

tom 65
12•2022
grudzień

ISSN 0473-7733
e-ISSN 2449-9501

cena 44 zł (w tym 8% VAT)

MIESIĘCZNIK

ochrona przed korozją



WYDAWNICTWO
SIGMA-NOT

Technologie Galwaniczne
Sp. z o.o.



DLA OSZCZĘDNOŚCI I WYDAJNOŚCI



PRĄD



ŚCIEKI



WODA



PRACA



SUROWCE

„Szaleństwem jest robić wciąż to samo,
i oczekiwać różnych rezultatów”



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.

- **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

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. Popiełuszki 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

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, *Serbja*
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 Wierzchoń, *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)

**WYDAWNICTWO
SIGMA-NOT**

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

65. rok wydawania „Ochrony przed Korozją” – podsumowanie 372

ARTYKUŁY NAUKOWE /
RESEARCH ARTICLES

Enhancement of corrosion resistance of stainless steel with Zn doped silane coatings 373

Poprawa odporności korozyjnej stali nierdzewnej powłokami silanowymi domieszkowanymi Zn
— E. Owczarek

Resistance of geopolymers to chemical aggression. Literature study 378

Odporność geopolimerów na agresję chemiczną. Studium literaturowe
— B. Słomka-Słupik, P. Wiśniewska

OCHRONA PRZED KOROZJĄ W PRAKTYCE /
CORROSION PROTECTION IN PRACTICE

Analiza i optymalizacja procesów mycia 393

ARTYKUŁY PROMOCYJNE /
SPONSORED CONTENT

Technologie galwaniczne dla oszczędności i wydajności 395

WYDARZENIA

29. Konferencja Naukowo-Techniczna ANTYKOROZJA' 2023 396

Studia podyplomowe Wyroby Lakierowe. Technologia i Zastosowanie 396

XVI Konferencja Naukowo-Techniczna PSK 399

PRAKTIKOR STAL-BETON'2023

Szkolenia Instytutu Badawczego Dróg i Mostów w 2023 roku
– antykorozyjna stali i betonu 399

WYDARZENIA • RELACJE

XXXII Walny Zjazd Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu
Chemicznego (SITPChem) i Jubileusz 95-lecia SITPChem 397

Z PRASY TECHNICZNEJ

Wynalazki 400

SPIS TREŚCI ZA ROK 2022

Roczny spis artykułów naukowych, technicznych, promocyjnych 401

SPIS AUTORÓW, LISTA RECENZENTÓW

404

PROCEDURA RECENZJI, WSKAZÓWKI DLA AUTORÓW

III okł.



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



65. rok wydawania „Ochrony przed Korozją” – podsumowanie

Trochę statystyki...

W bieżącym roku wydawania „Ochrony przed Korozją” opublikowaliśmy 44 prace naukowe i artykuły przedstawiające praktyczne zagadnienia ochrony przed korozją oraz 25 artykułów promocyjnych. W języku angielskim ukazało się 13 prac, a dwujęzycznie – w językach polskim i angielskim – 5 prac. Pozostałe artykuły były publikowane w języku polskim.

Na naszych łamach omawialiśmy także nowości z branży, ciekawe pozycje książkowe, przegląd zagranicznej prasy technicznej i wynalazki. Łącznie wydrukowaliśmy 404 strony.

Bazy danych i ewaluacja

Zgodnie z Komunikatem MEiN z 1. grudnia 2021 r., w sprawie wykazu czasopism naukowych i recenzowanych materiałów z konferencji międzynarodowych, za publikację w „Ochronie przed Korozją” autorzy otrzymują 40 punktów.

Od listopada 2017 roku nasze czasopismo jest indeksowane w Web of Science, w bazie Emerging Sources Citation Index, prowadzonej przez Clarivate Analytics. Od roku 2019 jesteśmy indeksowani w bazie Scopus. W wyniku zakończonej ewaluacji Index Copernicus za 2021 r. czasopismo uzyskało Index Copernicus Value (ICV) 120,52 punktów (ICV za 2020 wyniósł 98,29).

Internet i wersja cyfrowa czasopisma

Nasze artykuły są dostępne w wersji cyfrowej na Portalu Informacji Technicznej www.sigma-not.pl. Publikacje promujemy w wysyłanym przez redakcję newsletterze (newsletter jest wysyłany każdego miesiąca, po ukazaniu się numeru), na stronie Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego www.sitpchem.org.pl i w newsletterze SITPChem, na stronie Polskiego Stowarzyszenia Korozyjnego www.psk.org.pl.

Wydarzenia branżowe w 2022 roku

W bieżącym roku odbyły się konferencje: ANTYKOROZJA'2022, PRAKTIKOR STAL-BETON'2022, XXII Konferencja Naukowo-Techniczna KONTRA, XX Międzynarodowa Konferencja „Nauka i praktyka w galwanotechnice”, XVI Sympozjum PSMB, XVI Krajowa Konferencja Naukowo-Techniczna *Pomiary korozyjne w ochronie elektrochemicznej*, VIII Międzynarodowe Sympozjum Cynkownicze. W tych konferencjach, jak również w Kongresie ETCC, Światowym Zjeździe Polskich Inżynierów i XXVII Kongresie Techników Polskich, Targach Expo-Surface uczestniczyli przedstawiciele czasopisma.

Organizatorom jesteśmy bardzo wdzięczni za możliwość wzięcia udziału w tych spotkaniach, życzliwość i współpracę z naszym czasopismem.

Prenumerata

Serdecznie zapraszamy do odnowienia prenumeraty naszego czasopisma na następny rok. Potrzebne informacje publikujemy na II stronie okładki. Najprościej można odnowić bądź zamówić prenumeratę, dzwoniąc do redakcji lub dokonać zakupu na Portalu Wydawcy: <https://www.sigma-not.pl/prenumerata-czasopism-wydawnictwa-sigma-not.html>.

W przypadku zapytań lub jeśli chcą Państwo porozmawiać o wariantach i cenach prenumeraty prosimy kontaktować się z Zakładem Poligrafii i Kolportażu, tel. 22 840 30 86 lub 22 840 35 89. Kontakt mailowy: prenumerata@sigma-not.pl

Polecamy wersję prenumeraty Pakiet PLUS, która zawiera, oprócz prenumeraty papierowej, prenumeratę *on-line* wraz z dostępem do archiwalnych treści czasopisma „Ochrona przed Korozją” na Portalu Informacji Technicznej www.sigma-not.pl. Cena wersji Pakiet PLUS jest taka sama jak w 2022 roku, podobnie jak cena wersji cyfrowej czasopisma.

Podziękowania

W imieniu Redakcji serdecznie dziękuję za kolejny rok wspólnej pracy. Naszym Autorom, Recenzentom, Radzie Naukowej, Współpracownikom i Reklamodawcom – za wkład i pomoc w tworzeniu czasopisma. Prenumeratorom i Czytelnikom za to, że możemy być obecni w ich firmach, uczelniach, instytutach. Dziękujemy za Państwa obecność, kontakt z redakcją, wszelkie pomysły, uwagi, sugestie i współpracę. Organizatorom konferencji, sympozjów, targów i szkoleń dziękujemy za zaproszenia i możliwość uczestnictwa w tych branżowych wydarzeniach.

Z okazji zbliżających się Świąt Bożego Narodzenia i Nowego Roku życzymy Państwu spokoju, pokoju, zdrowia i wszelkiej pomysłowości a także sukcesów w „walce” z korozją.

Mamy nadzieję, że nasze czasopismo będzie nadal towarzyszyć Państwu i będzie pomocne w Państwa pracy.

Zespół redakcyjny



EDYTA OWCZAREK

ORCID: 0000-0003-1990-3245

Institute of Materials Engineering, Faculty of Production Engineering and Materials Technology, Czestochowa University of Technology, 19 Armii Krajowej Ave., 42-200 Czestochowa, Poland

DOI: 10.15199/40.2022.12.1

Enhancement of corrosion resistance of stainless steel with Zn doped silane coatings

Poprawa odporności korozyjnej stali nierdzewnej powłokami silanowymi domieszkowanymi Zn

Blank silane films are not able to provide long-term corrosion protection. As is known, dopants with corrosion inhibiting properties can be added to the silane sol-gel network in order to increase their corrosion resistance. The present work investigates the protective properties of air-aged films obtained from a solution of isobutyltriethoxysilane (IBTES) doped with 0.01 mol/l and 0.1 mol/l zinc nitrate $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ prepared on an X20Cr13 stainless steel substrate. The surface morphologies, adhesion to the substrate and the corrosion resistance of the obtained films in an 0.5 M Cl^- solution were examined. The experimental results showed that IBTES films doped with 0.01 mol/l zinc nitrate deposited on the surface of stainless steel had better protective properties, while those doped with 0.1 mol/l of the inhibitor had worse protective properties against local corrosion compared to blank IBTES film.

Keywords: silane, coating, doped, protection properties, stainless steel

Powłoki silanowe nie są w stanie zapewnić długotrwałej ochrony przed korozją. Jak wiadomo, do sieci zol-żel silanu można dodawać domieszki o właściwościach hamujących korozję w celu zwiększenia ich odporności na korozję. W pracy zbadano właściwości ochronne starzonych w powietrzu powłok otrzymanych z roztworu izobutylo-trietoksyilanu (IBTES) domieszkowanych 0,01 mol/l i 0,1 mol/l azotanem cynku $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ wytworzonych na podłożu ze stali nierdzewnej X20Cr13. Zbadano morfologię powierzchni, przyczepność do podłoża oraz odporność korozyjną otrzymanych filmów w 0,5M roztworze Cl^- . Badania eksperymentalne wykazały, że powłoki IBTES domieszkowane 0,01 mol/l azotanu cynku osadzone na powierzchni stali nierdzewnej miały lepsze właściwości ochronne przed korozją lokalną w porównaniu z powłoką IBTES, natomiast domieszkowane 0,1 mol/l inhibitora – gorsze.

Słowa kluczowe: silan, powłoka, domieszka, właściwości ochronne, stal nierdzewna

1. Introduction

Due to its properties, stainless steel has been widely used in various engineering applications for many years. Despite their generally good corrosion resistance, stainless steels can undergo local corrosion (pitting corrosion) in a highly aggressive environment containing ions, such as Cl^- , Br^- , I^- [1]. This type of corrosion is more dangerous than general corrosion due to local dissolution of the material, resulting in thinning of the metal. In practice, in most cases, pitting corrosion is detected when there is significant local damage to the metal caused by its complete perforation.

One of the most popular and simplest ways to protect metals from corrosion processes is modification of the metal surface by applying protective films or coatings to isolate the metal from the corrosive environment. The use of traditional chemical conversion coatings based on Cr^{6+} compounds is currently being limited all over the world due to their highly toxic effect on the environment and human health [2–5]. Therefore, it is necessary to find new, equally effective but ecological methods for metal surface protection. It has been proved that films of organosilanes deposited on the surface of various metals can effectively enhance their anti-cor-

rosion properties [6–12]. However, thin silane films on the metal surface usually have some structural defects such as microcracks, pores, areas with a low cross-link density, through which aggressive corrosion initiators can diffuse into the coating/metal interface. In fact, silane films are not able to inhibit corrosion processes and provide long-term corrosion protection compared to a chromate conversion coating [13].

According to the literature, researchers are developing new strategies to enhance the performance of silane films by adding dopants with corrosion-inhibiting properties such as rare-earth cations, nanoparticles [14–22] or combining silane films with other protection layers, for example graphene oxide, conducting polymers or hydroxyapatite [23–26]. It was demonstrated that zinc salts can be used as a dopant in hybrid sol-gel silane pre-treatments. L.K. Wu, J.M. Hu and J.Q. Zhang [27] and S. Alinejad, R. Naderi and M. Mahdavian [28] investigated the corrosion protection of mild steels coated with zinc-doped silane films and it was proved that they have improved corrosion protection. The present work intends to enhance the anticorrosion properties of isobutyltriethoxysilane (IBTES) based coatings doped with low and high amounts of zinc nitrate $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ applied on an X20Cr13 stainless steel

Dr Edyta Owczarek graduated from the Faculty of Mathematics and Natural Sciences of the Higher Pedagogical School in Czestochowa. She is employed at the Department of Materials Engineering of the Czestochowa University of Technology. Her scientific interests are focused on electrochemistry and corrosion of metals and its alloys.

■ Otrzymano / Received: 21.09.2022. Przyjęto / Accepted: 12.10.2022

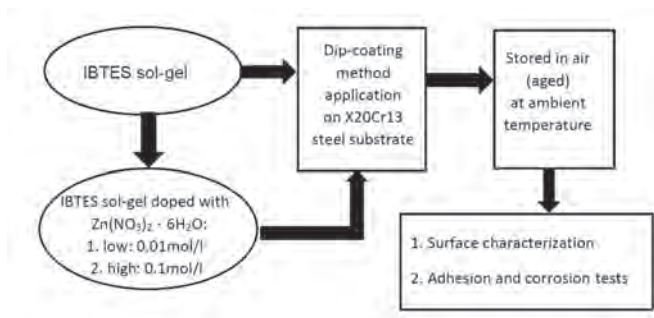


Fig. 1. The scheme for the preparation and testing of unmodified and modified silane coatings on the stainless steel surface used in this work

Rys. 1. Schemat otrzymywania i badania niemodyfikowanych i modyfikowanych powłok silanowych na powierzchni stali nierdzewnej stosowanych w niniejszej pracy

substrate. The morphological features of the coated substrates, adhesion and protective properties against pitting corrosion in solutions containing 0.5 M Cl^- anions were examined.

2. Experimental part

All the chemicals were of an analytical grade purity. Isobutyltriethoxysilane $\geq 95\%$ (IBTES) and $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ were purchased from the company Aldrich Chemistry, while anhydrous ethanol (EtOH) and acetic acid from Chempur (Piekary Śląskie, Poland). The solutions were prepared using double-distilled water. The silane solution was prepared by dissolving IBTES in an 85/15 (v/v) ethanol/water mixed solvent. The concentration of IBTES was 2 mol dm^{-3} . The pH of the solution was adjusted to 4–5 using acetic acid. The mixture was stirred at room temperature for 60 min at the rate of 1000 rpm to hydrolyse and condense the silane precursors. At the end of this step of synthesis, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ with two different concentrations: low 0.01 mol/l and high 0.1 mol/l was added to the silane precursor solution, followed by stirring for 30 min. The prepared solutions were applied onto the commercially available X20Cr13 stainless steel substrates (C 0.17%, Cr 12.6%, Si 0.34%, Ni 0.25%, Mn 0.30%, V 0.04%, P 0.024% and S < 0.005%) using the dip-coating method with a 20-minute immersion time. After removing from the silane solution, the samples were stored in air ("aged") at ambient temperature (24°C) in a glass vessel for 72 hours. The fabricating process of unmodified and modified IBTES coatings on the stainless steel surface was depicted in Fig. 1. The samples prepared with the above different $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ concentrations were designated as: IBTES (blank), IBTES/ 0.01 M Zn^{2+} , IBTES/ 0.1 M Zn^{2+} , respectively.

Prior to the coating application and each experiment, the stainless steel electrode surfaces were polished with waterproof emery paper (no. 800, 1000 and 2000), rinsed with distilled water and degreased with ethyl alcohol. The surface morphologies of the obtained coatings were observed using a JEOL JSM-6610 LV scanning electron microscope. The thickness of the coatings was determined using profilometry (Talysurf 50, Rank Taylor Hobson). The thickness of the IBTES/ 0.01 M Zn^{2+} , IBTES/ 0.1 M Zn^{2+} coatings on the stainless steel was ca. $4\text{--}6 \mu\text{m}$.

The electrochemical measurements were performed using a CH Instruments (Model CHI 660) workstation (Austin, USA) at a temperature of $20 \pm 2^\circ\text{C}$. Steel substrate disks (geometric area 0.2 cm^2 , embedded in epoxy resin) acted as the working electrode. The experiments were performed in a conventional three-electrode mode with a stainless steel working electrode, a platinum wire as the counter electrode and a saturated calomel electrode (SCE) as the reference electrode. The coated samples were analysed in an

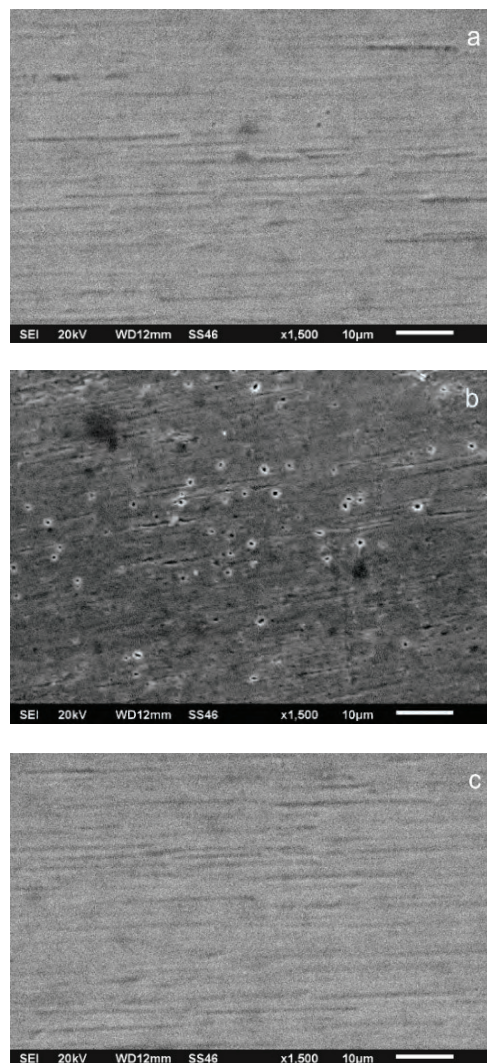


Fig. 2. SEM images of: a) IBTES, b) IBTES/ 0.1 M Zn^{2+} , c) IBTES/ 0.01 M Zn^{2+} coatings on stainless steel substrate

Rys. 2. Obrazy SEM: a) IBTES, b) IBTES/ 0.1 M Zn^{2+} , c) IBTES/ 0.01 M Zn^{2+} powłok na powierzchni stali nierdzewnej

$0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaCl}$ solution that causes pitting corrosion of stainless steel.

Coating adhesion to the substrate was investigated by the Scotch tape test. This kind of adhesion test makes it possible to assess how strongly the coating adheres to the substrate. After depositing the coating, Scotch tape was applied to the whole specimen surface. With a sharp movement, the tape was rapidly detached, together with any coating.

3. Results and discussion

3.1. Characterization of the IBTES and IBTES Zn^{2+} doped coating

Fig. 2 shows the surface of the coatings deposited on the stainless steel substrates. The photographs confirm that the applied coatings uniformly cover the entire surface of the substrate. However, several micropores and cracks appear in the IBTES/ 0.1 M Zn^{2+} coating (Fig. 2b). The discontinuities in the coating may become more susceptible to corrosion. The surface of the deposited IBTES as well as IBTES/ 0.01 M Zn^{2+} coatings is smooth and compact.

3.2. Adhesion tests of prepared coating to substrate

The use of ScotchTM adhesive tape enabled an assessment of the adhesion of the IBTES, IBTES/ 0.01 M Zn^{2+} , IBTES/ 0.1 M Zn^{2+} coatings

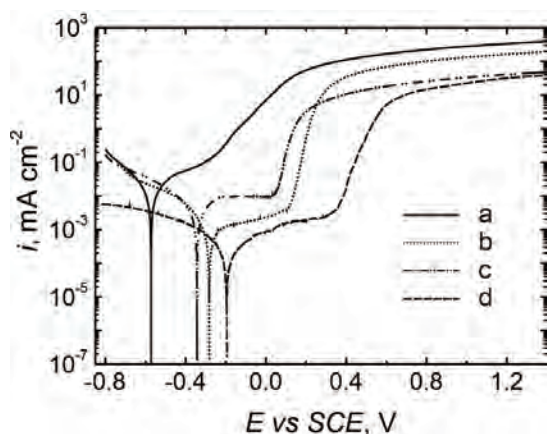


Fig. 3. Potentiodynamic curve for bare stainless steel recorded in 0.5 mol dm^{-3} NaCl (a) and for stainless steel specimens coated with IBTES (b), IBTES/0.1 M Zn^{2+} (c), IBTES/0.01 M Zn^{2+} (d); potential scan rate 10 mVs^{-1}

Rys. 3. Krzywe potencjodynamiczne dla niepokrytej stali nierdzewnej zarejestrowane w roztworze $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ NaCl (a) i dla próbek stali nierdzewnej pokrytej IBTES (b), IBTES/0,1 M Zn^{2+} (c), IBTES/0,01 M Zn^{2+} (d); szybkość skaningu 10 mVs^{-1}

to the substrate. All of the coatings adhered well to the substrate; nevertheless, the best result of all the cases under discussion was obtained by the IBTES/0.01 M Zn^{2+} coating. The beginning of the decohesion process was not observed until the Scotch tape was detached from the IBTES/0.01 M Zn^{2+} coating twelve times.

3.3. Local corrosion resistance tests in chloride ion medium

Potentiodynamic polarization measurements were carried out to estimate the effect of the zinc nitrate concentration on the protective properties of the hybrid isobutyltriethoxysilane/ Zn^{2+} coatings. In Fig. 3, polarization curves for the uncoated steel and for steel coated with IBTES and IBTES doped with $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ (0.01 or 0.1 mol/dm³) films in the 0.5 M chloride ion solution are shown. As observed from the course of the potentiodynamic curves recorded in the range of potentials -0.70 to 1.4 V (Fig. 3, curve a), the chloride ions present in the corrosion solution cause a sharp increase in the anodic current at $E = -0.3 \text{ V}$ for the uncoated steel specimen. The bare steel is no longer protected because damage to the passive film occurs and pitting corrosion is initiated. Deposition of the blank isobutyltriethoxysilane IBTES and IBTES doped with zinc nitrate: IBTES/0.1 M Zn^{2+} or IBTES/0.01 M Zn^{2+} coatings on the steel electrode protected the surface against corrosion and resulted in a shift of the corrosion potential in the positive direction by approximately 0.32 V for the IBTES coating (Fig. 3, curve b), by ca. 0.29 V for the IBTES/0.1 M Zn^{2+} coating (Fig. 3, curve c) or by ca. 0.41 V for the IBTES/0.01 M Zn^{2+} coating (Fig. 3, curve d), compared to that of the uncoated steel (-0.57 V) (Fig. 3, curve a). As seen in Fig. 3, the deposition of the IBTES (curve b) or IBTES/0.1 M Zn^{2+} (curve c) coatings only inhibits anodic processes, whereas the IBTES/0.01 M Zn^{2+} (curve d) coating inhibits both anodic and cathodic processes. The pit nucleation potential (E_{pit}) equals ca. -0.3 V (Fig. 3, curve a) for bare steel, while for steel covered with the IBTES film it is: 0.19 V (Fig. 3, curve b), 0.07 V with IBTES/0.1 M Zn^{2+} (Fig. 3, curve c) and 0.4 V with IBTES/0.01 M Zn^{2+} coatings, respectively. The potentiodynamic polarization curve for the isobutyltriethoxysilane coating with zinc ion 0.01 M content (Fig. 3, curve d) exhibited the best results. In this case, the zinc ions acted as a cathodic inhibitor and significantly improved the protective properties of the coating.

The chronoamperometric method was used to determine the resistance of the bare stainless steel samples and those modified

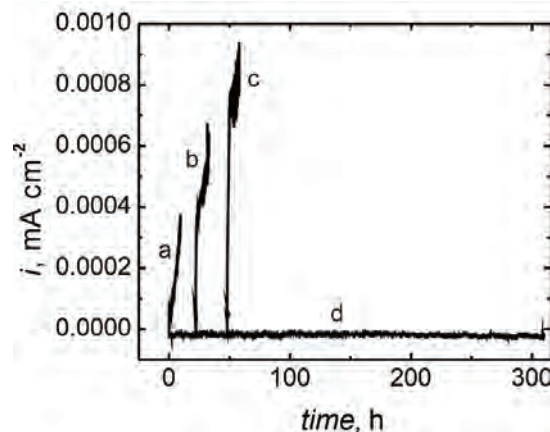


Fig. 4. Chronoamperometric curves for stainless steel recorded in a chloride solution (0.5 M NaCl) at $E = -0.3 \text{ V}$ for uncoated X20Cr13 stainless steel (a) and X20Cr13 stainless steel covered with IBTES (b), IBTES/0.1 M Zn^{2+} (c), IBTES/0.01 M Zn^{2+} (d)

Rys. 4. Krzywe chronoamperometryczne zarejestrowane w roztworze chlorkowym ($0,5 \text{ M NaCl}$) przy potencjale $E = -0,3 \text{ V}$ dla stali nierdzewnej X20Cr13 niepokrytej powłoką (a) i stali nierdzewnej X20Cr13 pokrytej powłoką IBTES (b), IBTES/0,1 M Zn^{2+} (c), IBTES/0,01 M Zn^{2+} (d)

with IBTES, IBTES/0.01 M Zn^{2+} , IBTES/0.1 M Zn^{2+} against pitting corrosion in chloride solutions (0.5 M NaCl). This approach consists in recording the variations in the current density as a function of time after applying a potential to the working electrode. The pitting initiation potential selected on the basis of the potentiodynamic measurements in the chloride solution, as seen in Fig. 3, was -0.3 V . A noticeable current increase was related to damage to the passive layer and the formation of pits on the steel surface in the presence or absence of modifying coatings. The recorded chronoamperometric curves for the uncoated stainless steel (a), and stainless steel covered with silane films, respectively: IBTES/0.1 M Zn^{2+} (b), IBTES (c), IBTES/0.01 M Zn^{2+} (d) in the 0.5 mol dm^{-3} NaCl solution are shown in Fig. 4. As can be seen from the course of curve a, recorded for a bare stainless steel sample, the current drastically increases even after a short time (100 s) of exposure to the solution containing chloride. This result confirms the initiation of a local corrosion process, leading to the growth of pits on the surface of the stainless steel. As can be seen in Fig. 4, the steel sample coated with IBTES/0.1 M Zn^{2+} coating (Fig. 4, curve b) would have to be electrolyzed for about 24 hours, whereas that coated with IBTES (Fig. 4, curve c) for a much longer time, i.e. about 50 hours. It follows from the analysis of the chronoamperometric curves that the sample with the IBTES/0.01 M Zn^{2+} coating (Fig. 4, curve d) provided the best corrosion protection to the substrate, because the current density remained at a constant level for a much longer time – about 300 h. The results indicate that the ability of the coating to block the transport of chloride anions that are responsible for the pitting corrosion of stainless steel is better in the case of IBTES/0.01 M Zn^{2+} compared to IBTES/0.1 M Zn^{2+} and the undoped IBTES coating.

In order to evaluate the kinetic stability of the modified silane coatings, the author observed the changes in the open circuit potential of the uncoated stainless steel substrate and those of the substrates coated with IBTES/0.01 M Zn^{2+} , IBTES/0.1 M Zn^{2+} , and for comparison, with the undoped IBTES coating in the chloride ion solution (0.5 M NaCl ; Fig. 5). As can be seen in Fig. 5, the potential of the uncoated steel dropped to -0.51 V after being immersed in the chloride solution. Under analogous conditions, the steel covered with the IBTES or IBTES/0.1 M Zn^{2+} , IBTES/0.01 M Zn^{2+} coating was characterized by a stationary potential within the passive range.

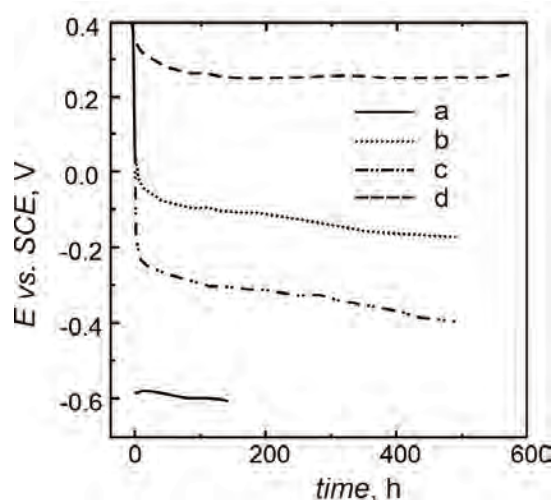


Fig. 5. Open circuit potential vs. exposure times for bare stainless steel (a) and for stainless steel coated with IBTES (b), IBTES/0.1 M Zn²⁺ (c), IBTES/0.01 M Zn²⁺ (d)

Rys. 5. Potencjał obwodu otwartego w funkcji czasu ekspozycji dla niepokrytej stali nierdzewnej (a) i dla stali nierdzewnej pokrytej IBTES (b), IBTES/0,1 M Zn²⁺ (c), IBTES/0,01 M Zn²⁺ (d)

It should be noted that in the case of the IBTES and IBTES/0.1 M Zn²⁺ coating, the corrosion potential gradually decreases with exposure time. In contrast, the IBTES/0.01 M Zn²⁺ coating was still stable under these conditions even after 600 h. The plot presented in Fig. 5 proves that the IBTES/0.1 M Zn²⁺ coating is the best in stabilizing the passive state of stainless steel in a solution containing 0.5 M chloride ions for a comparatively long period of time.

The above-mentioned results illustrate the different corrosion resistance of the two coatings IBTES/0.1 M Zn²⁺ and IBTES/0.01 M Zn²⁺ containing zinc nitrate as the dopant. A lower concentration of inhibiting zinc nitrate leads to improved barrier properties, and therefore to improved protection against pitting corrosion. Based on the literature, zinc ions are mobile inside the silane film and can migrate to the active cathodic zones and interact with the OH⁻ ions (products from the cathodic sites) and form insoluble, hydrophobic zinc oxide ZnO or hydroxide Zn(OH)₂ [30–32].

It seems that depositing these products on cathodic sites greatly reduces the rate of the oxygen reduction reaction, hindering the transfer of electrons, and consequently, blocking the entire corrosion process of the metal surface. On the other hand, corrosion resistance was remarkably reduced as a result of raising the inhibitor concentration to 0.1 mol/l. The anticorrosion behaviour of the blank IBTES silane coating was more effective than that of the silane film with 0.1 mol/l of Zn(NO₃)₂ · 6H₂O. The presence of the high inhibitor concentration (0.1 mol/l Zn(NO₃)₂ · 6H₂O) in the isobutyltriethoxysilane coating may possibly have a negative impact on the crosslinking reaction and cause a deterioration of the silane film. Moreover, the very good water solubility of Zn(NO₃)₂ · 6H₂O can make the IBTES/0.1 M Zn²⁺ coating more porous and permeable to water and Cl⁻ ions (Fig. 2b).

4. Conclusions

1. Isobutyltriethoxysilane (IBTES) films doped with low (0.01 mol/l) and high (0.1 mol/l) amounts of zinc nitrate Zn(NO₃)₂ · 6H₂O were produced to protect the stainless steel substrate against pitting corrosion by the dip-coating method.
2. The results of corrosion tests in an 0.5 M NaCl solution indicate that isobutyltriethoxysilane (IBTES) coatings doped with

low (0.01 mol/l) and high (0.1 mol/l) amounts of zinc nitrate deposited on the surface of stainless steel exhibit different protective properties against local corrosion.

3. The addition of a low amount (0.01 mol/l) of Zn(NO₃)₂ · 6H₂O to the silane film leads to improved barrier properties and protection against pitting corrosion compared to the undoped IBTES coating.
4. The high inhibitor concentration (0.1 mol/l) in the isobutyltriethoxysilane coating can cause poor crosslinking of the silane, making the coating more porous with worse barrier properties compared to the non-doped silane coating.

Acknowledgement

The work was supported by the statutory research funds (BS/BP-200-301/2021) of the Department of Materials Engineering, Czestochowa University of Technology, Poland.

BIBLIOGRAPHY

- [1] R.T. Loto. 2013. "Pitting Corrosion Evaluation of Austenitic Stainless Steel Type 304 in Acid Chloride Media". *Journal of Materials and Environmental Science* 4 (4): 448–459.
- [2] W.J. van Ooij, D. Zhu, V. Palanivel, J.A. Lamar, M. Stacy. 2006. "Overview: The Potential of Silanes for Chromate Replacement in Metal Finishing Industries". *Silicon Chemistry* 3 (1): 11–30. DOI: 10.1007/S11201-005-4407-6.
- [3] V. Palanivel, D. Zhu, W.J. van Ooij. 2003. "Nanoparticle-Filled Silane Films as Chromate Replacements for Aluminum Alloys". *Progress in Organic Coating* 47 (3–4): 384–392. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2003.08.015.
- [4] W. Trabelsi, L. Dhouibi, E. Triki, M.G.S. Ferreira, M.F. Montemor. 2005. "An Electrochemical and Analytical Assessment on the Early Corrosion Behaviour of Galvanised Steel Pretreated with Aminosilanes". *Surface and Coatings Technology* 192 (2–3): 284–290. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2004.04.088.
- [5] T.L. Metroke, R.L. Parkhill, E.T. Knobbe. 2001. "Passivation of Metal Alloys Using Sol–Gel-Derived Materials – A Review". *Progress in Organic Coatings* 41 (4): 233–238. DOI: 10.1016/S0300-9440(01)00134-5.
- [6] S. Akhtar, A. Matin, A.M. Kumar, A. Ibrahim, T. Laoui. 2018. "Enhancement of Anticorrosion Property of 304 Stainless Steel Using Silane Coatings". *Applied Surface Science* 440: 1286–1297. DOI: 10.1016/j.apsusc.2018.01.203.
- [7] A. Foroozan E., R. Naderi. 2015. "Effect of Coating Composition on the Anticorrosion Performance of a Silane Sol–Gel Layer on Mild Steel". *RSC Advances* 5 (129): 106485–106491. DOI: 10.1039/C5RA21744J.
- [8] Y. Nie, J. Huang, Sh. Ma, Zh. Li, Y. Shi, X. Yang, X. Fang, J. Zeng, P. Bi, J. Qi, Sh. Wang, Y. Xia, T. Jiao, D. Li, M. Cao. 2020. "MXene-Hybridized Silane Films for Metal Anticorrosion and Antibacterial Applications". *Applied Surface Science* 527: 146915. DOI: 10.1016/j.apsusc.2020.146915.
- [9] M.L. Zheludkevich, I.M. Salvado, M.G.S. Ferreira. 2005. "Sol–Gel Coatings for Corrosion Protection of Metals". *Journal of Materials Chemistry* 15 (48): 5099–5111. DOI: 10.1039/B419153F.
- [10] J. Wang, J. Chen. 2016. "The Effect of Silane on the Microstructure, Corrosion, and Abrasion Resistances of the Anodic Films on Ti Alloy". *Journal of Materials Engineering and Performance* 25 (4): 1594–1602. DOI: 10.1007/s11665-016-1984-9.
- [11] J. Balaji, S.H. Roh, T.N.J.I. Edison, H.Y. Jung, M.G. Sethuraman. 2020. "Sol–Gel Based Hybrid Silane Coatings for Enhanced Corrosion Protection of Copper in Aqueous Sodium Chloride". *Journal of Molecular Liquids* 302: 112551. DOI: 10.1016/j.molliq.2020.112551.
- [12] A.A. Younis, W. Ensinger, M.M.B. El-Sabbah, R. Holze. 2013. "Corrosion Protection of Pure Aluminium and Aluminium Alloy (AA7075) in Salt Solution with Silane-Based Sol–Gel Coatings". *Materials and Corrosion* 64 (4): 276–283. DOI: 10.1002/maco.201206691.
- [13] M. Fedel, M. Olivier, M. Poelman, F. Deflorian, S. Rossi, M.E. Druart. 2009. "Corrosion Protection Properties of Silane Pre-Treated Powder Coated Galvanized Steel". *Progress in Organic Coatings* 66 (2): 118–128. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2009.06.011.
- [14] W. Trabelsi, P. Cecilio, M.G.S. Ferreira, M.F. Montemor. 2005. "Electrochemical Assessment of the Self-Healing Properties of Ce-Doped Silane Solutions for the Pre-Treatment of Galvanized Steel Substrates". *Progress in Organic Coatings* 54 (4): 276–284. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2005.07.006.

- [15] L.M. Palomino, P.H. Suegama, I.V. Aoki, M.F. Montemor, H.G. De Melo. 2009. "Electrochemical Study of Modified Cerium–Silane Bi-Layer on Al Alloy 2024-T3". *Corrosion Science* 51 (6): 1238–1250. DOI: 10.1016/j.corsci.2009.03.012.
- [16] W. Liu, Ch. An, J. Hao, W. Li. 2021. "Cerium Doped Trimethoxy Silane-Aluminium Isopropoxide Coatings for Enhanced Corrosion Protection of 1061 Aluminum Alloy in Aqueous Sodium Chloride Solution". *International Journal of Electrochemical Science* 16 (3): 210352. DOI: 10.20964/2021.03.18.
- [17] E. Owczarek. 2019. "Methods of Modifying Anticorrosive Protective Properties of Silane Films". *Acta Physica Polonica: A* 135 (2): 147–152. DOI: 10.12693/APhysPolA.135.147.
- [18] N. Asadi, R. Naderi. 2020. *Nanoparticles Incorporated in Silane Sol–Gel Coatings*. In: S. Rajendran, T.A.N.H. Nguyen, S. Kakooei, M. Yeganeh, Y. Li (eds.). *Corrosion Protection at the Nanoscale*. Amsterdam–Cambridge: Elsevier.
- [19] F. Ahangaran, A.H. Navarchian. 2020. "Recent Advances in Chemical Surface Modification of Metal Oxide Nanoparticles with Silane Coupling Agents: A Review". *Advances in Colloid and Interface Science* 286: 102298. DOI: 10.1016/j.cis.2020.102298.
- [20] B. Xue, M. Yu, J. Liu, J. Liu, S. Li, L. Xiong. 2017. "Corrosion Protection of AA2024-T3 by Sol–Gel Film Modified with Graphene Oxide". *Journal of Alloys and Compounds* 725: 84–95. DOI: 10.1016/j.jallcom.2017.05.091.
- [21] Y. Liu, H. Cao, Y. Yu, Sh. Chen. 2015. "Corrosion Protection of Silane Coatings Modified by Carbon Nanotubes on Stainless Steel". *International Journal of Electrochemical Science* 10 (4): 3497–3509.
- [22] S.G. Chen, Y.C. Cai, C. Zhuang, M.Y. Yu, X.W. Song, Y.P. Zhang. 2015. "Electrochemical Behavior and Corrosion Protection Performance of Bis-[Triethoxysilylpropyl] Tetrasulfide Silane Films Modified with TiO₂ Sol on 304 Stainless Steel". *Applied Surface Science* 331: 315–326. DOI: 10.1016/j.apsusc.2015.01.008.
- [23] Z.Q. Zhang, R.Ch. Zeng, C.G. Lin, L. Wang, X.B. Chen, D.Ch. Chen. 2020. "Corrosion Resistance of Self-Cleaning Silane/Polypropylene Composite Coatings on Magnesium Alloy AZ31". *Journal of Materials Science and Technology* 41: 43–55. DOI: 10.1016/j.jmst.2019.08.056.
- [24] U. Eduok, O. Faye, E. Ohaeri, J. Szpunar, I. Akpan. 2020. "Synthesis and Characterization of Protective Silica Reinforced Hybrid Poly(Vinylpyrrolidone)/Acrylate/Silane Nanocomposite Coatings". *New Journal of Chemistry* 44 (3): 1117–1126. DOI: 10.1039/c9nj04835a.
- [25] E. Owczarek, L. Adamczyk. 2016. "Electrochemical and Anticorrosion Properties of Bilayer Polyrhodanine/Isobutyltriethoxysilane Coatings". *Journal of Applied Electrochemistry* 46 (6): 635–643. DOI: 10.1007/s10800-016-0946-0.
- [26] E. Owczarek. 2018. "Comparison Studies of the Protective Properties of Silane/Polyrhodanine and Polyrhodanine/Silane Bilayer Coatings Applied on Stainless Steel". *Anti-Corrosion Methods and Materials* 65: 190–196. DOI: 10.1108/ACMM-07-2017-1814.
- [27] L.K. Wu, J.M. Hu, J.Q. Zhang. 2012. "Electrodeposition of Zinc-Doped Silane Films for Corrosion Protection of Mild Steels". *Corrosion Science* 59: 348–351. DOI: 10.1016/j.corsci.2012.02.016.
- [28] S. Alinejad, R. Naderi, M. Mahdavian. 2016. "The Effect of Zinc Cation on the Anticorrosion Behavior of an Eco-Friendly Silane Sol–Gel Coating Applied on Mild Steel". *Progress in Organic Coatings* 101: 142–148. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2016.08.005.
- [29] Sh. Alinejad, R. Naderi, M. Mahdavian. 2017. "Effect of Inhibition Synergism of Zinc Chloride and 2-Mercaptobenzoxazole on Protective Performance of an Ecofriendly Silane Coating on Mild Steel". *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 48: 88–98. DOI: 10.1016/j.jiec.2016.12.024.
- [30] R. Naderi, M.M. Attar. 2009. "Application of the Electrochemical Noise Method to Evaluate the Effectiveness of Modification of Zinc Phosphate Anticorrosion Pigment". *Corrosion Science* 51 (8): 1671–1674. DOI: 10.1016/j.corsci.2009.04.015.
- [31] H.S. Tangade, S.N. Pusawale, S.S. Shirguppikar. 2020. "Synthesis and Characterization of ZnO Thin Films Deposited by Chemical Route". *Materials Today: Proceedings* 33 (8): 5147–5149. DOI: 10.1016/j.matpr.2020.02.861.
- [32] T.H. Muster, A.K. Neufeld, I.S. Cole. 2004. "The Protective Nature of Passivation Films on Zinc: Wetting and Surface Energy". *Corrosion Science* 46 (9): 2337–2354. DOI: 10.1016/j.corsci.2004.01.001.

WYDAWNICTWO SIGMA-NOT

ponad 70 LAT NA RYNKU

34 TYTUŁY

138 000 PUBLIKACJI

Bądź EKO

KORZYSTAJ Z ZASOBÓW
PORTALU INFORMACJI TECHNICZNEJ

www.sigma-not.pl

Zmieniamy się dla Ciebie



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

BARBARA SŁOMKA-SŁUPIK¹

ORCID: 0000-0001-6112-4494

PAULINA WIŚNIEWSKA¹

ORCID: 0000-0003-3601-7069

¹ Politechnika Śląska, Wydział Budownictwa

DOI: 10.15199/40.2022.12.2

Resistance of geopolymers to chemical aggression. Literature study

Odporność geopolimerów na agresję chemiczną. Studium literaturowe

Geopolymers, or mineral polymers, are binders formed as a result of the alkaline activation of anthropogenic or natural minerals. Recently, they have attracted the attention of many scientists who justify the need to reduce carbon dioxide emissions during cement production by using other materials. The paper lists the materials used in the production of geopolymer binders, describes the geopolymerization process, and characterizes the method of corrosion of cement binders in relation to the results of research carried out on geopolymer binders. The main focus was on the resistance of geopolymers to chemical factors such as acids, sulphates, carbon dioxide and ammonium salts. Chloride penetration was indicated in the context of water absorption depending on the geopolymeric matrix microstructure. The results of the research on the reaction of alkali-silicate geopolymers are also described. Research presented mainly by foreign research units confirmed that geopolymer binders are characterized by much better properties than cement binders.

Keywords: geopolymer, destruction, resistance, research

1. Introduction – characteristics of a geopolymer binder

In recent years, there has been a growing interest in eco-friendly building materials, in keeping with sustainable production, sustainable construction, the closed circuit economy, and the European Green Deal. Geopolymers are made from powdered precursors and activators, and have been known since the 1960s of the 20th century. In 1958, V.D. Glukhovskiy received a patent in Ukraine for a cement made from sodium hydroxide-activated

Geopolimery, czyli mineralne polimery, to spoiwa powstające wskutek alkalicznej aktywacji minerałów antropogenicznych lub naturalnych. W ostatnim czasie skupiły uwagę wielu naukowców uzasadniających potrzebę redukcji emisji dwutlenku węgla wydzielającego się podczas wytwarzania cementu przez użycie innych materiałów. W pracy wyszczególniono materiały stosowane w produkcji spoiw geopolimerowych, opisano proces geopolimeryzacji i scharakteryzowano budowę geopolimerów. Porównano również sposób destrukcji materiałów cementowych z geopolimerowymi. Skupiono się głównie na odporności geopolimerów na działanie czynników chemicznych: kwasów, siarczanów, dwutlenku węgla, soli amonowych. Wskazano na wnikanie chlorków jako przykład transportu zależnego od mikrostruktury geopolimerowej matrycy, od możliwości wnikania wody. Opisano również wyniki badań reakcji alkalia-krzemionka zachodzącej w betonach. W badaniach, prezentowanych głównie przez jednostki zagraniczne, potwierdzono, że spoiwa geopolimerowe charakteryzują się dużo lepszymi właściwościami aniżeli spoiwa cementowe.

Słowa kluczowe: geopolimer, destrukcja, odporność, badania

1. Wprowadzenie – charakterystyka spoiwa geopolimerowego

W ostatnich latach wzrosło zainteresowanie ekologicznymi materiałami budowlanymi w myśl zrównoważonej produkcji, zrównoważonego budownictwa, gospodarki obiegu zamkniętego, Europejskiego Zielonego Ładu. Geopolimery powstają ze sproszkowanych prekursorów i aktywatorów, są znane już od lat 60. W 1958 roku w Ukrainie V.D. Glukhovskiy uzyskał patent na cement z żużla aktywowanego wodorotlenkiem sodu (Alkali Activated

Paulina Wiśniewska jest studentką drugiego roku na Wydziale Budownictwa Politechniki Śląskiej. Zainteresowała się tematyką geopolimerów podczas realizacji w latach 2021–22 grantu Ministra Edukacji i Nauki pt. *Tworzenie spoiw budowlanych z udziałem materiałów wtórnych* w ramach programu „Studenckie koła naukowe tworzą innowacje”. Członek zarządu Studenckiego Koła Naukowego Build Green.

Paulina Wiśniewska is a second-year student at the Faculty of Construction of the Silesian University of Technology. Her interest in geopolymers was sparked during the implementation of a grant received from the Ministry of Education and Science under the “Student Scientific Circles Create Innovations” program, 2021–2022, entitled *Creation of Construction Binders with Recycled Materials*. A member of the Build Green student science society management board.

E-mail: pw301519@student.polsl.pl

Barbara Słomka-Słupik jest adiunktem w Katedrze Konstrukcji Budowlanych Wydziału Budownictwa Politechniki Śląskiej. Po badaniach korozji spoiw cementowych i żużlowych skupiła się na spoiwach geopolimerowych, głównie w zakresie nowych mieszanek i ich trwałości. Jest opiekunem naukowym Studenckiego Koła Naukowego Build Green, wraz z którym realizuje wydarzenia popularno-naukowe oraz projekty badawcze. Studentom Wydziału Budownictwa wykłada chemię, realizuje również kursy PBL w tematyce ceramiki w powiązaniu z GOZ i wydrukiem 3D.

Barbara Słomka-Słupik is an assistant professor in the Department of Building Structures at the Faculty of Civil Engineering of the Silesian University of Technology. After studying the corrosion of cement and slag binders, she focused on geopolymer binders, mainly in the area of new mixtures and their durability. She is a scientific supervisor of the Build Green student science society, with which she conducts popular science events and research projects. He teaches chemistry to students at the Faculty of Construction, and also implements PBL courses in ceramics topics in conjunction with Circular Economy and 3D printing.

E-mail: barbara.slomka-slupik@polsl.pl

■ Otrzymano / Received: 21.10.2022. Przyjęto / Accepted: 24.11.2022

slag (Alkali Activated Slag – AAS). In contrast, the first U.S. patent in the field of AAS was obtained by H. Kühl in 1908, and earlier, a German patent was granted for the activation of blast furnace slag with lime and anhydrite in 1907 [1]. Alkali-activated binders have come to be known as geopolymers, although geopolymer is actually a trade name first used by J. Davidovits in the early 1980s. Geopolymers are the product of a reaction between a solid aluminosilicate powder called a precursor with alkali activators. Aluminosilicate materials can be divided into two groups based on the calcium they contain: low-calcium and high-calcium [2, 3]. Precursors can be by-products or waste from industry, mining, agroforestry and a range of readily available, naturally occurring aluminosilicate minerals (class F fly ash, metakaolin, silica dust, rice husk ash, red mud, ground granulated blast furnace slag). On the other hand, alkalis and/or alkaline silicates (sodium hydroxide (NaOH), potassium hydroxide (KOH), sodium silicate (Na_2SiO_3), potassium silicate (K_2SiO_3) and others) are most commonly used as activators [3–6].

Geopolymers belong to a group of alkali-activated materials and are classified as inorganic polymers composed of repeating molecular units called monomers. The process by which monomers react with each other to form a 3D network is called 'geopolymerization' and involves synthesis reactions. Any pozzolanic compound or source of silica and alumina that is readily soluble in an alkaline solution is a precursor to a geopolymer and thus suitable for geopolymerization. Geopolymers consist of tetrahedra of SiO_4 and AlO_4 linked together by common oxygen atoms, analogous to natural zeolites. Replacing a Si^{4+} ion with an Al^{3+} ion creates a negative charge, which is neutralised by positive ions such as Na^+ , or K^+ . The mechanism of geopolymerization involves the polycondensation reaction of geopolymer precursors, i.e. aluminosilicate oxide, with alkali polysilicates to give a polymeric bond $-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-$. The resulting structures differ in the ratio of Si : Al. The mechanism of geopolymerization is a complex multiphase process in which a fairly rapid chemical reaction takes place. In addition, there are many variables that have a strong influence on the mechanisms of geopolymerization [7, 8]. These mechanisms include oligomerization, aggregation and condensation [9]. According to P. Pradhan et al. [3], low-calcium precursors activated with alkali activators form sodium aluminosilicate hydrate (N-A-S-H) gels with a highly cross-linked and zeolite-like structure, while high-calcium precursors, when activated, form calcium silicate hydrate (C-S-H) gels with a tobermorite-like structure and have similar chemical properties to hydrated ordinary Portland cement. Unreacted alkalis, which are not involved in the gel structure, are present in the pores of the material in relatively high concentrations, providing an alkaline solution in the pores. According to the author of the name 'geopolymer', Davidovits, one can only speak of a geopolymer when the structure contains 4-coordinate aluminum [10], so it does not apply to alkali-activated slags, which form two-dimensional C-S-H phase structures. Geopolymers, however, belong to a group of binders formed by alkaline activation of natural or anthropogenic minerals.

Researchers confirm that geopolymer concrete (GeoCrete), compared to cement concrete, as an emerging, sustainable material, shows better properties as both a mixture and a hardened product. It is also known that the mechanical properties of geopolymer concrete can exceed those of cement concrete [11]. In addition, geopolymer concrete has lower shrinkage, faster strength increase, better fire resistance and abrasion, and freeze-thaw resistance than Portland cement concrete. However, geopolymer concrete has not received legal approval as a construction material due to a lack of reliable information about its long-term properties. To date, no systematic study of the resistance of geopolymer concrete is available for which no conclusive critical

Slag – AAS). Z kolei autorem pierwszego amerykańskiego patentu w dziedzinie AAS był H. Kühl w 1908 roku, który w 1907 roku zgłosił również patent niemiecki na aktywację żużla wielkopieczowego wapnem i anhydrytem [1]. Spoiwa aktywowane alkaliami przyjęto nazywać geopolimerami, choć w rzeczywistości geopolimer to nazwa handlowa, której użył po raz pierwszy J. Davidovits na początku lat 80. Geopolimery są produktem reakcji stałego proszku glinokrzemianowego, zwanego prekursorem, z alkalicznymi aktywatorami. Materiały glinokrzemianowe ze względu na zawarty w nich wapń można podzielić na dwie grupy: niskowapniowe i wysokowapniowe [2, 3]. Prekursorami mogą być produkty uboczne lub odpady z przemysłu, górnictwa, rolno-leśne oraz wiele łatwo dostępnych, naturalnie występujących minerałów glinokrzemianowych (popiół lotny klasy F, metakaolin, pył krzemionkowy, popiół z łuski ryżowej, czerwone błoto, mielony granulowany żużel wielkopieczowy). Jako aktywatory najczęściej stosowane są zasady i alkaliczne krzemiany: wodorotlenek sodu (NaOH), wodorotlenek potasu (KOH), krzemian sodu (Na_2SiO_3), krzemian potasu (K_2SiO_3) i inne [3–6].

Geopolimery należą do grupy materiałów aktywowanych alkali, są klasyfikowane jako polimery nieorganiczne składające się z powtarzających się jednostek molekularnych zwanych monomerami. Proces, w którym monomery reagują ze sobą, tworząc sieć 3D, nazywa się geopolimeryzacją i obejmuje reakcje syntezy. Dowolny związek pucolanowy lub źródło krzemionki i tlenku glinu, które jest łatwo rozpuszczalne w roztworze alkalicznym, stanowi prekursor geopolimeru, a tym samym nadaje się do geopolimeryzacji. Geopolimery składają się z tetraedrów SiO_4 i AlO_4 , połączonych ze sobą wspólnymi atomami tlenu, analogicznie do naturalnych zeolitów. Zastąpienie jonu Si^{4+} jodem Al^{3+} tworzy ładunek ujemny, który jest równoważony przez jony dodatnie, takie jak Na^+ czy K^+ . Mechanizm geopolimeryzacji polega na reakcji polikondensacji prekursorów geopolimerów, tj. tlenku glinokrzemianu, z polikrzemianami alkalicznymi, dającej polimeryczne wiązanie $-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-$. Powstałe struktury różnią się stosunkiem Si : Al. Mechanizm geopolimeryzacji jest złożonym procesem wielofazowym, w którym zachodzi dość szybka reakcja chemiczna. Ponadto istnieje wiele zmiennych mających duży wpływ na mechanizmy geopolimeryzacji [7, 8]. Do mechanizmów tych należy oligomeryzacja, agregacja i kondensacja [9]. Według P. Pradhana i in. [3] prekursorzy o niskiej zawartości wapnia aktywowani aktywatorami alkalicznymi tworzą żele hydrat glinokrzemianu sodu (N-A-S-H) o silnie usieciowanej i zeolitopodobnej strukturze, podczas gdy prekursorzy o wysokiej zawartości wapnia po aktywacji tworzą żele hydrat krzemianu wapnia (C-S-H) o strukturze podobnej do tobermorytu i mają podobne właściwości chemiczne jak zhydratyzowany zwykły cement portlandzki. Nieprzereagowane zasady, które nie wchodzi w skład struktury żelu, występują w porach materiału w stosunkowo wysokich stężeniach, zapewniając zasadowość roztworu w porach. Według Davidovitsa o geopolimerze można mówić jedynie wtedy, gdy w jego strukturze znajduje się glin w koordynacji 4 [10], więc nie dotyczy to alkalicznie aktywowanych żużli, które tworzą dwuwymiarowe struktury fazy C-S-H. Geopolimery należą jednak do grupy spoiw powstałych wskutek alkalicznej aktywacji minerałów naturalnych lub antropogenicznych.

Badacze potwierdzają, że beton geopolimerowy (GeoCrete) w porównaniu z cementowym – jako nowy, zrównoważony materiał – wykazuje lepsze właściwości zarówno w postaci mieszanki, jak i utwardzonego wyrobu. Wiadomo również, że właściwości mechaniczne betonów geopolimerowych mogą być lepsze niż w wypadku betonu cementowego [11]. Beton geopolimerowy cechuje się ponadto niższym skurczem, szybszym wzrostem wytrzymałości, lepszą ognioodpornością oraz odpornością na abrazję i na zamrażanie niż beton z cementu portlandzkiego. Beton geopolimerowy nie uzyskał jednak prawnej akceptacji jako materiał budowlany ze

discussion of its properties in the context of durability could be drawn [3]. Therefore, in this work, the results of chemical resistance studies are cited to partially recognize the problem of deterioration of geopolymer reinforced concrete.

2. Description of the properties affecting the durability of geopolymers

2.1. Introductory remarks

Durability can be defined as the ability to maintain the expected engineering properties throughout the design life of the structure as a result of resistance to weathering, chemical aggression, abrasion and any other deterioration process. The deterioration of structural elements made of concrete is expressed by the synonyms 'destruction', 'degradation', but also 'corrosion'. The resistance of geopolymers, like other materials, consists of two main factors: the material itself and its working environment. The properties of a geopolymer material (grout, mortar, concrete) are shaped by the type of binder, the type of activator and the curing conditions. Ten main factors affecting the resistance of the geopolymer have been identified. These include: type of aluminosilicate material, type of alkaline activating solution (ARA), ARA concentration, type of fiber, curing temperature, type of aggregates, calcium content of the precursor, ARA/binder ratio, $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ ratio. These factors were ranked in descending order based on their ability to influence the resistance of the geopolymer [3].

2.2. Aggressive environment

The operating conditions of the structure, in turn, are affected by physical, mechanical, chemical and biological influences. Chloride aggression and carbonation are not considered the cause of the corrosion of concrete, but only of steel reinforcement [3]. They have, nevertheless, been described in this work.

The external environment of geopolymer concrete will not be different from that of structures made of ordinary concrete. Therefore, studies conducted in various scientific centers on the identification of corrosion processes utilize typical chemical solutions and destruction simulation processes according to environmental exposure classes presented in various standards. In Poland, one such standard used is PN-B-06265: *Concrete. Requirements, Performance Characteristics, Production and Conformity*. Special corrosive conditions have also been considered in the literature, simulating highly concentrated industrial wastewater.

2.3. Microstructure of geopolymers

Permeability, absorption and sorption are modes of water transport that determine the rate of structural failure under given environmental conditions. Permeability is a characteristic associated with the infiltration of water and air, and with them, aggressive compounds, microorganisms, ions or gases through the pores in concrete. Permeability depends on the size, distribution and connection of the pores, and is calculated using Darcy's law. Water absorption indicates the excess amount of water absorbed by the concrete in the form of vapor, which moves through the pores regardless of hydrostatic pressure. Higher water absorption increases compressive strength, carbonation and chloride diffusion. Sorptivity, on the other hand, is the absorption of water through connected pores due to capillary suction, and depends on the connection between pores in the microstructure of concrete. A literature study by P. Pradhan et al. [3] shows that the permeability of concrete with a geopolymer binder was lower or higher than that of ordinary concrete. A reduction in permeability can be achieved by extending the

względem na brak wiarygodnych informacji o jego długoterminowych właściwościach. Do tej pory nie udostępniono opisu żadnego systematycznego badania odporności betonu geopolimerowego, który pozwoliłby wnioskować na temat właściwości tego materiału w kontekście trwałości [3]. W tej pracy zostały przytoczone wyniki badań nad jego odpornością chemiczną w celu częściowego rozpoznania problemu deterioracji geopolimerowego żelbetu.

2. Właściwości mające wpływ na trwałość geopolimerów

2.1. Uwagi wstępne

Trwałość można zdefiniować jako zdolność do zachowania oczekiwanych właściwości inżynierskich przez cały projektowany okres użytkowania konstrukcji dzięki odporności na działanie czynników atmosferycznych, agresję chemiczną, ścieranie i wszelkie inne procesy niszczenia. Pogorszenie stanu elementów konstrukcji jest określane jako: zniszczenie, deterioracja, degradacja, ale przyczynia się do niego również korozja. Na odporność geopolimerów, jak również innych materiałów, mają wpływ dwa główne czynniki: sam materiał i środowisko. O właściwościach materiału geopolimerowego (zaczynu, zaprawy, betonu) decyduje rodzaj spoiwa, rodzaj aktywatora i warunki utwardzania. Zidentyfikowano główne czynniki mające wpływ na odporność geopolimeru. Należą do nich: rodzaj materiału glinokrzemianowego, rodzaj alkalicznego roztworu aktywującego (ARA), stężenie ARA, rodzaj włókna, temperatura utwardzania, rodzaj kruszyw, zawartość wapnia w prekursorze, stosunek ARA/spoiwo, stosunek $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$. Czynniki te zostały wymienione w porządku malejącym pod względem możliwości wywierania wpływu na odporność geopolimeru [3].

2.2. Agresywne środowisko

Na warunki pracy konstrukcji składają się wpływy fizyczne, mechaniczne, chemiczne i biologiczne. Agresja chlorkowa i karbonatyzacja nie są uważane za przyczynę korozji betonu, a jedynie zbrojenia stalowego [3], zostały jednak opisane w tej pracy.

Środowisko zewnętrzne betonu geopolimerowego nie będzie inne niż konstrukcji ze zwykłego betonu, toteż w prowadzonych w różnych ośrodkach naukowych badaniach nad rozpoznaniem procesów korozji używa się typowych roztworów chemicznych i symuluje procesy niszczenia według klas ekspozycji związanych z oddziaływaniem środowiska opisanych w normach, na przykład w normie PN-B-06265: *Beton. Wymagania, właściwości użytkowe, produkcja i zgodność*. Specjalne warunki korozyjne, symulujące silnie stężone ścieki przemysłowe, również były analizowane w literaturze przedmiotu.

2.3. Mikrostruktura geopolimerów

Przepuszczalność, absorpcja i sorpcja to sposoby transportu wody, które determinują szybkość niszczenia konstrukcji w danych warunkach środowiskowych. Przepuszczalność jest cechą związaną z przedostawaniem się wody i powietrza, a wraz z nimi agresywnych związków, mikroorganizmów, jonów lub gazów przez pory w betonie. Zależy ona od wymiarów, rozmieszczenia oraz połączenia porów i oblicza się ją z prawa Darcy'ego. Absorpcja wody dotyczy nadmiarowej ilości wody wchłoniętej przez beton w formie pary, która przemieszcza się w porach niezależnie od ciśnienia hydrostatycznego. Większa absorpcja wody zwiększa wytrzymałość na ściskanie, karbonatyzację i dyfuzję chlorków. Sorpcyjność natomiast to wchłanianie wody przez połączone pory wskutek wznoszenia kapilarnego; zależy od połączenia między porami w mikrostrukturze betonu. Z badań literaturowych przeprowadzonych przez P. Pradhana i in. [3] wynika, że przepuszczalność betonu ze spoiwem geopolimerowym jest mniejsza lub większa od przepuszczalności zwykłego betonu. Zmniejszenie przepuszczalności

curing time to 90 days or using smaller aggregate grains. Water absorption in geopolymer concrete was lower compared to conventional concrete, and was also lower when the molarity of the NaOH activator was reduced from 10 M to 8 M. The sorptivity of geopolymers has not been thoroughly investigated. What is known so far is that it increases in the following sequence: conventional cement concrete < fly ash geopolymer concrete < slag binder geopolymer concrete.

Therefore, it could be argued that the physical characteristics of concrete play a decisive role, since the size and connectivity of voids determine the rate of concrete destruction. However, J. Rena's et al. research [13] confirmed that the chemistry and structure of the gel formed in each binder has a significantly greater influence on the progress of degradation than its microstructural properties. This conclusion was based on the results of early stage immersion tests in phosphoric acid. It was noted that despite the highest initial capillary sorptivity of the slag + fly ash grout (1 : 1) and the highest water absorbability and absorption of the slag + Portland cement grout (65 : 35) prior to immersion in acid, the Portland cement grout samples degraded the most.

Due to the geopolymerization reaction, there is a deficiency of bound hydroxyl groups in the microstructure of geopolymers. This means that the water present is generally localized in pores that range from nanopores to macropores in different proportions depending on the chemistry and thermal history of the sample. This is one of the main differences between aluminosilicate geopolymer and hydrated calcium silicates, which form many of the bonding phases in Portland cement concretes. This is because geopolymerization does not rely on reactions with water, which is an integrally bound component of the matrix [14].

3. Resistance of geopolymers to chemical agents

3.1. Introductory remarks

A. Fernández-Jiménez and A. Palomo, in chapter entitled *Chemical Durability of Geopolymers* of J.L. Provis' and J.S.J. van Deventer's monograph [14], discussed the durability of geopolymers obtained by alkali activation of aluminosilicate materials, metakaolin and fly ash. Based on a literature analysis, they concluded that geopolymer binders are more durable than binders made from ordinary Portland cement. Geopolymer grouts and mortars demonstrated satisfactory properties after immersion in sulfate salt solutions, in seawater, in acidic solutions, following an alkali-silica reaction, after steel corrosion tests, under fire and other potentially harmful environments. Many researchers have compared the properties of geopolymer binders with those of cement after the destruction process. The compressive and flexural strengths of geopolymers and cementitious products have also been compared, which has been described below.

3.2. Chloride corrosion

Chloride corrosion of concrete can limit itself to the formation of Friedel salts, which is rather beneficial for reinforced concrete because the formation of a chloride phase immobilizes free chloride ions limiting their transport towards the reinforcement. However, in this case, an additional phase is formed under the influence of salt penetration from the outside. In addition, W. Kurdowski believes that a high concentration of chloride salt solution in the pores of concrete causes dehydration of the C-S-H phase by osmosis, which then leads to shrinkage and the formation of micro-cracks. In low-moisture concrete, excess salts, after exceeding the dissolution constant, can sediment in the pores and then exert crystallization stress on the walls of the smallest pores, which also leads to the formation of micro-cracks. However, the most important deterioration

można uzyskać przez wydłużenie czasu pielęgnacji do 90 dni lub zastosowanie mniejszych ziaren kruszywa. Absorpcja wody w betonie geopolimerowym była mniejsza w porównaniu z konwencjonalnym betonem, była też mniejsza, gdy obniżono molarność aktywatora NaOH z 10 M do 8 M. Sorpcyjność geopolimerów nie została dokładnie rozpoznana. Wiadomo na razie, że rośnie w ciągu: zwykły beton cementowy < beton geopolimerowy z popiołu lotnego < beton geopolimerowy ze spoiwa żużlowo-popiołowego.

Można by zatem wysnuć wniosek, że cechy fizyczne betonu mają decydujące znaczenie, ponieważ od wielkości i łączności wolnych przestrzeni zależy szybkość jego destrukcji. Badania zaprezentowane przez J. Rena i in. [13] potwierdziły jednak, że chemia i struktura żelu powstającego w każdym spoiwie ma istotnie większy wpływ na postęp degradacji niż jego właściwości mikrostrukturalne. Wniosek ten został wyciągnięty na podstawie wyników badań prowadzonych na wczesnym etapie immersji w kwasie fosforowym. Zauważono, że pomimo najwyższej wyjściowej sorpcyjności kapilarnej zaczynu żużel + popiół lotny (1 : 1) i najwyższej nasiąkliwości wodą oraz absorpcji zaczynu żużel + cement portlandzki (65 : 35) przed zanurzeniem w kwasie największej degradacji uległy próbki z zaczynu z cementu portlandzkiego.

Wskutek reakcji geopolimeryzacji w mikrostrukturze geopolimerów występuje niedobór związanych grup hydroksylowych. Oznacza to, że woda jest na ogół zlokalizowana w porach o wielkościach od nanoporów do makroporów – w różnych proporcjach w zależności od chemii i historii termicznej próbki. Jest to jedna z głównych różnic między geopolimerem glinokrzemianowym a uwodnionymi krzemianami wapnia, które tworzą wiele faz wiążących w betonach z cementu portlandzkiego. Geopolimeryzacja nie polega bowiem na reakcjach z wodą jako integralnie związanym składnikiem matrycy [14].

3. Odporność geopolimerów na działanie czynników chemicznych

3.1. Uwagi wstępne

A. Fernández-Jiménez i A. Palomo w rozdziale pt. *Chemical Durability of Geopolymers* monografii J.L. Provisa i J.S.J. van Deventera [14] omówili trwałość geopolimerów otrzymanych przez aktywację alkaliczną materiałów glinokrzemianowych, metakaolinu i popiołu lotnego. Na podstawie analizy literatury uznali, że spoiwa geopolimerowe są trwalsze niż spoiwa ze zwykłego cementu portlandzkiego. Zaczyny i zaprawy geopolimerowe miały zadowalające właściwości po immersji w roztworach soli siarczanowych, w wodzie morskiej, w kwaśnych roztworach, wskutek reakcji alkaliczno-krzemionkowej, po testach na korozję stali, pod wpływem ognia i innych potencjalnie szkodliwych środowisk. Wielu badaczy porównywało właściwości spoiw geopolimerowych z cementowymi po poddaniu tych materiałów procesowi niszczenia, porównymano również wytrzymałość na ściskanie i na zginanie geopolimerów oraz wyrobów cementowych.

3.2. Korozja chlorkowa

Korozja chlorkowa betonu może ograniczać się do powstawania soli Friedla, co dla żelbetu jest raczej korzystne, bo powstawanie fazy chlorkowej immobilizuje wolne jony chlorkowe, ograniczając ich transport w kierunku zbrojenia, powstaje jednak dodatkowa faza pod wpływem wnikanía soli z zewnątrz. W. Kurdowski uważa, że wysokie stężenie roztworu soli chlorkowych w porach betonu powoduje odwodnienie fazy C-S-H w procesie osmozy, co następnie prowadzi do skurczu i powstania mikrospekkań. W betonie o niskiej wilgotności nadmiar soli po przekroczeniu stałej rozpuszczalności może sedymentować w porach w postaci osadu i następnie wywierać naprężenia krystalizacyjne na ścianki najmniejszych porów, co również prowadzi do powstania mikrospekkań. Najważniejszym

process in reinforced concrete structures is the diffusion of chloride ions toward the steel reinforcement. Two parameters are primarily responsible for chloride resistance – the microstructure of the concrete, its pores, and the exposure of the structure to salt water occurring in coastal regions and on road and bridge elements due to de-icing, as well as in concentrated salt tanks.

The resistance of geopolymer materials to NaCl and MgCl₂ salt solutions was significantly higher compared to that of cement-based concrete [3, 15]. O. Kayali, M.S.H. Khan and M. Sharfuddin Ahmed [16] confirmed that an increase in slag content and the addition of silica dust in slag binder concrete improved the resistance to 5% MgCl₂ aggression. On the other hand, reducing the liquid/binder ratio from 0.8 to 0.6 increased the resistance of slag-ash concrete to chloride ingress [17], which may also be related to the reduction of porosity. It was also noted that replacing a small amount of slag with metakaolin improved the resistance to chloride ion penetration [18].

Tests performed by an accelerated chloride permeability test based on electrical conductivity, which is inversely proportional to the resistance of concrete to chloride ingress, also confirmed that geopolymer concrete showed better ingress inhibition properties than Portland cement-based concrete [19]. It was found that the available free ions in geopolymer concrete (Na⁺, K⁺ and Cl⁻) moved more slowly than the available free ions in ordinary concrete (H⁺ and OH⁻). At the same time, after a 6-hour test in geopolymer concrete, faster charge transport was noted in geopolymer concrete due to increased ion mobility as a result of the heat generated by the electric current [20]. It was also noted that the transferred charge increased with increasing fly ash content, and an increase in the percentage of metakaolin reduced the total charge passing through the slag concrete [21]. The higher the silicon/aluminate ratio, the higher the charge that flowed through the concrete [22]. The use of more aluminate, Na₂SiO₃ and a higher concentration of NaOH reduced the penetration of chloride ions. The addition of nano-TiO₂ (nano-titanium dioxide) to the ash concrete mix reduced the flowing charge to 3%, improving chloride resistance [23].

R. Manjunath, M.C. Narasimhan and K.M. Umesha [24] performed a chloride ion penetration test with 3.5% NaCl for 35 days under a non-stationary condition. The volumetric diffusion coefficient values for all geopolymer concrete mixtures tested were below $0.34 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$, and for ordinary concrete in the region of $2.5 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$. On this basis, it can be concluded that the geopolymer concretes were more compact and better protected the reinforcement from chloride penetration. The geopolymer concrete was made from a binder that consisted of ground sand and ground blast furnace slag activated with NaOH and Na₂SiO₃, while crushed slag sand and ordinary sand were used as aggregate. Blast furnace slag was used as coarse aggregate.

3.3. Carbonatation

In the case of cement-based concrete, carbonatation is defined as the formation of carbonates, in particular CaCO₃, as a result of the reaction of bicarbonate ions with calcium cations present in the pore fluid. In short, it is a reaction between calcium hydroxide and atmospheric CO₂. Carbonatation reactions lower the pH of the pore solution thereby destroying the oxide layer on the surface of the steel reinforcement leading to its structural failure through corrosion of the reinforcement. Carbonatation leads to changes in the chemical and mechanical properties of concrete. Natural carbonatation is a long-term process.

P. Pradhan et al. [3] cite a great deal of research on geopolymer carbonatation, but note that conflicting results have been obtained.

procesem niszczenia konstrukcji żelbetowych jest jednak dyfuzja jonów chlorkowych w kierunku stalowego zbrojenia. Za odporność na działanie chlorków odpowiedzialne są przede wszystkim dwa parametry – mikrostruktura betonu, jego porów, oraz ekspozycja konstrukcji na słoną wodę: w rejonach przybrzeżnych, na elementach dróg i mostów wskutek odladzania, jak również w zbiornikach na stężone sole.

Odporność materiałów geopolimerowych na roztwory soli NaCl i MgCl₂ jest znacznie większa niż odporność betonu na bazie cementu [3, 15]. O. Kayali, M.S.H. Khan i M. Sharfuddin Ahmed [16] wykazali, że wzrost zawartości żużla i dodatek pyłu krzemionkowego w betonie na spoiwie żużlowym poprawiły odporność na agresję 5% MgCl₂. Z kolei zmniejszenie stosunku ciecz-spoivo z 0,8 do 0,6 zwiększyło odporność żużlowo-popiołowego betonu na wnikanie chlorków [17], co może być również związane z ograniczeniem porowatości. Zauważono też, że zastąpienie niewielkiej ilości żużla metakaolinem poprawiło odporność na wnikanie jonów chlorkowych [18].

Badania wykonane przyspieszonym testem przepuszczalności chlorków, bazującym na przewodności elektrycznej, odwrotnie proporcjonalnej do odporności betonu na wnikanie chlorków, również potwierdziły, że beton geopolimerowy ma lepsze właściwości hamujące wnikanie niż beton na bazie cementu portlandzkiego [19]. Stwierdzono, że wolne jony dostępne w przypadku betonu geopolimerowego (Na⁺, K⁺ i Cl⁻) poruszały się wolniej niż dostępne wolne jony w przypadku zwykłego betonu (H⁺ i OH⁻). Równocześnie po sześciu godzinach testu w betonie geopolimerowym odnotowano szybszy transport ładunku z powodu zwiększonej ruchliwości jonów wskutek ciepła wygenerowanego przez prąd elektryczny [20]. Zauważono też, że przekazywany ładunek zwiększał się wraz ze wzrostem zawartości popiołu lotnego, a wzrost zawartości procentowej metakaolinu zmniejszał całkowity ładunek przechodzący przez beton żużlowy [21]. Im większy był stosunek krzemu do glinu, tym większy ładunek przepływał przez beton [22]. Zastosowanie większej ilości glinianów, Na₂SiO₃ i większego stężenia NaOH zmniejszyło penetrację jonów chlorkowych. Dodanie nano-TiO₂ (nanodwutlenku tytanu) do mieszanki popiołowego betonu spowodowało zmniejszenie przepływającego ładunku do 3%, poprawiając odporność na chlorki [23].

R. Manjunath, M.C. Narasimhan i K.M. Umesha [24] wykonali test na penetrację jonów chlorkowych 3,5% NaCl przez 35 dni w stanie niestacjonarnym. Wartości współczynnika dyfuzji objętościowej dla wszystkich badanych mieszanek betonów geopolimerowych mieściły się poniżej wartości $0,34 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$, a dla zwykłego betonu wyniosły $2,5 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$. Na tej podstawie można stwierdzić, że betony geopolimerowe były bardziej zwarte i lepiej chroniły zbrojenie przed penetracją chlorków. Beton geopolimerowy wytworzono ze spoiwa, w skład którego wchodził zmielony piasek i zmielony żużel wielkopiecowy aktywowane NaOH i Na₂SiO₃, a jako kruszywo zastosowano skruszony piasek żużłowy i zwykły piasek; kruszywo grube stanowił żużel wielkopiecowy.

3.3. Karbonatyzacja

W przypadku betonu na bazie cementów karbonatyzacja jest definiowana jako tworzenie się węglanów, w szczególności CaCO₃, w wyniku reakcji jonów wodorowęglanowych z kationami wapnia obecnymi w cieczy porowej. W skrócie zapisuje się ją jako reakcję wodorotlenku wapnia z atmosferycznym CO₂. Reakcje karbonatyzacji obniżają pH roztworu porowego, przez co niszczą warstwę tlenkową na powierzchni stalowego zbrojenia. Prowadzi to do uszkodzenia konstrukcji wskutek korozji zbrojenia. Karbonatyzacja wpływa na zmiany właściwości chemicznych i mechanicznych betonu. Karbonatyzacja naturalna jest procesem długotrwałym.

P. Pradhan i in. [3] przytaczają bardzo dużo wyników badań nad karbonatyzacją geopolimerów, ale zauważają, że uzyskano sprzeczne wyniki.

Md. Suvian Badar et al. [25], who used an accelerated test, found that geopolymer ash concrete with a low calcium content in the ash exhibited a lower decrease in pH, a lower increase in porosity and a lower decrease in strength, indicating better resistance to carbonation compared to ash concrete with a high calcium content. It was also noted that the decrease in pH, in both low- and high-Ca fly ash geopolymers, is mainly related to carbonation of the pore solution because the predominant reaction products formed in carbon dioxide-saturated samples were sodium carbonates. This implies that the reaction of the geopolymer after aggressive exposure does not determine the degree of deterioration of the geopolymer matrix. In cementitious binders it does, because the hydration product of cements is portlandite – an alkaline binding phase and a component of the pore fluid that reacts (is depleted) in the process of carbonation. Due to the loss of portlandite (to calcium carbonates), the pH decreases. However, the pH of geopolymer concrete is known to be in the range of 11.5–12.5, and the minimum pH of carbonation products of geopolymer concrete is in the range of 10.0–10.5, therefore much higher than the pH of calcium carbonate, which can have a pH lower than 9 [10].

M.S.H. Khan, A. Castel and A. Noushini [26] studied the carbonation resistance of a mixture of slag (10%) and low-calcium ash (90%). The pH profiles obtained illustrated a broader transition zone called the semi-carbonation zone in the geopolymer samples, although the pH drop was negligible in most cases. The effect of carbon dioxide concentration on carbonation was studied using 1% and 3% CO₂. It was found that the effect of natural carbonation was very similar to accelerated carbonation using 1% CO₂. It was also proven that NaOH activation was more effective than a combination of NaOH and water glass in terms of resistance to carbonation due to decalcification of the C-A-S-H phase [27].

For example, M. Nedeljković et al. [28] studied the carbonation resistance of a mixed ash-slag geopolymer at different ash/slag ratios, such as 100/0, 70/30, 50/50, 30/70, 0/100. Grouts made from ordinary Portland cement and CEM III/B metallurgical cement (with a composition of 70% slag and 30% Portland cement, by weight) were also studied. Accelerated carbonation conditions (1% CO₂, 60% humidity for 500 days) were used to evaluate the grouts' resistance to carbonation. It was observed that the reduction in alkalinity of the pore solution was less for higher slag contents, such as 70% and 100%. This is because ash consumes large amounts of Na⁺ and OH⁻ during the dissolution process, compared to slag, which has a lower Na⁺ binding capability. This created a large buffer for the alkaline pore solution of the sample with a higher slag content, and therefore it exhibited better resistance to carbonation.

On the other hand, studies [29] confirmed an increase in compressive strength of geopolymer ash concrete made from low-calcium fly ash after carbonation in a CO₂ atmosphere with a concentration of less than 5%. It was also found that an increase in slag content increased resistance to carbonation.

S.A. Bernal, M. Mejía de Gutiérrez and J.L. Provis [18] tested geopolymer concrete based on metakaolin and slag, with slag percentages of 100%, 90% and 80% using an accelerated carbonation test at a CO₂ concentration of 3.0 ± 0.2% at 20°C for 28 days. It was found that accelerated carbonation led to a decrease in compressive strength and an increase in permeability; however, there was no linear relationship between the depth of carbonation and total porosity. Therefore, it was concluded that CO₂ diffusion is not the only parameter controlling carbonation of slag-metakaolin geopolymers, and porosity is not the only parameter controlling the loss of strength of carbonated binders. The increase in porosity was explained by

Md. Suvian Badar i in. [25] przy zastosowaniu testu przyspieszonego badali zmiany wywołane w betonach po ekspozycji w atmosferze 5% CO₂. Stwierdzono, że popiołowy beton geopolimerowy o niskiej zawartości wapnia w popiele cechował się mniejszym obniżeniem pH, mniejszym wzrostem porowatości i mniejszym spadkiem wytrzymałości, co oznacza lepszą odporność na karbonatyzację w porównaniu z betonem popiołowym o wysokiej zawartości wapnia. Zauważono również, że spadek pH w geopolimerach popiołu lotnego, zarówno o niskiej, jak i wysokiej zawartości Ca, jest związany głównie z karbonatyzacją roztworu porowego, dlatego że dominującymi produktami reakcji tworzącymi się w próbkach nasyconych dwutlenkiem węgla były węglany sodu. Wynika z tego, że odczyn geopolimeru po agresywnej ekspozycji nie jest wyznacznikiem stopnia zniszczenia matrycy geopolimerowej. W spoiwach cementowych jest inaczej, ponieważ produktem hydratacji cementów jest portlandyt, zasadowa faza wiążąca oraz składnik cieczy porowej, reagujący (ubywający) w procesie karbonatyzacji. Wskutek ubytku portlandytu (do węglanów wapnia) odczyn się obniża. Wiadomo, że pH betonu geopolimerowego mieści się w zakresie 11,5–12,5, a minimalne pH produktów karbonatyzacji betonu geopolimerowego wynosi 10,0–10,5, jest zatem znacznie wyższe niż pH węglanu wapnia, który może mieć pH niższe niż 9 [10].

M.S.H. Khan, A. Castel i A. Noushini [26] badali odporność na karbonatyzację mieszanki żużła (10%) i popiołu o małej zawartości wapnia (90%). Uzyskane profile pH ilustrowały szerszą strefę przejściową, nazwaną strefą półkarbonatyzacji, w próbkach geopolimerowych, chociaż spadek pH był w większości przypadków nieznaczny. Badano wpływ stężenia dwutlenku węgla na karbonatyzację, używając 1% i 3% CO₂. Stwierdzono, że efekt naturalnej karbonatyzacji był bardzo podobny do przyspieszonej karbonatyzacji z użyciem 1% CO₂. Udowodniono też, że aktywacja NaOH jest bardziej skuteczna niż połączeniem NaOH i szkła wodnego pod względem odporności na karbonatyzację z powodu odwapnienia fazy C-A-S-H [27].

M. Nedeljković i in. [28] badali odporność na karbonatyzację mieszanego geopolimeru popiołowo-żużłowego przy różnych stosunkach popiołu do żużła: 100/0, 70/30, 50/50, 30/70, 0/100. Zbadano również zaczyny ze zwykłego cementu portlandzkiego i cementu hutniczego CEM III/B (o składzie 70% żużła i 30% cementu portlandzkiego, masowo). Do oceny odporności zaczynów na karbonatyzację przyjęto warunki przyspieszonej karbonatyzacji (1% CO₂, wilgotność 60% przez 500 dni). Zaobserwowano, że obniżenie alkaliczności roztworu porowego było mniejsze w przypadku wyższej zawartości żużła: 70% i 100%. Dzieje się tak, ponieważ popiół zużywa większe ilości Na⁺ i OH⁻ podczas procesu roztwarzania niż żużel, który ma mniejszą zdolność wiązania Na⁺. Stworzyło to duży bufor dla alkalicznego roztworu porowego próbki z większą zawartością żużła, dlatego też cechowała ją lepsza odporność na karbonatyzację.

Potwierdzono także wzrost wytrzymałości na ściskanie popiołowego betonu geopolimerowego z popiołu lotnego o niskiej zawartości wapnia po karbonatyzacji w atmosferze CO₂ o stężeniu poniżej 5%. Ci sami badacze stwierdzili również, że wzrost zawartości żużła zwiększa odporność na karbonatyzację [29].

S.A. Bernal, M. Mejía de Gutiérrez i J.L. Provis [18] badali beton geopolimerowy na bazie metakaolinu i żużła o udziałach żużła wynoszących 100%, 90% lub 80%, stosując przyspieszone badanie karbonatyzacji przy stężeniu CO₂ 3,0 ± 0,2% w temperaturze 20°C przez 28 dni. Stwierdzili, że przyspieszona karbonatyzacja prowadziła do zmniejszenia wytrzymałości na ściskanie i zwiększenia przepuszczalności, jednak nie było liniowej zależności między głębokością karbonatyzacji a całkowitą porowatością. Doszli więc do wniosku, że dyfuzja CO₂ nie jest jedynym parametrem kontrolującym karbonatyzację geopolimerów żużłowo-metakaolinowych, a porowatość nie jest jedynym parametrem decydującym o utracie wytrzymałości spoiw karbonizowanych. Zwiększenie porowatości

the addition of metakaolinite, which did not completely react in the mixtures.

Q. Huang et al. [30] studied the carbonatation resistance of geopolymer ash concrete and compared it with cement concrete. For both concretes, an initial decrease and then an increase in compressive strength was observed. However, the increased mechanical properties of the geopolymer concrete were more noticeable, which the researchers said indicated that the ash geopolymer concrete showed better resistance to carbonatation than the cement concrete. The resistance properties were improved, according to the authors, by the denser microstructure as observed during microscopic tests.

K. Behfarnia and M. Rostami [31] studied the effect of replacing slag with silica dust on the carbonatation resistance of geopolymer slag concrete. They found that replacing 15% of slag with silica dust had a significant positive effect on the depth of carbonatation of alkali-activated slag. It also turned out that compared to the exponential correlations for ordinary concrete, the correlation between compressive strength and carbonatation depth for geopolymer slag concrete was linear. The results showed that the depth of carbonatation decreased as the compressive strength increased and the permeability of geopolymer fly ash concrete decreased.

In addition, replacing natural sand with 10% granite waste provided optimal carbonatation resistance, which may have been due to the improved dispersion effect of the fine granite waste, which filled voids and contributed to the dense matrix of the geopolymer concrete [32]. The improved resistance may also have been due to the very fine particles that had a larger specific surface area and formed an additional geopolymer gel during the geopolymerization process. In this way, they created better cohesion between the grains, resulting in improved strength.

3.4. Acid corrosion

Concrete structures are exposed to a variety of acidic environments, such as acid rain, sewage, industrial wastewater and microbial acid attack. The loss of strength of traditional concrete occurs due to the decalcification of cement hydration products. Calcium cations are released from successive phases, starting with portlandite, followed by aluminates and ending with the C-S-H phase, reacting with penetrating particles or ions [33]. In contrast, in the case of geopolymer microstructures, their integrity is mainly based on Al-Si rather than the Si-Ca bond, since hydrated sodium aluminosilicate (N-A-S-H) is the main reaction product of alkali-activated aluminosilicates. A. Ajay, K.P. Ramaswamy and A.V. Thomas [34] pointed out that the action of lower pH solutions relies on the fact that the ion exchange reaction between cations and hydronium ions is followed by an electrophilic attack of acidic protons on Si-O-Al-O bonds. As a result of the acidic exposure, sodium ions, which are the charge-compensating cations of the aluminosilicate skeleton, are washed out and exchanged for hydronium ions from the solution. The atomic ratio of Si to Al then increases, indicating that the tetrahedral Al ion from the aluminosilicate skeleton dissolves completely by breaking the Si-O-Al bond.

I. García-Lodeiro et al. [35], on the other hand, found that (C,N)-A-S-H, after complete exchange of Ca for Na, can be confused with C-A-S-H, but as it retains its three-dimensional aluminosilicate structure, N-A-S-H is easily distinguishable from the two-dimensional C-A-S-H gel. It was also observed that at a pH lower than 12, in the presence of Ca cations, there is no exchange of Na for Ca, and N-A-S-H remains stable. On the other hand, when pH > 12, the presence of Ca causes degradation of N-A-S-H in favor of C-A-S-H formation. By contrast, A. Koenig et al. [36] when studying the acid resistance of hydrated silicate phases when exposed to organic

tłumaczono dodatkiem metakaolinitu, który nie przereagował całkowicie w mieszankach.

Q. Huang i in. [30] zbadali odporność na karbonatyzację popiołowego betonu geopolimerowego i porównali ją z odpornością betonu cementowego. W wypadku obu betonów zaobserwowano początkowy spadek, a następnie wzrost wytrzymałości na ściskanie. Jednak zwiększone właściwości mechaniczne betonu geopolimerowego były bardziej zauważalne, co jak stwierdzili, wskazuje na lepszą odporność na karbonatyzację popiołowego betonu geopolimerowego niż betonu cementowego. Właściwości odpornościowe polepszała według autorów gęstsza mikrostruktura, zaobserwowana podczas badań mikroskopowych.

K. Behfarnia i M. Rostami [31] badali wpływ zastąpienia żużla pyłem krzemionkowym na odporność na karbonatyzację żużlowego betonu geopolimerowego. Okazało się, że zastąpienie 15% żużla pyłem krzemionkowym miało istotny pozytywny wpływ na głębokość karbonatyzacji żużla aktywowanego alkali. Stwierdzono również, że w przeciwieństwie do wykładniczych zależności w wypadku zwykłego betonu zależność między wytrzymałością na ściskanie a głębokością karbonatyzacji w przypadku żużlowego betonu geopolimerowego była liniowa. Wykazano, że głębokość karbonatyzacji zmniejszała się wraz ze wzrostem wytrzymałości na ściskanie i spadkiem przepuszczalności żużlowego betonu geopolimerowego.

Ustalono ponadto, że zastąpienie naturalnego piasku 10% odpadów granitowych zapewniło optymalną odporność na karbonatyzację, co mogło być spowodowane lepszym działaniem dyspersyjnym drobnych odpadów granitowych, które wypełniły puste przestrzenie i przyczyniły się do powstania gęstej matrycy betonu geopolimerowego [32]. Poprawa odporności mogła również nastąpić dzięki bardzo drobnym cząstkom, które miały większą powierzchnię właściwą i tworzyły dodatkowy żel geopolimerowy podczas procesu geopolimeryzacji. Dzięki temu spójność między ziarnami była lepsza, co skutkowało zwiększeniem wytrzymałości.

3.4. Korozja kwasowa

Konstrukcje betonowe narażone są na oddziaływanie różnych środowisk kwaśnych, takich jak kwaśne deszcze, ścieki, ścieki przemysłowe czy mikrobiologiczny atak kwasów. Do utraty wytrzymałości tradycyjnego betonu dochodzi wskutek dekalcyfikacji produktów hydratacji cementu. Z kolejnych faz, począwszy od portlandytu poprzez gliniany aż po fazę C-S-H, uwalniają się kationy wapnia, reagujące z wnikałymi cząsteczkami lub jonami [33]. Integralność mikrostruktur geopolimerowych opiera się natomiast głównie na wiązaniu Al-Si, a nie Si-Ca, ponieważ uwodniony glinokrzemian sodu (N-A-S-H) jest głównym produktem reakcji glinokrzemianów aktywowanych alkali. A. Ajay, K.P. Ramaswamy i A.V. Thomas [34] wykazali, że działanie roztworów o niższym odczynie polega na tym, że po reakcji wymiany jonowej między kationami a jonami hydroniowymi następuje elektrofrowy atak kwaśnych protonów na wiązania Si-O-Al-O. Wskutek ekspozycji kwasowej jony sodu, które są kationami kompensującymi ładunek szkieletu glinokrzemianowego, zostają wypłukane i wymienione na jony hydroniowe z roztworu. Następnie stosunek atomowy Si do Al wzrasta, co wskazuje na to, że tetraedryczny jon Al ze szkieletu glinokrzemianowego rozpuszcza się całkowicie przez zerwanie wiązania Si-O-Al.

I. García-Lodeiro i in. [35] stwierdzili z kolei, że (C,N)-A-S-H po całkowitej wymianie Ca na Na może być mylony z C-A-S-H, ale jako że zachowuje swoją trójwymiarową strukturę glinokrzemianową, N-A-S-H jest łatwo odróżnialny od dwuwymiarowego żelu C-A-S-H. Zauważono również, że przy pH niższym od 12 w obecności kationów Ca nie dochodzi do wymiany Na na Ca i N-A-S-H jest stabilny. Gdy jednak pH > 12, obecność Ca powoduje degradację N-A-S-H na korzyść tworzenia C-A-S-H. Badając kwasoodporność faz uwodnionych krzemianów poddanych działaniu kwasów organicznych,

acids, found that it increases with decreasing CaO content in the order C-S-H (Portland cement hydrates) < C-A-S-H (alkaline activation products of Ca-rich precursors) < N-A-S-H (alkaline activation products of low Ca precursors). Strong acids caused depolymerization of aluminosilicates and formation of silicic acid.

The results of most research work showed better resistance of geopolymer concretes to acidic environments than ordinary concretes. The degree of acid corrosion was usually determined by appearance, mass loss and loss of compressive strength, while degradation depended on the precursors and activators used [3, 37–40]. Most work has been devoted to immersion in sulfuric acid [41–44]. For example, W. Yang et al. [45] immersed samples in sulfuric acid solution with a pH equal to 1. Low calcium fly ash, high calcium fly ash and metakaolin were activated with a mixture of sodium silicate solution (Na_2SiO_3) and NaOH solution of different concentrations (8 M and 12 M), with an $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ ratio of 1.5. Samples prepared in this way were subjected to aggressive immersion for 6 days, after which they were subjected to drying for 1 day and observation of macroscopic changes. Immersion cycles were carried out until day 98. Mass loss and depth of neutralization were also studied, as well as compressive strength after 7, 14, 28, 63 and 98 days. The authors of the study deduced that activation with 12 molar NaOH resulted in higher resistance than with 8 molar NaOH, and the formation of gypsum blocked the pores, strengthening the microstructure and delaying further corrosion. In addition, matrices made from fly ash were stronger than those made from metakaolin, and exhibited less mass loss.

R. Manjunath, M.C. Narasimhan and K.M. Umesha [24] immersed concrete in sulfuric acid using a 5% concentrated solution for different periods of time, i.e. 56, 90, 180, 270 and 365 days. The pH value of the acid solution was regularly monitored and maintained in the range of 0.3–0.5. The concrete samples made with Portland cement underwent full degradation of the surface mortar layer, completely exposing the coarse aggregate after 90 days of exposure, and a loss of concrete cohesion was observed on day 103. In contrast, samples made with geopolymer concrete remained consistent, only a few cracks were noted, and after 12 months there was a detachment of the outer mortar layer due to the formation of expansive gypsum at a shallow depth. Specimens made with cement had a strength loss of 90% after 90 days, while geopolymer specimens had a strength loss of 39% after 1 year.

Another paper [46] describes the results of testing concretes after immersion in 1% and 3% sulfuric acid with additional mechanical and physical influences: cyclic brushing, wetting and drying. A comparison of cement concrete with geopolymer concrete led to the conclusion that, unlike cement binder, the dissolution of geopolymer from fly ash did not lead to such a large increase in porosity. The authors generally found that while alkalinity decreased, the mechanical properties of the geopolymer concrete did not significantly decrease after 142 days of testing.

A.K. Singh [47] published the results of a test of geopolymer concrete from a binder containing low calcium class F fly ash and slag, in a ratio of 2 : 3 at different activator: precursor ratios, ranging from 0.3 to 0.45. He conducted a test of resistance to the following solutions: 3% HCl, 3% H_2SO_4 and 3% HNO_3 . All three acid solutions caused the same degree of degradation in the concrete samples tested. It was also observed that the percentage loss of strength decreased as the activator: precursor ratio increased. Such a result should not be surprising. For concrete with more alkali and activator, the neutralization reactions take longer, thus reducing the kinetics of the destruction reaction.

Tests were also conducted in a phosphoric acid solution with a constant pH of 2.0 ± 0.2 . The solution was used [13] to immerse samples of three types of grouts, i.e. Portland cement (100% cement),

A. Koenig i in. [36] stwierdzili natomiast, że wzrasta ona wraz ze spadkiem zawartości CaO w kolejności: C-S-H (hydraty cementu portlandzkiego) < C-A-S-H (produkty alkalicznej aktywacji prekursorów bogatych w Ca) < N-A-S-H (produkty alkalicznej aktywacji prekursorów o niskiej zawartości Ca). Silne kwasy powodowały depolimeryzację glinokrzemianów i powstanie kwasu krzemowego.

Większość prac badawczych wykazała lepszą odporność na środowisko kwaśne betonów geopolimerowych niż zwykłych. Stopień korozji kwasowej był zwykle określany na podstawie wyglądu, utraty masy i utraty wytrzymałości na ściskanie, a degradacja była zależna od zastosowanych prekursorów i aktywatorów [3, 37–40]. Najwięcej prac poświęcono immersji w kwasie siarkowym [41–44]. Przykładowo W. Yang i in. [45] zanurzali próbki w roztworze kwasu siarkowego o pH = 1. Popiół lotny o niskiej zawartości wapnia, popiół lotny o wysokiej zawartości wapnia i metakaolin aktywowano mieszaniną roztworu krzemianu sodu (Na_2SiO_3) i roztworu NaOH o różnych stężeniach (8 M i 12 M), o stosunku $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ równym 1,5. Tak przygotowane próbki poddawano agresywnej immersji przez sześć dni, po czym suszono je przez jeden dzień i obserwowano zmiany makroskopowe. Cykle zanurzeniowe prowadzono do 98. dnia. Badano również utratę masy i głębokość neutralizacji oraz wytrzymałość na ściskanie po 7, 14, 28, 63 i 98 dniach. Autorzy badań wywnioskowali, że aktywacja 12-molowym NaOH skutkowała większą odpornością niż 8-molowym, a powstanie gipsu zablokowało pory, wzmacniając mikrostrukturę i opóźniając dalszą korozję. Ponadto matryce wykonane z popiołu lotnego były mocniejsze niż te z metakaolinu i cechowały się mniejszą utratą masy.

R. Manjunath, M.C. Narasimhan i K.M. Umesha [24] zanurzyli beton w kwasie siarkowym, używając 5% stężonego roztworu dla różnych okresów: 56, 90, 180, 270 i 365 dni. Wartość pH roztworu kwasu była regularnie monitorowana i utrzymywana w zakresie 0,3–0,5. W przypadku próbek betonu wykonanych z udziałem cementu portlandzkiego nastąpiła pełna degradacja warstwy zaprawy wierzchniej, całkowicie odsłaniając grube kruszywo po 90 dniach ekspozycji, a w 103. dniu zaobserwowano utratę spójności betonu. Próbki z betonu geopolimerowego pozostały spójne, zauważono jedynie nieliczne pęknięcia, a po 12 miesiącach doszło do odspojenia zewnętrznego płatu zaprawy wskutek wytworzenia się ekspansywnego gipsu na niewielkiej głębokości. Próbki wykonane z użyciem cementu cechował spadek wytrzymałości na poziomie 90% po 90 dniach, a próbki geopolimerowe – na poziomie 39% po roku.

W innej pracy [46] opisano wyniki badań betonów po immersji w 1% i 3% kwasie siarkowym z dodatkowymi mechanicznymi i fizycznymi wpływami: cyklicznym szczotkowaniem, zwilżaniem i suszeniem. Porównanie betonu cementowego z geopolimerowym pozwoliło stwierdzić, że w przeciwieństwie do spoiwa cementowego roztwarzanie geopolimeru z popiołu lotnego nie prowadziło do tak dużego wzrostu porowatości. Autorzy ogólnie stwierdzili, że alkaliczność spadła, ale właściwości mechaniczne betonu geopolimerowego nie pogorszyły się znacząco po 142 dniach badania.

A.K. Singh [47] opublikował wyniki badań geopolimerowego betonu ze spoiwa zawierającego popiół lotny o niskiej zawartości wapnia klasy F i żużel w stosunku 2 : 3 przy różnych proporcjach aktywatora do prekursora: od 0,3 do 0,45. Przeprowadził test odporności na roztwory: 3% HCl, 3% H_2SO_4 i 3% HNO_3 . Wszystkie trzy roztwory kwasów spowodowały ten sam stopień degradacji w próbkach badanego betonu. Zaobserwowano też, że procentowa utrata wytrzymałości zmniejszała się wraz ze wzrostem stosunku aktywatora do prekursora. Taki wynik nie powinien dziwić. W przypadku betonu z większą ilością alkaliów, aktywatora, reakcje neutralizacji trwają dłużej, przez co spowalniają kinetykę reakcji niszczenia.

Prowadzono również badania w roztworze kwasu fosforowego o stałym pH $2,0 \pm 0,2$. Badacze [13] zanurzyli na 44 dni próbki trzech rodzajów zaczynów: wykonanych z cementu portlandzkiego (100% cementu), cementu portlandzkiego zmieszanego z żużlem

Portland cement mixed with slag (slag to cement mass ratio 65 : 35) and alkali-activated slag with fly ash (slag to fly ash mass ratio 50 : 50) for 44 days. The results revealed that the alkali-activated binder (slag with fly ash) had the lowest degradation rate compared to other binders with cement. A 7-day 'induction stage' in the degradation depth tests was noted for the ash-cement binder compared to the cement binder, which was due to its higher neutralization capacity. Leaching studies showed that Ca was the most sensitive component of the binder phases, so the greater the amount of calcium, the more significant the destruction of the grout microstructure. Hence, the alternative binders, with higher Al and Si contents, showed greater resistance to phosphoric acid compared to the cement binder. Differences were also observed in the transition zone between the healthy and corroded areas. In the cement-ash binder, the highly cross-linked C-(A)-S-H resulted in a thicker transition zone, which was favorable for resistance to further acid migration, and also provided a permanent space for the precipitation of various salts.

N. Ukrainczyk et al. [48] compared the results of tests using 1 M acetic acid (pH = 2) and geopolymer-based mortars made of alkali-activated metakaolin, calcium aluminate (calcium aluminate cement) and Portland cement. By examining mortar samples based on the depth of acid penetration, he showed different degradation mechanisms and deduced that mortars made with cement and aluminate decalcified, while geopolymer mortar depolymerized. The decrease in mass and hardness and increase in porosity was the least pronounced in the geopolymer mortar. In contrast, the hydrated cement phases: portlandite, C-S-H, ettringite and monosulfate proved to be highly soluble in acetic acid, leading to a large increase in porosity. The damaged outer layer of calcium-aluminum cement mortar consisted in aluminum gel, but the significant loss of calcium in this case did not contribute to such a large increase in porosity as in the case of cement mortar. The mortar with a geopolymer binder characterised by a aluminosilicate network structure remained stable.

In contrast, W.G. Valencia-Saavedra, R. Mejía de Gutiérrez and F. Puertas [49] treated samples of alkali-activated concretes for 360 days also in 1 M acetic acid ($\text{CH}_3\text{-COOH}$) and in 1 M sulfuric acid solution (H_2SO_4). Here, different precursors were used. Granulated blast furnace slag as a source of calcium and Portland cement at 20% were mixed with fly ash. A mixture of sodium silicate and sodium hydroxide was used as the activating solution. The results indicated that the alkali-activated concretes showed better performance properties compared to cement concretes. The strength was tested after 7, 28, 90, 180 and 360 days. According to the results, all concrete samples that were tested and exposed to acids showed a loss of strength with increasing exposure time. Also shown is the residual compressive strength (in %) for each concrete mixture calculated as the ratio of the average compressive strength values of the acid-treated concrete and the reference concrete (normally cured, without acid) for the specified exposure time. This can be considered the relative strength, which is independent of the initial strength of the mix. The residual compressive strength of the concrete increased as the Ca content of the binder decreased. The residual strength of the geopolymer concretes after 360 days of exposure was between 10 and 20 MPa. Cement concrete, on the other hand, showed strength losses of up to 98%. The excellent behavior of the alkali-activated concretes was confirmed by lower mass loss (a maximum of 6%), while the mass loss of cement concrete was up to 19%. Gypsum was present in all the damaged zones of samples exposed to an H_2SO_4 solution. In the case of immersion in the $\text{CH}_3\text{-COOH}$ solution, an apparent disappearance of some crystalline products (e.g. calcite) was observed by examining alkali-activated concrete samples along their cross sections. Based on

(stosunek masowy żużla do cementu wynosił 65 : 35) oraz aktywowanego alkalicznie żużla z popiołem lotnym (stosunek masy żużla do popiołu lotnego wynosił 50 : 50). Wyniki wykazały, że spoiwo aktywowane alkaliem (żużel z popiołem lotnym) miało najniższy wskaźnik degradacji w porównaniu z innymi spoiwami z cementem. Zauważono siedmiodniowe „stadium indukcji” w badaniach głębokości degradacji w przypadku zaczynu popiołowo-cementowego, co wynikało z jego większej zdolności neutralizacji. Badania wymywania wykazały, że Ca było najbardziej wrażliwym składnikiem faz spoiw, dlatego im większa była ilość wapnia, tym znaczniejsze obserwowano zniszczenia mikrostruktury zaczynu. Spoiwa alternatywne, z wyższą zawartością Al i Si, cechowały się zatem większą odpornością na kwas fosforowy niż spoiwo cementowe. Zauważono również różnice w strefie przejściowej pomiędzy strefą zdrową a skorodowaną. W spoiwie cementowo-popiołowym silnie usieciowany C-(A)-S-H spowodował powstanie grubszej strefy przejściowej, co korzystnie wpływało na odporność na dalszą migrację kwasów, a także zapewniło stałą przestrzeń do wytrącania różnych soli.

N. Ukrainczyk i in. [48] porównali wyniki badań, używając 1 M kwasu octowego (pH = 2) i zaprawy na bazie geopolimeru z alkalicznie aktywowanego metakaolinu, glinianu wapnia (cementu glinowo-wapniowego) i cementu portlandzkiego. Badając próbki zapraw, wykazali zróżnicowane mechanizmy degradacji w zależności od głębokości wnikania kwasu i wywnioskowali, że doszło do odwapnienia zapraw wykonanych z użyciem cementu i glinianu oraz do depolimeryzacji zaprawy geopolimerowej. Cechowała się ona najmniejszym spadkiem masy i twardości oraz wzrostem porowatości. Fazy zhydratyzowanego cementu: portlandyt, C-S-H, ettringit i monosulfat, okazały się natomiast silnie rozpuszczalne w kwasie octowym, co doprowadziło do dużego zwiększenia porowatości. Zniszczona zewnętrzna warstwa zaprawy z cementu wapniowo-glinowego była żelem glinowym, jednak ogromny ubytek wapnia w tym przypadku nie przyczynił się do tak dużego wzrostu porowatości jak w przypadku zaprawy cementowej. Zaprawa ze spoiwem geopolimerowym o sieciowej strukturze glinokrzemianu pozostała stabilna.

Z kolei W.G. Valencia-Saavedra, R. Mejía de Gutiérrez i F. Puertas [49] przez 360 dni próbki betonów aktywowanych alkaliem poddawali działaniu 1 M kwasu octowego ($\text{CH}_3\text{-COOH}$) oraz 1 M roztworu kwasu siarkowego (H_2SO_4) z różnymi prekursorami. Z popiołem lotnym zmieszano granulowany żużel wielkopiecowy jako źródło wapnia i cement portlandzki w ilości 20%. Jako roztworu aktywowującego użyto mieszaniny krzemianu sodu i wodorotlenku sodu. Badania wykazały, że betony aktywowane alkaliem miały lepsze właściwości użytkowe niż betony cementowe. Wytrzymałość badano po 7, 28, 90, 180 i 360 dniach. Zgodnie z wynikami wszystkie próbki betonu, które były badane i wystawione na działanie kwasów, traciły wytrzymałość wraz ze wzrostem czasu ekspozycji. Przedstawiono też szcztątkową wytrzymałość na ściskanie (w %) dla każdej mieszanki betonowej, obliczoną jako stosunek średnich wartości wytrzymałości na ściskanie betonu poddanego działaniu kwasu i betonu referencyjnego (normalnie dojrzewającego, bez narażenia na działanie kwasu) w określonym czasie ekspozycji. Można to uznać za względną wytrzymałość, która jest niezależna od początkowej wytrzymałości mieszanki. Szcztątkowa wytrzymałość betonu na ściskanie wzrastała wraz ze spadkiem zawartości Ca w spoiwie. Wytrzymałość resztkowa betonów geopolimerowych po 360 dobach ekspozycji wynosiła 10–20 MPa. Beton cementowy wykazał natomiast straty wytrzymałości dochodzące do 98%. Doskonałe zachowanie betonów aktywowanych alkaliem zostało potwierdzone niższym ubytkiem masy (maksymalnie 6%), podczas gdy ubytek masy betonu cementowego wynosił do 19%. Gips był obecny we wszystkich zniszczonych strefach próbek wystawionych na działanie roztworu H_2SO_4 . W przypadku immersji w roztworze $\text{CH}_3\text{-COOH}$ zaobserwowano pozorny zanik niektórych produktów krystalicznych (np. kalcytu) podczas badania aktywowanych alka-

the results, the authors concluded that alkali-activated binders based on fly ash can be used to produce acid-resistant concretes.

Following the immersion of Portland cement grout in citric acid, a white salt, i.e. calcium citrate tetrahydrate, $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, precipitated on the samples in significant amounts. The salt demonstrates lower solubility and a very high molar volume compared to portlandite and C-S-H gel. The study's authors [50] concluded that the salt is detrimental to the cement matrix. In contrast, continuous exposure to citric acid of ash geopolymer samples did not result in any structural disintegration. Strong cracking of slag geopolymer grout samples was also observed due to the formation of a poorly soluble, loosely adherent white precipitate. The results of the microstructural analysis showed that the ash geopolymer samples had better resistance to citric acid, as no expansive products were formed [34].

A. Fernández-Jiménez, I. García-Lodeiro and A. Palomo [51] studied the behavior of alkali-activated ash completely immersed in HCl solution (0.1 N, pH = 1.0). Visual examination of the samples exposed to the acid solution showed that while the alkali-activated ash samples appeared intact after 90 days, samples from ordinary cement deteriorated significantly after 56 days of immersion, with a marked change in color and losses around the edges of the cubes. Compressive strength results showed that in ash mortars activated with sodium hydroxide (W) or sodium silicate (K) solutions, the strength decreased by about 23–25%, while in cement mortars it decreased by 47%. This decrease in strength went hand in hand with a decrease in sample mass: The 90-day mass loss of mortars made from ash activated with the W solution was 2.5%, compared to 4.2% for ash activated with the K solution. The mass loss of mortars made from cement was 9.8%.

3.5. Biological corrosion

Y. Xie et al. [52] subjected concrete made of ordinary Portland cement and concrete made of NaOH-activated slag and fly ash mixture to corrosion in biogenic sulfuric acid. Three concentrations of sulfuric acid were used, with a pH of: 1.1, 1.6 and 2.0. The results showed that the surface of the cement concrete was softer with a large amount of gypsum and pores, resulting in better bacterial adhesion and thus stronger biodeterioration of the material compared to concrete with a geopolymer binder. However, the bacteria did not penetrate deep into the concrete, but only produced acid (to sustain metabolic processes) constantly on the surface of the samples. On the other hand, a very large amount of pulpy gypsum was formed on the cement samples, in which bacteria settled, increasing their growth and producing large amounts of sulfuric acid penetrating deep into the non-corroded concrete. As a result, a large decrease in compressive strength was noted for concrete made of cement.

3.6. Sulfate corrosion

For concretes made of ordinary cement, sulfate attack can lead to loss of strength, expansion and spalling of surface layers, and ultimately to disintegration. Sulfate corrosion of concrete is associated with the formation of secondary expansive ettringite, sometimes even thaumasite, followed by gypsum [33]. In the case of geopolymer binders based on metakaolin and fly ash, numerous literature reports show that this type of material exhibits very good resistance to sulfate attack and seawater due to the absence of calcium-rich phases. For example, A. Fernández-Jiménez, I. García-Lodeiro and A. Palomo [53] examined mortars made of activated metakaolin after immersion in seawater (according to the ASTM method) and in a sodium sulfate solution (4.4% by weight) after

liami próbek betonowych w przekrojach poprzecznych. Na podstawie uzyskanych wyników autorzy stwierdzili, że spoiwa aktywowane alkaliami na bazie popiołu lotnego mogą być stosowane do wytwarzania betonów kwasoodpornych.

Wskutek zanurzenia zaczynu z cementu portlandzkiego w kwasie cytrynowym na próbkach w znacznych ilościach wytrącała się biała sól, tetrahydrat cytrynianu wapnia, $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, która ma mniejszą rozpuszczalność i bardzo dużą objętość molową w porównaniu z portlandytem i żelcem C-S-H. Autorzy badań [50] stwierdzili, że jest szkodliwa dla matrycy cementu. Z kolei ciągła ekspozycja próbek z geopolimeru popiołowego na działanie kwasu cytrynowego nie spowodowała dezintegracji strukturalnej. Zaobserwowano też silne pękanie próbek zaczynu geopolimeru żuźlowego z powodu tworzenia słabo rozpuszczalnego, luźno przylegającego białego osadu. Z analizy mikrostrukturalnej wynikało, że próbki z geopolimeru popiołowego miały lepszą odporność na działanie kwasu cytrynowego, ponieważ nie powstały produkty ekspansywne [34].

A. Fernández-Jiménez, I. García-Lodeiro i A. Palomo [51] badali zachowanie popiołu aktywowanego alkaliami całkowicie zanurzonego w roztworze HCl (0,1 N, pH = 1,0). Wizualne badanie próbek wystawionych na działanie roztworu kwasu wykazało, że podczas gdy próbki popiołu aktywowanego alkaliami wydawały się nienaruszone po 90 dniach, próbki ze zwykłego cementu uległy znacznemu pogorszeniu po 56 dniach zanurzenia, z wyraźną zmianą koloru i ubytkami wokół krawędzi kostek. Uzyskane wyniki dotyczące wytrzymałości na ściskanie wykazały, że w zaprawach popiołowych aktywowanych roztworami wodorotlenku sodu (W) lub krzemianu sodu (K) wytrzymałość spadła o około 23–25%, natomiast w zaprawach cementowych o 47%. Ten spadek wytrzymałości występował razem ze spadkiem masy próbki: 90-dniowy ubytek masy zapraw wykonanych z popiołu aktywowanego roztworem wodorotlenku sodu wyniósł 2,5%, a w wypadku popiołu aktywowanego roztworem krzemianu sodu 4,2%. Ubytek masy zapraw z cementu wyniósł 9,8%.

3.5. Korozja biologiczna

Y. Xie i in. [52] poddali korozji w biogenicznym kwasie siarkowym beton wykonany ze zwykłego cementu portlandzkiego oraz beton wykonany z mieszanki żuźła i popiołu lotnego aktywowanej NaOH. Użyto trzech stężeń kwasu siarkowego o pH: 1,1, 1,6 i 2,0. Z badań wynikało, że powierzchnia betonu cementowego była bardziej miękka, z dużą ilością gipsu i porów, co spowodowało lepszą adhezję bakterii, a tym samym silniejszą biodeteriorację materiału w porównaniu z betonem ze spoiwem geopolimerowym. Bakterie jednak nie wnikały w głąb betonu, a jedynie stale produkowały kwas na powierzchni próbek (aby podtrzymać procesy metaboliczne). Z kolei na próbkach z cementu powstała bardzo duża ilość pulpowatego gipsu, w którym osiedliły się bakterie, namnażające się i produkujące duże ilości kwasu siarkowego, wnikającego w głąb nieskorodowanego betonu. W związku z tym odnotowano duży spadek wytrzymałości na ściskanie betonu wykonanego z cementu.

3.6. Korozja siarczanowa

W przypadku betonów wykonanych ze zwykłego cementu atak siarczanowy może prowadzić do utraty wytrzymałości, ekspansji i odpryskiwania warstw powierzchniowych, a w końcu do rozpadu. Korozja siarczanowa betonu jest związana z powstawaniem wtórnego ekspansywnego ettringitu, czasem nawet thaumasytu, a następnie gipsu [33]. Jeśli chodzi o spoiwa geopolimerowe na bazie metakaolinu i popiołu lotnego, z licznych publikacji wynika, że ten rodzaj materiału wykazuje bardzo dobrą odporność na atak siarczanowy i wodę morską ze względu na brak faz o dużej zawartości wapnia. Zbadano przykładowo [53] zaprawy wykonane z aktywowanego metakaolinu po immersji w wodzie morskiej (metodą ASTM) i w roztworze siarczanu sodu (4,4% wag.) po 7, 28, 56, 90,

7, 28, 56, 90, 180 and 270 days. The researchers noted that up to day 90, the flexural strength increased, at other times decreased (between 4 and 7 MPa), and after day 90 it only slightly increased to 8 MPa, which it reached at day 270. They explained this with test results showing that some of the amorphous material present had crystallized into a mineral of the zeolite group, namely faujasite. They confirmed that grouts and mortars made from alkali-activated ash behaved satisfactorily when exposed to sulfate and seawater [51]. No significant differences in gel composition or microstructure were observed after contact with salt solutions. Nevertheless, the presence of sodium sulfate was detected in some cases, but this was more related to the migration of sulfate ions into the internal porous geopolymer structure.

On the other hand, T. Bakharev [54] found that the durability of alkali-activated ash grouts in aggressive environments (5% sodium sulfate solution, 5% magnesium sulfate solution and a mixture of both solutions) depends on the internal ordering of the aluminosilicate gel components. Changes in strength were observed in all the materials tested, which were explained by alkali migration from the geopolymer into the solution, but the alkali-activated ash mortar demonstrated higher strengths than the Portland cement mortar, and no visual signs of deterioration were observed until the 180th day of immersion.

S.E. Wallah et al. [55] observed that fly ash-based geopolymer concrete showed no significant changes after 12 to 24 weeks of sulfate exposure. After 24 weeks, the changes in the length of the specimens were less than 0.02%, and only a 0.5% elongation of the original length is considered concrete failure [7, 55] if it was caused by sulfate ion attack. It was also noted that pozzolans, which were a source of additional Al_2O_3 , effectively reduced or eliminated long-term expansion [7].

R. Manjunath, M.C. Narasimhan and K.M. Umesha [24], whose research has already been cited twice, immersed the previously mentioned samples additionally in 10% magnesium sulfate for 56, 90, 180, 270 and 365 days. The magnesium sulfate solution was changed regularly to maintain a constant, relatively high concentration. Both the cement-based and geopolymer concrete specimens maintained their integrity with very little surface damage during visual examination. Compressive strength tests showed a deterioration in the strength of the geopolymer concrete ranging from 15.5% to 20.5% under the aggressive environment of a 10% $MgSO_4$ solution following a period of one year. In comparison, the strength deterioration of the control cement concrete sample was 15.3%. The authors of the study believe that the degree of deterioration is mainly affected by the cation accompanying the sulfate ions. On the basis of microscopic images, it was deduced that a large destruction of alkali-activated products had taken place during the exposure period. The possible formation of expansive reaction products such as gypsum and M-S-H, leading to the formation of macro-cracks, may also be responsible for the decrease in the compressive strength of the samples.

3.7. Ammonium corrosion

Ammonium ions NH_4^+ penetrating deep into the matrix of hardened cement cause decalcification of its hydrates. In the concrete pore liquid, they act as an acid on the concrete matrix, releasing hydronium cation and ammonia [33]. In the geopolymer matrix, on the other hand, the action of ammonium compounds is also similar to that of an acid, as it breaks the $-Si-O-Al-$ bonds in the aluminosilicate gel. Z. Baščarević et al. [56] subjected geopolymer mortars based on three different sodium silicate-activated fly ashes (cured at 95°C for 24 hours) to a 6 M solution of NH_4NO_3 (pH = 4) for 540 days. After 28 and 540 days of aging, a new phase, namely calcium carbonate formed by carbonation, was detected in the samples. Microstructural studies of geopoly-

mer mortars after 28 and 540 days of aging showed that the compressive strength of the mortars decreased significantly after 540 days of aging. The researchers noted that up to 90 days, the flexural strength increased, at other times decreased (between 4 and 7 MPa), and after 90 days it only slightly increased to 8 MPa, which it reached at day 270. They explained this with test results showing that some of the amorphous material present had crystallized into a mineral of the zeolite group, namely faujasite. Również A. Fernández-Jiménez, I. García-Lodeiro i A. Palomo [51] potwierdzili, że zaczyny i zaprawy z popiołu aktywowanego alkalicznie zachowywały się zadowalająco pod wpływem siarczanów i wody morskiej. Nie zaobserwowano istotnych różnic w składzie żelu ani w mikrostrukturze po kontakcie z roztworami soli. Niemniej jednak w niektórych przypadkach wykryto obecność siarczanu sodu, ale było to raczej związane z migracją jonów siarczanowych w wewnętrzną, porowatą strukturę geopolimerową.

Z kolei T. Bakharev [54] stwierdziła, że trwałość zacinów z popiołów aktywowanych alkaliem w środowiskach agresywnych (5% roztwór siarczanu sodu, 5% roztwór siarczanu magnezu i mieszanina obu roztworów) zależy od wewnętrznego uporządkowania składników żelu glinokrzemianowego. Zaobserwowano zmiany wytrzymałości we wszystkich badanych materiałach, co tłumaczono migracją zasad z geopolimeru do roztworu, ale zaprawa z popiołem aktywowanym alkaliem miała wyższą wytrzymałość niż zaprawa z cementu portlandzkiego i nie zaobserwowano żadnych wizualnych oznak pogorszenia jej stanu do 180. dnia immersji.

S.E. Wallah i in. [55] zaobserwowali, że beton geopolimerowy na bazie popiołu lotnego po 12–24 tygodniach ekspozycji na siarczany nie wykazywał znacznych zmian. Po 24 tygodniach zmiany długości próbek były mniejsze niż 0,02%, a dopiero wydłużenie pierwotnej długości o 0,5% jest uważane za zniszczenie betonu [7, 55], gdy zostało spowodowane atakiem jonów siarczanowych. Zauważono też, że pucołany, które były źródłem dodatkowego Al_2O_3 , skutecznie ograniczały lub eliminowały długoterminową ekspansję [7].

R. Manjunath, M.C. Narasimhan i K.M. Umesha [24], których badania były już dwukrotnie przywoływane, zanurzyli próbki dodatkowo w 10% siarczanie magnezu na 56, 90, 180, 270 i 365 dni. Roztwór siarczanu magnezu był regularnie zmieniany w celu utrzymania stałego, stosunkowo wysokiego stężenia. Zarówno próbki betonowe na bazie cementu, jak i geopolimeru zachowały swoją integralność z bardzo niewielkimi uszkodzeniami na powierzchni zaobserwowanymi podczas badania wizualnego. Badania wytrzymałości na ściskanie wykazały pogorszenie wytrzymałości betonu geopolimerowego w zakresie 15,5–20,5% pod wpływem agresywnego środowiska 10% roztworu $MgSO_4$ po okresie roku. Dla porównania: spadek wytrzymałości kontrolnej próbki z betonu cementowego wynosił 15,3%. Autorzy badań uważają, że na stopień zniszczenia w głównej mierze wpływa kation towarzyszący jonom siarczanowym. Na podstawie obrazów mikroskopowych wywnioskowano, że w okresie ekspozycji doszło do dużego zniszczenia produktów aktywowanych alkaliem. Możliwe powstawanie ekspansywnych produktów reakcji, takich jak gips i M-S-H, prowadzących do powstawania makropęknięć, również może być odpowiedzialne za spadek wytrzymałości próbek na ściskanie.

3.7. Korozja amonowa

Jony amonowe NH_4^+ wnikające w głąb matrycy stwardniałego cementu powodują dekalcyfikację jego hydratów. W cieczy porowej betonu działają na matrycę betonu jak kwas, uwalniając kation hydroniowy i amoniak [33]. Natomiast w matrycy geopolimerowej działanie związków amonowych również podobne jest do działania kwasu, ponieważ dochodzi do zerwania wiązań $-Si-O-Al-$ w żelu glinokrzemianowym. Z. Baščarević i in. [56] poddali zaprawy geopolimerowe na bazie trzech różnych popiołów lotnych aktywowanych krzemianem sodu (utwardzane w temperaturze 95°C przez 24 godziny) działaniu 6 M roztworu NH_4NO_3 (pH = 4) przez 540 dni. Po 28 i 540 dniach agresji w próbkach wykryto nową fazę – węglan wapnia, powstały wskutek karbonatyzacji. Badania mikrostrukturu-

mer samples treated with ammonium nitrate solution showed no significant differences compared to reference samples. An increase in the Si/Al atomic ratio, according to ATR-FTIR and ^{27}Al MAS NMR results, suggests that exposure in an NH_4NO_3 solution led to the appearance of an initial dealumination stage of the aluminosilicate geopolymer gel. Based on subsequent analysis, the authors found that aluminum released from the zeolite network as a result of the dealumination process remains in the sample as off-skeletal Al, mostly as hydrated forms of Al: $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})$. Given that the ICP-OES analysis of NH_4NO_3 solutions did not detect the presence of aluminum, and the EDS analysis of the samples showed no change in the Si/Al ratio, it is possible that Al remained in the structure of the geopolymer as off-skeletal Al. This first stage of dealumination of the aluminosilicate material already leads to the formation of structural OH groups, i.e. increased content of Si–OH groups in the gel structure. The breaking of –Si–O–Al– bonds resulted in a decrease in the strength of the samples and a change in the local environment of silicon atoms in the aluminosilicate gel network [56]. Microstructural and mechanical changes in the tested mortars were observed already after 28 days of immersion. The compressive strength decreased by about 10 MPa during the first 28 days, and then its values stabilized at a certain level until the 540th day of immersion, when the entire test cycle was completed.

3.8. Alkali-silica reaction

The alkali-silica reaction is a chemical process involving alkali oxides usually derived from the alkali contained in cement and certain forms of reactive silica present in the aggregate. It is a type of internal corrosion of concrete characterised by expansive deterioration made visible as cracks in the concrete resulting from the formation of products of greater volume. A. Fernández-Jiménez, I. García-Lodeiro and A. Palomo [51] noted that mortars with alkali-activated ash had high alkali content but very low Ca levels. For this reason, potentially unreactive aggregates, such as those typically used to make cement concrete, are unlikely to form expansive sodium silicate gels. J.T. Gourley and G.B. Johnson [57] pointed out that any alkali-silica reaction that may occur in geopolymer mortars will have occurred during the primary dissolution and condensation polymerization process while the material is still in gel form. Such reactions are beneficial because they provide a chemical bond between the grout and aggregate, which is believed to be responsible for the significant tensile strength exhibited by geopolymer concretes. Reactivity at a later age is not possible because a dense bond zone has previously formed around each grain particle during curing. Thus, in ash-based binders, alkalis can interact in two competing reactions. In the primary reaction, they are taken up to activate the glassy component of the ash and transform it into a binding material, even forming zeolite crystals; but at the same time, they can react with the aggregate in an alkali-silica reaction. However, due to the lack of calcium in these systems, the reaction product is not expansive. Consequently, comparative studies showed that all ash mixtures were less expansive than the corresponding Portland cement mixtures. That is, the alkali-activated ash mortars with sodium hydroxide or sodium silicate solution swelled after 16 days below the 0.1% limit of ASTM C1260-94. The tested samples appeared intact, without surface cracks, and no typical alkali-silica corrosion products were detected by SEM/EDX. Only sodium aluminosilicate gel (N-A-S-H gel) and a few crystalline zeolites were visible. The test conducted in accordance with ASTM C1260-94 is an accelerated test, therefore A. Fernández-Jiménez, I. García-Lodeiro and A. Palomo [51] pointed to a fact observed after 180 days that the swelling effect nevertheless occurred, but to a much lesser degree than in similar cement mortars.

ralne próbek geopolimeru poddanych działaniu roztworu azotanu amonowego nie wykazały istotnych różnic w porównaniu z próbkami referencyjnymi. Wzrost stosunku atomowego Si/Al, wykazany w wynikach badań metodą ATR-FTIR i ^{27}Al MAS NMR, sugeruje, że ekspozycja w roztworze NH_4NO_3 doprowadziła do wystąpienia wstępnego etapu dealuminacji żelu geopolimeru glinokrzemianowego. Autorzy, na podstawie kolejnych analiz, stwierdzili, że glin uwolniony z sieci zeolitu w wyniku procesu dealuminacji pozostaje w próbce jako pozaszkieletowy Al, najczęściej w postaci uwodnionych form Al: $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})$. Analiza ICP-OES roztworów NH_4NO_3 nie wykryła obecności aluminium, a analiza EDS próbek nie wykazała zmian w stosunku Si/Al, możliwe jest zatem, że Al pozostał w strukturze geopolimeru jako pozaszkieletowy Al. Ten pierwszy etap dealuminacji materiału glinokrzemianowego prowadzi do powstania strukturalnych grup OH, czyli zwiększonej zawartości grup Si–OH w strukturze żelu. Zerwanie wiązań –Si–O–Al– spowodowało spadek wytrzymałości próbek oraz zmianę lokalnego środowiska atomów krzemu w sieci żelu glinokrzemianowego [56]. Zmiany mikrostrukturalne i mechaniczne badanych zapraw zaobserwowano już po 28 dniach immersji. Wytrzymałość na ściskanie zmniejszyła się o około 10 MPa w ciągu pierwszych 28 dni, a następnie jej wartości ustabilizowały na pewnym poziomie do 540. dnia immersji, kiedy to zakończono cały cykl badawczy.

3.8. Reakcja alkalia-krzemionka

Reakcja alkaliczno-krzemionkowa jest procesem chemicznym, w którym biorą udział tlenki alkaliczne pochodzące zazwyczaj z zasad zawartych w cemencie oraz pewne formy reaktywnej krzemionki obecne w kruszywie. Jest rodzajem wewnętrznej korozji betonu o charakterze ekspansyjnego niszczenia widocznego jako spękania betonu wskutek powstawania produktów o większej objętości. A. Fernández-Jiménez, I. García-Lodeiro i A. Palomo [51] zauważyli, że zaprawy z popiołem aktywowanym alkaliom miały wysoką zawartość alkaliów, ale bardzo niską zawartość Ca. Z tego powodu w przypadku potencjalnie niereaktywnych kruszyw, zwykle używanych do produkcji betonu cementowego, jest mało prawdopodobne, aby tworzyły się ekspansywne żele krzemianowo-sodowe. J.T. Gourley i G.B. Johnson [57] stwierdzili, że każda reakcja alkaliczno-krzemionkowa, która może wystąpić w zaprawach geopolimerowych, zachodzi podczas pierwotnego procesu rozpuszczania i polimeryzacji kondensacyjnej, gdy materiał jest nadal w postaci żelu. Takie reakcje są korzystne, ponieważ zapewniają wiązanie chemiczne zaczyn-kruszywo, co jak się uważa, odpowiada za znaczną wytrzymałość na rozciąganie wykazywaną przez betony geopolimerowe. Reaktywność w późniejszym okresie nie jest możliwa, ponieważ podczas utwardzania wokół każdej cząstki ziaren tworzy się wcześniej gęsta strefa wiązania. W spoiwach opartych na popiołach zasady mogą zatem oddziaływać w dwóch konkurencyjnych reakcjach. W reakcji pierwotnej są one pobierane, aby aktywować szklisty składnik popiołu i przekształcić go w materiał wiążący, a nawet tworzą kryształki zeolitu, ale jednocześnie mogą reagować z kruszywem w reakcji alkalia-krzemionka. Jednak ze względu na brak wapnia w tych układach produkt reakcji nie jest ekspansywny. Badania porównawcze wykazały, że wszystkie mieszanki popiołu uległy mniejszej ekspansji niż odpowiednie mieszanki z cementu portlandzkiego, tzn. zaprawy popiołowe aktywowane alkaliom z roztworem wodorotlenku sodu lub krzemianu sodu spęczniały po 16 dniach poniżej limitu 0,1%, określonego w normie ASTM C1260-94. Testowane próbki okazały się nienaruszone, bez pęknięć powierzchniowych, a w badaniu metodą SEM/EDX nie wykryto typowych produktów korozji reakcji alkalia-krzemionka. Widoczny był tylko żel glinokrzemianowy sodu (żel N-A-S-H) i kilka krystalicznych zeolitów. Test prowadzony według normy ASTM C1260-94 jest testem przyspieszonym, więc A. Fernández-Jiménez, I. García-Lodeiro i A. Palomo [51] opisali stan zaobserwowany po 180 dniach: efekt spęczenia jednak wystąpił, ale w dużo mniejszym stopniu niż w przypadku podobnych zapraw cementowych.

3.9. Studies published in Polish on the durability of geopolymers

Descriptions of studies on the durability of geopolymers are practically non-existent in Polish-language papers. Only P. Mazur's team [58] from the Cracow University of Technology confirmed that geopolymer concretes outperform popular high-quality concretes in all respects. They also confirmed the geopolymer's high corrosion resistance to a range of highly corrosive environments found in the chemical industry, as well as its resistance to abrasion and high temperatures [58]. They conducted 49-day corrosion tests on a geopolymer made from fly ash activated with NaOH and sodium silicate in various corrosive environments. In acetone environments, the mass loss was about 1%. In NaOH environments with concentrations varying from 3% to 20%, only samples removed from a 3% sodium hydroxide solution retained their initial mass and structure. As the concentration increased, shallow surface cracks to increasingly deeper cracks appeared in the dried samples due to supersaturation. It is likely that the samples had, according to the authors, absorbed too much water. The mass loss of the samples in 5% and 30% hydrochloric acid was similar and stood at ca. 2.5%, while at a 10% HCl concentration, the mass loss was 8.2%. As a result of exposure to 30% HCl, a tight layer of well-adhering precipitate was formed on the surface of the samples, which inhibited corrosion processes. At 10% HCl, this layer was not as tight and the samples were ultimately destroyed [58].

4. Conclusion

The last several decades have seen a large amount of research conducted all over the world on alkali-activated binders. The studies vary greatly as they involve many different unique compositions and methods of obtaining grouts, mortars and concretes. It is difficult to comment on these studies given the variability in the composition of the precursor used within the same manufacturing plant, not to mention if a similar precursor was sourced from another country. It is therefore necessary to systematize geopolymer binders according to composition and preparation, as well as durability.

In most cases, geopolymer grouts, mortars and concretes show greater resistance to chemical aggressive compounds compared to cementitious ones, mainly due to their three-dimensional aluminosilicate structure compared to the two-dimensional silico-calcium structure.

As geopolymer products generally do not contain Ca(OH)_2 and the AFm phase because they are made from materials that either contain no calcium or little calcium, reactions induced by chemical compounds do not occur as easily. This mainly applies to carbonation reactions. It also means that geopolymer binders are not subject to the same corrosion mechanisms as cementitious binders. For example, the action of acid in cementitious binders leads to decalcification, while in the case of geopolymer binders, dealumination can occur, due to the breaking of the $-\text{Al}-\text{O}-\text{Si}-$ bond. The pH value, on the other hand, cannot be an indicator of the deterioration degree of the geopolymer matrix, as it is not made of hydroxides that react with penetrating substances and ions.

Currently, one of the most urgent needs required to bring geopolymers to the market is determination of their durability. Although many researchers have confirmed the superior properties of geopolymer concretes over cement concrete, their findings still lack the necessary legal validation.

Note

Project co-financed by the Minister of Education and Science with funds from the state budget within the framework of the "Student Scientific Circles Create Innovations" program. Project No. SKN/SP/496162/2021.

3.9. Badania nad trwałością geopolimerów opublikowane po polsku

W pracach polskojęzycznych praktycznie nie opisano badań nad trwałością geopolimerów. Jedynie zespół P. Mazura [58] z Politechniki Krakowskiej potwierdził, że geopolimerowe betony pod każdym względem przewyższają popularne betony wysokiej jakości. Badacze potwierdzili również dużą odporność korozyjną geopolimeru na wiele silnie korozyjnych środowisk występujących w przemyśle chemicznym, jak również jego odporność na ścieranie i wysokie temperatury [58]. Przeprowadzili 49-dniowe badania geopolimeru wykonanego z popiołów lotnych aktywowanych NaOH i krzemianem sodowym w różnych środowiskach korozyjnych. W środowisku acetonu ubytek masy wynosił około 1%. W środowiskach NaOH o zróżnicowanych stężeniach, od 3% do 20%, jedynie próbki wyjęte z 3% roztworu wodorotlenku sodu zachowały swoją początkową masę i strukturę. Wraz ze wzrostem stężenia dochodziło do pęknięć: od płytkich, powierzchniowych do coraz głębszych pęknięć osuszonych próbek, spowodowanych przesyleniem. Według autorów prawdopodobnie próbki zasorowały za dużo wody. Ubytek masy próbek poddanych działaniu kwasu solnego 5% i 30% był podobny i wynosił około 2,5%, a przy stężeniu 10% kwasu solnego ubytek masy wynosił 8,2%. Wskutek ataku 30% HCl na powierzchni próbek utworzyła się szczelna warstwa dobrze przylegającego osadu, hamującego procesy korozyjne. Przy 10% HCl ta warstwa nie była aż tak szczelna i próbki uległy zniszczeniu [58].

4. Podsumowanie

W ciągu ostatnich kilkadziesiąt lat opublikowano wiele prac naukowych dotyczących spoiw aktywowanych alkalicznie, zwanych geopolimerowymi. Powstała duża liczba bardzo różnych opracowań, w których opisano mieszanki o niepowtarzalnych składach oraz różne sposoby wytwarzania zaczynów, zapraw i betonów. Trudno jest odnieść się do tych badań, chociażby ze względu na zmienność składu używanego prekursora, nawet jeśli stosowano produkt z tego samego zakładu wytwórczego (nie mówiąc już o komplikacjach wynikających z wykorzystania podobnego prekursora z innego kraju). Konieczne jest więc usystematyzowanie zarówno spoiw geopolimerowych, według składu i sposobu przygotowania, jak również badań trwałościowych.

W większości przypadków zaczyny, zaprawy i betony geopolimerowe wykazują większą odporność na działanie agresywnych związków chemicznych niż cementowe, głównie ze względu na trójprzestrzenną strukturę glinokrzemianową.

W związku z tym, że produkty geopolimerowe na ogół nie zawierają Ca(OH)_2 i fazy AFm, ponieważ są wytwarzane z materiałów, które albo nie zawierają wapnia, albo zawierają go niewiele, wskutek działania związków chemicznych nie dochodzi tak łatwo do reakcji. Dotyczy to głównie reakcji karbonatyzacji. Oznacza to też, że spoiwa geopolimerowe nie ulegają takim mechanizmom korozji jak spoiwa cementowe. Przykładowo działanie kwasu w spoiwach cementowych prowadzi do dekalcyfikacji, a w przypadku spoiw geopolimerowych może dojść do dealuminacji wskutek rozerwania wiązania $-\text{Al}-\text{O}-\text{Si}-$. Odczyn natomiast nie może być wskaźnikiem stopnia zniszczenia matrycy geopolimerowej, ponieważ nie jest zbudowana z wodorotlenków reagujących z wnikałymi substancjami i jonami.

Obecnie określanie trwałości geopolimerów jest jedną z ważniejszych kwestii, pozwoli bowiem wprowadzić je na rynek. Choć wielu badaczy potwierdziło lepsze właściwości betonów geopolimerowych od betonu cementowego, to jednak wciąż nie ma w tym zakresie umocowań prawnych.

Informacja

Dofinansowano przez Ministra Edukacji i Nauki ze środków z budżetu państwa w ramach programu „Studenckie koła naukowe tworzą innowacje”. Projekt Nr SKN/SP/496162/2021.

BIBLIOGRAPHY

- [1] S. Grzeszczyk. 2021. „Prawda o geopolimerach”. *Cement Wapno Beton* 26 (2): 101–108. DOI: 10.32047/cwb.2021.26.2.7.
- [2] T. Luukkonen, Z. Abdollahnejad, J. Yliniemi, P. Kinnunen, M. Illikainen. 2018. “One-Part Alkali-Activated Materials: A Review”. *Cement and Concrete Research* 103: 21–34. DOI: 10.1016/j.cemconres.2017.10.001
- [3] P. Pradhan, S. Dwibedy, M. Pradhan, S. Panda, S.K. Panigrahi. 2022. “Durability Characteristics of Geopolymer Concrete – Progress and Perspectives”. *Journal of Building Engineering* 59: 105100. DOI: 10.1016/j.job.2022.105100.
- [4] A. Palomo, O. Maltseva, I. García-Lodeiro, A. Fernández-Jiménez. 2021. “Portland Versus Alkaline Cement: Continuity or Clean Break: »A Key Decision for Global Sustainability«”. *Frontiers in Chemistry* 9: 705475. DOI: 10.3389/fchem.2021.705475.
- [5] J. Provis, J.S.J. van Deventer. (eds.) 2014. *Alkali-Activated Materials: State-of-the-Art Report, RILEM TC 224-AAM*. Dordrecht–London: Springer.
- [6] B. Słomka-Słupik, P. Wiśniewska, W. Bargieł. 2022. “Multicomponent Low Initial Molar Ratio of SiO₂/Al₂O₃ Geopolymer Mortars: Pilot Research”. *Materials* 15 (17): 5943. DOI: 10.3390/ma15175943.
- [7] D. Khale, R. Chaudhary. 2007. “Mechanism of Geopolymerization and Factors Influencing Its Development: A Review”. *Journal of Materials Science* 42, 729–746. DOI: 10.1007/s10853-006-0401-4.
- [8] N. Toniolo. 2018. *Novel Geopolymers Incorporating Silicate Waste*. PhD Thesis. Erlangen-Nürnberg: Der Technischen Fakultät der Friedrich-Alexander-Universität.
- [9] N.B. Singh, B. Middendorf. 2020. “Geopolymers as an Alternative to Portland Cement: An Overview”. *Construction and Building Materials* 237: 117455. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2019.117455.
- [10] J. Davidovits. 2005. *Geopolymer Chemistry and Sustainable Development. The Poly(sialate) Terminology: A Very Useful and Simple Model for the Promotion and Understanding of Green-Chemistry*. In: J. Davidovits (ed.). *Geopolymer, Green Chemistry and Sustainable Development Solutions: Proceedings of the World Congress Geopolymer 2005*. Saint-Quentin, France: Institut Géopolymère.
- [11] W.K.W. Lee, J.S.J. van Deventer. 2004. “The Interface Between Natural Siliceous Aggregates and Geopolymers”. *Cement and Concrete Research* 34 (2): 195–206. DOI: 10.1016/S0008-8846(03)00250-3.
- [12] K. Rajczyk, G. Janus. 2021. „Mikrostruktura i właściwości geopolimerów powstających w procesie alkalicznej aktywacji popiołu lotnego”. *Cement Wapno Beton* 26 (4): 279–293. DOI: 10.32047/CWB.2021.26.4.2.
- [13] J. Ren, L. Zhang, B. Walkley, J.R. Black, R.S. Nicolas. 2022. “Degradation Resistance of Different Cementitious Materials to Phosphoric Acid Attack at Early Stage”. *Cement and Concrete Research* 151: 106606. DOI: 10.1016/j.cemconres.2021.106606.
- [14] A. Fernández-Jiménez, A. Palomo. 2009. *Chemical Durability of Geopolymers*. In: J.L. Provis, J.S.J. van Deventer (eds.). *Geopolymers: Structures, Processing, Properties and Industrial Applications*. Cambridge: Woodhead Publishing.
- [15] D.M. Roy, W. Jiang, M.R. Silsbee. 2000. “Chloride Diffusion in Ordinary, Blended, and Alkali-Activated Cement Pastes and Its Relation to Other Properties”. *Cement and Concrete Research* 30 (12): 1879–1884. DOI: 10.1016/S0008-8846(00)00406-3.
- [16] O. Kayali, M.S.H. Khan, M. Sharfuddin Ahmed. 2012. “The Role of Hydroxalite in Chloride Binding and Corrosion Protection in Concretes with Ground Granulated Blast Furnace Slag”. *Cement and Concrete Composites* 34 (8): 936–945. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2012.04.009.
- [17] H. Zhu, Z. Zhang, Y. Zhu, L. Tian. 2014. “Durability of Alkali-Activated Fly Ash Concrete: Chloride Penetration in Pastes and Mortars”. *Construction and Building Materials* 65: 51–59. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2014.04.110.
- [18] S.A. Bernal, M. Mejía de Gutiérrez, J.L. Provis. 2012. “Engineering and Durability Properties of Concretes Based on Alkali-Activated Granulated Blast Furnace Slag/Metakaolin Blends”. *Construction and Building Materials* 33: 99–108. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2012.01.017.
- [19] K. Kupwade-Patil, E.N. Allouche. 2013. “Examination of Chloride-Induced Corrosion in Reinforced Geopolymer Concretes”. *Journal of Materials in Civil Engineering* 25 (10): 1465–1476. DOI: 10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0000672.
- [20] A. Radlińska, J.R. Yost, M.J. Salera. 2013. “Material Properties of Structurally Viable Alkali-Activated Fly Ash Concrete”. *Journal of Materials in Civil Engineering* 25 (10): 1456–1464. DOI: 10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0000680.
- [21] R.N. Parshwanath, M.C. Nataraja, N. Lakshmanan, J.K. Dattatreya. 2011. “Rapid Chloride Permeability Test on Geopolymer and Portland Cement Concretes”. *Indian Concrete Journal* 85 (10): 21–26.
- [22] S.A. Bernal, J.L. Provis. 2014. “Durability of Alkali-Activated Materials: Progress and Perspectives”. *Journal of the American Ceramic Society* 97 (4): 997–1008. DOI: 10.1111/jace.12831.
- [23] K.V.S. Gopala Krishna Sastry, P. Sahitya, A. Ravitheja. 2021. “Influence of Nano TiO₂ on Strength and Durability Properties of Geopolymer Concrete”. *Materials Today: Proceedings* 45: 1017–1025. DOI: 10.1016/j.matpr.2020.03.139.
- [24] R. Manjunath, M.C. Narasimhan, K.M. Umesh. 2019. “Studies on High Performance Alkali Activated Slag Concrete Mixes Subjected to Aggressive Environments and Sustained Elevated Temperatures”. *Construction and Building Materials* 229: 116887. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2019.116887.
- [25] Md. Sufian Badar, K. Kupwade-Patil, S.A. Bernal, J.L. Provis, E.N. Allouche. 2014. “Corrosion of Steel Bars Induced by Accelerated Carbonation in Low and High Calcium Fly Ash Geopolymer Concretes”. *Construction and Building Materials* 61: 79–89. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2014.03.015.
- [26] M.S.H. Khan, A. Castel, A. Noushini. 2017. “Carbonation of a Low-Calcium Fly Ash Geopolymer Concrete”. *Magazine of Concrete Research* 69 (1): 24–34. DOI: 10.1680/jmacr.15.00486.
- [27] Z. Shi, C. Shi, S. Wan, N. Li, Z. Zhang. 2018. “Effect of Alkali Dosage and Silicate Modulus on Carbonation of Alkali-Activated Slag Mortars”. *Cement and Concrete Research* 113: 55–64. DOI: 10.1016/j.cemconres.2018.07.005.
- [28] M. Nedeljković, B. Ghiassi, S. van der Laan, Z. Li, G. Ye. 2019. “Effect of Curing Conditions on the Pore Solution and Carbonation Resistance of Alkali-Activated Fly Ash and Slag Pastes”. *Cement and Concrete Research* 116: 146–158. DOI: 10.1016/j.cemconres.2018.11.011.
- [29] Z. Li, S. Li. 2018. “Carbonation Resistance of Fly Ash and Blast Furnace Slag Based Geopolymer Concrete”. *Construction and Building Materials* 163: 668–680. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2017.12.127.
- [30] Q. Huang, X.S. Shi, Q.Y. Wang, L. Tang. 2015. “The Influence of Carbonization on the Performances of Fly Ash Geopolymeric Concrete”. *Applied Mechanics and Materials* 744–746: 1519–1526. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMM.744-746.1519.
- [31] K. Behfarnia, M. Rostami. 2017. “An Assessment on Parameters Affecting the Carbonation of Alkali-Activated Slag Concrete”. *Journal of Cleaner Production* 157: 1–9. DOI: 10.1016/j.jclepro.2017.04.097.
- [32] R. Saxena, T. Gupta, R.K. Sharma, N.L. Panwar. 2021. “Influence of Granite Waste on Mechanical and Durability Properties of Fly Ash-Based Geopolymer Concrete”. *Environment, Development and Sustainability* 23: 17810–17834. DOI: 10.1007/s10668-021-01414-z.
- [33] B. Słomka-Słupik. 2012. *Analiza oddziaływania czynników agresywnych na beton obiektów oczyszczalni ścieków*. Praca doktorska. Gliwice: Wydział Budownictwa Politechniki Śląskiej.
- [34] A. Ajay, K.P. Ramaswamy, A.V. Thomas. 2020. “A Critical Review on the Durability of Geopolymer Composites in Acidic Environment”. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science* 491: 012044. DOI: 10.1088/1755-1315/491/1/012044.
- [35] I. García-Lodeiro, A. Palomo, A. Fernández-Jiménez, D.E. Macphee. 2011. “Compatibility Studies between N-A-S-H and C-A-S-H Gels: Study in the Ternary Diagram Na₂O–CaO–Al₂O₃–SiO₂–H₂O”. *Cement and Concrete Research* 41 (9): 923–931. DOI: 10.1016/j.cemconres.2011.05.006.
- [36] A. Koenig, A. Herrmann, S. Overmann, F. Dehn. 2017. “Resistance of Alkali-Activated Binders to Organic Acid Attack: Assessment of Evaluation Criteria and Damage Mechanisms”. *Construction and Building Materials* 151: 405–413. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2017.06.117.
- [37] T. Bakharev. 2005. “Resistance of Geopolymer Materials to Acid Attack”. *Cement and Concrete Research* 35 (4): 658–670. DOI: 10.1016/j.cemconres.2004.06.005.
- [38] I. Fernandes, M. Pericão, P. Hagelia, F. Noronha, M.A. Ribeiro, J. Maia. 2012. “Identification of Acid Attack on Concrete of a Sewage System”. *Materials and Structures* 45: 337–350. DOI: 10.1617/s11527-011-9769-y.
- [39] M.A.M. Ariffin, M.A.R. Bhutta, M.W. Hussin, M. Mohd Tahir, Nor Aziah. 2013. “Sulfuric Acid Resistance of Blended Ash Geopolymer Concrete”. *Construction and Building Materials* 43: 80–86. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2013.01.018.
- [40] T. Bakharev, J.G. Sanjayan, Y.B. Cheng. 2003. “Resistance of Alkali-Activated Slag Concrete to Acid Attack”. *Cement and Concrete Research* 33 (10): 1607–1611. DOI: 10.1016/S0008-8846(03)00125-X.
- [41] F.N. Okoye, S. Prakash, N.B. Singh. 2017. “Durability of Fly Ash Based Geopolymer Concrete in the Presence of Silica Fume”. *Journal of Cleaner Production* 149: 1062–1067. DOI: 10.1016/j.jclepro.2017.02.176.

- [42] G. Lavanya, J. Jegan. 2015. "Durability Study on High Calcium Fly Ash Based Geopolymer Concrete". *Advances in Materials Science and Engineering* 6: 1–7. DOI: 10.1155/2015/731056.
- [43] D. Adak, S. Mandal. 2019. "Strength and Durability Performance of Fly Ash-Based Process-Modified Geopolymer Concrete". *Journal of Materials in Civil Engineering* 31 (9): 04019174. DOI: 10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0002793.
- [44] S.Ch.K. Bendapudi, K. Ramesh. 2017. "Durability Studies of GGBS and Metakaolin Based Geopolymer Concrete". *International Journal of Civil Engineering and Technology* 8 (1): 17–28.
- [45] W. Yang, P. Zhu, H. Liu, X. Wang, W. Ge, M. Hua. 2021. "Resistance to Sulfuric Acid Corrosion of Geopolymer Concrete Based on Different Binding Materials and Alkali Concentrations". *Materials* 14 (23): 7109. DOI: 10.3390/ma14237109.
- [46] L. Gu, Ph. Visintin, T. Bennett. 2018. "Evaluation of Accelerated Degradation Test Methods for Cementitious Composites Subject to Sulfuric Acid Attack; Application to Conventional and Alkali-Activated Concretes". *Cement and Concrete Composites* 87: 187–204. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2017.12.015.
- [47] A.K. Singh. 2016. "Strength and Durability Test of Fly Ash and GGBS Based Geopolymer Concrete". *International Journal of Engineering Research and Application* 6 (8: P. 1): 139–142.
- [48] N. Ukrainczyk, M. Muthu, O. Vogt, E. Koenders. 2019. "Geopolymer, Calcium Aluminate, and Portland Cement-Based Mortars: Comparing Degradation Using Acetic Acid". *Materials* 12 (19): 3115. DOI: 10.3390/ma12193115.
- [49] W.G. Valencia-Saavedra, R. Mejía de Gutiérrez, F. Puertas. 2020. "Performance of FA-Based Geopolymer Concretes Exposed to Acetic and Sulfuric Acids". *Construction and Building Materials* 257: 119503. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2020.119503.
- [50] K.P. Ramaswamy, M. Santhanam. 2019. *Degradation Kinetics of Cement-Based Materials in Citric Acid*. In: *Lecture Notes in Civil Engineering* 11: 891–905. DOI: 10.1007/978-981-13-0362-3_71.
- [51] A. Fernández-Jiménez, I. García-Lodeiro, A. Palomo. 2007. "Durability of Alkali-Activated Fly Ash Cementitious Materials". *Journal of Materials Science* 42 (9): 3055–3065. DOI: 10.1007/s10853-006-0584-8.
- [52] Y. Xie, X. Lin, T. Ji, Y. Liang, W. Pan. 2019. "Comparison of Corrosion Resistance Mechanism between Ordinary Portland Concrete and Alkali-Activated Concrete Subjected to Biogenic Sulfuric Acid Attack". *Construction and Building Materials* 228: 117071. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2019.117071.
- [53] A. Palomo, M.T. Blanco-Valera, M.L. Granizo, F. Puertas, T. Vázquez, M.W. Grutzeck. 1999. "Chemical Stability of Cementitious Materials Based on Metakaolin". *Cement and Concrete Research* 29 (7): 997–1004. DOI: 10.1016/S0008-8846(99)00074-5.
- [54] T. Bakharev. 2005. "Durability of Geopolymer Materials in Sodium and Magnesium Sulfate Solutions". *Cement and Concrete Research* 35 (6): 1233–1246. DOI: 10.1016/j.cemconres.2004.09.002.
- [55] S.E. Wallah, D. Hardjito, D.M.J. Sumajouw, B.V. Rangan. 2004. *Geopolymer Concrete: A Key for Better Long-Term Performance and Durability*. In: V.S. Parameswaran (ed.). *International Conference on Fiber Composites, High-Performance Concretes and Smart Material*. Chennai: ICFRC.
- [56] Z. Baščarević, M. Komljenović, Z. Miladinović, V. Nikolić, N. Marjanović, Z. Žujović, R. Petrović. 2013. "Effects of the Concentrated NH_4NO_3 Solution on Mechanical Properties and Structure of the Fly Ash Based Geopolymers". *Construction and Building Materials* 41: 570–579. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2012.12.067.
- [57] J.T. Gourley, G.B. Johnson. 2005. *Developments in Geopolymer Precast Concrete*. Paper presented at the International Workshop on Geopolymers and Geopolymer Concrete. Perth, Australia.
- [58] P. Mazur, J. Mikuła, J.S. Kowalski. 2013. „Odporność na korozję geopolimeru na bazie popiołu lotnego”. *Archives of Foundry Engineering* 13 (1): 83–86.



przemysł chemiczny

WYDAWNICTWO SIGMA-NOT 

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

Kontakt: tel. 22 818 51 71
Redakcja: przemyslchemiczny@sigma-not.pl

Prenumerata: prenumerata@sigma-not.pl
Reklama: reklama@sigma-not.pl

Analiza i optymalizacja procesów mycia

Procesy mycia często charakteryzują się dużym potencjałem w zakresie wprowadzania usprawnień, dzięki którym operacje mycia detali stają się bardziej niezawodne, ekonomiczne i zrównoważone. Pierwszym krokiem do tego jest przeprowadzenie systematycznej analizy procesu, obejmującej również etapy produkcji poprzedzające mycie i następujące po nim.

Aby zapewnić wysoką jakość kolejnych etapów procesu, uniknąć braków i zagwarantować funkcjonalność produktu końcowego, należy utrzymać stałą czystość detali – jest ona podstawowym kryterium jakości. Coraz częściej należy spełniać coraz bardziej rygorystyczne wymagania dotyczące czystości. Co więcej, stale rosną wymagania dotyczące szybkości, opłacalności i niezawodności procesu mycia. Jednak to, jak dobrze, szybko i wydajnie zostanie przeprowadzone mycie, zależy nie tylko od sprzętu, technologii procesu i stosowanego medium, ale także od czynników związanych z samym procesem mycia.

Systematyczna analiza procesu – spojrzenie z szerszej perspektywy

Co więc zrobić, jeśli części wychodzą z myjki poplamione, nie są spełniane specyficzne wymagania czystościowe, umyte części docierają do klienta skorodowane lub mycie jest zbyt wolne albo zbyt kosztowne? W przypadku tych i innych problemów systematyczna analiza procesu, taka jak przeprowadzana w Akademii Ecoclean w Ecoclean GmbH, może wskazać ich źródło. Eksperci od mycia skupiają się nie tylko na samym procesie i maszynie, ale oceniają także ogólne środowisko produkcyjne. Najmniejsza zmiana samego detalu, geometrii lub materiału, rodzaju zanieczyszczenia albo zmiana procesów poprzedzających mycie bądź następujących po nim wystarczają, aby istotnie pogorszyć jego rezultaty.

Plamy i pozostałości cienkiej warstwy na detalach

Według ekspertów złe rezultaty mycia lub takie, które nie spełniają nowych, wyższych wymagań, to najczęstszy powód przeprowadzania analizy procesu. Pierwszym krokiem jest zidentyfikowanie problemu – należy sprawdzić, czy spełnione są wymagania czystościowe w zakresie cienkiej warstwy oraz czy są plamy na detalach. Jeśli problemem są plamy, jednym z pytań, które należy zadać, jest to, czy ilość i skład zanieczyszczeń (takich jak media obróbcze i inne substancje) się zmieniły oraz czy skład i stężenie środka myjącego są właściwe. Należy się również przyjrzeć innym czynnikom: jakości wody płuczącej, oczyszczaniu środka myjącego, technologii i kolejności procesów, jak również etapowi suszenia. Są to kolejne zmienne mogące mieć wpływ na czystość cienkiej warstwy.



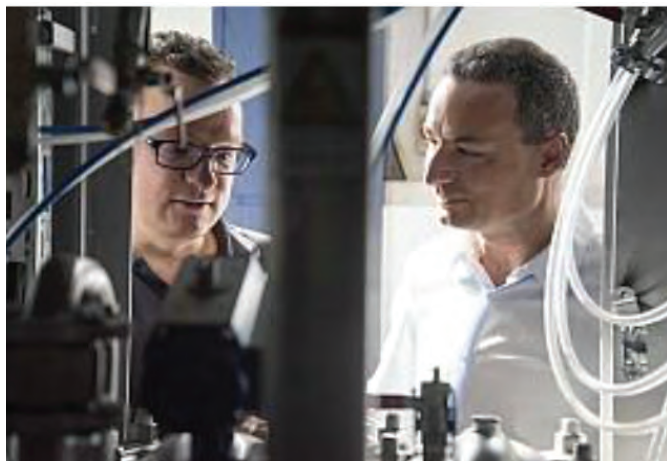
Dzięki systematycznej analizie procesu, obejmującej również analizę wcześniejszych i późniejszych etapów produkcji, można szybko zidentyfikować źródła problemów i wskazać możliwości poprawy.



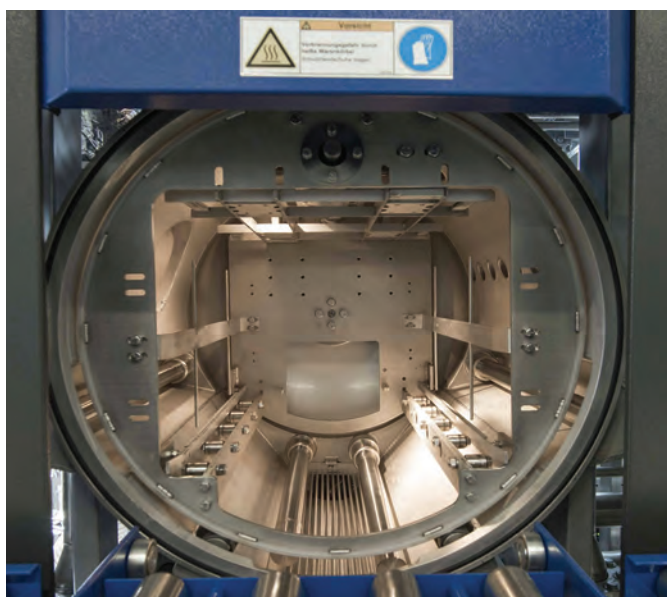
Regularne inspekcje i serwisowanie komponentów myjki, takich jak filtry, jest kluczowym czynnikiem, jeśli chodzi o stałe i ekonomiczne spełnianie wymagań czystościowych

Niemожność sprostanja wymaganiam czystościowym

Jeśli analiza czystości po cyklu mycia wykaże, że zbyt wiele cząstek stałych nadal znajduje się na detalu lub są one zbyt duże, może to być również spowodowane zastosowanym programem mycia i sekwencją procesu. Możliwe przyczyny to: pozostałości cząstek w komorze roboczej lub na koszach, nieodpowiedni system filtracji lub zatkany filtr. Czasami powodem jest niewłaściwy dobór koszy do mycia, na przykład używanie skrzynek wykonanych z perforowanej blachy ocynkowanej, co utrudnia odrywanie i usuwanie cząstek. Taki rodzaj kosza blokuje fale ultradźwiękowe i zapobiega ich



Kluczem do niezawodnego, wydajnego i zrównoważonego procesu mycia jest dobrze wyszkolony personel, który rozumie, jak działa myjka i w jaki sposób uzdatnia się na przykład kąpiel myjącą lub wykonuje się regularne prace serwisowe



W wielu przypadkach modyfikacja lub doposażenie maszyny myjącej, na przykład w generatory ultradźwięków, umożliwia stałe i niezawodne osiągnięcie wymaganych rezultatów i skrócenie czasu mycia

pełnemu oddziaływaniu na wsad. Również ciśnienie natrysku nie dociera do wnętrza perforowanych koszy. Kolejnym problemem jest to, że środek czyszczący nie spływa z tych skrzynek tak skutecznie jak z koszy wykonanych z okrągłego drutu. Może to spowodować niepożądane przeniesienie zanieczyszczeń i środka myjącego. Z pewnością będzie też wymagany znacznie dłuższy, a tym samym bardziej energochłonny, proces suszenia.

Inną przyczyną problemów wykrywanych podczas kontroli czystości są często zadziory przyczepione do detali, które odrywają się podczas manipulowania nimi w trakcie kontroli czystości, a następnie pojawiają się na filtrze cząstek stałych. Jeśli te cząstki są badane pod mikroskopem, można określić, czy są to wióry, czy za-

dziory. W tym drugim przypadku należy ocenić procesy poprzedzające mycie, aby dowiedzieć się, gdzie występują zadziory i jak można uniknąć ich powstawania. Negatywny wpływ na czystość może mieć również magnetyzm, związany z surowcami lub powstający podczas procesu produkcyjnego. Magnetyzm wiąże wióry z detalami i utrudnia lub uniemożliwia ich usunięcie podczas procesu mycia.

Dalsze procesy

Proces mycia nie kończy się jednak w momencie, gdy z maszyny wychodzą detale o wymaganym poziomie czystości. Aby zapobiec ponownemu zanieczyszczeniu lub korozji, które mogą wystąpić nawet w przypadku konserwowanych lub pasywowanych części, należy przyjrzeć się temu, jak obchodzimy się z częściami po etapie mycia. Trzeba więc odpowiedzieć na następujące pytania:

- Gdzie, jak i jak długo przechowywane są detale?
- Jak są transportowane do następnego etapu obróbki?
- Jakie opakowanie jest do tego wykorzystywane?

Ponadto wysokie wymagania dotyczące czystości często powodują, że takie procesy, jak transport wewnętrzny, montaż czy pakowanie, muszą być wykonywane w czystym środowisku lub czystym pomieszczeniu.

Aktualizacja procesu mycia

Oprócz problemów z myciem także zmodyfikowanie programów mycia może być powodem przeprowadzenia analizy procesu. Celem jest skrócenie czasu procesu lub poprawa wyników mycia. Jak zawsze analizę rozpoczyna się od udokumentowania stanu faktycznego, w tym weryfikacji parametrów, przebiegu i czasów procesu. Na podstawie wyników analizy można określić możliwości poprawy i wskazać odpowiednie środki. Mogą one obejmować modernizację maszyny, na przykład modyfikację generatorów ultradźwięków.

Wykwalifikowany personel

W analizę procesu i działania optymalizacyjne niezbędne jest zaangażowanie personelu zajmującego się myciem detali. Kluczowe jest zwiększanie wiedzy personelu na temat czystości, a także możliwości technologicznych i wpływu ustawień parametrów na rezultaty mycia. Nowym członkom personelu należy również przekazać wiedzę o tym, jak działa myjka i jak przeprowadza się na przykład zabiegi uzdatniania kąpeli oraz regularne prace konserwacyjne. W przeciwnym razie problemy, które zostały już wyeliminowane, mogą się powtórzyć. Inwestowanie w szkolenia i ustawiczne kształcenie pracowników jest zatem podstawą, jeśli chcemy spełniać konkretne wymagania dotyczące czystości w ekonomiczny i zrównoważony sposób. Akademia Ecoclean poza analizą procesów oferuje więc także kursy szkoleniowe.

Kontakt: Ecoclean GmbH, Dieter Ortner, tel. +49 711 7006-402, academy.filderstadt@ecoclean-group.net, www.ecoclean-group.net

Zdjęcia: Ecoclean GmbH

ROZDZIAŁ 2¹

Technologie galwaniczne dla oszczędności i wydajności



■ Cynkowanie alkaliczne MERLIN – jedna zmiana, wiele korzyści

- zwiększenie wydajności istniejącej linii galwanicznej nawet o 30%, bez ogromnych inwestycji,
- większy zarobek na każdym cynkowanym wsadzie,
- maksymalnie wykorzystanie dostępnego miejsca na zawieszkach,
- doskonale błyszczące detale.

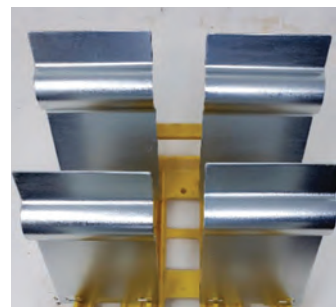
■ Sprytny Cynk – szybsze cynkowanie słabokwaśne na nadchodzący czas

- zwiększenie produkcji o ok. 30%,
- doskonały rozkład grubości na długich detalach, zbliżony do cynku alkalicznego; oszczędność cynku,
- obniżenie kosztów chłodzenia i prądu,
- brak „gwiazdnego pyłu”, który jest częstą przyczyną zmniejszenia odporności na korozję,
- lepsza ochrona antykorozyjna wg PN-EN ISO 9227,
- wspaniała elastyczność powłoki dla zastosowań, w których części są zaginane.



■ Rewolucyjna technologia uszczelniania po cynku i cynk-niklu HYPROCOAT 630

- odporna na zanieczyszczenia pasywacją! Eliminacja płuczek w cyklu produkcyjnym pozwala zwiększyć odporność na korozję i oszczędza wodę!
- doskonale działa w zróżnicowanym zakresie pH (3–9), gdyż jest odporna na zanieczyszczenia pasywacją,
- może działać w pokojowej lub w podwyższonej temperaturze. Testy wykazały stabilność w temperaturze do 70°C,
- eliminacja płuczek po pasywacji – pozwala utrzymać rewelacyjną odporność na korozję i zaoszczędzić wodę,
- przeznaczona zarówno do powłok cynkowych oraz stopu cynk-nikiel
- brak efektu „ostatniej kropli” po suszeniu.



■ SLOTOLOY ZN 2700 – droga do oszczędności w technologii cynku-niklu. Z nami jest to możliwe.

- oszczędność zarówno metalu i prądu!
- niższe stężenie niklu i cynku → oszczędności w materiale,
- mniejsze zużycie energii,
- niższa temperatura pracy, oszczędność na ogrzewaniu kąpeli,
- niższe koszty eksploatacji,
- wysoka wydajność → przy 8 μm wielkość pokrytej powierzchni to 125 m²/10 kAh,
- znacznie niższe napięcie w porównaniu ze standardowym procesem,
- minimalizacja tworzenia cyjanków i mniejsze zużycie dodatków i niklu dzięki zastosowaniu specjalnych anod VX.



¹ Rozdział 1: *Oszczędzaj prąd* dostępny w listopadowym numerze miesięcznika „Ochrona przed Korozją”

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 Antykorozyj '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.

Studia podyplomowe Wyroby Lakierowe. Technologia i Zastosowanie

Szósta edycja studiów **Wyroby Lakierowe. Technologia i Zastosowanie** rozpoczyna się w **marcu 2023 roku** na Politechnice Krakowskiej.

Rejestracja udziału w studiach w terminie **do 28 lutego 2023 roku** na stronie: <https://www.studiafarby.pk.edu.pl/rejestracja.html>

Bliższe informacje i program studiów dostępne na stronie: <https://studiafarby.pk.edu.pl/>

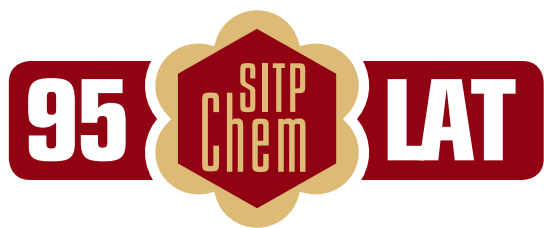
Uczestnik studiów otrzymuje świadectwo Politechniki Krakowskiej. Na studiach podyplomowych **Wyroby Lakierowe. Technologia i Zastosowanie** można zdobyć kompletną, praktyczną i przydatną wiedzę z zakresu najnowszych technologii i stosowania wszystkich rodzajów farb i lakierów. Kierowane są głównie do:

- dyrektorów, menadżerów, kierowników i technologów fabryk farb i lakierów,
- pracowników działów marketingu i obsługi klienta,
- specjalistów z działów badań i rozwoju, kontroli jakości,
- specjalistów z instytutów badawczych oraz uczelni,
- innych osób zainteresowanych biznesem farb.



W trakcie studiów prowadzone są wykłady, a także zajęcia praktyczne w laboratoriach oraz w zakładach przemysłowych. Wykładowcami są naukowcy, specjaliści z krajowych i zagranicznych instytutów badawczych, oraz praktycy pracujący w przemyśle.

Szczegółowych informacji udzielają osoby wymienione na stronie: <https://studiafarby.pk.edu.pl/kontakt.html>



XXXII Walny Zjazd Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego (SITPChem) i Jubileusz 95-lecia SITPChem

W dniach 19–20 października odbył się w Warszawskim Domu Technika NOT XXXII Walny Zjazd SITPChem, na którym podsumowano czteroletnią działalność Stowarzyszenia i wybrano nowe władze. W Zjeździe wzięło udział 62 delegatów i 26 Członków Honorowych. Uczestnicy Zjazdu wybrali jednogłośnie Prezydium XXXII WZ SITPChem, w którym zasiadli: Anna Czumak-Bieniecka (O/Gliwice), przewodnicząca, prof. Zbigniew Wzorek (O/Kraków), wiceprzewodniczący oraz Teresa Wałga (O/Cieszyn) i Maria Więcek (O/Police) – sekretarze.

Przed częścią sprawozdawczą Zjazdu odbyła się miła uroczystość nadania godności Członka Honorowego SITPChem sześciu Koleżankom i Kolegom: Adamowi Tarniowemu (O/Oświęcim), Witoldowi Gnotowi (O/Gliwice), Teresie Tomaszek (O/Tarnów), Annie Czumak-Bienieckiej (O/Gliwice), Barbarze Prusak (O/Tarnów), Stanisławowi Oczkowiczowi (O/Tarnów) i Marii Zieleckiej (O/Cieszyn). Sprawozdania prezesa Jerzego Klimczaka oraz przewodniczącego Głównej Komisji Rewizyjnej – Stanisława Gruszki i Głównego Sądu Koleżeńskiego – Wiesława Bartyzela przyjęto jednogłośnie. Po udzieleniu ustępującemu Zarządowi Głównemu absolutorium przystąpiono do wyboru nowych władz SITPChem. Prezesem SITPChem w kadencji 2022–2026 został wybrany ponownie Jerzy Klimczak. Wśród członków nowo wybranego Zarządu Głównego jest sporo osób po raz pierwszy zasiadających w tym gremium, co daje nadzieję na nowe pomysły i działania w rozpoczynającej się kadencji.

W trakcie Zjazdu sformułowano kilkanaście wniosków i uchwał zobowiązujących nowe władze m.in. do: prowadzenia działań na rzecz zainteresowania działalnością SITPChem szerokiej grupy osób, w szczególności młodzieży; współpracy z uczelniami nad rozwojem programów studiów w aspekcie deficytów zawodowych i potrzeb przemysłu; organizowania konferencji o tematyce dotyczącej zagadnień zawodów przyszłości, pakietów legislacyjnych, klimatu i energii, transformacji cyfrowych, gospodarki obiegu zamkniętego i innych oraz, w miarę możliwości, definiowania, dedykowania i publikowania wniosków i materiałów edukacyjnych z konferencji; aktywnego uczestnictwa w analizie i opinowaniu nowych aktów legislacyjnych krajowych i UE dotyczących obszarów związanych z przemysłem; współpracy z branżowymi organizacjami krajowymi i zagranicznymi, w tym m.in. z: Polską Izbą Przemysłu Chemicznego, Polskim Towarzystwem Chemicznym, Federacją FATIPEC, Federacją EFCE oraz Stowarzyszeniem



Prezydium XXXII WZ SITPChem



Nowi Członkowie Honorowi SITPChem: od lewej Adam Tarniowy, Witold Gnot, Teresa Tomaszek, Anna Czumak-Bieniecka, Barbara Prusak, Stanisław Oczkowicz, na końcu Jerzy Klimczak – prezes SITPChem

Inżynierów i Techników Polskich we Francji; archiwizowania w Oddziałach dorobku indywidualnych twórców przemysłu chemicznego, w szczególności dyplomów, artykułów, publikacji, prac naukowych; aktywizowania działania Oddziałów, Komisji, Sekcji oraz funkcyjnych Zespołów Zarządu Głównego SITPChem;



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



Rozpoczęcie uroczystości Jubileuszu – poczet sztandarowy



Uczestnicy Jubileuszu

kontynuowania współpracy z Instytutem Badań Edukacyjnych w zakresie pozyskiwania programów dotyczących innowacyjnych kwalifikacji dla przemysłu chemicznego oraz nowych źródeł przychodów na rzecz działalności statutowej SITPChem; podejmowania działań zmierzających do ustanowienia nagrody „Inżynier Przemysłu Chemicznego” i utworzenia forum wymiany pomysłów/inicjatyw/informacji w ramach działalności statutowej Stowarzyszenia.

Po zakończeniu Walnego Zjazdu rozpoczęły się uroczystości związane z Jubileuszem 95-lecia SITPChem, na który zaproszono wielu gości spoza Stowarzyszenia, w tym prezesa PTChem – prof. dr hab. Izabelę Nowak, wiceprezesa FSNT-NOT – prof. dr hab. inż. Stefana Góralczyka, dyrektora Polskiej Izby Przemysłu Chemicznego – Michalinę Michniewicz, dyrektorów instytutów naukowo-badawczych, dziekanów wyższych uczelni technicznych, redaktorów czasopism naukowo-technicznych. Miło mi poinformować Czytelników, że Pani Redaktor naszego czasopisma, Małgorzata Śmieszek-Glanc, otrzymała Medal FSNT-NOT im. Feliksa Kucharzewskiego, patrona polskiego piśmiennictwa technicznego. Medal prof. dr Feliksa Kucharzewskiego (1849–1935) dziejopisarza i biografii polskiego piśmiennictwa technicznego został ustanowiony Uchwałą nr 15 Rady Krajowej FSNT w dniu 13 grudnia 1995 r.

W trakcie obchodów jubileuszu wygłoszono dwa ciekawe referaty. Pierwszy prezentujący historię zrzeszania się i wkład inżynierów w odzyskanie niepodległości i budowy państwa wygłosił wiceprezes FSNT-NOT Stefan Góralczyk. W swoim wystąpieniu przybliżył słuchaczom historię wynalazków i organizacji technicznych od czasów rozbiorów, poprzez I i II wojnę światową, aż do 1989 roku. Drugi referat, dotyczący akademickiej chemii – efektywności badań naukowych, dydaktyki i współpracy z przemysłem, wygłosiła Izabela Nowak – prezes PTChem. W podsumowaniu stwierdziła, że szansą na dobrą współpracę nauki z przemysłem są doktoraty wdrożeniowe. Program tego typu doktoratów, wprowadzony w 2017 r., wspiera przygotowanie rozpraw doktorskich przez doktorantów prowadzących działalność naukową, której wyniki mogą mieć zastosowanie w działalności danej firmy.

Na zakończenie uroczystości jubileuszowych odbył się koncert fortepianowy młodego pianisty Roberta Maciejewskiego (ur. 1998), laureata wielu konkursów pianistycznych o zasięgu ogólnopolskim oraz międzynarodowym. Robert Maciejewski jest jednym z trzech



Małgorzata Śmieszek-Glanc z Medalem FSNT-NOT im. Feliksa Kucharzewskiego



W kularach

finalistów międzynarodowego konkursu „Livorno Piano Competition” (lipiec 2021), zwycięzcą konkursu im. Godowskiego w Warszawie, uczestnikiem eliminacji do konkursu Chopinowskiego.

Małgorzata Zubielewicz



XVI Konferencja Naukowo-Techniczna PSK **PRAKTIKOR STAL-BETON'2023,**

odbędzie się w dniach 19-21.04.2023 r. w hotelu Willa Port w Ostródzie.



Coroczne konferencje PSK umożliwiają zdobycie wiedzy w zakresie nowych materiałów i technologii przeciwkorozyjnych stosowanych w różnych gałęziach przemysłu, zapoznanie się z wynikami badań prowadzonych w dziedzinie ochrony przed korozją a może, przede wszystkim, wymianę doświadczeń między inwestorami, projektantami, kadrą naukową, wykonawcami prac przeciwkorozyjnych i producentami wyrobów i sprzętu.

Potwierdzeniem uczestnictwa w konferencji będzie wydane na zakończenie zaświadczenie. Konferencja może być traktowana również jako szkolenie zwiększające i aktualizujące wiedzę personelu akredytowanych laboratoriów badawczych.

Szerszą informację nt. kosztów i zgłoszenia można znaleźć na stronie: <https://psk.org.pl/konferencje-psk2/-psk-praktikor-stal-beton-2023>

Ważne terminy konferencyjne:

Do 9.01.2023 r. – zgłaszanie tematów referatów wraz z abstraktem na adres: sekretarz@psk.org.pl

Do 13.02.2023 r. – przysłanie pełnego tekstu referatu zgodnego ze wskazówkami dla autorów (na stronie www)

Do 10.04.2023 r. – nadsyłanie prezentacji

ZGŁOSZENIE UCZESTNICTWA w promocji cenowej:

do 31.01.2023 r.

ZGŁOSZENIE UCZESTNICTWA tylko i wyłącznie:

do 05.04.2023 r.

KONTAKT: Urszula Paszek, e-mail: sekretarz@psk.org.pl



Szkolenia Instytutu Badawczego Dróg i Mostów w 2023 roku – antykorozyja stali i betonu

ANTYKOROZJA STALI – szkolenie

„Projektowanie i nadzór nad wykonywaniem zabezpieczeń antykorozyjnych na konstrukcjach stalowych”

Program kursu 1 stopnia zawiera wiadomości nt.: korozji i elektrochemii, technologii i urządzeń dotyczących różnych metod przygotowania powierzchni, zanieczyszczeniach powierzchni i metodach oceny jakości powierzchni przed malowaniem oraz materiałów malarskich.

Program kursu 2 stopnia obejmuje wiadomości nt.: materiałów malarskich ze szczególnym uwzględnieniem wyrobów ekologicznych, powłok metalowych i powłok duplex, metod badań farb i powłok, oceny powłok, normy PN-EN ISO 12944 o zabezpieczeniach antykorozyjnych, aplikacji materiałów malarskich, zużycia praktycznego wyrobów, przepisów związanych z zabezpieczeniami antykorozyjnymi oraz bezpieczeństwa pożarowego konstrukcji.

Program kursu 3 stopnia obejmuje wiadomości nt.: wad farb wynikających z przechowywania, transportu i przygotowania wyrobów, wad aplikacyjnych i degradacji powłok, projektu zabezpieczeń antykorozyjnych, specyfiki problemów korozyjnych w różnych gałęziach gospodarki, sposobach zapewnienia właściwych warunków prowadzenia prac antykorozyjnych oraz opracowywania dokumentów potrzebnych Inspektorowi Nadzoru oraz jego obowiązków.

ANTYKOROZJA BETONU – szkolenie

„Projektowanie i nadzór nad wykonywaniem zabezpieczeń antykorozyjnych na konstrukcjach betonowych”

Program kursu 1 stopnia obejmuje wiadomości nt.: obowiązujących dokumentów w zakresie antykorozyj, polimerów w zabezpieczeniach betonu, impregnacji hydrofobizującej, tendencji rozwojowych w produkcji betonów w Polsce, przygotowania powierzchni betonu, charakterystyki produktów do zabezpieczania i napraw antykorozyjnych betonu w odniesieniu do normy PN EN ISO 1504, korozji betonu i zbrojenia, diagnostyki i kontroli jakości wykonania prac antykorozyjnych przy użyciu współczesnych badań „in-situ” i zaawansowanych technik nieniszczących.

Program kursu 2 stopnia obejmuje wiadomości nt.: oceny stanu konstrukcji betonowych oraz systemów i technologii naprawczych i ochronnych, zapraw naprawczych, połączeń elastycznych, technik iniekcji, przyczyn powstawania rys, torkretów, wzmocnień, powłok antygraffiti, wady powłok, izolacji nawierzchni.

Po ukończeniu cyklu kursów wydawany jest certyfikat zbiorczy, który ma ważność 5 lat. W celu przedłużenia jego ważności o kolejne 5 lat, należy odbyć **3-dniowy kurs aktualizujący wiedzę.**

Informacje o bieżących i dodatkowych kursach: www.ibdim.edu.pl

„Projektowanie i nadzór nad wykonywaniem zabezpieczeń antykorozyjnych na konstrukcjach stalowych”:

- STAL 1/2023: 23–27 stycznia 2023 r.
- STAL 2/2023: 27 marca–01 kwietnia 2023 r.
- STAL 3/2023: 09–13 października 2023 r.

„Projektowanie i nadzór nad wykonywaniem zabezpieczeń antykorozyjnych na konstrukcjach betonowych”:

- BETON 1/2023: 13–17 lutego 2023 r.
- BETON 2/2023: 20–24 listopada 2023 r.

Przedłużenie Certyfikatu STAL-BETON/2023:
22–25 maja 2023 r.

Wynalazki

Biuletyn Urzędu Patentowego nr 30/2022

Powłoka o podwyższonej odporności antykorozyjnej

Twórcy: Danielski Jarosław · Firma: JDP sp. z o.o., Warszawa · Zgłoszenie 436699, s. 15

Sposób wzmacniania przeciwzwichniętego trzonków noży styczny-obrotowych kombajnów górniczych

Twórcy: Cheluska Piotr; Mięka Stanisław; Mięka Jarosław · Firma: Politechnika Śląska, Gliwice · Zgłoszenie 436691, s. 17

Biuletyn Urzędu Patentowego nr 31/2022

Sposób wytwarzania regranulatu polietylenowego o niskiej wilgotności i wysokiej czystości

Twórcy: Kuś Adam · Firma: KUŚ ADAM AKPOL, Rzeczycza Ziemiańska · Zgłoszenie 436792, s. 9

Sposób wytwarzania litego kompozytu poliuretanowego zawierającego biomasę i lity kompozyt poliuretanowy wytworzony tym sposobem oraz sposób wytwarzania spienionego kompozytu poliuretanowego zawierającego biomasę i spieniony kompozyt poliuretanowy wytworzony tym sposobem

Twórcy: Toporowicz Mateusz; Piszczyk Łukasz · Firma: TOPOROWICZ MATEUSZ, Wrocław · Zgłoszenie 436787, s. 9

Sposób wytwarzania kompozytowych elementów o strukturze hybrydowej, głowica do ich wytwarzania oraz element kompozytowy o strukturze hybrydowej

Twórcy: Piasecki Maciej · Firma: PIASECKI MACIEJ, Kraków · Zgłoszenie 436814, s. 10

Kompozycja do wytwarzania sztywnej pianki poliuretanowej o zmniejszonej palności

Twórcy: Członka Sylwia; Strąkowska Anna · Firma: Politechnika Łódzka, Łódź · Zgł. 436751, s. 12

Kompozycja do wytwarzania sztywnej pianki poliuretanowej o zwiększonej hydrofobowości

Twórcy: Członka Sylwia; Strąkowska Anna · Firma: Politechnika Łódzka, Łódź · Zgł.436753, s. 12

Epoksydowa kompozycja polimerowa i sposób jej otrzymywania

Twórcy: Łętowski Dariusz; Szczepaniak Barbara; Badowska Anna; Sołtysiak Joanna · Firma: ŁĘTOWSKI MICHAŁ FIRMA USŁUGOWA Q-CONTROL, Tarnobrzeg · Zgłoszenie 436771, s. 12–13

Kompozyt polimerowy do wytwarzania wyrobów o ograniczonej palności

Twórcy: Andrzejewski Jacek; Barczewski

Mateusz; Szostak Marek · Firma: Politechnika Poznańska, Poznań · Zgłoszenie 436786, s. 13

Biuletyn Urzędu Patentowego nr 32/2022

Warstwowa struktura kompozytowa oraz sposób jej wytwarzania

Twórcy: Boczkowska Anna; Dydek Kamil; Wilk Małgorzata · Firma: Polskie Zakłady Lotnicze sp. z o.o., Mielec · Zgłoszenie 436837, s. 11–12

Sposób otrzymywania superhydrofobowych powłok antyobłędzeniowych

Twórcy: Celichowski Grzegorz; Psarski Maciej; Grobelny Jarosław; Baranowska-Korczyk Anna · Firma: Uniwersytet Łódzki, Łódź · Zgłoszenie 436835, s. 16

Biuletyn Urzędu Patentowego nr 33/2022

Sposób otrzymywania mikro/mezoporowatego polimeru przewodzącego o strukturze przestrzennej grafenu i wysokiej powierzchni aktywnej

Twórcy: Kula Piotr; Niedzielski Piotr; Kaczmarek Łukasz; Szymanowski Hieronim; Kaczorowski Witold; Jastrzębski Krzysztof; Ciapa Marian; Zawadzki Piotr; Warga Tomasz; Klich Marek · Firma: Politechnika Łódzka, Łódź · Zgłoszenie 436958, s. 17

Biuletyn Urzędu Patentowego nr 34/2022

Kompozycja do wytwarzania sztywnej pianki poliuretanowej o zwiększonej hydrofobowości

Twórcy: Członka Sylwia; Strąkowska Anna; Strzelec Krzysztof · Firma: Politechnika Łódzka, Łódź · Zgłoszenie 437055, s. 16

Sposób galwanicznego nakładania powłok metalicznych na powierzchni aluminium i stopów aluminium

Twórcy: Romanik Władysław; Romanik Tomasz; Urbaniak Włodzimierz · Firma: PP-H WR sp. z o.o., Przasnysz · Zgłoszenie 437007, s. 17

Sposób cynkowania galwanicznego wyrobów stalowych przeznaczonych do nakładania powłok malarskich, zwłaszcza polimerowych

Twórcy: Romanik Władysław; Romanik Tomasz; Urbaniak Włodzimierz · Firma: PP-H WR sp. z o.o., Przasnysz · Zgłoszenie 437006, s. 17

Biuletyn Urzędu Patentowego nr 35/2022

Sposób wytwarzania wielowarstwowej powierzchni lakierowanej oraz produkt zawierający wielowarstwową powierzchnię lakierowaną

Twórcy: Szejwian Jerzy; Smus Michał; Konieczny Krzysztof; Nowak Mateusz · Firma: SCHATTDECOR sp. z o.o., Tarnowo Podgórne · Zgłoszenie 437098, s. 9

Sposób wytwarzania grafenu płatkowego metodą interkalacji i eksfoliacji grafitu

Twórcy: Zdrojek Mariusz; Daniewski Andrzej Robert; Dużyńska Anna; Ojrzyńska Milena · Firma: Politechnika Warszawska, Warszawa · Zgłoszenie 437127, s. 13

Kompozycja żywic termoutwardzalnych: winyloestrowych oraz epoksydowych utwardzalnych 2-etyloimidazolem, sposób wytwarzania tej kompozycji żywic termoutwardzalnych oraz materiały kompozytowe na bazie tej kompozycji żywic termoutwardzalnych

Twórcy: Kołomański Karol; Mąka Honorata; Osiewicz-Powęzka Małgorzata; Pilawka Ryszard · Firma: NEW ERA MATERIALS sp. z o.o., Modlniczka · Zgłoszenie 437136, s. 15

Kompozycja żywic termoutwardzalnych: winyloestrowych oraz epoksydowych utwardzalnych 2-metyloimidazolem, sposób wytwarzania tej kompozycji żywic termoutwardzalnych oraz materiały kompozytowe na bazie tej kompozycji żywic termoutwardzalnych

Twórcy: Kołomański Karol; Mąka Honorata; Osiewicz-Powęzka Małgorzata; Pilawka Ryszard · Firma: NEW ERA MATERIALS sp. z o.o., Modlniczka · Zgłoszenie 437137, s. 15

Kompozycja żywic termoutwardzalnych: nienasyconych żywic poliestrowych (nżp) oraz epoksydowych utwardzalnych 2-metyloimidazolem, sposób wytwarzania tej kompozycji żywic termoutwardzalnych oraz materiały kompozytowe na bazie tej kompozycji żywic termoutwardzalnych

Twórcy: Kołomański Karol; Mąka Honorata; Osiewicz-Powęzka Małgorzata; Pilawka Ryszard · Firma: NEW ERA MATERIALS sp. z o.o., Modlniczka · Zgłoszenie 437138, s. 15–16

Biuletyn Urzędu Patentowego nr 36/2022

Sposób pokrywania wszczepialnego urządzenia medycznego powłoką grafenu oraz zastosowanie tego sposobu

Twórcy: Hreniak Dariusz; Hasiak Mariusz; Wawrzyńska Magdalena; Boiko Vitalii · Firma: CARBONMED sp. z o.o., Wrocław · Zgłoszenie 437224, s. 8

Roczny spis artykułów naukowych, technicznych i promocyjnych



Nr 1/2022

ARTYKUŁY NAUKOWE

Użytkowanie i naprawy betonu eksploatowanego w silnie agresywnym środowisku

— P. Woyciechowski, G. Adamczewski, P. Łukowski, s. 2

Światłoczułe barwniki organiczne o właściwościach luminescencyjnych – teoria i zastosowanie — A. Duda, B. Kopyciński, s. 12

OCHRONA PRZED KOROZJĄ W PRAKTYCE

Ekspertyza i projekt naprawy konstrukcji żelbetowej zabytkowego wiaduktu im. ks. J. Poniatowskiego w Warszawie

— T. Kordjak, s. 20

ARTYKUŁY PROMOCYJNE Metody ochrony powierzchni przed erozją kawitacyjną — R. Masek, s. 26



Nr 2/2022

OD REDAKCJI Edukacja i świadomość korozyjna, s. 36

ARTYKUŁY NAUKOWE

Application of thermal spray technologies in anticorrosive coatings: a short review — A. Duda, B. Kopyciński, s. 37

Corrosion tests of metal pipes in drinking water systems using electrochemical methods— O. R. Adetunji, M. A. Oyelowo, N. O. Adekunle, A. I. Adeogun, I.K. Okediran, s. 43

OCHRONA PRZED KOROZJĄ W PRAKTYCE

Dylemat inspektora malarskiego: Jak nadzorować aplikację pasywnego pęczniającego systemu ogniochronnego — A. Głębowicz, s. 50

ARTYKUŁY PROMOCYJNE Ochrona powłokowa konstrukcji stalowych, s. 53

Premix Sp. z o.o – producent innowacyjnych materiałów dla budownictwa inżynierskiego, komunikacyjnego i hydrotechnicznego, s. 54

Polskie Stowarzyszenie Korozyjne – edukacja i integracja, s. 56

BELSE dla przemysłu, s. 58

Kursy FROSIO w języku polskim, certyfikacja wg FROSIO, kursy personelu antykorozyjnego, szkolenia – prowadzone przez SLV-GSI Polska oraz SLV Duisburg, s. 59

Ocena trwałości wyrobów według normy ISO 12944 – kategorie korozyjności oraz okresy trwałości, s. 60

Antykorozyja stali i betonu. Szkolenia Instytutu Badawczego Dróg i Mostów w 2022 roku, s. 62



Nr 3/2022

ARTYKUŁY NAUKOWE

Results of experimental development work on innovative recycling of waste jelly-filled copper-core cables with a steel suspension wire — J. Bajorek, A. Gardela, s. 68

Wpływ stężenia BRJ na właściwości ochronne powłok silanowych na bazie winylotrójmetoksyilanu wytworzonych na stalach X20Cr13 i 41Cr4 — A. Kucharczyk, L. Adamczyk, s. 83

Wpływ solanki na destrukcję powłok epoksydowych — D. Kotnarowska, A. Żabińska, s. 88

OCHRONA PRZED KOROZJĄ W PRAKTYCE

Połączenie zapewniające lepszą produktywność i konkurencyjność, s. 96

ARTYKUŁY PROMOCYJNE Badania korozyjne – Laboratorium Pomiarowe Agencji Anticorr Gdańsk, s. 94



Nr 4/2022

ARTYKUŁY NAUKOWE

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

Powłoki ochronne na bazie winylotrójmetoksyilanu (VTMS) z dodatkiem surfaktantu (Triton X-100) do zastosowań w implantologii — O. Kierat, A. Dudek, L. Adamczyk, s. 107

Porównanie mikrostruktury i odporności na korozję powłok natrykiwanych metodą HVOF (high velocity oxy fuel) na podłożu ze stopu magnezu — J. Jaworska, M. Gruszka, M. Nabrdalik, M. Marcinkowski, W. Mikolejko, E. Augustyn, E. Jonda, A. Maciej, A. Kiljan, s. 112

OCHRONA PRZED KOROZJĄ W PRAKTYCE

Połączony, zautomatyzowany system czyszczenia strumieniowo-ściernego poprawia jakość i obniża koszt, s. 124

ARTYKUŁY PROMOCYJNE

Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników – działalność naukowo-badawcza Centrum Farb i Tworzyw w Gliwicach, s. 126

RUBICOAT® – modułowe rozwiązanie, s. 130



We protect and
beautify the world™

**Innowacyjne rozwiązania
techniczne**

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



Nr 5/2022

ARTYKUŁY NAUKOWE

- Strukturalne aspekty korozji zmęczeniowej ocynkowanych elementów złącznych — M. B. Lachowicz, M. M. Lachowicz, s. 140
 Powłoki cynkowe otrzymywane metodą bezkontaktowo-gazową na elementach gwintowanych — J. Sipa, M. Moneta, s. 146
 Effect of electrochemical treatment in eutectic solvent and deposition of SiO₂ sol-gel coating on corrosion resistance of 316L steel in Ringer's solution — A. Mazur-Nowacka, M. Marczewski, Włodzimierz Tylus, B. Szczygieł, J. Chęćmanowski, s. 152

ARTYKUŁY PROMOCYJNE

- Najlepsze dostępne technologie do instalacji odpylania w cynkowniach i system MikroPul-Assist – monitoring zdalny w czasach zdalnej pracy, s. 158
 Leratens® AV Plus i Leratens® AV Ultra – wielofunkcyjne dodatki do kąpeli trawiących, s. 160
 Studia podyplomowe „Farby i lakiery proszkowe – technologia wytwarzania, aplikacja, zastosowanie”, s. 164



Nr 6/2022

ARTYKUŁY NAUKOWE

- Estimation of extended durability of concrete members with galvanized steel reinforcement based on measured corrosion rates — M. Jaśniok, s. 172
 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
 Natryskiwane metodą APS powłoki hydroksyapatytowe do zastosowań w implantologii — A. Dudek, s. 182
 Badania właściwości antykorozyjnych i antyosadowych kwasów N-alkilaminometylofosfonowych — M. Klakočar-Ciepacz, A. Broł, J. Korotyszewski, A. Rolkiwicz, s. 186

OCHRONA PRZED KOROZJĄ W PRAKTYCE

- Czyszczenie strumieniowe sprężyn przed nałożeniem powłoki, s. 198

ARTYKUŁY PROMOCYJNE

- Naprawy oraz ochrona urządzeń HVAC kompozytami polimerowymi — R. Masek, s. 193



Nr 7/2022

ARTYKUŁY NAUKOWE

- Porównanie odporności korozyjnej powłok cynkowych otrzymanych w kąpielach z dodatkiem Al, Ni, Pb, Bi i Sn — H. Kania, M. Saternus, J. Kudláček, M. Zoubek, s. 203
 Anthocyanins – corrosion inhibitors straight from nature — B. Kopyciński, A. Duda, s. 216
 Właściwości ochronne niskotemperaturowych poliuretanowych lakierów proszkowych na bazie żywic akrylowych — K. Pojnar, B. Pilch-Pitera, D. Czachor-Jadacka, Ł. Florczak, s. 222

OCHRONA PRZED KOROZJĄ W PRAKTYCE

- Michał Sędziwój – król alchemików i pierwszy wielki polski chemik — M. Umiński, s. 232



Nr 8/2022

OD REDAKCJI

- Zagrożenie COVID-19, wykorzystanie komunikacji zdalnej i konferencja PKEOpK SEP, s. 240

ARTYKUŁY NAUKOWE

- Powłoki izolacyjne a naprężeniowe pękanie korozyjne stalowych gazociągów – część II — M. Fiedorowicz, s. 242
 Application of diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy for the detection of bacterial biomarkers in dry corrosion deposits — J. Turek-Szytow, A. Hrynyszyn, B. Cwalina, s. 251

OCHRONA PRZED KOROZJĄ W PRAKTYCE

- Czy potrzebne jest kształcenie inżynierów chemików w zakresie korozji i ochrony przed korozją? — M. Klakočar-Ciepacz, s. 258

ARTYKUŁY PROMOCYJNE

- Ochrona przeciwkorozyjna połączeń kołnierzowych — R. Masek, s. 262



Nr 9/2022

ARTYKUŁY NAUKOWE

Badania kwalifikacyjne ochronnych systemów malarskich na konstrukcje morskie (offshore) według PN-EN ISO 12944-9 — I. Kuncze, A. Królikowska, s. 282

Wpływ promieniowania UV na destrukcję powłok akrylowo-epoksydowych nadwozi samochodowych — D. Kotnarowska, P. Urban, s. 286

OCHRONA PRZED KOROZJĄ W PRAKTYCE

Długi okres eksploatacji jest kluczowy dla zrównoważonych budynków – stale GreenCoat® spełniają najwyższe normy dotyczące promieniowania UV i korozji, s. 293

ARTYKUŁY PROMOCYJNE

PPG PHENGUARD® 985 – fenolowo-epoksydowa powłoka zbiornikowa klasy premium, która zapewnia odporność chemiczną w rozszerzonym zakresie, s. 294

Kategorie korozyjności jako kluczowy element doboru badań symulacyjnych w ocenie trwałości wyrobów według normy ISO 12944, s. 296

Poprawa sprawności pomp i turbin wodnych — R. Masek, s. 299

Farby przeciwrzdzewne i zestawy farb produkowane przez Polifarb Łódź, s. 302

Powłoki malarskie firmy PPG, s. 303

Farby polecane przez VESTOCOR Polska Sp. z o. o., s. 304



Nr 10/2022

ARTYKUŁY NAUKOWE

The influence of selected plasma spraying parameters on microstructure and porosity of molybdenum coatings

— T. Kubaszek, P. Zgódka, A. Słyś, M. Góral, M. Drajewicz, s. 312

Trudności i sukcesy w recepturowaniu wodnych gruntów cynkowych — A. Królikowska, L. Komorowski, M. Urbański, M. Zubielewicz, E. Langer, K. Krawczyk, L. Aktas, M. Wanner, I. Gajecka, s. 316

OCHRONA PRZED KOROZJĄ W PRAKTYCE

Wydajna, zrównoważona i elastyczna obróbka powierzchniowa spełniająca określone wymagania, s. 321

ARTYKUŁY PROMOCYJNE

Kursy FROSIO w języku polskim, certyfikacja wg FROSIO, kursy personelu antykorozji, szkolenia – prowadzone przez SLV-GSI

Polska oraz SLV Duisburg, s. 323

Leraclen® ATR i Lerabilt® 268 – niskotemperaturowe, alkaliczne produkty do odtłuszczenia przed cynkowaniem ogniowym i galwanicznym, s. 324



Nr 11/2022

OD REDAKCJI

Korozyjne wspomnienia zaduszkowe, s. 339

ARTYKUŁY NAUKOWE

Electrochemical characterization of C45 carbon black-H3PMo12O40--polyvinylidene fluoride system — K. Giza, s. 340

Possibility of obtaining lanthanum doped nickel coatings from baths based on deep eutectic solvents — A. Niciejewska, W. Tylus, M. Marczewski, K. Winiarska, B. Szczygieł, J. Winiarski, s. 344

Electrochemical investigations on corrosivity of de-icing liquids for railway infrastructure — K. Brzóska, D. Sikorska, S. Krakowiak, s. 350

OCHRONA PRZED KOROZJĄ W PRAKTYCE

Dipsol AllPass – uniwersalna pasywacja dla Twoich powierzchni, s. 356

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

Mniejszy jednostkowy koszt mycia dzięki wyższej wydajności i niższemu zużyciu energii, s. 376

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



Nr 12/2022

OD REDAKCJI

Podsumowanie 2022 roku

ARTYKUŁY NAUKOWE

Enhancement of corrosion resistance of stainless steel with Zn doped silane coatings — E. Owczarek, s. 373

Resistance of geopolymers to chemical aggression. Literature study — B. Słomka-Słupik, P. Wiśniewska, s. 378

ARTYKUŁY PROMOCYJNE

Technologie galwaniczne dla oszczędności i wydajności, s. 395



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

Autorzy 2022

Adamczewski Grzegorz	1/2022	Kazimierska Anna	11/2022	Okediran Iliyas K.	2/2022
Adamczyk Lidia	3/2022, 4/2022	Kierat Oliwia	4/2022	Owczarek Edyta	12/2022
Adekunle Nurudeen O.	2/2022	Kilian Anna	4/2022	Oyelowo Mojisola A.	2/2022
Adeogun Abideen I.	2/2022	Klakočar-Ciepacz Magdalena ...	6/2022, 8/2022	Pilch-Pitera Barbara	5/2022, 7/2022
Adetunji Olayide R.	2/2022	Komorowski Leszek	10/2022	Pojnar Katarzyna	7/2022
Aktas Lukas	11/2022	Kopyciński Bartosz ...	1/2022, 2/2022, 7/2022	Rolkiewicz Aleksandra	6/2022
Augustyn Ewelina	4/2022	Kordjak Tomasz	1/2022	Saternus Mariola	7/2022
Bajorek Jerzy	3/2022	Korotyszewski Jacek	6/2022	Sikorska Dorota	11/2022
Brol Anna	6/2022	Kotnarowska Danuta	3/2022, 9/2022	Sipa Jacek	5/2022
Brzóska Karolina	11/2022	Krakowiak Stefan	11/2022	Słomka-Słupik Barbara	12/2022
Chęcmanowski Jacek	5/2022	Krawczyk Katarzyna	10/2022	Słyś Anita	10/2022
Czachor-Jadacka Dominika	7/2022	Królikowska Agnieszka ...	9/2022, 10/2022	Surowiec Michał	5/2022
Drajewicz Marcin	10/2022	Kubaszek Tadeusz	10/2022	Szczygieł Bogdan	5/2022, 11/2022
Duda Alicja	1/2022, 2/2022, 7/2022	Kucharczyk Aleksandra	3/2022	Świerczyński Tomasz	5/2022
Dudek Agata	4/2022, 6/2022	Kudláček Jan	7/2022	Tylus Włodzimierz	5/2022, 11/2022
Fiedorowicz Marek	8/2022	Kuncel Izabela	9/2022	Tymińska-Ładziak Marzena	11/2022
Florczak Łukasz	7/2022	Lachowicz Maciej B.	5/2022, 8/2022	Umiński Maciej	7/2022
Frąckowiak Sandra	4/2022	Lachowicz Marzena M.	5/2022, 8/2022	Urban Paulina	9/2022
Gajecka Iwona	10/2022	Langer Ewa	10/2022	Urbaniak Włodzimierz	11/2022
Gardeła Andrzej	3/2022	Lukas Aktas	10/2022	Urbański Mariusz	10/2022
Giza Krystyna	11/2022	Łukowski Paweł	1/2022	Wanner Matthias	10/2022
Głębowicz Andrzej	2/2022	Maciej Artur	4/2022	Winiarska Katarzyna	11/2022
Góral Marek	10/2022	Marcinkowski Marcin	4/2022	Winiarski Juliusz ...	4/2022, 6/2022, 11/2022
Gralak Eryk	6/2022	Marczewski Marek ...	4/2022, 5/2022, 11/2022	Wiśniewska Paulina	12/2022
Gruszka Magdalena	4/2022	Masek Roman ...	1/2022, 6/2022, 8/2022, 9/2022	Woyciechowski Piotr	1/2022
Hoffman Adrianna	6/2022	Mazur-Nowacka Anna	5/2022	Ziuziakowski Kamil	11/2022
Jaworska Justyna	4/2022	Mikołajko Wojciech	4/2022	Zgódka Patrycja	10/2022
Jaśniok Mariusz	6/2022	Moneta Marcin	5/2022	Zoubek Michał	7/2022
Jonda Ewa	4/2022	Nabrdalik Monika	4/2022	Zubielewicz Małgorzata	10/2022
Kania Henryk	7/2022	Niciejewska Anna	11/2022	Żabińska Aleksandra	3/2022

Lista Recenzentów 2022

Adetunji Olayide R.	Jasik Anna	Nuckowski Paweł	Strzyż Petr
Bordziłowski Jacek	Jaroń Artur	Owczarek Edyta	Szczucka-Lasota Bożena
Brojanowska Agnieszka	Kania Henryk	Pierożyński Bogusław	Szweda Zofia
Ciepacz Ireneusz	Kępnia Maja	Pilch-Pitera Barbara	Szymański Krzysztof
Dercz Grzegorz	Królikowska Agnieszka	Radek Norbert	Szyprowski Andrzej
Drabik Jolanta	Kuziak Justyna	Schauer Thadeus	Topolska Santina
Dudek Agata	Lachowicz Marzena	Simka Wojciech	Węgrzynkiewicz Sylwia
Felis Ewa	Lamparski Piotr	Słomka-Słupik Barbara	Woyciechowski Paweł
Giza Krystyna	Langer Ewa	Sobiecka Elżbieta	Zubielewicz Małgorzata
Gnot Witold	Maciej Artur	Sokółski Wojciech	Zybura Adam
Góral Marek	Matula Grzegorz	Sozańska Maria	
Gutarowska Beata	Napłocha Krzysztof	Stanaszek-Tomal Elżbieta	
Iwaniak Aleksander	Nawrat Ginter	Stryszewska Teresa	

Procedura recenzowania materiałów autorskich publikowanych w czasopiśmie „Ochrona przed Korozją”

- 1) Po zakwalifikowaniu artykułu naukowego jako zgodnego z profilem czasopisma, Redaktor Naczelny dokonuje wyboru dwóch Recenzentów spośród autorytetów uznanych w danej dziedzinie, przy czym wybrany Recenzent – najlepiej z tytułem naukowym profesora lub doktora habilitowanego – musi gwarantować:
 - niezależność opinii,
 - brak konfliktu interesów, wyrażający się w szczególności brakiem relacji osobistych bądź służbowych z Autorem artykułu,
 - zachowanie poufności co do zawartości merytorycznej materiałów, jak i opinii o nich.
- 2) Po wyborze Recenzentów, Redaktor Naczelny kieruje do nich pisemną ofertę, do której dołącza opis lub streszczenie artykułu zakwalifikowanego do recenzji, określając równocześnie wymagany zakres recenzji i termin jej sporządzenia.
- 3) Po przyjęciu oferty przez Recenzentów, Redakcja wysyła im pełen tekst artykułu wymagającego recenzji wraz z formularzem recenzji obowiązującym w tej Redakcji.
- 4) Personalia Recenzenta są niejawnie i mogą być odtajnione wyłącznie na prośbę Autora i za zgodą Recenzenta w przypadku recenzji negatywnej lub artykułu zawierającego elementy dyskusyjne. Raz w roku Redakcja zamieszcza w czasopiśmie pełną listę Recenzentów, z którymi współpracuje.
- 5) Recenzent przekazuje sporządzoną recenzję w postaci elektronicznej na adres mailowy Redakcji podany na formularzu recenzji. Po wpłynięciu recenzji, Sekretarz Redakcji:
 - informuje Autora o jej wpłynięciu (w przypadku recenzji nie wymagającej poprawek lub konieczności wprowadzenia tylko drobnych zmian o charakterze redakcyjnym),
 - kieruje recenzję zawierającą uwagi krytyczne do Autora, który dokonuje wymaganych poprawek, a w przypadku uwag, z którymi się nie zgadza – przygotowuje odpowiedź na recenzję,
 - kieruje ponownie artykuł do Recenzenta po wprowadzeniu przez Autora zmian – jeżeli Recenzent stwierdzi konieczność ponownej recenzji.
- 6) Decyzję ostateczną o druku artykułu naukowego podejmuje Redakcja na podstawie analizy uwag zawartych w recenzji i ostatecznej wersji artykułu dostarczonej przez Autora.
- 7) W przypadku jednej recenzji dyskwalifikującej artykuł, Redaktor Naczelny podejmuje decyzję o odrzuceniu pracy bądź kieruje artykuł do innego Recenzenta. W przypadku dwóch recenzji dyskwalifikujących artykuł, Redaktor Naczelny odrzuca pracę.
- 8) Końcowa wersja artykułu (po złamaniu) zostaje wysłana do Autora.
- 9) Teksty o charakterze nienaukowym nie wymagają recenzji i są kwalifikowane do druku bezpośrednio przez Redaktora Naczelnego.

Wskazówki dla Autorów

Tematyka czasopisma

Nasze czasopismo drukuje oryginalne artykuły naukowe dotyczące wszystkich dziedzin ochrony przed korozją i korozją: zjawisk korozyjnych, metod badań, technologii ochrony przed korozją – farb, ochrony elektrochemicznej, warstw konwersyjnych, powłok metalicznych, inhibitorów korozji, tworzyw sztucznych, galwanizacji, korozji metali, betonu, drewna, korozji mikrobiologicznej, inżynierii korozyjnej. Nie akceptujemy artykułów nie związanych z ww. tematyką.

Złożenie artykułu

Prosimy o przesłanie artykułu e-mailem na adres: redakcja@ochronaprzekorozja.pl Artykuł powinien zawierać: tytuł w językach polskim i angielskim, imiona i nazwiska autorów z ich afiliacjami, numery ORCID autorów, streszczenie artykułu i słowa kluczowe w j. polskim i angielskim, podpisy do zdjęć i ilustracji w j. polskim i angielskim, tekst (format IMRAD), informację o finansowaniu (w razie potrzeby), bibliografię wg wskazówek redakcji. Prosimy również o przesłanie adresu e-mail i krótkiej notki zawodowej autorów do opublikowania wraz z artykułem. Ryciny (rysunki, wykresy, zdjęcia) mogą być w treści artykułu lub oddzielnie.

Redakcja przyjmuje do publikacji tylko prace oryginalne, nie publikowane wcześniej w innych czasopismach ani materiałach konferencji (kongresów, sympozjów), chyba, że publikacja jest zama-

wiana przez redakcję. Artykuł przekazany do redakcji nie może być wcześniej opublikowany w całości lub części w innym czasopiśmie, ani równocześnie przekazany do opublikowania w nim. Fakt nadesłania pracy do redakcji uważa się za jednoznaczny z oświadczeniem Autora, że warunek ten jest spełniony.

Autorzy materiałów nadesłanych do publikacji w czasopiśmie są odpowiedzialni za przestrzeganie prawa autorskiego – zarówno treść pracy, jak i wykorzystywane w niej ilustracje czy zestawienia powinny stanowić własny dorobek Autora lub muszą być opisane zgodnie z zasadami cytowania, z powołaniem się na źródło cytatu. Z chwilą otrzymania artykułu przez redakcję następuje przeniesienie praw autorskich na Wydawcę, która ma odtąd prawo do korzystania z utworu, rozporządzania nim i zwielokrotniania dowolną techniką, w tym elektroniczną oraz rozpowszechniania dowolnymi kanałami dystrybucyjnymi. Redakcja nie zwraca materiałów nie zamówionych oraz zastrzega sobie prawo redagowania i skracania tekstów i do dokonywania streszczeń. Redakcja nie odpowiada za treść materiałów reklamowych.

Zachęcamy do zapoznania się ze wskazówkami EASE (European Association of Science Editors) dla autorów i tłumaczy artykułów naukowych publikowanych w języku angielskim. Dostępne są na stronie: <http://www.ochronaprzekorozja.pl/dla-autorow.html>



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

POŁĄCZENIE sił to POCZĄTEK,
POZOSTANIE razem to POSTĘP,
WSPÓLNA praca to
SUKCES



*Wszystkim czytelnikom, reklamodawcom
oraz autorom współtworzącym
nasze wydania
DZIĘKUJEMY za to,
że jesteście z **NAMI***

