $\pm 250 \text{ mV}$ in relation to the corrosion potential, using the rate of potential change of $1 \text{ mV} \times \text{s}^{-1}$. Before the tests, the corrosion potential of the samples was stabilized for 1 hour.

In order to determine the mechanism of action of the inhibitors, tests were performed using electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The tests were performed in the frequency range of $50 \text{ kHz} - 0.1 \text{ Hz}$, using the excitation signal in the form of a potential sinusoid with an amplitude of 20 mV . The first measurement was made after one hour of stabilization of the sample in the test fluid and repeated twice with one-hour intervals.

Compounds used as additives to the base are anodic inhibitors that can passivate the surface of structural steel and cast iron. Aluminium with an initial passive layer was also tested. Tests of susceptibility to pitting corrosion were carried out, using the cyclic polarization method. The tests were started at 0.1 V below the corrosive potential. The change of the polarization direction was realized by a current of 1 mA . The measure of the material's susceptibility to pitting corrosion is the value of the breakdown potential. The current value for which the breakdown potential was determined at the level of $i = 10 \text{ mA}$ was adopted in the tests. Magnetic stirring was used by all electrochemical studies.

3. Results

Figures 1–2 show the results of the Tafel corrosion rate test under steady-state conditions, without stirring the solutions. The cor-

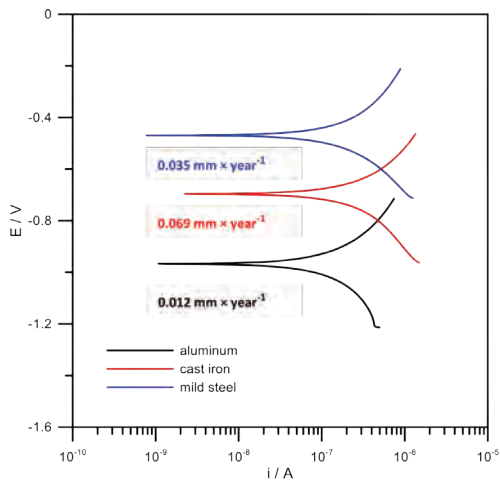


Fig. 1. Tafel curves for the fluid F2 without corrosion inhibitors
Rys. 1. Krzywe Tafela dla płynu F2 bez inhibitorów korozji

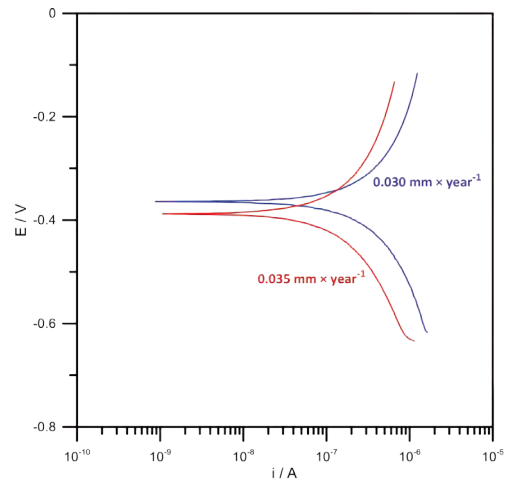


Fig. 3. Results of the Tafel corrosion rate test for the mild steel in fluid F2 without corrosion inhibitors: stationary fluid – blue curve, stirred fluid – red curve

Rys. 3. Wyniki badania szybkości korozji stali konstrukcyjnej metodą Tafela w płynie F2 niezawierającym inhibitorów korozji: płyn stacjonarny – linia niebieska, płyn mieszany – linia czerwona

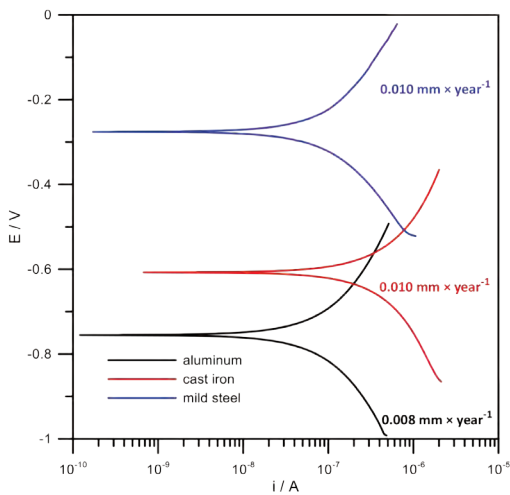


Fig. 2. Tafel curves for a fluid F1 with corrosion inhibitors
Rys. 2. Krzywe Tafela dla płynu F1 z inhibitorami korozji

rosion rate values obtained for bases and bases with an inhibitor package indicate that the corrosion rates of structural steel, cast iron and aluminium are negligible. The use of inhibitor packages as an additive to the base additionally reduces the corrosion rates, increasing the protection of construction materials with which the fluids will come into contact.

Based on the conducted research, it was possible to estimate the effectiveness of inhibitors, which was defined as:

$$\varphi = \frac{V_{KOR}^0 - V_{KOR}^{inh}}{V_{KOR}^0} \times 100\%$$

where:

- φ – the effectiveness of the corrosion inhibitor,
- V_{KOR}^0 – corrosion rate of the construction material in the fluid F2 without inhibitor,
- V_{KOR}^{inh} – corrosion rate of the construction material in the fluid F1 with inhibitors.

Table 4 shows the corrosion rates, calculated with the Elchem Analysis program based on the results obtained by polarization tests, using the Tafel curves method.

Table 4. Corrosion rates for the fluids F1 and F2 with and without inhibitors, respectively

Tabela. 4. Szybkości korozji dla płynów F1 i F2 z inhibitorami oraz bez inhibitorów

Description	Corrosion rate, mm × year ⁻¹		ϕ/%
	fluid F2 / no stirring	fluid F1/ no stirring	
Mild steel	0.030	0.014	53
Cast iron	0.058	0.041	29
Aluminium	0.008	0.005	37

In the case of an aluminium alloy, the values calculated based on the obtained polarization curves are at the level of the measurement error for both the fluid F1 and the fluid F2 and are not presented. In order to determine the influence of oxygen on the effectiveness of corrosion inhibitors in the de-icing fluid, measurements were carried out in stationary and intensively stirred fluids (Fig. 3).

Table 5. Corrosion rates for the stirred fluid F2 without and fluid F1 with inhibitors

Tabela 5. Szybkości korozji w mieszanym płynie F2 bez inhibitorów oraz w płynie F1 z inhibitorami

Description	Corrosion rate, mm × year ⁻¹		ϕ/%
	fluid F2 / stirred	fluid F1 / stirred	
Mild steel	0.035	0.020	94
Cast iron	0.069	0.010	99
Aluminium	0.012	0.008	33

The use of stirring (oxygenation) of the fluid F2 without inhibitors leads to an increase of the corrosion rate, which is a consequence of the concentration increase of the reagent involved in the depolarization reaction. Corrosion rates in the case of the stirred and thus oxygenated fluid F1 with inhibitors are lower than in the case of measurements under stationary conditions. This means that the corrosion inhibitors increase their efficiency in the presence of oxygen. In the case of steel and cast iron, the corrosion protection efficiency exceeds 90%. In the case of aluminium this

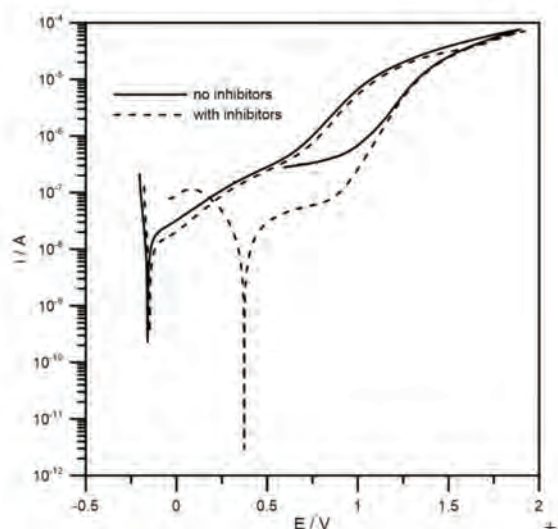


Fig. 4. Cyclic polarization curves for aluminium obtained in fluids F1 and F2

Rys. 4. Krzywe polaryzacji cyklicznej dla aluminium otrzymane w płynach F1 i F2

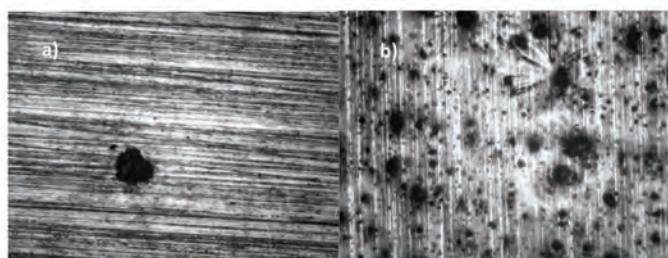


Fig. 5. Pits on the surface of steel (a) and cast iron (b) in fluid F2 without inhibitors

Rys. 5. Wżery na powierzchni stali (a) oraz żeliwa (b) w płynie F2 bez inhibitorów

efficiency is lower, however by the extremely low corrosion rates, associated with the presence of an initial passive layer of aluminium oxides (Table 5). Corrosion inhibitors in the de-icing fluid can promote the corrosion protection, if they are able to control the corrosion processes. Since the resistance of aluminium is determined by the initial passive layer, we speak about the anodic control of the corrosion process. The use of anodic inhibitors will therefore reinforce the corrosion protection of this metal.

The presence of the passive layer leads to the risk of a local corrosion, especially the pitting corrosion. In the case of steel and cast iron in non-stirred fluids, the inhibitor package also passivate the steel surface. However, we can see from the characteristic hysteresis loop of the return polarization curve in Fig. 4 that the pitting corrosion can be expected in the case of fluid F2 without inhibitor.

There is no risk of pitting corrosion in the fluid F1 with inhibitors, since the polarization curve after reversing the polarization direction does not form the hysteresis loop, characteristic of the pitting corrosion. Corrosion pits are visible on the surface of the electrodes tested in fluid F2 without inhibitor (Fig. 5).

In the case of structural steel and cast iron, inhibitors present in the de-icing fluid can lead to the formation of a passive film on their surface, which provides additional protection for these materials. The presence of a passive layer may however increase the susceptibility to a local corrosion, in the presence of chloride ions in the medium to a pitting corrosion and in the case of favourable geometric conditions to a crevice corrosion. Thus, cyclic polarization tests were carried out for these two materials. Fig. 6 shows the cyclic polarization curves for cast iron exposed to fluid F1 and F2, with and without inhibitors, respectively.

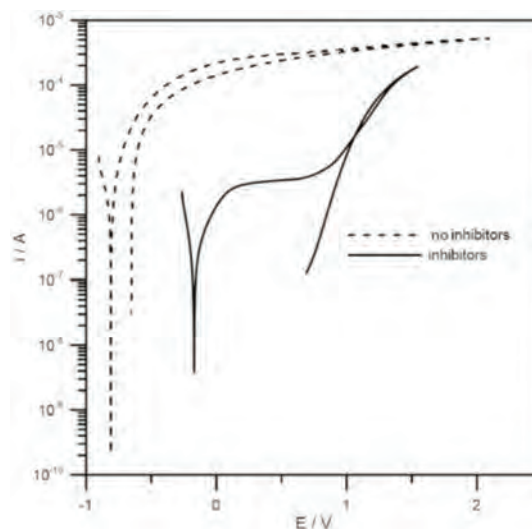


Fig. 6. Cyclic polarization curves of cast iron in fluids F1 and F2 with and without inhibitors

Rys. 6. Krzywe polaryzacji cyklicznej żeliwa w płynach F1 i F2 z inhibitorami i bez inhibitorów

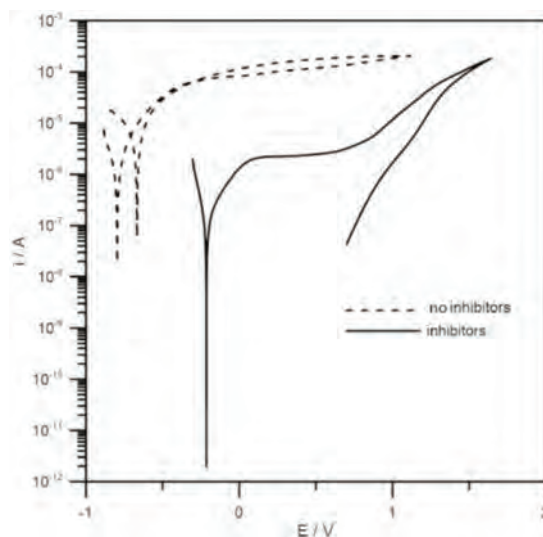


Fig. 7. Cyclic polarization curves of structural steel in fluids F1 and F2 with and without inhibitors

Rys. 7. Krzywe polaryzacji cyklicznej stali konstrukcyjnej w płynach F1 i F2 z inhibitorami i bez inhibitorów

The corrosion mechanism has changed from the active dissolution in a fluid F2 without corrosion inhibitors to a passive state. From the polarization curves obtained for cast iron, the inhibition of the corrosion process by the corrosion products formed on the surface can be observed. There is also a visible shift of the corrosion potential from $E_{CORR} = -0.750$ V in the fluid F2 without inhibitors to $E_{CORR} = -0.150$ V in the fluid F1 with inhibitors, being indicative of the passive state. No susceptibility of the cast iron to the pitting corrosion was found.

Similar behaviour was observed in the case of structural steel (Fig. 7). Again, there is no susceptibility to pitting corrosion.

The obtained anodic cyclic polarization curves show that cast iron and structural steel undergo the passivation. This is due to the action of corrosion inhibitors contained in the fluid, leading to the formation of a protective oxide layer on the metal surface. At the test conditions, aluminium is covered with an initial oxide film, which provides a very good protection against corrosion.

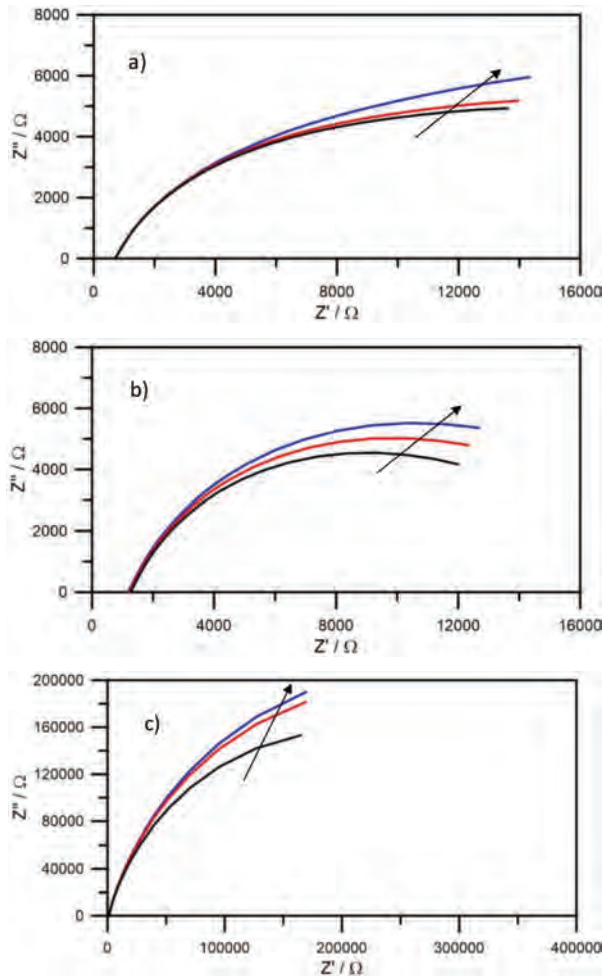


Fig. 8. Results of EIS measurements for mild steel (a), cast iron (b) and aluminium (c) in the de-icing fluid F2

Rys. 8. Wyniki badań EIS dla stali konstrukcyjnej (a), żeliwa (b) i aluminium (c) w płynie do odladzania F2

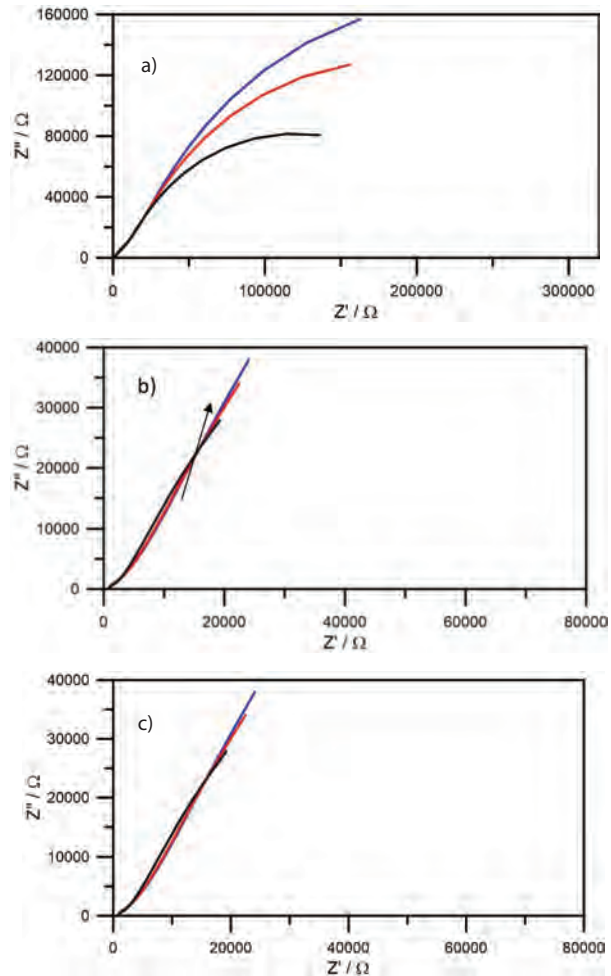


Fig. 9. Results of EIS tests for mild steel (a), cast iron (b), and aluminium (c) in the de-icing fluid F1

Rys. 9. Wyniki badań EIS dla stali konstrukcyjnej (a), żeliwa (b) i aluminium (c) w płynie do odladzania F1

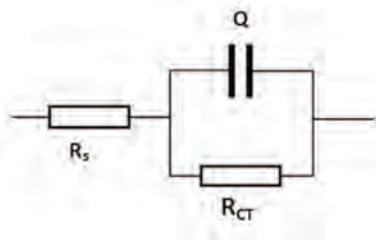


Fig. 10. Equivalent electrical circuit: R_{CT} – charge transfer resistance, Q – constant phase element, R_s – electrolyte resistance

Rys. 10. Elektryczny schemat zastępczy: R_{CT} – rezystancja przeniesienia ładunku, Q – element stałofazowy, R_s – rezystancja elektrolitu

Figures 8 and 9 show the electrochemical impedance spectroscopy (EIS) spectra obtained for the tested fluids. In each case, three spectra were made at two-hour intervals. There is a visible increase in the charge transfer resistance associated with the action of corrosion inhibitors by each of the tested materials and de-icing fluids. Similar trends were observed in the case of both fluid F2 without corrosion inhibitors as a corrosive environment, as well as the fluid F1 with inhibitors. The obtained results proved also the inhibitory effect of polyols, indicated in the literature. High values of the charge transfer resistance, R_{CT} , were obtained

especially in the case of aluminium, with an initial passive layer on its surface. The obtained impedance data agree well with the conducted polarization tests. Low values of the corrosion rate correlate with high charge transfer resistances, which is inversely proportional to the corrosion rate.

Based on the spectra obtained, the values of the elements of the electrical equivalent circuit (Fig. 10) were calculated, using the ZSimpWin optimization program. The results are presented in Tables 6 and 7.

4. Conclusions

1. The package of inhibitors used in the fluid F1 for de-icing of the railway infrastructure shows the very high efficiency of corrosion protection of steel, cast iron and aluminium in electrochemical evaluation. This can be concluded from the data of Tafel slopes, polarisation and EIS measurements.
2. In the case of Al, the corrosion rate is the lowest, which could be associated with the presence of an initial passive layer on its surface, reinforced by the de-icing fluid F1 with corrosion inhibitors.
3. Corrosion rates recorded for structural steel and cast iron in the de-icing fluid F1 with inhibitors are characterized by very low values. The highest corrosion rates are recorded for cast iron, but they are still many times lower than as accepted.

Table 6. Calculated values of the electrical equivalent diagram for fluid F1 with inhibitors**Tabela 6. Obliczone wartości elektrycznego schematu zastępczego dla płynu F1 z inhibitorami**

Description	Measurement	Aluminium	Mild steel	Cast iron
R_{CT}/Ω	after 1 hour	3.82×10^5	1.70×10^4	1.46×10^4
$Q/S \times s^n$		5.45×10^{-6}	3.47×10^{-5}	4.82×10^{-5}
n		0.85	0.70	0.80
R_{CT}/Ω	after 2 hours	4.68×10^5	1.75×10^4	1.60×10^4
$Q/S \times s^n$		5.21×10^{-6}	3.45×10^{-5}	5.16×10^{-5}
n		0.85	0.70	0.74
R_{CT}/Ω	after 3 hours	4.98×10^5	1.93×10^4	1.74×10^4
$Q/S \times s^n$		5.19×10^{-6}	3.73×10^{-6}	5.35×10^{-5}
n		0.85	0.71	0.78

Table 7. Calculated values of the electrical equivalent circuit for fluid F2 without inhibitors**Tabela 7. Obliczone wartości elektrycznego schematu zastępczego dla płynu F2 bez inhibitorów**

Description	Measurement	Aluminium	Mild steel	Cast iron
R_{CT}/Ω	after 1 hour	8.49×10^5	6.70×10^4	2.68×10^4
$Q/S \times s^n$		6.85×10^{-6}	4.90×10^{-5}	1.63×10^{-5}
n		0.70	0.70	0.80
R_{CT}/Ω	after 2 hours	1.44×10^6	7.11×10^4	3.26×10^4
$Q/S \times s^n$		6.47×10^{-6}	4.13×10^{-5}	2.58×10^{-5}
n		0.75	0.70	0.68
R_{CT}	after 3 hours	2.23×10^5	8.23×10^4	3.53×10^4
$Q/S \times s^n$		6.19×10^{-6}	3.43×10^{-5}	3.32×10^{-5}
n		0.74	0.73	0.71

4. The tested metals are generally not subject to local corrosion in the tested de-icing fluids. The breakdown potentials are greater than 1.2 V, making this type of corrosion relatively unlikely.

The work was carried out within the project no. POIR.01.02.00-00-0004/16 of the INNOCHEM sectoral program, Measure 1.2. "Sectoral R&D programs" of the Intelligent Development Operational Program 2014-2020 for the implementation of the project entitled "Innovative de-icing and anti-icing measures for railway infrastructure", financed by the National Center for Research and Development.

BIBLIOGRAPHY

- [1] S.P. Samudrala, S. Kandasamy, S.P. Bhattacharya. 2018. "Turning Biodiesel Waste Glycerol into 1,3-Propanediol: Catalytic Performance of Sulphuric Acid-Activated Montmorillonite Supported Platinum Catalysts in Glycerol Hydrogenolysis". *Scientific Reports* 8: 7484. DOI: 10.1038/s41598-018-25787-w.
- [2] J.-H. Ju, D. Wang, S.-Y. Heo, M.-S. Kim, J.-W. Seo, Y.-M. Kim, D.-H. Kim, S.-A. Kang, C.-H. Kim, B.-R. Oh. 2020. "Enhancement of 1,3-Propanediol Production from Industrial by-Product by *Lactobacillus reuteri* CH53". *Microbial Cell Factories* 19: 6. DOI: 10.1186/s12934-019-1275-x.
- [3] https://secureservercdn.net/198.71.233.47/6hh.09f.myftpupload.com/wp-content/uploads/Susterra_Brochure_Low_Temperature_Heat_Transfer_2017.pdf (available: 13.01.2022).
- [4] O. Gómez-Jiménez-Aberasturi, J.R. Ochoa-Gómez. 2017. "New Approaches to Producing Polyols from Biomass". *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 92: 705–711. DOI: 10.1002/JCTB.5149.
- [5] https://secureservercdn.net/198.71.233.47/6hh.09f.myftpupload.com/wp-content/uploads/Susterra_for_high_temperature_glycol_fluids_2016.pdf (available: 13.01.2022).
- [6] J.S. LaKind, E.A. McKenna, R.P. Hubner, R.G. Tardiff. 1999. "A Review of the Comparative Mammalian Toxicity of Ethylene Glycol and Propylene Glycol". *Critical Reviews in Toxicology* 29 (4): 331–365. DOI: 10.1080/10408449991349230.
- [7] K. Iijima, S. Ohkawa, K. Iwakata. 2002. "Development of Non-Amine Type Engine Coolant". *Komatsu Technical Report* 48 (149): 3–10.

40 pkt. MEiN dla „Ochrony przed Korozją”

Autor za publikację artykułu w czasopiśmie naukowym „Ochrona przed Korozją” otrzymuje 40 punktów zgodnie z komunikatem Ministra Edukacji i Nauki z dnia 1 grudnia 2021 r. w sprawie wykazu czasopism naukowych i recenzowanych materiałów z konferencji międzynarodowych.



Zapraszamy do zapisania się
na nasz newsletter:

www.ochronapredkorozja.pl



We protect and
beautify the world™

Łatwo dostępne

ul. Łużycka 8A
81-537 Gdynia
tel. 58 774 99 00
fax 58 774 99 01
customers@ppg.com

Dipsol AllPass – uniwersalna pasywacja dla Twoich powierzchni

Obecnie w pogoni za rozwojem cywilizacyjnym, z którym niewątpliwie związany jest postęp technologiczny, ludzkość dąży do optymalizacji dostępnych technologii. Unowocześnianie ma na celu ułatwienie nam życia i jednocześnie minimalizowanie szkodliwego wpływu wytwarzanych dóbr na środowisko. Coraz częściej staje się to priorytetem.

Roczne straty spowodowane korozją w krajach wysoko rozwiniętych odpowiadają nawet kilku procentom ich PKB. U naszych zachodnich sąsiadów straty te wynoszą na przykład 3–4% PKB, co w 2019 roku wyniosło 110–140 miliardów euro. Do tego dochodzą kwestie związane z obniżeniem jakości życia oraz negatywnym wpływem na zdrowie oraz środowisko. Nad rozwiązaniem tych problemów pracuje firma DIPSOL Europe GmbH, która mierzy się z tymi wyzwaniami, opracowując nowe, innowacyjne produkty do antykorozyjnego zabezpieczania powierzchni.

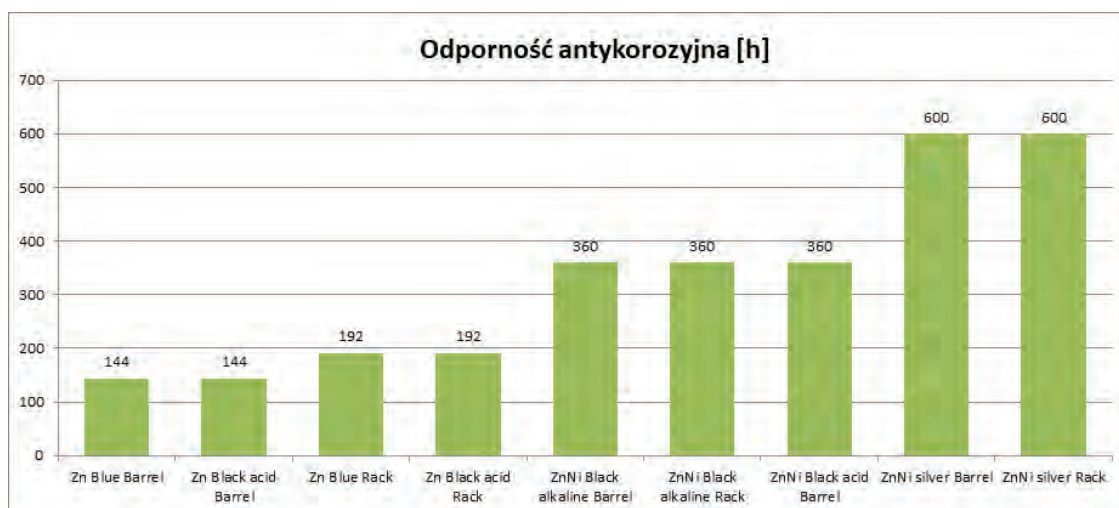
Najnowocześniejszym rozwiązaniem w ofercie firmy jest Dipsol AllPass – uniwersalna, wielofunkcyjna pasywacja. Nowa gama produktów AllPass zapewnia bardzo dobrą ochronę przed korozją i realizację celów organizacji, do których należą zrównoważony rozwój oraz maksymalna ochrona zasobów. Nowo opracowany system pasywacji AllPass jest rozwiązaniem dla powłok antykorozyjnych. Spełnia wszystkie wymagania branżowe, zapewniając najwyższą ochronę przed korozją na warstwach cynku, stopów cynk-żelazo oraz cynk-nikiel. Jest wielofunkcyjny, łatwy w użyciu, pozwala na oszczędności w zakresie pojemności magazynowych. Zredukowano w nim liczbę składników z 12–16 do nie więcej niż pięciu. Może być stosowany do produkcji niebieskich, opalizujących, srebrnych lub czarnych warstw chromianowych, opartych wyłącznie na chromie trójwartościowym. Główną przewagą tej technologii nad poprzednimi systemami jest jej wszechstronność. Dzięki podstawowemu komponentowi – AllPass Base – wszystkie powierzchnie cynkowe mogą zostać zabezpieczone cienką, grubą lub czarną powłoką pasywacyjną. Z powodzeniem można wykorzystać starą pasywację grubowarstwową jako pasywację niebieską, wykonując tylko i wyłącznie rozcieńczenie, na przykład: proces z parametrami gruba warstwa 120ml/l, 12g/l cynku rozcieńczony do parametrów 30ml/l i 3g/l cynku. To właśnie nazywamy oszczędzaniem zasobów. Pasywacja niebieska, grubowarstwową i cynk-nikiel transparentny – wszystkie te procesy są moż-

liwe do wykonania w jednej wannie galwanicznej. To klient decyduje, jaki efekt chce uzyskać, modyfikując jedynie podstawowe parametry procesu, takie jak: stężenie, pH, temperatura oraz czas ekspozycji. Przykłady parametrów prowadzenia procesu pasywacji niebieskiej oraz opalizującej przedstawiono w tabeli 1.

Pasywacja czarna powłok cynkowych z kąpeli kwaśnej	Zakres
Stężenie AllPass Base [ml/l]	80–100
Stężenie AllPass Black Zn1 [ml/l]	25–35
Stężenie AllPass Black Zn2 [ml/l]	8–15
pH	1,8–2,2
Temperatura [°C]	25–35
Czas ekspozycji w bębnie [s]	45–90
Czas ekspozycji na zawieszkach [s]	60–120
Suszenie	80–120°C przez 10–30 min

Pasywacja powłok cynkowych	Niebieska	Opalizująca
Stężenie AllPass Base [ml/l]	20–40	80–150
pH	1,9–2,3	
Temperatura [°C]	20–30	30–40
Czas ekspozycji [s]	20–40	45–120
Suszenie	5 min w temperaturze 60–100°C	

W przypadku wariantu pasywacji czarnej wymagany jest tylko jeden składnik dla alkalicznego lub kwaśnego cynk-niklu oraz dwa składniki dla alkalicznego lub kwaśnego cynku. W połączeniu z nieorganicznym roztworem Post-Dipu uzyskuje się głębokie, czarne, wysoce odporne na korozję powłoki.



Utrzymanie odpowiednich parametrów procesu pasywacji na czarno jest kluczowe do zapewnienia prawidłowego stężenia niklu w powłoce cynkowo-niklowej. Zbyt wysokie stężenie niklu powoduje, że powłoka nie chroni katodowo stali, co przyczynia się do szybszego wystąpienia czerwonej korozji. Tabela 2 zawiera parametry procesu pasywacji czarnej na powłoce cynkowej uzyskiwanej z kąpeli kwaśnej.

AllPass spełnia najwyższe wymagania w zakresie ochrony antykorozyjnej i ekonomiki systemu pasywacji. Niezwykła zdolność do

aktywacji umożliwi również obróbkę problematycznych, bogatych w dodatki organiczne powłok cynkowych (na przykład w kąpeli do cynkowania kwaśnego). Na wykresie poniżej przedstawiono czas odporności na korozję do pojawienia się białej korozji warstwy cynkowej oraz cynkowo-niklowej w połączeniu z warstwą pasywacji niebieskiej, czarnej oraz transparentnej.

Ocena korozji części z procesu zawieszkowego



Zdjęcia detali obrabianych na zawieszce w poszczególnych procesach z zastosowaniem pasywacji AllPass.

Cynk z pasywacją grubowarstwową



AllPass Base 110ml/l, 90 s

Cynk z czarną pasywacją z ZTB 118X



AllPass Base 60ml/l, 10 ml Black Zn1, 20 ml Black Zn2, 90 s

Cynk-nikiel z czarną pasywacją z ZTB 118X



AllPass Base 100ml/l, 90 ml Black ZnNi, 60 s

Cynk-nikiel z pasywacją transparentną



AllPass Base 100ml/l, 60 s



po 360 godzinach



po 192 godzinach



po 380 godzinach



po 600 godzinach

Ocena korozji części z procesu bębnowego



Zdjęcia detali obrabianych w bębnie w poszczególnych procesach z zastosowaniem pasywacji AllPass

Cynk z pasywacją grubowarstwową



AllPass Base 110ml/l, 90 s

Cynk z czarną pasywacją z ZTB 118X



AllPass Base 60ml/l, 10 ml Black Zn1, 20 ml Black Zn2, 90 s

Cynk-nikiel z czarną pasywacją z ZTB 118X



AllPass Base 80ml/l, 80 ml Black ZnNi, 60 s

Cynk-nikiel z pasywacją transparentną



AllPass Base 100ml/l, 60 s



po 360 godzinach



po 144 godzinach



po 1320 godzinach



po 984 godzinach

galkor

GALWANOTECHNIKA

Na tym się znamy!

W naszej ofercie znajdują Państwo:

- ✓ Linie galwaniczne
- ✓ Linie do cynkowania ogniowego
- ✓ Neutralizatory ścieków
- ✓ Systemy odzysku wody technologicznej
- ✓ Układy filtracji
- ✓ Urządzenia galwaniczne
- ✓ Technologie galwaniczne



Przedsiębiorstwo Wielobranżowe
GALKOR Sp. z o.o.
ul. Aleje Wolności 1A, 86-010 Koronowo
tel.: +48 52 382 07 70
urządzenia@galkor.pl
technologie@galkor.pl
laboratorium@galkor.pl
www.galkor.pl



ISO 9001

LL-C (Certification)



ISO 14001

LL-C (Certification)



Unia Europejska
Europejski Fundusz
Rozwoju Regionalnego

WŁODZIMIERZ URBANIAK
ANNA KAZIMIERSKA
KAMIL ZIUZIAKOWSKI
MARZENA TYMIŃSKA-ŁADZIAK

Innowacyjne metody oczyszczania ścieków przemysłowych zawierających metale ciężkie

Przemysł galwanotechniczny nierozzerwalnie związany jest ze znacznym zapotrzebowaniem na wodę. Jest ona wykorzystywana do sporządzania kąpeli procesowych oraz na etapach płukania. Specyfika prowadzonych procesów często narzuca konieczność utrzymywania wysokiego stopnia czystości wód technologicznych, co dodatkowo warunkuje wysoką wodochłonność, a jednocześnie generuje znaczne ilości ścieków obciążonych wysokim ładunkiem zanieczyszczeń, głównie metali ciężkich. Ścieki pogalwaniczne zaliczane są do ścieków przemysłowych szczególnie niebezpiecznych i uciążliwych dla środowiska naturalnego. Stąd konieczna jest ich obróbka czyli neutralizacja prowadząca do uzyskania stężeń zanieczyszczeń pozwalających na odprowadzenie ścieków do sieci kanalizacyjnych, do wód lub ewentualnego dalszego wykorzystania, co wiąże się m. in. z wysokimi nakładami [1–3].

Podstawową metodą usuwania metali ciężkich z roztworów jest ich chemiczne wytrącanie za pomocą wodorotlenków. Jest to metoda stosunkowo prosta i tania, ale nie zawsze wystarczająco efektywna [4]. Główną wadą tego procesu jest powstawanie dużych ilości osadów i szlamów, zazwyczaj kwalifikowanych jako niebezpieczne. Ponadto, częściowa rozpuszczalność osadu w obecności nadmiaru czynnika strącającego wymusza precyzyjne kontrolowanie i utrzymywanie stałego pH procesu, co stanowi kolejny problem.

Rozwiązaniem mogą być alternatywne metody usuwania metali ciężkich ze ścieków, które nie generują dużych ilości odpadów stałych, a ponadto umożliwiają odzysk wyodrębnionych z roztworów metali, nawet w sposób selektywny. Do tego rodzaju metod oczyszczania ścieków należą: ekstrakcja, sorpcja, wymiana jonowa [5–9] oraz procesy membranowe [10, 11].

Przedsiębiorstwo Wielobranżowe GALKOR Sp. z o.o., jako obecnie największy producent linii galwanicznych w Polsce, stale poszukuje nowych rozwiązań, które potencjalnym klientom umożliwiają zwiększenie efektywności produkcji, poprawienie jakości wytwarzanych powłok oraz zapewnienie bezpieczeństwa, poprzez systemy sterowania oraz właściwy proces neutralizacji ścieków rozbudowany o system zamkniętego obiegu wody. Badania przemysłowe i eksperymentalne prace rozwojowe firma sfinansowała ze środków własnych, natomiast na inwestycję umożliwiającą wdrożenie ich wyników na skalę przemysłową pozyskała środki z Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego w ramach Programu Operacyjnego Inteligentny Rozwój na lata 2014–2020. Projekt numer POIR.03.02.01-04-0007/21 pn. „Wdrożenie wyników prac B+R nad opracowaniem innowacyjnego sposobu obróbki galwanicznej, w szczególności cynkowania wyrobów stalowych, oczyszczania ścieków z odzyskiem metali, zwłaszcza cynku i zamkniętego sys-

temu odzysku wody technologicznej” jest w fazie realizacji. Udział środków Unii Europejskiej w całkowitych kosztach przedsięwzięcia, opiewających na kwotę 9 211 240 zł, wynosi 3 093 999,99 zł. Nowe rozwiązania przedstawione w patentach PL237250 oraz PL237288, po zakończeniu realizacji projektu, zmaterializują się w postaci najnowocześniejszego spośród dostępnych obecnie w branży galwanotechnicznej systemu oczyszczania ścieków pogalwanicznych. System ten, razem z pozostałymi innowacjami technologicznymi planowanymi do wdrożenia w ramach projektu, znajdzie zastosowanie w typoszeregu modułowych linii technologicznych do galwanizacji wyrobów stalowych. Nowe linie galwaniczne to produkt, który w wielu aspektach ustanawia nowe trendy rynkowe i ma duże szanse na zrewolucjonizowanie branży galwanotechnicznej. Jego opracowanie poprzedziła faza wymagających i skomplikowanych prac badawczo-rozwojowych, prowadzonych we współpracy z Wydziałem Technologii i Inżynierii Chemicznej Politechniki Bydgoskiej oraz Wydziałem Chemii UAM. Badania zaowocowały szeregiem interesujących wyników w zakresie metod ekstrakcyjnych [12] oraz membranowych [13, 14].

W ramach prowadzonych badań wykazano także, iż interesującą alternatywą jest wykorzystanie kompozytów polimerowych, w skład których wchodzi związek o właściwościach kompleksujących jony metali [15–18]. Skład kompozytów daje się łatwo modyfikować w dość szerokim zakresie. Gotowy wyrób w formie membran, granulatów, proszków uzyskuje się w wyniku procesów dobrze znanych z przetwórstwa tworzyw sztucznych. Przeprowadzone badania wykazały, że bardzo dobry materiał sorpcyjny można uzyskać w typowych warunkach przetwórczych stosowanych dla wytwarzania wyrobów z poli(chloru winylu) (PVC) metodą wytłaczania.

Istotą opracowanego innowacyjnego rozwiązania jest kompozyt polimerowy na bazie PVC, zawierający środek kompleksujący jony metali oraz plastyfikator, w którym jako środek kompleksujący jony metali stosuje się diketon – 2,4-pentanodion (acetyloaceton) – relatywnie tani i łatwo dostępny środek kompleksujący jony metali w środowisku zasadowym, szczególnie amoniakalnym. Acetyloaceton jest stosowany w ilości od 10% nawet do 50% wagowych w stosunku do poli(chloru winylu), korzystnie 30%, przy czym korzystne jest gdy kompozyt ma strukturę porowatą.

W przypadku bezpośredniego stosowania acetyloacetonu do wytrącania jonów metali, konieczne jest jego ściśle dozowanie do roztworu, gdyż nieprzereagowany nadmiar jest zazwyczaj nie do odzyskania i zanieczyszcza ściek. Ponadto otrzymany osad jest zazwyczaj trudny do oddzielenia od roztworu. Natomiast acetyloaceton rozprowadzony w strukturze kompozytu na bazie PVC,

tworzy kompleksy, które są sorbowane na powierzchni ziarna spienionego kompozytu, co zdecydowanie ułatwia rozdział faz np. za pomocą sączenia, nawet jeśli sorbent zostanie dodany w nadmiarze. Ponadto taki sorbent, po regeneracji może być wykorzystywany wielokrotnie. Problemem przy wprowadzaniu acetyloacetonu do struktury kompozytu jest jego słaba rozpuszczalność w PVC oraz stosunkowo niska temperatura wrzenia, zbliżona do temperatur stosowanych przy przetwarzaniu PVC metodą wytłaczania.

W opracowanym sposobie, acetyloaceton wprowadza się do kompozytu w postaci roztworu w plastyfikatorze, ftalowym lub adypinowym, które dobrze rozpuszczają acetyloaceton, ale same są praktycznie nierozpuszczalne w wodzie. Dzięki temu acetyloaceton, dodany w ilości od 10% nawet do 50% w stosunku do PVC, pozostaje w strukturze „zmiękczonego” polimeru i praktycznie nie „wypaca się” i nie odparowuje. W celu zwiększenia powierzchni kontaktu roztworu z acetyloacetonem rozproszonym w kompozycie, nadaje się kompozytowi strukturę porowatą, gąbczastą, poprzez dodatek środków porotwórczych (środków spieniających (porofoforów) i/lub rozpuszczalnych soli np. NaCl). W ten sposób uzyskuje się kompozyt o praktycznie dowolnym uziarnieniu oraz o bardzo dużej powierzchni kontaktu i silnych właściwościach wiązania jonów metali ciężkich, takich jak Cu, Ni czy Zn, także z roztworów zasadowych, szczególnie amoniakalnych.

Kompozyty wytwarzano w mieszalniku zetowym w temperaturze 95–110°C i przy prędkości obrotowej 60 min⁻¹. W tym celu do komory mieszalnika wprowadzano odpowiednią ilość (tabela 1) suspensyjnego PVC oraz stabilizatora termicznego. Następnie całość mieszano w czasie 5 minut. Do ogrzanej mieszaniny PVC ze stabilizatorem wprowadzano wąskim strumieniem mieszaninę plastyfikatora z pentano-2,4-dionem. Stosowano mieszaniny w których stosunek acetyloacetonu do plastyfikatora wynosił od 1:1 do 1:5 części wagowych, a stosunek acetyloacetonu do poli(chloroku winylu) wyniósł 10 do 50% wagowych. Całość kompozycji mieszano do czasu wchłonięcia przez ziarna PVC ciekłych składników, ostatecznie otrzymując suchą mieszaninę (ok. 15 min). Po tym czasie mieszaninę ochłodzono do temperatury pokojowej. Aby zwiększyć powierzchnię kontaktu środka kompleksującego i roztworu zawierającego jony metali, w kolejnym kroku można wprowadzić do mieszaniny substancje porotwórcze, które nadają polimerowemu kompozytowi strukturę gąbczastą. Można to uzyskać poprzez dodatek ekspandujących mikrosfer (np. Expancel) lub rozpuszczalnych w wodzie soli na przykład drobnokrystalicznego NaCl, który jest wypłukiwany ze struktury kompozytu przez wodę, tworząc porowaty materiał. Uzyskane w taki sposób mieszaniny wytłoczono za pomocą wytłaczarki jednoślismakowej. Temperatura przetwórstwa wynosiła odpowiednio: lej zasypowy 18°C, I strefa 60°C, II strefa 120°C, III strefa 130°C, głowica 135°C. Wytłaczanie prowadzono przez dyszę o przekroju kołowym o średnicy 3 mm i długości 40 mm. Otrzymaną wytłoczoną chłodzono w powietrzu i rozdrabniano bezpośrednio za pomocą granulatora.

Szczegółowe opisy przygotowania mieszanek i ich właściwości kompleksujące zostały zaprezentowane w opisach patentowych zgłoszonych na rzecz PW Galkor [16,17]. Poniżej zaprezentowano przykładowe kompozyty oraz uzyskane z ich wykorzystaniem efekty.

W Tabeli 1 przedstawiono przykładowe składy mieszanek polimerowych, z których sporządzano kompozyty o właściwościach kompleksujących metale. Kompozyty przetestowano jako sorbenty metali ciężkich w następujący sposób: po 5 g modyfikowanych

Tabela 1. Przykładowe składy mieszanek polimerowych, z których sporządzano kompozyty o właściwościach kompleksujących metale.

Nazwa substancji	K1	K2	K3	K4
	cz. wag	cz. wag	cz. wag	cz. wag
PVC (suspensyjny)	200	100	150	150
Stabilizator	8	4	6	6
Plastyfikator	100	50	75	75
Pentano-2,4-dion	30	10	45	45
Porofor (ekspandujący)	-	-	10	7,5
Porofor (NaCl)	-	-	-	150

kompozytów polimerowych zalano 0,5 ml metanolu (w celu zwilżenia powierzchni kompozytu) oraz 50 ml ścieku pogalwanicznego o pH ok. 10, zawierającego jony metali w ilościach: Zn 8,85 mg/l; Ni 2,58 mg/l; Fe 0,3 mg/l.

Po upływie 48 godzin granulki kompozytów oddzielono, a w roztworze oznaczono ilość metali metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej. Z różnicy początkowej zawartości metalu obliczono ilość metalu związanego przez kompozyt.

W badanych układach najlepsze efekty uzyskano dla kompozytu K2. Ustalono, że 1 g granulek kompozytu K2 wiąże 1,074 mg Zn(II), 0,422 mg Ni(II) 0,269 mg Fe(III). Znacznie lepsze wyniki, w analogicznych warunkach testowych, uzyskano w przypadku wiązania jonów miedzi (II). Badania wykazały, że 1 g kompozytu K2 wiąże 0,579 mg miedzi (II) z roztworu amoniakalnego o stężeniu 44,5 mg/l. Wprowadzenie poroforu, jak w kompozycie K3, w tych samych warunkach umożliwiło wiązanie 1,338 mg miedzi (II). Zbliżone wyniki jak w przypadku kompozytu K1 uzyskano dla kompozytu K4 w przypadku amoniakalnego roztworu cynku (II). Szczególnie interesująco wypadł test z wielokrotnym wykorzystaniem.

Kompozyt K4 potraktowano roztworem amoniakalnym cynku(II) o stężeniu 44,5 mg/l. Po 24 godzinach oznaczono stężenie jonów w roztworze i obliczono, że związane zostało 0,374 mg Zn na 1 g kompozytu. Następnie kompozyt zalano 10 cm³ 5% roztworu kwasu octowego, mieszając co pewien czas. Po 24 godzinach polimer przesączono, przemyto wodą destylowaną i ponownie zalano amoniakalnym roztworem cynku. Po kolejnych 24 godzinach ilość związanego cynku wynosiła 0,556 mg w przeliczeniu na 1 g kompozytu. Proces powtórzono jeszcze raz. W trzecim cyklu 1 g kompozytu związał 0,652 mg Zn, co świadczy o tym, że kompozyt można regenerować i wykorzystywać wielokrotnie. Wzrost ilości związanego cynku w kolejnych cyklach, prawdopodobnie wynika z wypłukiwania niecałkowicie usuniętej soli i zwiększenia stopnia porowatości kompozytu.

Kolejnym krokiem w zakresie stosowania kompozytów ze środkami kompleksującymi było znaczące zmodyfikowanie i uproszczenie syntezy takich sorbentów i określenie ich efektywności w porównaniu z klasycznymi układami jonowymi, co szczegółowo opisano m. in. w [18].

Innowacyjny kompozyt polimerowy zastosowany w badaniach, preparowano według procedury będącej modyfikacją opisanego wcześniej sposobu otrzymywania kompozytów chelatujących [16,17]. W nowej metodzie, do suspensyjnego PVC dodawano ciekłą mieszaninę plastyfikatora i acetyloacetonu, a zamiast stabilizatora dodano THF, który rozpuszcza PVC. Po odparowaniu

rozpuszczalnika i rozdrobnieniu uzyskuje się kompozyt chelatujący jony metali, bez konieczności przetwarzania go za pomocą wtryskarki. Należy podkreślić prostotę opracowanej metody syntezy kompozytu oraz dostępność surowców, co wpływa na relatywnie bardzo niską cenę kompozytu. W praktyce jest to cena surowców, w niewielkim stopniu podwyższona o koszty procesu przygotowania kompozytu.

Badania efektywności wykonano dla roztworów zawierających cynk, co wynika ze zdecydowanie największej popularności procesów nakładania powłok cynkowych. Jego eliminacja z wód płuczących pozwoliłaby na wydłużenie okresu ich eksploatacji i ograniczenia wodochłonności wielu galwanizerni.

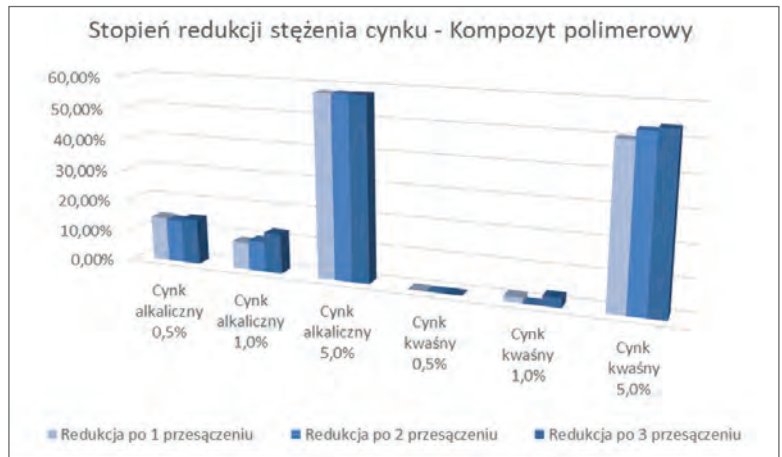
Ze względu na różnice w technologiach nakładania powłok cynkowych, badania prowadzono dla kąpeli galwanicznych tzw. cynku alkalicznego o podstawowym składzie: Zn – 11,03 g/l, NaOH – 124,22 g/l, Na₂CO₃ – 124,48 g/l oraz cynku kwaśnego o składzie: KCl – 173,63 g/l, ZnCl₂ – 70,95 g/l, H₃BO₃ – 26,72 g/l.

W badaniach zastosowano handlowe żywice jonowymiennne na bazie kopolimerów styren-diwinylbenzen i oznaczone jako Anionit (grupy funkcyjne – aminy czwartorzędowe), Kationit (sulfoniany), Żywica D1 (iminoctowe grupy chelatujące), Żywica D2 (amino-fosfonianowe grupy chelatujące), dostępne w ofercie P.W. Galkor Sp. z o.o. oraz Kompozyt – polimer chelatujący otrzymywany metodą rozpuszczalnikową, opracowany w P.W. Galkor Sp. z o.o.

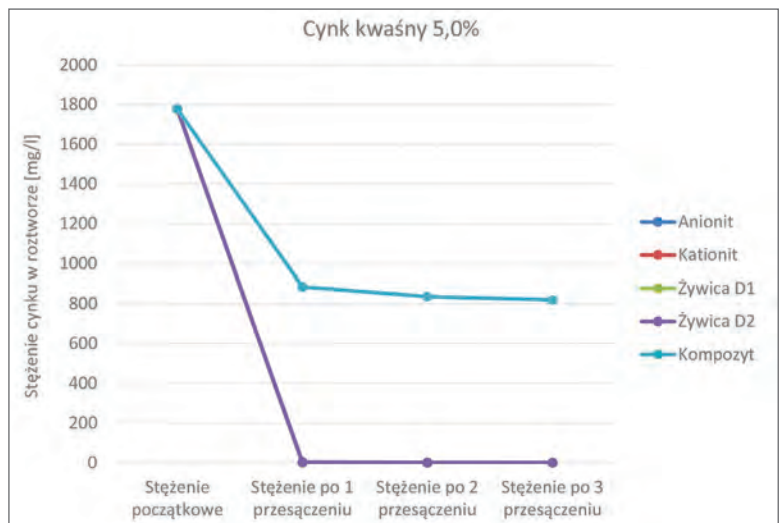
Stopień zanieczyszczenia wód płuczających może być zmienny, co wynika z procesów wynoszenia kąpeli galwanicznej do wód płuczających. Aby badane roztwory odzwierciedlały rzeczywisty stan wód płuczających, przyjęto iż badaniom będą podlegały spreparowane wody płuczające stanowiące 0,5 %, 1,0 % oraz 5,0 % stężenia roztworów kąpeli, których składy podstawowe wskazano powyżej. Z tak przygotowanych próbek badawczych pobierano stałą objętość roztworu, a następnie trzykrotnie przepuszczano przez kolumny wypełnione znaną ilością sorbentu, badając po każdym cyklu stężenie cynku metodą AAS. Z uzyskanych wyników obliczono stopień redukcji stężenia cynku w poszczególnych próbkach. Wyniki dla kompozytu polimerowego przedstawiono na wykresie 1.

Na tej podstawie można stwierdzić, iż badany kompozyt polimerowy nie pozwala na redukcję stężenia cynku w wodach popłucznych w technologii cynku kwaśnego wykazujących niskie stężenie cynku. W przypadku technologii cynku alkalicznego, niskie stężenie cynku w wodach popłucznych w zestawieniu z kompozytem polimerowym pozwala na uzyskanie stopnia redukcji stężenia cynku na poziomie 15 %. Jednakże wraz ze wzrostem stężenia cynku w badanym roztworze, niezależnie od rodzaju realizowanej technologii galwanicznej, wzrasta stopień redukcji cynku do poziomu przekraczającego 50 % już po pierwszym cyklu filtracji.

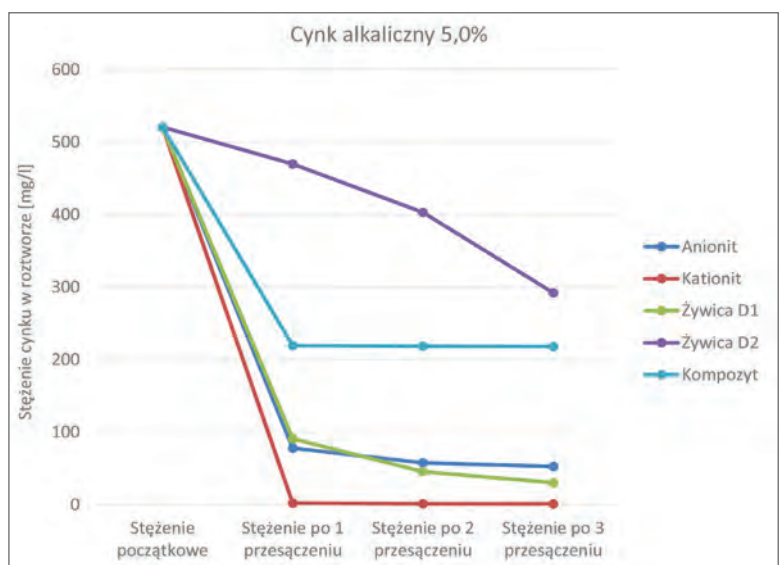
Dla porównania, na wykresach 2 i 3, przedstawiono zmiany stężeń cynku w wodach popłucznych zawierających relatywnie wysokie stężenia kąpeli galwanicznej (5 %).



Wykres 1. Procentowy stopień redukcji stężenia cynku w poszczególnych roztworach badawczych, uzyskany w wyniku poszczególnych cykli przesączania badanych roztworów przez sorbent – Kompozyt polimerowy



Wykres 2. Wykres zależności stężenia cynku w roztworze od krotności procesu przesączania przez badany sorbent dla 5,0 % roztworu kąpeli galwanicznej w technologii cynku kwaśnego



Wykres 3. Wykres zależności stężenia cynku w roztworze od krotności procesu przesączania przez badany sorbent dla 5,0 % roztworu kąpeli galwanicznej w technologii cynku alkalicznego.

Poza kompozytem polimerowym, stężenia cynku po przesączeniu przez poszczególne złoża jonowymiennie są bardzo zbliżone, w wyniku czego linie przypisane poszczególnym żywicom nakładają się na siebie. Ponadto wielokrotne przepuszczanie roztworu przez złożę nie zwiększa istotnie stopnia redukcji stężenia cynku.

Wynik badań dla kąpeli alkalicznych przedstawiono na wykresie 3. W tym przypadku, wprawdzie kompozyt polimerowy wykazuje niższą efektywność niż „klasyczne” jonity czy żywica chelatująca D1, a już w porównaniu do żywicy chelatującej D2, efekty są znacząco lepsze.

Tak więc, jakkolwiek efekty uzyskiwane po zastosowaniu chelatującego kompozytu polimerowego zazwyczaj znacznie odbiegają od efektów uzyskiwanych dla „standardowych” żywic jonowymiennych, to jednak należy zwrócić uwagę na niski koszt wytworzenia kompozytu polimerowego, który jest wielokrotnie niższy od zakupu żywic jonowymiennych, zwłaszcza żywic chelatujących (około 100 zł/dm³). Wprawdzie brak skuteczności w odniesieniu do wód płuczających charakteryzujących się niskim stężeniem cynku, eliminuje zastosowanie badanego kompozytu polimerowego w procesach wymagających wysokiego stopnia czystości, to jednakże wiele galwanizerni nie stawia tak rygorystycznych norm względem czystości wód popłucznych, i to w nich badany kompozyt polimerowy mógłby znaleźć swoje zastosowanie. Poza tym, opracowane kompozyty można stosować w układach dwustopniowych. W pierwszym etapie, z wykorzystaniem opracowanych kompozytów, usuwa się część zanieczyszczeń, a dopiero w kolejnym etapie doczyszczają się wodę procesową za pomocą znacznie efektywniejszych kationitów czy żywic chelatujących. Takie rozwiązanie pozwala na dłuższą pracę znacznie droższych wypełnień jonitowych.

Przedstawione powyżej wyniki wykazały, że wszystkie opracowane kompozyty polimerowe zawierające czynnik chelatujący – pentano-2,4-dion, wykazują dobre właściwości sorpcyjne jony metali, w tym cynku, zwłaszcza w środowiskach alkalicznych. W większości przypadków redukują stężenia metali w oczyszczanych roztworach co najmniej o 50 %, co umożliwia zawrót i ograniczenie zużycia wody, szczególnie w procesach płukania oraz znaczącą redukcję zawartości metali w osadach pogalwanicznych.

Zużyty sorbent zawierający związane jony metali można wykorzystywać jako surowiec do odzysku związanych metali np. metodami pirometalurgicznymi lub regenerować, poprzez wypłukanie metali roztworem kwasu.

Kompozyty polimerowe przetestowano w układach symulujących proces technologiczny w warunkach przemysłowych, a przeprowadzone eksperymenty potwierdziły efekty uzyskane w warunkach laboratoryjnych. Tak więc przeprowadzone badania wskazują nowy kierunek w technologiach oczyszczania ścieków przemysłowych zawierających metale ciężkie.

BIBLIOGRAFIA

- [1] M. Kieszkowski. 1992. *Oczyszczanie ścieków i odzysk surowców w obróbce powierzchniowej metali*. Wyd. IMP, Warszawa.
- [2] M. Kieszkowski, W. Kunicki, J. Michalak, J. Olszewski, F. Tużnik. 2002. „Oczyszczanie ścieków” w: *Poradnik galwanotechnika*. Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa.
- [3] J. Wiśniewski, A. Różańska. 2007. „Ekonomiczne aspekty odzyskiwania kwasów i soli metali ze ścieków przemysłowych”. *Ochrona Środowiska*, 2: 43–47.
- [4] A. Gala, S. Sanak-Rydlewska. 2010. „Sorpccja jonów metali toksycznych z roztworów wodnych na odpadach naturalnych – przegląd literatury”. *Górnictwo i Geoinżynieria*, 34, 4/1: 49–59.
- [5] A. Kochanowski, E. Witek, B. Siniarska, E. Bortel. 2003. „Utylizacja ścieków pogalwanicznych z zastosowaniem materiałów polimerowych i mineralnych”. *Przemysł Chemiczny* 82 (1): 38–39.
- [6] Z. Gorzka, A. Józwiak. 1997. „Zastosowanie metody wymiany jonowej do odzysku metali ciężkich z wód popłuczynowych i regeneracji kąpeli galwanizerskich”. II Kongres Technologii Chemicznej, 1205–1209.
- [7] P. Cyganowski, D. Jermakowicz-Bartkowiak, P. Wilkowski. 2013. „Odzyskiwanie metali szlachetnych na jonitach polimerowych”. *Chemik* 67 (4): 317–320.
- [8] K. Grabas. 2009. „Usuwanie jonów metali ciężkich ze ścieków przemysłowych i wód nadosadowych ze stawu *Kowary*”. *Ochrona Środowiska*, 31(2): 49–54.
- [9] P. Radomski, M. Piątkowski, D. Bogdał, A. Jarosiński. 2014. „Zastosowanie chitozanu oraz jego modyfikowanych pochodnych do usuwania śladowych ilości metali ciężkich ze ścieków przemysłowych”. *Chemik* 68(1): 39–46.
- [10] R.W. Baker. 2012. *Membrane technology and applications*. John Wiley and Sons Ltd.
- [11] T. Turek, B. Fryczkowska, L. Przywara. 2017. „Zastosowanie membran z poliakrylonitrylu domieszkowanego tlenkiem grafenu do oczyszczania ścieków przemysłowych powstających podczas obróbki metali”. *Inżynieria Ekologiczna* 18 (4): 54–64. DOI: 10.12912/23920629/74962
- [12] E. Radzimska-Lenarcik. 2007. „The Influence of the Alkyl Chain Length on Extraction Equilibrium of Cu(II) Complexes with 1-Alkylimidazoles in Aqueous Solution/Organic Solvent Systems”. *Solvent Extraction and Ion Exchange* 25(1): 53–64.
- [13] K. Witt, E. Radzimska-Lenarcik, A. Kościuszko, M. Gierszewska, K. Ziuziakowski. 2018. „The Influence of the Morphology and mechanical Properties of Polymer Inclusion Membranes (PIMs) on Zinc Ion Separation from Aqueous Solutions”. *Polymers*, 10 (2), 134.
- [14] K. Witt, E. Radzimska-Lenarcik, K. Eitner, W. Urbaniak. 2019. „Polimerowa membrana inkluzyjna oraz sposób jej otrzymywania” polski opis patentowy PL 231714.
- [15] K. Witt, E. Radzimska-Lenarcik, K. Eitner, W. Urbaniak. 2018. „Sposób usuwania metali ciężkich z roztworów amoniakalnych” polski opis patentowy PL 230435.
- [16] T. Skotnicki, A. Kazimierska, K. Ziuziakowski, K. Witt, W. Urbaniak, E. Radzimska-Lenarcik, K. Skórczewska, K. Lewandowski. 2018. „Nowy kompozyt polimerowy na bazie polichlorku winylu i sposób jego otrzymywania”. Polski opis patentowy PL 237250.
- [17] T. Skotnicki, A. Kazimierska, K. Ziuziakowski, K. Witt, W. Urbaniak, E. Radzimska-Lenarcik. 2018. „Sposób usuwania jonów metali ciężkich z roztworów amoniakalnych, zwłaszcza ścieków”. Polski opis patentowy PL 237288.
- [18] K. Ziuziakowski. 2022. „Nowe metody oczyszczania wód procesowych w systemach zamkniętego obiegu wody w galwanotechnice”. Praca doktorska (doktorat wdrożeniowy) UAM.



Rzeczpospolita
Polska

Unia Europejska
Europejski Fundusz
Rozwoju Regionalnego



Technologie Galwaniczne
Sp. z o.o.



Oszczędzaj prąd. Prostowniki CRS zapewniają znaczną redukcję kosztów energii elektrycznej i błyskawiczny zwrot inwestycji

Energia elektryczna drożeje bardzo szybko i będzie dalej drożeć. Już teraz niektórzy odbiorcy energii elektrycznej płacą około 1,1 zł/kWh. Innych podwyżka cen energii czeka prawdopodobnie od początku 2023 roku. Sposobem na zmniejszenie zużycia energii elektrycznej jest stosowanie nowoczesnych i oszczędnych prostowników wysokoczęstotliwościowych CRS.

Wyliczenia oszczędności na przykładzie linii bębnowej do cynkowania wyposażonej w:

- jeden prostownik 10V/2000A
- cztery prostowniki 10V/1000A

Jeśli prostowniki o powyższych parametrach pracują przez 40 minut w ciągu godziny, przy sprawności 100% to teoretycznie powinny zużyć tylko 36 kWh energii. W rzeczywistości z uwagi na różną sprawność wynik będzie następujący:

- 51 kWh dla prostowników starszego typu z uwagi na sprawność, która zazwyczaj nie przekracza ok. 70%.
- 40 kWh dla prostowników CRS, których sprawność jest niemal stała w całym zakresie prądu znamionowego i wynosi 90%.

Stosując prostowniki CRS można zaoszczędzić co najmniej 21% energii elektrycznej!

Przy założeniu, że koszt za kWh wynosi 0,65 zł oraz prostownik pracuje w roku około 240 dni na trzy zmiany, koszt zakupu nowych prostowników wynosi około 80 000 zł.

Różnica w zużyciu godzinowym: 11 kWh

Oszczędność w ciągu roku wyniesie: 63 360 kWh, czyli 41 184 zł.

Okres zwrotu inwestycji: • przed upływem 2 lat

Okres zwrotu inwestycji przy cenie energii 0,90 zł/kWh:

- tylko 14 miesięcy.

Sprawdź ile możesz zaoszczędzić

Zachęcamy do zorganizowania audytu energetycznego prostowników wykorzystywanych w Państwa firmie. Przeprowadzona przez naszych specjalistów analiza pozwoli podjąć najkorzystniejszą dla Państwa decyzję oraz przewidzieć wynikające z niej oszczędności.

Zapraszamy do kontaktu: audyt@tegal.pl

Oszczędzaj z nami!

Technologie Galwaniczne Sp. z o.o.
93-232 Łódź, ul. Lodowa 120
tel.: +48 42 647 09 01
fax: +48 42 647 09 16
tegal@tegal.pl
www.tegal.pl



XX Międzynarodowa Konferencja „Nauka i praktyka w galwanotechnice”

XX Międzynarodowa Konferencja „Nauka i praktyka w galwanotechnice” zorganizowana przez Polskie Towarzystwo Galwanotechniczne oraz Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytutu Mechaniki Precyzyjnej odbyła się 30.09.2022 r., podczas targów Złotniczo-Jubilerskich GOLDEXPO w Warszawie, w Centrum Wystawienniczo-Konferencyjnym EXPO XXI.

Konferencję rozpoczęto wręczeniem certyfikatów, dyplomów uznania oraz – dla laureatów Nagrody im. prof. Tadeusza Żaka – dyplomów i nagród za osiągnięcia naukowe w dziedzinie szeroko rozumianej galwanotechniki. W tym roku nagrodzono 4 prace. Autorzy trzech nagrodzonych prac wystąpili z referatami podczas pierwszej części konferencji i przedstawili następujące zagadnienia:

Elektroosadzanie i termiczna modyfikacja cienkich warstw stopów wolframowych do fotokatalizacyjnego wydzielania tlenu – mgr Tomasz Ratajczyk, Uniwersytet Warszawski.

Autor opisał metodę wytwarzania katalizatorów do elektrolizy wydzielenia tlenu wspomaganego energią słoneczną. Opracowana metoda polega na elektrochemicznym osadzeniu stopu wolfram–żelazo–trzeci metal w reżimie stałoprądowym i następnie utlenieniu stopu na sucho w temperaturze powyżej 600°C. Jest to pierwsze zastosowanie metod galwanotechnicznych do wytworzenia fotoelektrokatalizatorów zawierających tlenek wolframu.

Anodyzacja aluminium w roztworach wybranych α -hydroksykwasów – mgr inż. Lidia Zajączkowska, Wojskowa Akademia Techniczna, Warszawa.

Praca dotyczyła anodowego utleniania aluminium w roztworach kwasów: glikolowego, jabłkowego oraz cytrynowego. Otrzymane wyniki pozwoliły na określenie optymalnych warunków anodowania oraz na sformułowanie nowych wniosków dotyczących elektrochemicznego utleniania aluminium dla wybranych roztworów α -hydroksykwasów. W dyskusji zwrócono uwagę na efekt barwy powłoki i zagadnienie trwałości barwy.

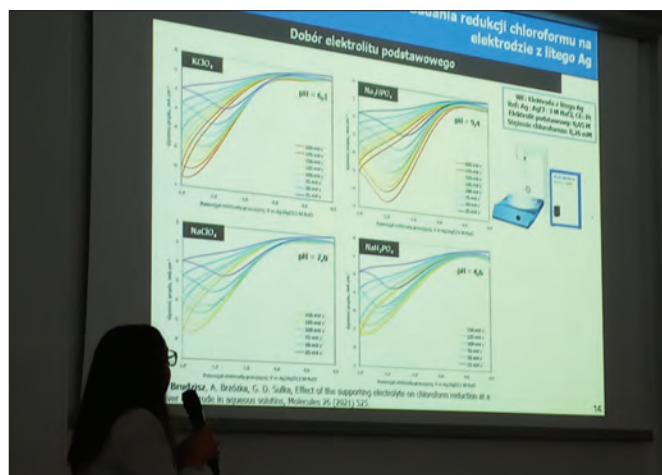
Wykorzystanie anodowych membran tlenku glinu uzyskanych na drodze szoku potencjałowego do otrzymywania nanostrukturalnych elektrod Ag oraz AgPd mających zastosowanie w redukcji halogenków alifatycznych – dr Anna Brudzisz, Uniwersytet Jagielloński, Kraków.

Autorka omówiła rezultaty badań wchodzących w skład rozprawy doktorskiej. Membrany z porowatego Al_2O_3 uzyskiwane na drodze anodowego utleniania oraz szoku potencjałowego zostały zastosowane jako matryce do syntezy nanodrutów metalicznych i kompozytowych. Z kolei elektrody z uporządkowanym układem nanodrutów Ag oraz AgPd mogłyby znaleźć zastosowanie np. w sensorach czy ogniwach paliwowych.

Czwartą nagrodzoną pracą była:

Badanie wpływu parametrów obróbki powierzchni aluminiowych na jakość warstw tlenkowych uzyskanych podczas plazmowego utleniania elektrolizacyjnego – mgr inż. Bartosz Szumski, Politechnika Śląska, Gliwice.

I część konferencji zakończyła prezentacja Lilianny Parol z firmy Stockmeier Chemie **Innowacyjne produkty do przygotowania powierzchni pod galwanizację**. Prelegentka przedstawiła krótko



Fot. 1. Prezentacja dr Anny Brudzisz,



Fot. 2. Prezentacja Lilianny Parol

historię i charakterystykę firmy Stockmeier, omówiła produkty oferowane dla branży galwanotechnicznej a także wyniki badań laboratoryjnych. Właściwie dobrany produkt, dostosowany do podłoża, pozwala osiągnąć dobry efekt jednocześnie oszczędzając energię i środowisko.

Po przerwie uczestnicy wysłuchali kolejnych referatów:

Kompleksowa technologia oczyszczania ścieków galwanicznych umożliwiająca odzysk wody i zagospodarowanie produktów ubocznych oczyszczania – Anna Kowalik-Klimczak, Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Technologii Eksploatacji.

Referat dotyczył rezultatów projektu badawczego nad technologią odzyskiwania wody i cennych komponentów ze ścieków galwanicznych pt. „Kompleksowa technologia oczyszczania cieczy użytkowych po procesie cynkowania galwanicznego umożliwia- jąca zamknięcie obiegu wody technologicznej i zagospodarowanie produktów oczyszczania” o akronimie *GalvaWaterCycle*. Projekt jest realizowany przez Łukasiewicz – Instytut Technologii Eksploatacji, we współpracy z Łukasiewicz – Instytut Mechaniki Precyzyjnej, Łukasiewicz - Instytut Metali Nieżelaznych i Fabryką Drutu Gliwice S.A.

Efektom prac jest innowacyjna technologia, której wdrożenie w przemyśle galwanicznym pozwoli na zwiększenie efektywności oczyszczania powstających ścieków, zawrócenie oczyszczonej wody do produkcji, odzyskanie wartościowych surowców i ponowne ich użycie oraz zagospodarowanie odpadów powstających podczas oczyszczania.

Referat spotkał się z dużym zainteresowaniem uczestników i wywołał dyskusję na temat konieczności i możliwości wprowadzania systemów Gospodarki Obiegu Zamkniętego (GOZ) w galwanizerniach.

Optymalizacja obiegów wodno ściekowych z uwzględnieniem obróbki zużytych kąpielii pogalwanicznych – Paweł Pietraszek, Tomasz Płatek, SYMBIONA.

Przedstawiono rozwiązania technologii bezściekowych dla galwanizerni metali i tworzyw oraz lakierni. Przykładem takiej technologii dla galwanizerni jest technologia ROVAPO®, która pozwala m.in. na stosowanie bardzo oszczędnych układów płukania, co ograniczy ilość ścieków i koszty ich dalszej obróbki, przy odzysku praktycznie ok. 98% wody z galwanizerni.

Zrób to bez cyjanków – przegląd ciekawych powłok dekoracyjnych – Paweł Karniewski, TECHNOLOGIE GALWANICZNE.

Autor omówił rodzaj kąpielii do miedziowania, błyszczące miedziowanie bezcyjankowe, srebrzenie bez cyjanków, ciekawą powłokę z efektem CORTEN oraz produkty do brązowania.

Techniki złocenia w konserwacji zabytków metalowych – Sławomir Safarzyński, GALVANO-AURUM.

Autor przedstawił ciekawe przykłady złotych powłok takie jak na pomniku Augusta II w Dreźnie, kopułach meczetu, cerkwi, na elementach karoc oraz omówił technikę złocenia płatkami, folią



Fot. 3. Referuje Paweł Karniewski

i metodą ogniową. W Polsce złocenia są zastosowane m. in. w elementach zegara Zamku Królewskiego w Warszawie, ozdobnych elementach wież zamkowych.

W tematykę złocenia wpisało się również wystąpienie Pawła Karniewskiego **Złoto + polityka**.

Inny aspekt złocenia przedstawił Marek Betiuk (Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Mechaniki Precyzyjnej) w referacie **Złote powłoki TiN i ZrN wytwarzane w niskociśnieniowym wyładowaniu łukowym**. Omówił urządzenia stosowane w tej technologii, trwałość powłoki i koloru.

Konferencję zakończyła się dyskusją, poruszano temat związany z rosnącymi kosztami energii w galwanotechnice i w pokrewnych branżach. Wskazywano, gdzie można szukać oszczędności. Tematy te, istotne dla członków PTG, z pewnością będą poruszane na kolejnych konferencjach.

Małgorzata Śmieszek-Glanc



Zainteresowanym tematyką złocenia przypominamy o książce **Galwanotechnika metali szlachetnych** autorstwa Jana Sochy i Sławomira Safarzyńskiego, Wydawnictwo: Instytut Mechaniki Precyzyjnej.

Jest to nowoczesne kompendium wiedzy na temat elektrolitycznego osadzania metali szlachetnych i ich stopów. W rozdziałach dotyczących poszczególnych metali (złota, srebra, rutenu, palladu, rodu, platyny, osmu i irydu) przedstawiono podstawy zachodzących reakcji elektrochemicznych, typy i składy stosowanych roztworów, warunki prowadzenia procesów elektroosadzania metali. Podano również wiele ważnych z praktycznego punktu widzenia informacji na temat właściwego doboru materiałów wyjściowych, sposobów konserwacji roztworów, występujących w nich zanieczyszczeń, spotykanych wad powłok i ich przyczyn. Przegląd stosowanych kąpielii galwanicznych uzupełniono o najnowsze rozwiązania spełniające wymogi ekologiczne (m.in. roztwory bezcyjankowe). Autorzy uwzględnili procesy stosowane zarówno przy produkcji nowych wyrobów, jak również przy odtwarzaniu lub renowacji elementów zabytkowych. Szersze omówienie w „Ochronie przed Korozją”, 2015, nr 10, str 369.

Redakcja

VIII Międzynarodowe Sympozjum Cynkownicze

Energooszczędność, redukcja odpadów, minimalizacja kosztów

Piękna październikowa aura powitała uczestników Sympozjum Cynkowniczego, odbywającego się w Gniewie, w dniach 26–28.10.2022 r. Tegoroczna edycja spotkania odbyła się pod hasłem **Energooszczędność, redukcja odpadów, minimalizacja kosztów**. Sympozjum objęte zostało patronatem merytorycznym przez: Politechnikę Śląską, Polskie Towarzystwo Cynkownicze, firmę MACHINEFISH, a „Ochrona przed Korozją” była patronem medialnym.

Trwający kryzys pandemiczny, kryzys wynikający z wojny na Ukrainie oraz nadchodzące efekty kryzysu klimatycznego skłoniły organizatorów Sympozjum, firmy Stockmeier Chemia Sp. z o.o. i S.S.K oraz NEDERMAN MikroPul Poland do próby odpowiedzi na pytanie, jakie mogą być skutki sytuacji polityczno-ekonomicznej dla ocynkowni ogniowych, ich klientów i dostawców i jak można im zapobiec, jakich rozwiązań poszukiwać.

Pierwszego dnia Sympozjum uczestnicy wzięli udział w występie artystycznym i bankiecie na dziedzińcu zamkowym.

Program merytoryczny Sympozjum zrealizowano drugiego dnia i podzielony był na trzy sesje.

W sesji „**Analiza sytuacji na rynku cynkowniczym**” wygłoszono trzy referaty.

Wyzwania dla branży cynkowniczej w dobie niepewności energetycznej – Grzegorz Kowalik, Prezes Zarządu Polskiego Towarzystwa Cynkowniczego.

Prezes PTC przedstawił informacje nt. cyku, jego wydobycia, ceny i zalet cynkowania. W Europie zlokalizowanych jest ok. 700 ocynkowni, Polska zajmuje trzecie miejsce w udziale w produkcji konstrukcji ocynkowanych w 2021 roku. Stal ocynkowana może być promowana jako produkt o najwyższej trwałości. Możliwe jest także ponowne wykorzystanie i recykling ocynkowanej konstrukcji po pierwszym okresie użytkowania. W Holandii 67% barier nadaje się do ponownego wykorzystania. Obecnie konstrukcje projektuje się, przewidując możliwość ich rozebrania i ponownego użycia w innym miejscu.

Dostępność surowców chemicznych i wpływ wzrostu kosztów nośników energii na ich wytwarzanie – Radosław Urbański, STOCKMEIER Chemia Sp. z o.o. i S.S.K.

Wystąpienie Dyrektora Zarządzającego Stockmeier Chemia w Polsce zawierało analizę dostępności surowców chemicznych do produkcji komponentów niezbędnych do prawidłowego przygotowania stali do procesu cynkowania ogniowego.

Relację z konferencji INTERGALVA przedstawił Jacek Sipa, STOCKMEIER Chemia Sp. z o.o. i S.S.K.

INTERGALVA, odbywająca się w dniach 20-24.06. 2022 r. w Rzymie zgromadziła ponad pięciuset uczestników z pięćdziesięciu krajów. Odbyło się osiem sesji tematycznych, podczas których wygłoszono ponad trzydzieści referatów. Zorganizowano także sześć wykładów specjalnych dla mniejszych grup słuchaczy. W części wystawieniowej wzięło udział ponad pięćdziesięciu wystawców, w tym przedstawiciele Grupy Stockmeier. Przedstawili oni najnowsze osiągnięcia i produkty w dziedzinie pasywacji wyrobów po cynkowaniu oraz uczestniczyli w wykładach Masterclass. Kolejna konferencja INTERGALVA odbędzie się za dwa lata.



Fot. 1. Zamek w Gniewie



Fot. 2. Sala obrad

W sesji „**Energooszczędność w procesie cynkowania**” wygłoszono dwa referaty:

Energooszczędna filtracja – jak zaoszczędzić energię elektryczną i ciepłą przy odpylaniu wanień cynkowniczych – Michał Surowiec, Nederman MikroPul Poland Sp. z o.o.

Firma Nederman MikroPul to czołowy producent systemów do redukcji zapylenia i oczyszczania spalin w zastosowaniach przemysłowych. W projektowanych instalacjach firma zwraca uwagę na zmniejszenie zużycia energii elektrycznej związanej z pracą instalacji jak i na zmniejszenie zużycia energii cieplnej związanej pośrednio z ruchem powietrza odciąganego z nad wanną cynkowniczej. Działania te dają możliwość znacznych oszczędności w zużyciu energii.

Referat **Realizacja prac rozwojowych w FAM Sp. z o.o. w ramach projektu pt. „Opracowanie i weryfikacja w warunkach rzeczywistych**



Fot. 3. Referat wygłasza Adam Marcinkowski z firmy Recynk Sp. z o.o.



Fot. 4. Relacja z konferencji INTERGALVA - Jacek Sipa

technologii przygotowania powierzchni w procesie cynkowania ogniowego” przedstawił dr inż. Adam Tatarek, FAM Sp. z o.o.

Celem projektu było opracowanie innowacyjnych rozwiązań dla przygotowania powierzchni stali przed cynkowaniem, w tym dla produktów przeznaczonych do branży budownictwa, energetyki i automotive. Rezultatem projektu jest wdrożona technologia charakteryzująca się zwiększoną efektywnością oraz ograniczoną kosztownością w zakresie procesów: odtłuszczenia, trawienia, płukania i topnikowania oraz suszenia wyrobów stalowych dostarczanych do cynkowania ogniowego.

W trzeciej, najdłuższej sesji, „**Redukcja odpadów i minimalizacja kosztów w procesie cynkowania**” uczestnicy wysłuchali wystąpień: **Innowacyjne Systemy Stockmeier zmniejszające zużycie energii i odpadów w obróbce przygotowania powierzchni przed cynkowaniem ogniowym** – Lilianna Parol, STOCKMEIER Chemia Sp. z o.o. i S.S.K. Dzięki zastosowaniu innowacyjnych systemów odtłuszczenia, dodatków do trawienia lub dodatków zwilżających można zaoszczędzić energię, produkty oraz zmniejszyć ilość odpadów.

Dezincification as a sustainable system – Bjoern Haupt, STOCKMEIER Chemie GmbH & Co. KG.

Efektywne prowadzenie kąpieli odtrawiającej jest możliwe dzięki produktom Stockmeier Chemia. Oprócz dotychczas oferowanych przedstawiono nowe produkty będące wynikiem prac badawczo-rozwojowych prowadzonych w laboratorium Stockmeier Chemia.

Zrównoważone procesy chemiczne w technologii cynkowania ogniowego jako źródło wzrostu efektywności z jednoczesną minimalizacją kosztów – Adam Marcinkowski, Recynk Sp. z o.o.

Prelegent omówił rodzaje odpadów cynkowych i miejsca ich powstawania. Racjonalizacja procesów cynkowania pod względem generowanych odpadów pozwala na zmniejszenie ilości odpadów z jednoczesnym zmniejszeniem kosztów utylizacji.

Spawanie konstrukcji stalowej – ważne szczegóły z uwagi na proces cynkowania ogniowego – Petr Strzyž, Asociace Českých a Slovenských Zinkoven, z.s.

Idealny efekt spawania to taki, kiedy po cynkowaniu nie można na pierwszy rzut oka stwierdzić gdzie są spoiny, powłoka ma taką samą grubość cynku na wszystkich powierzchniach, cały produkt jest gładki bez nieocynkowanych obszarów. Autor omówił problemy techniczne wpływające na jakość cynkowania konstrukcji spawanej.

Analiza przyczyn niezgodności technicznych warstw cynkowych na

elementach dla motoryzacji i budownictwa – dr inż. Maciej Lachowicz, Machinefish Materials & Technologies Sp. z o.o. Sp. K.

W prezentacji wskazano, na co należy zwrócić uwagę na etapie przyjmowania detali do cynkowania i jak zabezpieczyć wykonawcę powłoki przed wytworzeniem wadliwej warstwy.

Nowoczesne i kompleksowe rozwiązania dla cynkowni ogniowych – Piotr Felis, Adrian Superniok, FLStech Sp. z o.o.

FLStech Sp. z o.o. to dostawca kompletnych rozwiązań dla cynkowni ogniowych: urządzeń i systemów odzysku energii, oczyszczania powietrza, mieszania i filtracji kąpieli, regeneracji topnika.

Aparatura kontrolno-pomiarowa i automatyka w tworzywowych instalacjach cynkowniczych – Piotr Bojar, Tomasz Jakubowski, Georg Fischer Sp. z o.o.

Firma Georg Fischer oferuje szerokie portfolio produktów takich jak kształtki, zawory, automatyka oraz aparatura kontrolno-pomiarowa. Dostarcza innowacyjne maszyny oraz narzędzia niezbędne do prawidłowego montażu instalacji.

Odzysk wody ze ścieków w zakładach obróbki powierzchniowej metali i tworzyw jako element GOZ – Tomasz Płatek, SYMBIONA S.A.

Autor przedstawił możliwości odzysku wody ze ścieków w zakładach obróbki powierzchniowej metali i tworzyw.

Znaczenie recyklingu złomów metali nieżelaznych w procesie produkcyjnym cynku wtórnego – Agnieszka Baran, Bolmet Recykling Sp. z o.o.

Spółka Bolmet Recykling jest jednym z najbardziej znanych producentów cynku wtórnego w Europie. W procesie produkcyjnym wykorzystuje wyłącznie surowiec wtórny – złom cynku, który ma zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu, jest też coraz częściej wykorzystywany w ocynkowniach.

Po zakończeniu obrad i podsumowaniu dyskusji odbyła się uroczysta kolacja z oprawą historyczną „Szabla i Kielich” oraz oprawą muzyczną, a następnego dnia po śniadaniu Sympozjum oficjalnie zakończyło się.

Celem Sympozjum było spotkanie się i wymiana doświadczeń osób zajmujących się cynkowaniem ogniowym od strony praktycznej, naukowo-badawczej, jak również producentów wyposażenia cynkowni. Uczestnictwo w wykładach, wspólne rozmowy i dyskusje przyczyniają się do poszerzania wiedzy z zakresu cynkowania, co może zaowocować współpracą, innowacyjnymi opracowaniami i wdrożeniami.

Małgorzata Śmieszek-Glanc



Edmund Tasak
Krzysztof Pańcikiewicz
Aneta Ziewiec

Korozja i pękanie stali eksploatowanych w kontakcie z ciekłymi metalami

Wydawnictwo Naukowe AKAPIT, 2022
ISBN 978-83-65955-59-3

W monografii omówiono zagadnienia związane z kinetyką reakcji stali z cynkiem w zależności od temperatury. Przeprowadzono badania porównawcze odporności korozyjnej stali i spoin wykonanych różnymi metodami oraz podano typowe przykłady struktur związków cynku tworzących się na stalach w różnych temperaturach. Ustalono, że odporność korozyjna stali i spoin zależy głównie od składu chemicznego, a przede wszystkim od zawartości krzemu i fosforu. Pozostałe pierwiastki mają niewielki wpływ na odporność korozyjną. Również metody spawania i technologie wykonania nie wpływają na trwałość tych urządzeń.

W rozdziałach dotyczących warunków eksploatacji wanień cynkowych ustalono najbardziej typowe przyczyny ich uszkodzeń, zarówno w czasie uruchamiania jak i eksploatacji. Podane nomogramy pozwolą oszacować optymalne wydajności cynkowania w zależności od parametrów urządzeń. W oparciu o rzeczywiste przypadki awarii opracowano mechanizmy powstawania

zróżnicowanego wyglądu miejsc wycieku cynku. Ustalono, że przyczyną wielu awarii jest przekroczenie dopuszczalnej temperatury eksploatacji i kruchość stali w obecności ciekłych metali. Wyznaczono naprężenia krytyczne do pęknięcia stali w ciekłym ołowiu i miedzi.

W rozdziałach dotyczących awarii wanień cynkowych i tygli do rafinacji ołowiu przedstawiono wybrane typowe przykłady przypadków awarii i przyczyn ich powstawania. Opisane przykłady pozwolą ekspertom zajmującym się ustalaniem przyczyn awarii urządzeń na prawidłową interpretację uzyskanych wyników badań. Dokumentacja przedstawionych awarii pochodzi z lat 1970–2021.

Przedstawione w pracy problemy związane z warunkami eksploatacji wanień i tygli pozwolą specjalistom zajmującym się zagadnieniami cynkowania ogniowego, jak również problemami związanymi z rafinacją ołowiu oraz eksploatacją stali w obecności ciekłej miedzi na bezpieczną eksploatację urządzeń kontaktujących się z ciekłymi metalami.

Wynalazki

Biuletyn Urzędu Patentowego nr 28/2022

Sposób otrzymywania powłok na podłożu tytanu i jego stopów

Twórcy: Dudek Agata; Kierat Oliwia; Adamczyk Lidia; Miecznikowski Krzysztof · Firma: Politechnika Częstochowska, Częstochowa · Zgłoszenie 440129, s. 10

Sposób odzyskiwania cynku i żelaza z pyłów hutniczych

Twórcy: Hutny Artur; Warzecha Marek; Stradomski Grzegorz; Małecki Stanisław; Gargul Krzysztof; Jarosz Piotr; Dobrzyński Michał · Firma: DOBRZYŃSKI MICHAŁ P.P.H.U STILMAR, Częstochowa · Zgłoszenie 439638, s. 10 - 11

Biuletyn Urzędu Patentowego nr 29/2022

Sposób wytwarzania elementów konstrukcyjnych z materiałów kompozytowych na bazie szkieł metalicznych sposobem selektywnego stapiania laserowego SLM

Twórcy: Żrodowski Łukasz; Wróblewski Rafał; Morończyk Bartosz; Ciftci Jakub; Kalicki Bartosz; Choma Tomasz · Firma: Politechnika Warszawska, Warszawa · Zgłoszenie 436661, s. 7

Podłoże z powłoką biobójczą oraz sposób wytwarzania powłoki biobójczej na podłożu

Twórcy: Knor Marek; Bursa Bartosz; Kupczunas Artur; Malinkiewicz Olga; Ścigaj Mateusz · Firma: SAULE SA, Warszawa · Zgłoszenie 43, s. 11

Biuletyn Urzędu Patentowego nr 30/2022

Materiał ferromagnetyczno-polimerowy

Twórcy: Burlikowski Wojciech; Kowalik Zygmunt; Kowol Paweł; Michalik Rafał; Trawiński Tomasz · Firma: Politechnika Śląska, Gliwice · Zgłoszenie 440090, s. 10

Sposób wytwarzania antybakteryjnego materiału elastomerowego

Twórcy: Rucińska Katarzyna; Ostaszewska Urszula; Stokłuska Stanisław; Stępkowski Ro-

bert; Dębek Cezary · Firma: SIEĆ BADAWCZA ŁUKASIEWICZ - Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników, Toruń · Zgłoszenie 436706, s. 13

Tworzywo biodegradowalne, sposób wytwarzania tworzywa biodegradowalnego oraz sposób wytwarzania detali z tworzywa biodegradowalnego

Twórcy: Łukasik Rafał, PT; Winiecki Adam · Firma: Centrum Badań i Innowacji PRO-AKADEMIA, Konstancinów Łódzki; NATURAL BIOPOLIMERS sp. z o.o., Wrocław · Zgłoszenie 436733, s. 13

Sposób wytapiania stali bezpośrednio z rudy żelaza

Twórcy: Niesler Marian; Stecko Janusz; Mróz Jan · Firma: SIEĆ BADAWCZA ŁUKASIEWICZ - Instytut Metalurgii Żelaza im. Stanisława Staszica w Gliwicach, Gliwice; MRÓZ JAN, Częstochowa · Zgłoszenie 436679, s. 15

Powłoki metalowe

Cynkowanie elektrolityczne – kierunki rozwoju

W artykule przedstawiono główne założenia technologii otrzymywania powłok cynkowych metodą elektrolityczną. Opisano proces chromianowania powłok cynkowych. Wskazano na wyzwania wynikające z wprowadzenia nowej dyrektywy unijnej dotyczącej wody pitnej, co wiąże się ze zwiększeniem wymagań dotyczących jakości wody, nakładanych na przemysł. Podano przykłady zmian w procesie cynkowania będących odpowiedzią na zaostrzone regulacje środowiskowe. Wprowadzenie dodatków do pasywacji, np. kobaltu poprawia właściwości ochronne warstwy konwersyjnej powstającej ze związków chromu(III). Jednak dostępność kobaltu i jego cena skutecznie ograniczają jego stosowanie.

Kierunkiem rozwoju procesu chromianowania jest projektowanie roztworów do pasywacji zawierających nanocząstki, które uszczelniają warstwę konwersyjną, dzięki czemu wydłużają jej użytkowanie. Rozwiązania poprawiające odporność warstw konwersyjnych są dostępne na polskim rynku.

Prowadzone są również badania nad otrzymywaniem powłok cynkowych z roztworów cieczy jonowych (*ionic liquids*, ILs). Te rozwiązania pozostają nadal na etapie badań.

Kolejnym wyzwaniem jest zastąpienie kwasu borowego. Opracowywane są nowe technologie cynkowania bez użycia kwasu borowego, który zastępuje się kwasami organicznymi. Prowadzi się również próby zastosowania elektrolizy impulsowej zamiast osadzania stałoprądowego, co pozwala na lepszą kontrolę procesu a także na mniejsze zużycie prądu.

Zaostrzone regulacje środowiskowe i trudności w dostawach surowców wymuszają modyfikacje stosowanych procesów. Odpowiedzią na główne bolączki przemysłu galwanicznego może być nanotechnologia.

Na podstawie: A. Stankiewicz, K. Zielińska „Cynkowanie elektrolityczne – kierunki rozwoju”, *Przemysł Chemiczny*, 8, 2022, s. 598-601

W NCBJ powstają warstwy metaliczne o wysokiej entropii

Aluminium, tytan, nikiel, niob i wolfram – pięć pierwiastków składa się na warstwy o wysokiej entropii, wyprodukowane w Narodowym Centrum Badań Jądrowych (NCBJ) w Świerku. Składniki te nie połączyłyby się tak w typowych warunkach termodynamicznych.

Jak informuje NCBJ, w inżynierii materiałowej coraz więcej uwagi poświęca się pokrywaniu materiałów warstwami wieloskładnikowych stopów o wysokiej entropii. Właściwości fizyczne i chemiczne takich powłok są wyraźnie lepsze niż konwencjonalnych stopów. Lekkie stopy o wysokiej entropii uchodzą za szczególnie trudne do wyprodukowania, bo pierwiastki takie jak tytan czy aluminium łatwo tworzą niepożądane w tym przypadku fazy metaliczne.

Do wytworzenia nowej warstwy metalicznej w Laboratorium Plazmowej Inżynierii Powierzchni w Świerku użyto impulsowego rozpylania magnetronowego. Zaprojektowano pokrycie z aluminium i tytanu, które w celu poprawy parametrów wytrzymałościowych i termicznych uzupełniono o nikiel, niob i wolfram. Krytyczne okazało się odpowiednie przygotowanie próbek wyjściowych, tak by mimo użycia tylko jednego magnetronu zapewnić zaplanowane proporcje metali. Jednocześnie zadbano o wyeliminowanie potencjalnych zanieczyszczeń, które obniżyłyby parametry wytworzonych warstw. Przedmioty poddawane napylaniu magnetronowemu mimo wystawienia na działanie plazmy nie nagrzewają się do wysokich temperatur. Dlatego pięciokomponentowe warstwy z NCBJ będzie można nanosić na podłoża różnego typu, nawet polimerowe.

Badania nad impulsowym rozpylaniem magnetronowym są rozwijane w Świerku od kilkunastu lat. Działające tu Laboratorium Plazmowej Inżynierii Powierzchni, utworzone ze środków Narodowego Centrum Nauki w Zakładzie Technologii Plazmowych i Jonowych, współpracuje z Wydziałem Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej, Instytutem Fizyki PAN i Centrum Doskonałości NOMATEN.

Na podstawie: <https://naukawpolsce.pl/aktualnosci/news%2C93533%2Cw-ncbj-powstaja-warstwy-metaliczne-o-wysokiej-entropii.html>

Międzywarstwa niklowa umożliwiająca pośrednią ochronę przed korozją stopu magnezu

Jako ekologiczna i zrównoważona technologia ochrony przed korozją, fotoelektrochemiczna ochrona katodowa (PECCP) nie może być zastosowana do ochrony metali o niskim potencjale korozyjnym (E_c) z powodu niewystarczającego ujemnego potencjału pasma przewodzenia (CB) obecnych materiałów półprzewodnikowych.

W artykule po raz pierwszy opisano zastosowanie PECCP w celu pośredniej ochrony przed korozją metali o niskim E_c przez wprowadzenie międzywarstwy o wysokim E_c pomiędzy podłożem a półprzewodnikiem. Niklowa warstwa pośrednia została najpierw osadzona na podłożu ze stopu magnezu przez chemiczne osadzanie i elektroosadzanie, aby zapewnić wysokie E_c , a następnie na warstwie niklu nałożono metodą elektroosadzania warstwę półprzewodnika Cu_2O . Seria badań, w tym przy użyciu mikroskopu elektronowego o wysokiej rozdzielczości i rentgenowskiej spektrometrii fotoelektronów wskazuje, że otrzymany półprzewodnik Cu_2O ma strukturę ośmiościenną i długość krawędzi około 514 nm. Właściwości półprzewodnika typu n są określane krzywą Motta-Schottky'ego, a zachowanie fotoreaktywne, takie jak oczywisty fotoindukowany spadek potencjału i stabilna gęstość fotoprądu wynosząca aż 747 $\mu A cm^{-2}$ przy oświetleniu światłem widzialnym, zostały potwierdzone przez pomiary elektrochemiczne i fotoelektrochemiczne.

Nowa zaproponowana metodologia opisana w tej pracy nie jest ograniczona do stopu magnezu, ale może być również zastosowana w przypadku innych metali konstrukcyjnych o niskim E_c .

Na podstawie: G.-L. Yang i in., *Applied Surface Science*, 2021, vol. 558, 149840, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.149840>



We protect and
beautify the world™

Doskonałe powłoki
antykorozyjne i ogniochronne

ul. Łużycka 8A
81-537 Gdynia
tel. 58 774 99 00
fax 58 774 99 01
customers@ppg.com

0 galwanotechnice publikowaliśmy:



Nr 6/2022

The role of the chemical composition of trivalent passivation bath for aluminum 5005A series in shaping the morphology of conversion coating and corrosion resistance — *E. Gralak, A. Hoffman, J. Winiarski*, s.177



Nr 4/2022

Initial comparative studies of the anodic polarization of 304 austenitic steel in eutectic solvents containing propylene or ethylene glycol — *M. Marczewski, S. Frąckowiak, J. Winiarski*, s.103



Nr 11/2021

Galwanotechnika w Polsce – dokąd zdążamy? — *I. Ciepacz*, s. 356
Electrolytic deposition of zinc-nickel alloy coatings with organic addition — *A. J. Domańska, P. M. Skitał*, s. 358
Problemy z korozją powłok chromowych na stali — *M. Kołodziej*, s. 370
Zastosowanie promotorów adhezji w systemie duplex — *A. Kazimierska, T. Skotnicki, W. Urbaniak*, s. 373



Nr 3/2021

Kilka słów o oczyszczaniu ścieków galwanicznych — *B. Gulbiński* s. 82



Nr 2/2021

Zrównoważone gospodarowanie odpadami niebezpiecznymi w przemyśle galwanotechnicznym w świetle założeń GOZ — *J. Krupanek, M. Kalisz*, s. 38



Nr 12/2020

Cynkowanie alkaliczne i wpływ stężenia węglanów na przebieg procesu — *M. Kołodziej*, s. 402



Nr 11/2020

Zarządzanie substancjami uznanymi za niebezpieczne w sektorze galwanotechnicznym. Projekt Hazbref — *J. Krupanek, M. Kalisz, B. Michaliszyn-Gabryś, M. Matejczyk*, s. 369



Nr 5/2020

Rozwój technologii pasywacji trójwartościowych w konsekwencji wzrostu świadomości środowiskowej — *M. Kołodziej*, s.168



Nr 4/2020

Nowoczesne cynkowanie alkaliczne MERLIN – wpływ struktury powierzchni na właściwości nałożonej powłoki — *Technologie Galwaniczne*, s.128



Nr 2/2020

Wpływ parametrów procesu cynkowania słabo kwaśnego na odporność korozyjną na przykładzie technologii Sprytny Cynk — *Ł. Socha*, s. 50



Nr 11/2019

Aspekty ekologiczne nakładania powierzchniowych warstw ochronnych — *G. Nawrat*, s. 361
Powłoki galwaniczne w łączeniu materiałów trudno-spajalnych. Cz. 2 Wpływ przygotowania powierzchni na przyczepność powłok galwanicznych na podłożach metalowych ulegających pasywacji — *I. Ciepacz, Z. Mirski, K. Granat, R. Wróblewski, M. Socha*, s. 364
Tajemnica Perskiej Baterii — *N. Kanani, współpraca A. Zielak*, s. 382



XVIII Konferencja „Galwanotechnika metali szlachetnych”, s. 384

Nr 10/2019

Czarne wykończenie cynk-nikiel w produkcji elementów złącznych — *K. Józwiak, U. Lankswert*, s. 346



Nr 5/2019

Generacje pasywacji cynkowych powłok zanurzeniowych — *K. Józwiak*, s. 183



Nr 3/2019

Elektroosadzanie powłok Zn, Cu oraz stopowych Cu-Zn z kąpieli galwanicznych opartych na octanie 2-hydroksyetylo-(trimetylo)amoniowym — *A. Maciej, M. Kądziała, G. Dercz, J. Michalska*, s. 112

**29. Ogólnopolska Konferencja
Naukowo-Techniczna
ANTYKOROZJA · Systemy - Materiały - Powłoki
19–21.04.2023, Ustroń, hotel Jawor**



XXIX Ogólnopolska Konferencja Naukowo-Techniczna
ANTYKOROZJA
SYSTEMY – MATERIAŁY – POWŁOKI

Stowarzyszenie Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego, Oddział Gliwice, serdecznie zaprasza na kolejną, 29. Ogólnopolską Konferencję Naukowo-Techniczną ANTYKOROZJA 2023.

Referaty i postery konferencji (w formie publikacji) są recenzowane i publikowane w czasopiśmie „Ochrona przed Korozją”.

Podczas konferencji organizowany jest konkurs z nagrodami na najlepszy poster.

W dotychczasowych konferencjach licznie uczestniczyli zarówno przedstawiciele przemysłu jak i ośrodków naukowych, co zapewniało twórczą wymianę doświadczeń. Uczestnicy przedstawiali efekty swoich prac badawczych, zapoznawali się ze światowymi nowościami oraz sukcesami w walce z korozją.

Organizatorzy dokładają wszelkich starań, aby konferencja była równie wartościowa i udana jak poprzednie: zapraszają zainteresowane firmy do przedstawienia swoich ofert, nowych wyrobów i technologii a uczestników zachęcają do skorzystania z wiedzy i doświadczeń referentów, koleżeńskej dyskusji oraz wyrażania swoich opinii i spostrzeżeń.

Kluczowe zagadnienia Antykorozyji '2023:

- Materiały, powłoki, systemy i technologie,
- Elektrochemiczna ochrona przed korozją,
- Kierunki badań antykorozyjnych,
- Problemy korozyjne w budownictwie,
- Korozja mikrobiologiczna,
- Zabezpieczenie maszyn, urządzeń i środków transportu.

Termin konferencji: **19-21 kwietnia 2023 r.**

Informacje: SITPChem Oddział Gliwice tel. **664 42 351, 664 421 349** oraz www.gliwice.sitpchem.org.pl

Zgłoszenia uczestnictwa do 03 kwietnia 2023 r.

PRZYJAZNA NAUKA
WYKŁADY W TRYBIE ZDALNYM

www.sitpchem.org.pl

Szczegółowe informacje wraz z programem oraz krótką instrukcją logowania znajdują się na stronach: www.sitpchem.org.pl oraz www.sitpchemicszyn.pl a także w mediach społecznościowych.

Bezpłatne wykłady on-line „Przyjazna Nauka”

Wykład / Temat	Data, godz.	Wykładowca	Instytucja
Ocena jakości wyrobów chemii gospodarczej	2022-11-22 godz. 17.00	Dr Jolanta Zimoch	Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej „Błachownia”, Kędzierzyn-Koźle
Modelowanie – abstrakcja czy konkret?	2023-01-10 godz. 17.00	Prof. dr. inż. Jacek Pieprzyca	Politechnika Śląska, Gliwice
Wybuchowość pyłów a fizyko-chemiczne właściwości cząstek	2023-01-24 godz. 17.00	Prof. dr Anna Rabajczyk	Centrum Naukowo-Badawcze Ochrony Przeciwpowarowej, Warszawa
Graffiti – sztuka czy wandalizm?	2023-02-07 godz. 17.00	Dr inż. Marzena Nowicka-Nowak	Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników, Gliwice

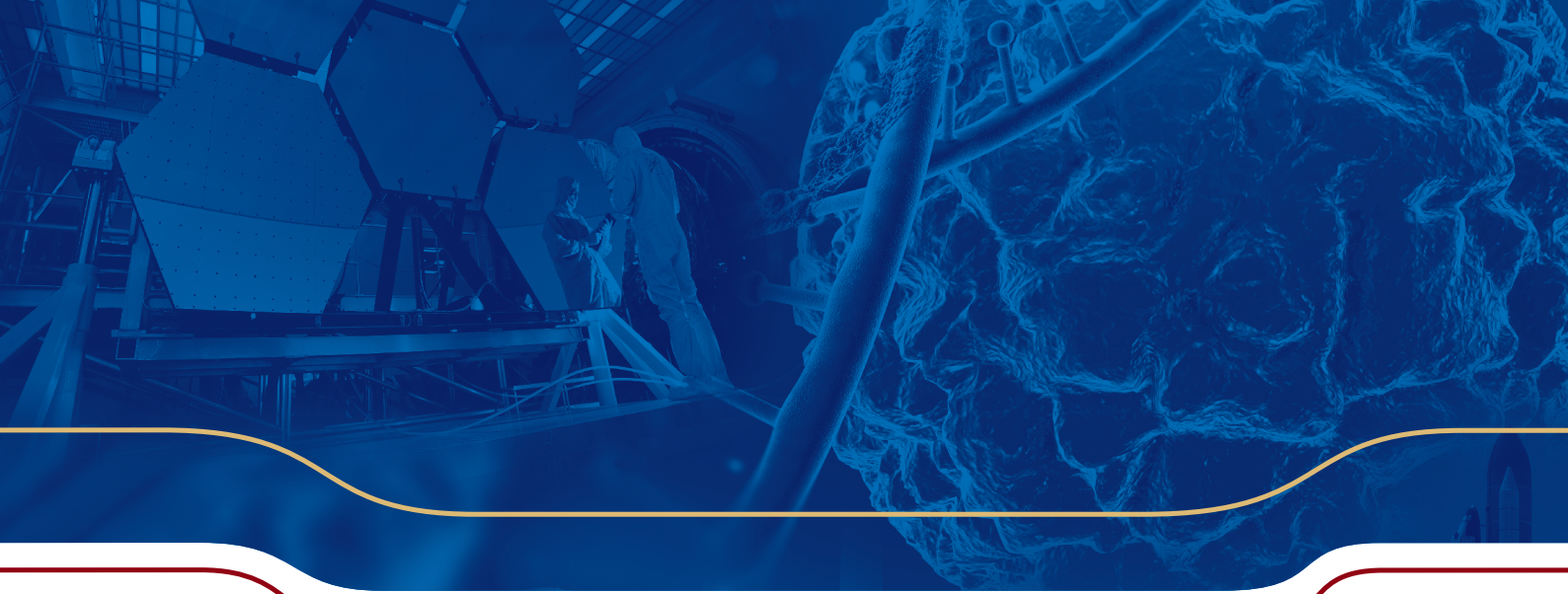
W październiku 2022 rozpoczęła się kolejna, trzecia już edycja wykładów w trybie zdalnym z cyklu „Przyjazna Nauka”. Tematyka wykładów popularyzujących naukę obejmuje wiedzę z zakresu chemii a także wiele innych obszarów nauki, z uwzględnieniem wykorzystywania osiągnięć w praktyce, w życiu codziennym. Wykładowcami są naukowcy z uczelni, instytutów badawczych a także specjaliści w wybranych zagadnieniach. Projekt ten realizowany jest w ramach działalności szkoleniowo-edukacyjnej SITPChem.



We protect and
beautify the world™

**Piękno, trwałość,
bezpieczeństwo**

ul. Łużycka 8A
81-537 Gdynia
tel. 58 774 99 00
fax 58 774 99 01
customers@ppg.com



95 **SITP**
Chem **LAT**

www.sitpchem.org.pl

