tom 65
3 • 2022
marzec
ISSN 0473-7733
e-ISSN 2449-9501
cena 44 zł (w tym 8% VAT)

MIESIĘCZNIK

ochrona przed korozją

Corrosion Protection

WYDAWNICTWO SIGMA-NOT

GALVANO PARTNERS

DOSKONAŁE POWIERZCHNIE TO NASZA PASJA

NAJNOWSZA TECHNOLOGIA WYSOKOCZĘSTOTLIWOŚCIOWA

PROSTOWNIKI

plating electronic

ZALETY:

- **niedokładność regulacji < 1 %** - lepsza jakość dzięki poprawie powtarzalności procesu. Dokładniejsza regulacja prądu i napięcia
- **tętnienie resztkowe < 1 %** - korzyści jakościowe w wielu procesach galwanicznych
- **kompaktowa budowa** - mniejsze zapotrzebowanie na miejsce, a co za tym idzie niższe straty mocy dzięki możliwości instalacji bezpośrednio przy wannach procesowych
- **współczynnik mocy do 0,99** - oszczędność energii dzięki lepszej jakości i zredukowany składnik mocy biernej
- **współczynnik efektywności 92%** - niskie zużycie energii prowadzące do oszczędności kosztów procesowych
- **dwustanowiskowe** - więcej wolnego miejsca i niższe koszty zakupu

www.galvanopartners.pl 42 250 82 30

Targi Kielce
exhibition & congress centre
30 LAT YEARS

EXPO-SURFACE

XII Targi Technologii Antykorozyjnych oraz Ochrony Powierzchni

5-7 / 04 / 2022

Przyjedź i spotkaj liderów branży.
Rozwiń swój biznes!

expo-surface.pl

Godziny otwarcia ekspozycji:
5.04.2022 r.: 09.00 – 17.00
6.04.2022 r.: 09.00 – 17.00
7.04.2022 r.: 09.00 – 15.00

ochrona przed korozją
Corrosion Protection
3·2022 ROK 65.
Miesięcznik
Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego
ISSN 0473-7733 • e-ISSN 2449-9501

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
Redaktor językowy: mgr Jacek Leszczyński – jęz. pol.
Redaktor językowy: mgr Grzegorz Sosna – jęz. ang.
Redaktor statystyczny: mgr inż. Anna Tramś

RADA NAUKOWA/SCIENTIFIC COUNCIL:
prof. dr hab. inż. Witold Gnot, *Polska*
prof dr hab. Henryk Bala, *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*
prof. Andréa Kalendová, *Czechy*
prof. dr hab. inż. Jacek Kijeński, *Polska*
prof. Niki Kouloumbi, *Grecja*
dr Olga Kulikova, *Rosja*
mgr inż. Józef Kozieł, *Polska*
dr inż. Agnieszka Królikowska, *Polska*
dr inż. Andrzej Królikowski, *Polska*
prof. Vesna B. Mišković-Stanković, *Serbia*
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 Zakroczymski, *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).

POLSKIE STOWARZYSZENIE KOROZYJNE — Czasopismo wydawane we współpracy z Polskim Stowarzyszeniem Korozyjnym

EFC — 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: e-mail: 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.

W NUMERZE / CONTENTS

ARTYKUŁY NAUKOWE / RESEARCH ARTICLES

Results of experimental development work on innovative recycling of waste jelly-filled copper-core cables with a steel suspension wire 68
Wyniki eksperymentalnych prac rozwojowych dotyczących innowacyjnego recyklingu odpadów kabli żelowanych z żyłami miedzianymi i ze stalową linką nośną
— J. Bajorek, A. Gardeła

Wpływ stężenia BRJI na właściwości ochronne powłok silanowych na bazie winylotrójmetoksysilanu wytworzonych na stalach X20Cr13 i 41Cr4 83
The influence of BRJI concentration on the protective properties of vinyltrimetoxysilane-based coatings made on X20Cr13 and 41Cr4 steels
— A. Kucharczyk, L. Adamczyk

Wpływ solanki na destrukcję powłok epoksydowych 88
The influence of brine on the destruction of epoxy coatings
— D. Kotnarowska, A. Żabińska

ARTYKUŁY PROMOCYJNE / SPONSORED CONTENT

Badania korozyjne – Laboratorium Pomiarowe Agencji Anticorr Gdańsk 94

OCHRONA PRZED KOROZJĄ W PRAKTYCE / CORROSION PROTECTION IN PRACTICE

Połączenie zapewniające lepszą produktywność i konkurencyjność 96

WYDARZENIA

Konferencja i bezpłatne wykłady organizowane przez SITPChem 97

WYDAWNICTWA

Pigmenty i wypełniacze. Wpływ upakowania fazy stałej na właściwości wyrobów lakierowych 98

Czasopisma związane z tematyką korozji (cz. 9) 99

Z PRASY TECHNICZNEJ

Cynkowe powłoki systemu duplex na mosty stalowe 100
Korozja powodowana przez mikroorganizmy – czy jest jakiś postęp

MATERIAŁY • URZĄDZENIA • TECHNOLOGIE

Wynalazki. Biuletyn Urzędu Patentowego Nr 38,39/2021, 1,2,4,5/2022 III okł.

PPG 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

JERZY BAJOREK
ORCID: 0000-0002-6784-5249
RADO Sp. z o.o., Ławnica 240, 39-331 Chorzelów

ANDRZEJ GARDEŁA
ORCID: 0000-0003-4719-5661
Department of Chemical Technologies and Environmental Protection, Research and Development Centre for Mining of Chemical Raw Materials „CHEMKOP" Sp. z o.o., ul. J. Wybickiego 7, 31-261 Kraków

DOI: 10.15199/40.2022.3.1

Results of experimental development work on innovative recycling of waste jelly-filled copper-core cables with a steel suspension wire

Wyniki eksperymentalnych prac rozwojowych dotyczących innowacyjnego recyklingu odpadów kabli żelowanych z żyłami miedzianymi i ze stalową linką nośną

The paper describes the results of experimental development work carried out at the company RADO Sp. z o.o., which has resulted in the development of a technique for obtaining dendritic copper powders from copper granules extracted from waste jelly-filled copper-core cables with a steel suspension wire. The process is carried out in a single manufacturing operation. The research work was performed as part of a project co-financed by the Intelligent Development Operational Programme 2014-2020, Measure 1.2 „Sector R&D programmes" managed by the National Centre for Research and Development in Warsaw. After performing key experimental work and obtaining promising research results, the project was completed in 2019 in accordance with the financing agreement. The performed research confirmed the feasibility of constructing a novel semi-technical production line for obtaining dendritic copper powders of different granulations at a production volume of 8 Mg/month. The powders are high quality market products and are obtained in a single process involving the conversion of cable waste, which is otherwise uneconomic to process in a recycling regime. The publication was prepared in accordance with the beneficiary's obligations regarding the dissemination of industrial research findings and in accordance with the agreement on development work co-financing. The research carried out indicates the technological possibilities of recycling difficult-to-recycle cable waste. The process makes it possible to obtain marketable products in a single waste-to-product operation, reconciles economy with environmental protection and meets the objectives of a Circular Economy . The research results bear the characteristics of novelty and, as such, have been used to develop patent claims. In February 2019, the invention was filed with the Polish Patent Office under number P-429083.

Keywords: cable recycling, process innovation, dendritic copper powder, development research results, PO IR NCBiR.

Omówiono wyniki eksperymentalnych prac rozwojowych realizowanych w firmie RADO Sp. z o.o., które prowadzą do opanowania produkcji dendrytycznych proszków miedzi z granulatu miedzi uzyskiwanego z odpadów kabli i przewodów z żelem hydrofobowym i ze stalową linką nośną w jednym procesie technologicznym. Prace badawcze wykonano w ramach projektu dotowanego ze środków Programu Operacyjnego Inteligentny Rozwój 2014-2020, Działania 1.2 „Sektorowe programy B+R" będącego w dyspozycji Narodowego Centrum Badań i Rozwoju w Warszawie. Po wykonaniu kluczowych prac eksperymentalnych i uzyskaniu obiecujących wyników badań, projekt zakończono w 2019 r. zgodnie z umową o jego finansowaniu. Wykonane badania potwierdziły możliwość zbudowania w skali półtechnicznej nowatorskiej linii wytwarzającej dendrytyczne proszki miedzi o różnych granulacjach i o wielkości produkcji 8 Mg/miesiąc, które są wysokojakościowymi produktami rynkowymi, w jednym procesie przetwarzania nieopłacalnych w recyklingu odpadów kablowych. Publikacja została opracowana zgodnie z obowiązkami beneficjenta dotyczącymi rozpowszechniania wyników badań przemysłowych i wynikającymi z umowy o dofinansowaniu prac rozwojowych. Przeprowadzone badania wskazują na technologiczne możliwości recyklingu trudnych do przetworzenia odpadów kablowych z jednoczesnym uzyskaniem produktów rynkowych w jednym procesie przetwarzania typu odpad-produkt, dającym możliwość pogodzenia procesu gospodarczego z dbałością o środowisko, nazywanego Gospodarką Obiegu Zamkniętego (GOZ). Analiza końcowa otrzymanych wyników pozwala na uznanie ich za noszące znamiona nowości i posłużyły do opracowania zastrzeżeń patentowych. W lutym 2019 roku zgłoszono wynalazek do UPRP o numerze P-429083.

Słowa kluczowe: recykling kabli, innowacje procesowe, dendrytyczny proszek miedzi, wyniki badań rozwojowych, PO IR NCBiR.

Inż. Jerzy Bajorek, ukończona uczelnia: Politechnika Rzeszowska, Wydział Elektryczny; miejsce pracy: Główny Inżynier, RADO Sp. z o.o., Ławnica 240, 39-331 Chorzelów; zainteresowania zawodowe: elektrotechnika, inżynieria recyklingu, wdrażanie innowacji procesowych i produktowych, transfer technologii, poszukiwanie i tworzenie rozwiązań technicznych i technologicznych, energia
Jerzy Bajorek, Eng., graduated from the Rzeszów University of Technology, Faculty of Electrical Engineering; job title: Chief Engineer at RADO Sp. z o.o., Ławnica 240, 39-331 Chorzelów; professional interests: electrical engineering, recycling engineering, implementation of process and product innovations, technology transfer, searching and creating technical and manufacturing solutions, energy
E-mail: jbajorek@radogrupa.pl

Andrzej Gardeła, Eng.D., graduated from the Silesian University of Technology in Gliwice, Faculty of Chemistry, specialisation: applied electrochemistry. Doctorate (2001): Silesian University of Technology in Gliwice, Faculty of Chemistry, industrial electrochemistry; place of work: Research and Development Centre for Mining of Chemical Raw Materials CHEMKOP Sp. z o.o. Kraków, Head of Department of Chemical Technologies and Environmental Protection; professional interests: process and electrode materials engineering, novel chlorine production methods, mass transport issues in membrane and membrane systems, photovoltaics
Dr inż. Andrzej Gardeła, ukończona uczelnia: Politechnika Śląska w Gliwicach, Wydział Chemiczny, specjalność: elektrochemia stosowana. Doktorat (2001): Politechnika Śląska w Gliwicach, Wydział Chemiczny, elektrochemia przemysłowa; miejsce pracy: Ośrodek Badawczo-Rozwojowy Górnictwa Surowców Chemicznych CHEMKOP Sp. z o.o. Kraków, Kierownik Zakładu Technologii chemicznych i Ochrony Środowiska; zainteresowania zawodowe: inżynieria procesów i materiałów elektrodowych, nowatorskie metody wytwarzania chloru, zagadnienia dotyczące transportu masy w układach diafragmowych i membranowych, fotowoltaika
E-mail: andrzej.gardeła@chemkop.pl

Otrzymano / Received: 17.12.2021. Przyjęto / Accepted: 21.02.2022

1. Introduction

In 2017, the company RADO Sp. z o.o., which for many years has been active in the field of cable waste processing, submitted an application for the co-financing of a project entitled "Development of a technology for the recycling of copper from waste jelly-filled cables and conductors with a steel suspension wire, enabling the production of dendritic copper powders in a single process". The funding was provided by the National Centre for Research and Development in Warsaw from Measure 1.2 "Sectoral R&D programmes" of the 2014-2020 Intelligent Development Operational Programme.

The grant competition held by the NCBiR Panel of Experts confirmed the world-class innovation of the project and granted a 40% subsidy to cover the costs of project implementation.

The aim of the project was to develop, build and test the economic and environmental performance of a semi-technical scale production line for recycling copper from waste jelly-filled cables and conductors with a steel suspension wire. The line would enable the production of dendritic copper powders at a production volume of 8 Mg/month in a single process.

Three primary research stages were planned to confirm the success of the project:

1. Using "difficult to recycle" input material to obtain pure copper granulate, i.e. a material that is comparable in its class on the copper waste market to group 1.01 waste, namely copper with a minimum content of 99.90% in class 1.01K commonly referred to as the "millbera" class, and class 1.01.1, commonly referred to as pure copper chunk [1], or in the case of one of the regional scrap companies, known as "Cu Millbera" or "Cu Luminous"[2].
2. Design and construction of an electrolyser equipped with anodes utilising copper granulate instead of solid copper electrodes.
3. Construction of an electrolysis system capable of continuous production of dendritic copper powder by means of the aforementioned anodes, which simultaneously eliminates the drawbacks of typical powder production technology that utilises solid copper anodes: i.e. gradual loss of anode active surface, the need to interrupt the electrolysis process to replace used anodes with new ones and the need to remelt anode waste an prepare new electrodes.

The key advantages of the technology being developed included:

– cost-effectiveness of recycling waste in the form of jelly-filled copper cables with a steel suspension wire,
– energy and economic savings,
– disposal of the need to interrupt the electrolytic process of producing copper powder in order to change the anodes,
– launching a new product on the market in the form of dendritic copper powders of various granulations.

The input material for the planned installation consisted of cable waste deriving mainly from dismantled overhead telecom lines consisting of jelly-filled copper cables with a steel suspension wire (Fig. 1).

The difficulties in recycling this type of cable waste are caused by:

– the compactness of the gel,
– the presence of the steel suspension wire, and
– low copper content.

The typical recycling facilities used by the RADO company made it difficult and uneconomic to obtain good quality copper granulate (Fig. 2).

After defining the concept for a process meeting the requirements of the task, it was decided to combine cable waste recycling with dendritic copper powder production directly from the granulate by means of electrolysis into one production pro-

1. Wprowadzenie

W 2017 r. firma RADO Sp. z o.o. od wielu lat prowadząca działalność w zakresie przetwarzania odpadów kablowych, złożyła wniosek o dofinansowanie ze środków Działania 1.2 „Sektorowe programy B+R", Programu Operacyjnego Inteligentny Rozwój 2014-2020, będącego w dyspozycji Narodowego Centrum Badań i Rozwoju w Warszawie, projektu pt. „Opracowanie technologii recyklingu miedzi z odpadów kabli i przewodów z żelem hydrofobowym i ze stalową linką nośną, która umożliwi w jednym procesie uzyskanie dendrytycznych proszków miedzi."

W wyniku rozstrzygnięcia konkursu dotacyjnego uzyskano od Panelu Ekspertów NCBiR potwierdzenie zawartej w projekcie innowacji na poziomie światowym i prawo do 40% dotacji na pokrycie kosztów realizacji projektu.

Celem projektu było opracowanie, wykonanie w skali półtechnicznej oraz przebadanie możliwości eksploatacji ekonomicznej i ekologicznej linii technologicznej recyklingu miedzi z odpadów kabli i przewodów z żelem hydrofobowym i ze stalową linką nośną, która umożliwi wytwarzanie proszków dendrytycznych miedzi o wielkości produkcji 8 Mg/miesiąc w jednym procesie.

W ramach projektu zaplanowano realizację 3 podstawowych etapów badawczych mających potwierdzić powodzenie realizacji projektu:

1. Uzyskanie czystego granulatu miedzi będącego na rynku odpadów miedzi materiałem porównywalnym w swojej klasie do odpadów z grupy 1.01: Miedź o zawartości minimum 99.90% w klasie: 1.01K nazywanej potocznie „millbera" i 1.01.1 nazywanej potocznie miedzią kawałkową czystą [1], lub w przypadku jednej z regionalnych firm złomiarskich: „Cu Millbera" lub „Cu Świecąca" [2] z „trudnego do recyklingu" materiału wejściowego.
2. Opracowanie konstrukcji i zbudowanie elektrolizera wyposażonego w anody wykorzystujące roztwarzany granulat miedzi jako materiał zamienny zamiast elektrod z litej miedzi.
3. Zbudowanie instalacji elektrolizy, zdolnej do ciągłej produkcji miedzianego proszku dendrytycznego z wykorzystaniem wyżej wymienionych anod, która jednocześnie eliminuje mankamenty typowej technologii produkcji proszków stosującej anody z litej miedzi: tzn. stopniowej utraty powierzchni czynnej anody, potrzeby przerywania procesu elektrolizy w celu wymiany zużytych anod na nowe i potrzeby ponownego przetapiania odpadów anodowych ze sporządzaniem nowych elektrod.

Zasadniczymi zaletami opracowanej technologii miały być:

– opłacalność recyklingu odpadów w postaci miedzianych kabli żelowanych ze stalową linką nośną,
– oszczędności energetyczne i ekonomiczne,
– brak konieczności przerywania procesu elektrolitycznego wytwarzania proszku miedzi w celu wymiany anod,
– wprowadzenie na rynek nowego wyrobu w postaci dendrytycznych proszków miedzi o różnej granulacji.

Materiałem wejściowym dla planowanej instalacji były odpady kablowe pochodzące w większości z demontaży napowietrznych kablowych linii teletechnicznych z żyłami miedzianymi z żelem zabezpieczającym i stalową linką nośną (rys. 1).

Trudności recyklingu tego rodzaju odpadów kablowych spowodowane są:

– zwartością żelu,
– obecnością stalowej linki nośnej oraz
– niską zawartością miedzi.

Przy zastosowaniu typowych instalacji recyklingu stosowanych przez firmę RADO, otrzymywanie dobrej jakości granulatu miedzi (rys. 2) było trudne i nieopłacalne.

Po określeniu koncepcji realizacji procesu technologicznego spełniającego wymogi zadania, połączono proces recyklingu od-

Fig. 1. View of the input material - waste of jelly-filled cables with a steel suspension wire (source: own material of RADO Sp. z o.o. factory laboratory)

Rys. 1. Wygląd materiału wejściowego – odpady kabli żelowanych ze stalowa linka nośną (źródło: materiały własne laboratorium zakładowego RADO Sp. z o.o.)

Fig. 2. View of sample copper granules obtained in the recycling process - general view, grains under the microscope (source: RADO Sp. z o.o. plant laboratory materials)

Rys. 2. Wygląd przykładowych granulatów miedzi uzyskiwanych w procesie recyklingu – widok ogólny, ziarna granulatu pod mikroskopem (źródło: materiały własne laboratorium zakładowego RADO Sp. z o.o.)

cess. The reason for using the electrolysis method was attributed to its unquestionable advantages. The main benefits of using electrolysis for the production of metal powders, including copper powders, compared to other methods, include: speed, simplicity, a single-step, ecology of the process, as well as dispensing with the use of vacuum systems or high-temperature processes, and easier control of the shape and particle size [3] of the powder. The research tasks planned under the project were formulated in such a way as to minimise the negative effect of corrosion of copper granules and the resulting dendritic copper during electrolysis, where they are prone to surface oxidation [4,5].

IDEF0 techniques and the TRIZ creative invention problem solving method were used in the project.

A preliminary concept for the construction of a process line was defined (Fig. 3).

The project included 11 research tasks to design and build a production system and to test individual operations, the last of which involved assembling a pilot production system with a production volume of 8 Mg of dendritic copper powders per month (8 Mg/mth).

The copper recycling part of the future copper granulate powder production unit was designed as a set of devices executing the following sequential operations:

– multistage, multiple dry shredding of the input material in chopper and rasper blade mills, ensuring effective separation of the plastic insulation and jelly of the processed cables from metal, and inter-stage magnetic segregation ensuring effective separation of the steel elements from the shredded suspension wire,
– multistage wet shredding in special chopper and rasper blade mills and flotation to ensure effective separation of the copper fraction from the plastic fraction, and their separation from any residual jelly present,
– conditioning, i.e. treatment of raw copper granulate to remove moisture, residual plastic and jelly,
– washing of the granulate to remove the jelly film from the surface of the copper granulate constituent particles,
– separation of the metallic fraction obtained in order to remove residual inclusions of other metals (especially Al, Fe).

The input copper granules obtained as a result of this process shall meet material purity requirements ensuring good electrical contact under conditions of anodic electrolytic dissolution when placed in an anode basket constructed for this purpose, which serves as the bulk electrode of the electrolyser and is responsible for the production of dendritic copper powder. The role of the basket is to provide a sufficiently rapid supply of copper ions to the sulphuric acid(VI) electrolyte in order to ensure cathodic deposition of metallic copper in the form of dendrites on the cathode, while at the same time allowing the application

padów kablowych i proces produkcji dendrytycznych proszków miedzi metodą elektrolizy bezpośrednio z otrzymywanego granulatu w jeden proces technologiczny. Powodem zastosowania metody elektrolitycznej były jej niewątpliwe zalety. Zaletami wytwarzania proszków metali, w tym proszków miedzi, metodą elektrolizy w stosunku do innych metod są: szybkość, prostota, jednoetapowość i proekologiczność procesu oraz zbędność stosowania systemów próżniowych czy procesów wysokotemperaturowych i łatwiejsza kontrola kształtu i wielkości cząstek [3] otrzymanego proszku. Zaplanowane w ramach projektu zadania badawcze sformułowano tak, aby maksymalnie ograniczyć w procesie elektrolizy negatywny wpływ korozji granulatu miedzi i otrzymywanych z niego dendrytycznych proszków miedzi wykazujących dużą skłonność do powierzchniowego utleniania się [4,5].

W realizacji projektu wykorzystano techniki IDEF0 i metodę twórczego rozwiazywania problemów wynalazczych TRIZ.

Określona została wstępna koncepcja zbudowania linii technologicznej (rys. 3).

W ramach projektu zaplanowano 11 zadań badawczych umożliwiających zaprojektowanie i zbudowanie instalacji produkcyjnej oraz przebadanie poszczególnych operacji, z których ostatnia polegała na zmontowanie pilotażowej instalacji produkcyjnej o wielkości produkcji 8 Mg dendrytycznych proszków miedzi na miesiąc (8 Mg/mc).

Część związaną z recyklingiem miedzi w przyszłej instalacji produkcji proszków z granulatu wsadowego miedzi zaprojektowano jako zestaw urządzeń wykonujących niżej wymienione, następujące po sobie, operacje:

– wielostopniowe, wielokrotne rozdrabnianie materiału wsadowego „na sucho", w młynach nożowych z nożami prostymi i trójkątnymi, pozwalającymi na zapewnienie skutecznego rozdzielenia tworzyw sztucznych stanowiących otoczkę kabli i żelu od metali oraz międzystopniową segregację magnetyczną zapewniającą skuteczne oddzielenie elementów stalowych pochodzących z rozdrabnianej linki nośnej,
– wielostopniowe rozdrabnianie „na mokro" w specjalnych młynach nożowych z nożami prostymi i flotację zapewniającą skuteczne oddzielenie frakcji miedzianej od frakcji tworzywowej z jednoczesnym uwolnieniem ich od pozostałości żelu,
– kondycjonowanie, umożliwiające obróbkę surowego granulatu miedzi celem usunięcia wilgoci, resztek tworzywa i żelu,
– płukanie granulatu w celu usunięcia filmu żelowego z powierzchni cząstek składowych granulatu miedzi,
– separację uzyskanej frakcji metalicznej w celu usunięcia pozostałości wtrąceń innych metali (szczególnie Al, Fe).

Tak uzyskany granulat wsadowy miedzi powinien spełniać wymogi czystości materiału dające pewność dobrego styku elektrycznego w warunkach anodowego roztwarzania elektrolitycznego po umieszczeniu go w skonstruowanym w tym celu koszu anodowym pełniącym rolę elektrody nasypowej elektrolizera wytwarzającego

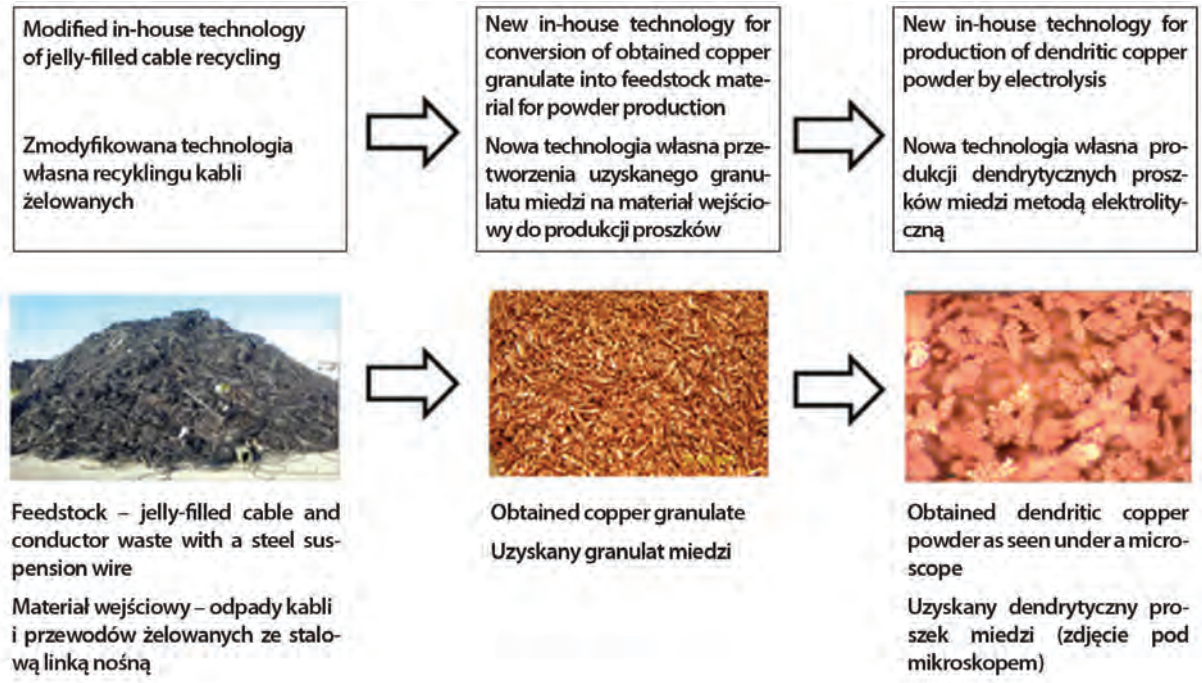


Fig. 3. Preliminary concept of the combined process (source: plant laboratory's own materials; own materials of RADO Sp. z o.o. plant laboratory and CHEMKOP Sp. z o.o. laboratory)

Rys. 3. Wstępna koncepcja połączenia procesów (źródło: materiały własne laboratorium zakładowego; materiały własne laboratorium zakładowego RADO Sp. z o.o. i laboratorium CHEMKOP Sp. z o.o.)

of suitable corrosion inhibitors to stabilise the copper powder thus obtained.

The cathode precipitate powder is obtained under conditions of limit current values, which are established when the cation concentration near the cathode is close to zero. The value of the limit current is mainly influenced by the concentration polarisation value of the cathode, i.e. the difference between the concentration of cations near the cathode and their concentration deep in the solution.

Cations reach the cathode surface by three routes as a result of:
– migration, driven by the electric field,
– diffusion, driven by the differences in concentration,
– migration, which driven by the movement of electrolyte.

The density of the limit current is directly proportional to the diffusion coefficient (D), the concentration of ions involved in the electrode reaction (c) and is inversely proportional to the thickness of the diffusion layer (d):

$$j_{max} = z \times F \times D \times \frac{c}{d} \quad (1)$$

where: z - number of electrons exchanged in the electrode reaction,

F - Faraday's constant, 96 500 C.

The presence of a limit current at the cathode is favoured by the low cation concentration (c), low temperature, which influences the diffusion coefficient (D), and the lack of electrolyte mixing, which impacts the thickness of the diffusion layer (d). Only minimal hydrogen evolution is allowed, which occurs as a side process usually under limit current conditions. Hydrogen evolution is confirmed by the increase in cation concentration as a function of time and results from the difference in current efficiency of the anodic and cathodic processes. The anodic process is carried out at current efficiencies close to 100%, while the cathodic process is characterised by copper evolution with hydrogen co-evolution.

Cathodic reactions in the evolution of copper powder:

dendrytyczne proszki miedzi. Miała ona zapewnić odpowiednio szybkie dostarczanie jonów miedzi do elektrolitu z kwasem siarkowym(VI) w celu depozycji miedzi metalicznej w postaci dendrytów na katodzie, które stanowią proszek miedzi o odpowiedniej jakości i granulacji, z jednoczesną możliwością zastosowania odpowiednich inhibitorów korozji w celu stabilizacji tak otrzymanego proszku miedzi.

Osad katodowy w formie proszku uzyskuje się w warunkach prądu granicznego, który ustala się wtedy, gdy stężenie kationów w pobliżu katody jest bliskie zeru. Na wartość prądu granicznego wpływa przede wszystkim wielkość polaryzacji stężeniowej katody, tj. różnicy pomiędzy stężeniem kationów w pobliżu katody a ich stężeniem w głębi roztworu.

Kationy do powierzchni katody docierają trzema drogami, na skutek:
– migracji, która następuje dzięki istnieniu pola elektrycznego,
– dyfuzji, która następuje dzięki różnicy stężeń,
– migracji, która następuje dzięki ruchowi elektrolitu.

Gęstość prądu granicznego jest wprost proporcjonalna do współczynnika dyfuzji, D i stężenia jonów biorących udział w reakcji elektrodowej, c a odwrotnie proporcjonalna do grubości warstwy dyfuzyjnej, d:

$$j_{max} = z \times F \times D \times \frac{c}{d} \quad (1)$$

gdzie: z – liczba elektronów wymieniana w reakcji elektrodowej,
F – stała Faradaya, 96 500 C.

Wystąpieniu prądu granicznego na katodzie sprzyja niskie stężenie kationów c, niska temperatura, która wpływa na współczynnik dyfuzji D i brak mieszania elektrolitu, który wpływa na grubość warstwy dyfuzyjnej d. Dopuszczalne jest tylko minimalne wydzielanie wodoru, które następuje jako proces uboczny, który zwykle występuje w warunkach prądu granicznego. Wydzielanie się wodoru potwierdza wzrost stężenia kationów w funkcji czasu wynikający z różnicy wydajności prądowej procesu anodowego i katodowego. Proces anodowy przebiega przy wydajności prądowej bliskiej

$$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu, \quad E° = 0{,}34\ V \qquad (2)$$

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2, \quad E° = 0{,}00\ V \qquad (3)$$

The concentration of sulphuric acid(VI) is approximately 10%, which is equivalent to a pH value for this solution of approximately 0.0 and a hydrogen evolution potential of E = E° = 0.0 V.

From this it follows that the cathodic polarisation value is ca. |ηk| = 0.34 V.

The anodic reaction consists in copper dissolution:

$$Cu - 2e^- \rightarrow Cu^{2+}, E° = 0{,}34\ V \qquad (4)$$

For this reason the concentration of copper ions in the copper powder separation process does not exceed 15 - 20 g Cu^{2+}/dm^3, the temperature generally does not exceed 30°C and no electrolyte mixing is used.

In order to equalise the concentration of copper(II) ions in the entire electrolyte volume, the lack of solution mixing is replaced by its directed flow through the electrolyser, which is achieved by selecting a special membrane shape, with a gap in its bottom part. This solution causes the electrolyte to flow into the anode chamber laminarly from the bottom of the electrolyser and causes it to flow upwards. The electrolyte also flows out from under the anode, i.e. from the place with the highest concentration of copper(II) ions [6,7,8].

The concept for the 'production' part of the prospective system for obtaining copper powder from copper granulate feedstock is based on the design of the electrolyser anode assembly, the so-called 'anode basket', which enables the use of copper granulate as anode material (Fig. 4). The effectiveness of this solution was tested on a specially constructed model using the laboratory testing facilities of the "CHEMKOP" Research and Development Centre for Mining of Chemical Raw Materials in Krakow. In order to confirm the results on a semi-technical scale, a production model of the electrolyser with an exchangeable membrane and a bottom gap was made and tested.

The bulk anode, which employs an anode basket, consists of a rectangular vessel made of titanium sheet and mesh that is open at the top. The side walls and the bottom and back walls are made of titanium sheet. The back wall was higher than the other sides of the basket and served as a current supply to the bulk anode. The front wall, opposite to the current supply, was made of titanium mesh with a size large enough to prevent copper granules from escaping the basket. In the electrolyser body this wall was located opposite the cathode. The loss of copper mass as a result of the anodic process was replenished with copper granules in a continuous manner (self-dispensing) by the anode chute unit (not shown in the drawings). During the electrolysis process, the anode maintained the predetermined, constant mass of the active substance (feedstock granules), constant geometrical dimensions and constant active area.

A further development of this solution is the two-chamber anode basket [9], which allows for an intensification of the copper powder production process by doubling the electrode area and thus providing a twofold increase in the production capacity of the electrolysis process (Fig. 5).

An additional effect resulting from the use of copper granulate as the anode material instead of a solid anode is the significantly larger active surface area of the anode. The copper granulate, which constitutes the anode charge, fills the anode basket and has a strongly developed surface. Depending on the diameter of the wire pieces which make up the charge granulate, the active area of such an anode can be approx. 102 - 104 times larger in relation to its geometrical projection. Such an increase in the active area of the electrode obtained in a bulk anode filled with granulated copper contributes to a significant improvement in the kinetic parameters of the copper electrodeposition process, including a high current efficiency, which amounts to nearly 100%. This has a very economical 100%, natomiast w procesie katodowym następuje wydzielanie się miedzi przy współwydzielaniu wodoru.

Reakcje katodowe w procesie wydzielania proszku miedzi:

$$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu, \quad E° = 0{,}34\ V \qquad (2)$$

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2, \quad E° = 0{,}00\ V \qquad (3)$$

Stężenie kwasu siarkowego(VI) wynosi ok. 10%, co jest równoznaczne z wartością pH tego roztworu wynoszącą ok. 0,0 i wartością potencjału wydzielania wodoru wynoszącą E = E° = 0,0 V.

Z tego wynika, że wielkość polaryzacji katodowej wynosi ok. |ηk| = 0,34 V.

Reakcja anodowa to roztwarzanie miedzi:

$$Cu - 2e^- \rightarrow Cu^{2+}, E° = 0{,}34\ V \qquad (4)$$

Z tego względu stężenie jonów miedzi w procesie wydzielania proszku miedzi nie przekracza 15 – 20 g Cu^{2+}/dm^3, temperatura na ogół nie przekracza 30°C i nie stosuje się mieszania elektrolitu.

W celu wyrównywania stężeń jonów miedzi(II) w całej objętości elektrolitu brak mieszania roztworu zastąpione zostało ukierunkowanym jego przepływem przez elektrolizer, który uzyskuje się dzięki doborowi specjalnego kształtu diafragmy, ze szczeliną na dole przepony. Takie rozwiązanie powoduje, że elektrolit do komory anodowej dopływa laminarnie od dołu elektrolizera i powoduje jego przepływ ku górze. Odpływ elektrolitu następuje także od dołu elektrolizera spod anody, tj. z miejsca o najwyższym stężeniu jonów miedzi(II) [6,7,8].

Koncepcję części „produkcyjnej" przyszłej instalacji wytwarzania proszków miedzi z granulatu wsadowego miedzi oparto na konstrukcji zespołu anodowego elektrolizera, tzw. „kosza anodowego" zwanego też „kieszenią anodową", która umożliwia stosowanie granulatu miedzi jako tworzywa anodowego (rys. 4). Skuteczność rozwiązania przebadano na specjalnie skonstruowanym modelu z wykorzystaniem możliwości badań laboratoryjnych Ośrodka Badawczo-Rozwojowego Górnictwa Surowców Chemicznych „CHEMKOP" Sp. z o.o. w Krakowie. Dla potrzeb potwierdzenia wyników w skali półtechnicznej, wykonano i przebadano produkcyjny model elektrolizera, funkcjonującego jako elektrolizer przeponowy z wymienną diafragmą z dolna szczeliną.

Anodę nasypową z wykorzystaniem kieszeni anodowej stanowi prostopadłościenne naczynie wykonane z blachy i siatki tytanowej, otwarte w górnej części. Ścianki boczne oraz dolna i tylna wykonane były z blachy tytanowej. Ścianka tylna wysokością przewyższała pozostałe boki kieszeni anodowej stanowiąc jednocześnie doprowadzenie prądowe do anody nasypowej. Ścianka frontowa, przeciwległa do doprowadzenia prądowego, wykonana była z siatki tytanowej o takim wymiarze oczka aby zapobiegać przedostawaniu się granulatu miedzi na zewnątrz kosza anodowego. W korpusie elektrolizera ścianka ta usytuowana była naprzeciw katody. Ubytek masy miedzi w wyniku procesu anodowego roztwarzania był uzupełniany granulatem miedzi w sposób ciągły (samoczynne zsypywanie się) realizowany przez zespół zsypu anodowego (nie został uwidoczniony na rysunkach). W trakcie procesu elektrolizy anoda praktycznie zachowywała ustaloną wcześniej, stałą masę substancji czynnej (granulatu wsadowego), stałe wymiary geometryczne oraz stałą powierzchnię czynną.

Rozwinięciem konstrukcyjnym w/w rozwiązania jest kieszeń anodowa dwukomorowa [9], która umożliwia intensyfikację procesu wytwarzania proszku miedzi dzięki możliwości dwukrotnego zwiększenia powierzchni elektrod i co za tym idzie podwojonej wydajności produkcyjnej procesu elektrolizy (rys. 5).

Dodatkowym efektem wynikającym z zastosowania granulatu miedzi jako materiału anodowego zamiast litej anody jest zdecydowanie większa powierzchnia aktywna anody. Granulat miedzi, stanowiący tzw. wsad anodowy, wypełnia kosz anodowy i ma mocno rozwiniętą powierzchnię. W zależności od średnicy kawałków drucików, które stanowią granulat wsadowy, powierzchnia aktywna takiej anody może być większa ok. 102 - 104 razy w stosunku

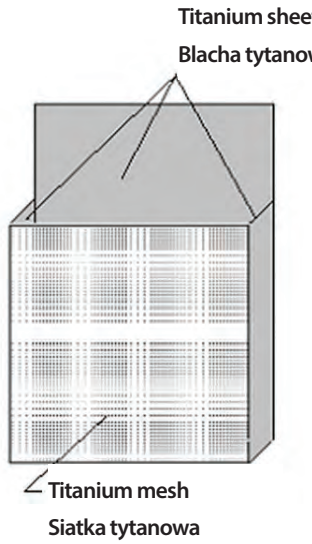


Fig. 4. First sketch of the anode basket concept

Rys. 4. Pierwszy szkic koncepcji kieszeni anodowej

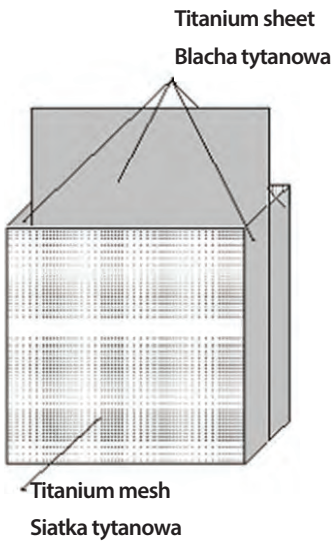


Fig. 5. Double-sided anode basket concept sketch

Rys. 5. Szkic koncepcji kieszeni anodowej dwustronnej

ically beneficial effect on the clamp voltage of the EZ electrolyser and the current efficiency of the anode process, and consequently on other techno-economic metrics of electrolysis.

An increase in the concentration of copper(II) ions in the electrolyte was observed with time, which is caused by the difference in the current efficiency of the anodic and cathodic processes and has an unfavourable influence on the quality of the powder produced. In order to eliminate this problem, a method was developed to reduce the excess concentration of Cu^{2+} ions by electrochemical means, combined with the simultaneous production of an additional quantity of good quality copper powder. Therefore, electrolysers with non-degradable anodes were designed and made to reduce the excess concentration of copper(II) ions in the electrolyte. The test carried out fully confirmed the design and structural assumptions made. It was determined that the most optimal solution for an installation with a production capacity of 8 Mg/mth would consist of two modules with a capacity of 4 Mg/mth, each working in parallel. The "two-module" system greatly improves the functionality of the entire installation by enabling e.g. periodical inspections or repair work to be carried out on one cell without interrupting the operation of the other. The schematic of a system for the production of dendritic copper powders utilising anodes with copper granulate feedstock and enabling reduction of excess copper(II) ion concentrations, with a production capacity of approx. 4 Mg/ mth, is presented in Fig. 6.

The main module for the production of copper powder consisted of 5 production electrolysers E1 - E5 connected in series and one electrolyte regeneration electrolyser (ER), in which a reduction of excess copper(II) ion concentration to optimal values was carried out, and where copper powder with parameters identical to those obtained in the production electrolysers was produced. Based on the experimental data and the prepared mass balance of copper ions it is concluded that one electrolyser with a non-degradable anode, called the reduction ER, can effectively support five production electrolysers. However, the electrolysers for copper(II) ion concentration reduction must be supplied with a separate current supply because of the need to change the load during their operation. Their current load result from the difference in concentration of Cu^{2+} ions in the electrolyte before and after the production of copper powder ($\Delta Cu = C_{pCu2+} - C_{kCu2+}$). Meeting the condition of Cu^{2+} ion concentration reduction with simultado powierzchni jej rzutu geometrycznego. Taki wzrost powierzchni aktywnej elektrody uzyskiwany w anodzie nasypowej wypełnionej miedzią granulowaną przyczynia się do zdecydowanej poprawy parametrów kinetycznych procesu elektroroztwarzania miedzi, w tym do wysokiej wydajności prądowej procesu roztwarzania miedzi, wynoszącej praktycznie 100%. Ma to bardzo korzystny z ekonomicznego punktu widzenia wpływ na napięcie zaciskowe elektrolizera E_Z i wydajność prądową procesu anodowego, a w konsekwencji na pozostałe wskaźniki techniczno-ekonomiczne procesu elektrolizy.

W trakcie badań zaobserwowano przyrost stężenia jonów miedzi(II) w elektrolicie w funkcji czasu spowodowany różnicą wydajności prądowej procesu anodowego i katodowego, który ma niekorzystny wpływ na jakość wytwarzanego proszku. W celu jego wyeliminowania opracowano sposób redukcji nadmiarowego stężenia jonów Cu^{2+} metodą elektrochemiczną, połączony z jednoczesnym wytwarzaniem dodatkowej ilości proszku miedzi o dobrej jakości. Zaprojektowano więc i wykonano elektrolizery z nieroztwarzalnymi anodami, które mają za zadanie redukcję ponadnormatywnego stężenia jonów miedzi(II) w elektrolicie. Przeprowadzone badania testowe w pełni potwierdziły przyjęte założenia projektowe i konstrukcyjne. Ustalono, że najbardziej optymalnym rozwiązaniem w wypadku instalacji o zdolności produkcyjnej 8 Mg/mc jest układ złożony z 2 modułów o wydajności po 4 Mg/mc pracujących równolegle. Układ „dwumodułowy" zdecydowanie poprawia funkcjonalność pracy całej instalacji umożliwiając np. wykonywanie przeglądów okresowych, działań naprawczych jednej baterii bez konieczności przerywania pracy drugiej. Schemat instalacji do wytwarzania dendrytycznych proszków miedzi z udziałem anod z granulatem wsadowym miedzi i redukcji nadmiarowego stężenia jonów miedzi(II) o zdolności produkcyjnej ok. 4 Mg/mc przedstawiono na rys. 6.

Podstawowy moduł do produkcji proszku miedzi składał się z 5 elektrolizerów produkcyjnych E1 - E5 połączonych szeregowo oraz jednego elektrolizera do regeneracji elektrolitu ER, w którym prowadzona była redukcja nadmiarowego stężenia jonów miedzi(II) do wartości optymalnych, połączona z jednoczesnym wytwarzaniem proszku miedzi o parametrach identycznych z wytwarzanymi w elektrolizerach produkcyjnych. Z danych doświadczalnych oraz przygotowanego bilansu masowego jonów miedzi wynika, że jeden elektrolizer z nieroztwarzalną anodą, zwany redukcyjnym ER, może skutecznie obsługiwać pięć elektrolizerów produk-

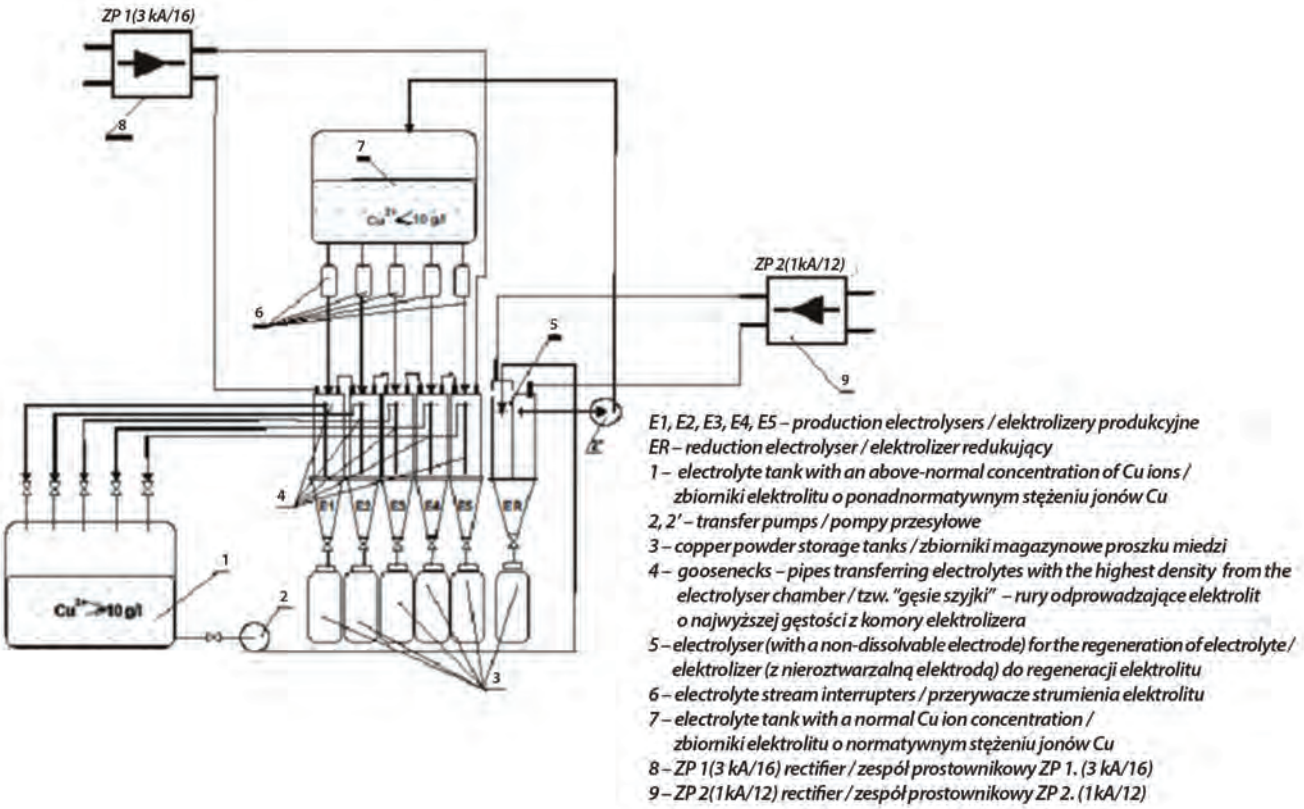


Fig. 6. Schematic of a dendritic copper powder production system with a capacity of 4 Mg/mth

Rys. 6. Schemat instalacji do produkcji dendrytycznego proszku miedzi o wydajności 4 Mg/mc

neous production of quality copper powder requires the use of a cathodic current density Dk with a variable value as a function of time, which should fall into the following range: 1 000 ≤ D_k ≤ 5 000 A/m^2.

Each of the individual production electrolysers was equipped with a titanium, two-chamber, bulk anode basket. The geometrical dimensions of these anode baskets were H × W × D = 500 × 500 × 100 mm, and gave the anode a surface area of 0.5 m^2. Two pairs of cathodes made of acid-resistant sheet metal with internal cooling and with identical geometrical dimensions to that of the anode, i.e. height, width and anode working surface, were installed in each electrolyser [10,11,12,13]. A single production module is supplied by a rectifier with nominal parameters of 24 V/2 kA, which makes it possible to maintain the current parameters required for the production of dendritic copper powders, i.e. a cathodic current density D_k in the range of 1 500 - 5 000 A/m^2 while ensuring an operating voltage equal to the sum of the clamp voltages of five electrolysers connected in series. The same current requirements apply to the rectifier supplying the electrolyser battery responsible for reducing the concentration of excess Cu^{2+} ions in the electrolyte (ER).

The electrolyte used to reduce excess Cu^{2+} ion concentration is collected from the bottom of the production electrolysers, from under the anode, using gooseneck overflows (4) and is directed to the storage tank (1). The goosenecks enable the electrolyte, which is characterised by the highest density, i.e. the highest concentration of copper(II) ions, to be collected from the lower part of the electrolyser, while at the same time ensuring that the electrolyte level in the electrolyser tank remains constant. To prevent current leakage, the electrolyte bath from the individual electrolysers is fed via separate pipes into the upper part of the tank (1). The

cyjnych. Elektrolizery do redukcji stężenia jonów miedzi(II) muszą być jednak zasilane odrębnym zasilaczem prądowym ze względu na konieczność zmiany obciążenia w czasie ich eksploatacji. Ich obciążenie prądowe wynika bowiem z różnicy stężeń jonów Cu^{2+} w elektrolicie przed i po procesie wytwarzania proszku miedzi (ΔCu = C_{pCu2+} - C_{kCu2+}). Spełnienie warunku redukcji stężenia jonów Cu^{2+} z jednoczesnym wytwarzaniem dobrego proszku miedzi wymaga stosowania katodowej gęstości prądu D_k o zmiennej wartości w funkcji czasu w przedziale: 1 000 ≤ D_k ≤ 5 000 A/m^2.

Każdy z poszczególnych elektrolizerów produkcyjnych wyposażony był w tytanową, dwukomorową, nasypową kieszeń anodową. Wymiary geometryczne wymienionych kieszeni anodowych wynoszą: wys. × szer. × głęb. = 500 × 500 × 100 mm, więc powierzchnia geometryczna anody wynosi 0,5 m^2. W elektrolizerach zainstalowano po dwie pary katod o identycznych wymiarach geometrycznych wysokości i szerokości i powierzchni roboczej anody wykonane z blachy kwasoodpornej z chłodzeniem wewnętrznym [10,11,12,13]. Pojedynczy moduł produkcyjny zasilany jest prostownikiem o parametrach nominalnych 24 V/2 kA, który umożliwia utrzymywanie parametrów prądowych wymaganych w produkcji dendrytycznych proszków miedzi, tzn. katodowej gęstości prądu D_k w przedziale 1 500 - 5 000 A/m^2 przy zapewnieniu napięcia eksploatacji równej sumie napięć zaciskowych pięciu, szeregowo połączonych elektrolizerów. Analogiczne wymagania prądowe dotyczą prostownika zasilającego baterię elektrolizerów do redukcji stężenia nadmiarowych jonów Cu^{2+} w elektrolicie, ER.

Elektrolit kierowany do zmniejszenia nadmiernego stężenia jonów Cu^{2+} odbierany jest z dolnej części elektrolizerów produkcyjnych, spod anody, przy użyciu przelewów w postaci tzw. „gęsich szyjek" (4) i kierowany do zbiornika magazynowego (1). „Gęsie szyjki" umożliwiają odbiór elektrolitu, który charakteryzuje się najwyższą gęstością co jest równoznaczne z najwyższym stężeniem jonów

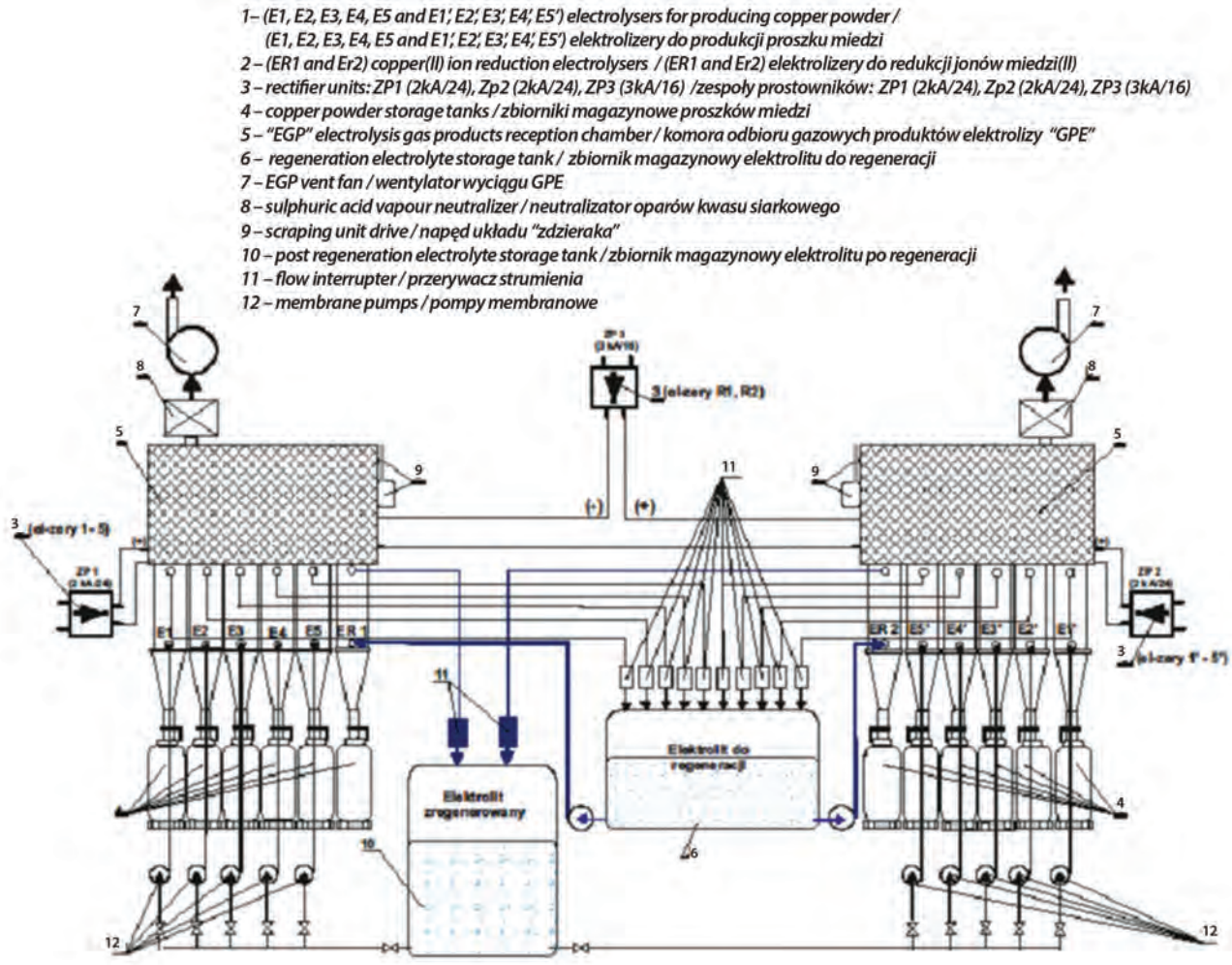


Fig. 7. Schematic of a combined (parallel) system for the production of dendritic copper powder and electrochemical reduction of Cu^{2+} ions with a production capacity of 8 Mg powder/mth

Rys. 7. Schemat połączonej (równoległej) instalacji do produkcji dendrytycznego proszku miedzi i elektrochemicznej redukcji jonów Cu^{2+} o wydajności produkcyjnej 8 Mg proszku/mc

electrolyte for regeneration is transferred by a flow-controlled diaphragm pump (2) with a defined flow rate, to the upper part of the anode chamber of the reduction electrolyser (ER). In this electrolyser, the bath flows vertically downwards along the diaphragm and passes under its lower edge into the cathode chamber. The anode in this electrolyser is made of lead sheet. A reduction of Cu^{2+} ions to metallic copper takes place in the cathode space. The copper ions precipitate on the cathode in the form of powder. The effect of this process is a reduction in the concentration of Cu^{2+} ions to the desired value with a simultaneous formation of an equivalent quantity of copper powder, which constitutes an additional quantity of product of the same quality as that obtained in the main process. The regenerated bath is transferred by a pump (2') to a reservoir containing a desired concentration of copper(II) ions (7), from where it is directed to the production electrolysers to obtain copper powder via the liquid flow dividers (6) preventing the flow of parasitic currents, and via a system of rotameters or diaphragm pumps. The system, with a capacity of approx. 8 Mg/mth, consists of two parallelly connected 4 Mg/mth modules, shown in Fig. 7.

The following prototype construction solutions were also envisaged and tested as part of the project:

– a system for automatic filling of anode baskets with copper granulate,

miedzi(II), tj. z dolnej części elektrolizera, zapewniając przy tym utrzymanie stałego poziomu elektrolitu w wannie elektrolizera. Ażeby zapobiec upływom prądu, kąpiel elektrolityczna z poszczególnych elektrolizerów wprowadzana jest za pomocą oddzielnych rur do górnej części zbiornika (1). Elektrolit do regeneracji przesyłany jest pompą membranową o regulowanym przepływie (2) z określonym natężeniem przepływu do górnej części komory anodowej elektrolizera redukcyjnego, ER. W elektrolizerze tym kąpiel przepływa pionowo w dół wzdłuż diafragmy i pod jej dolną krawędzią przechodzi do komory katodowej. Anoda w tym elektrolizerze wykonana jest z blachy ołowianej. W przestrzeni katodowej zachodzi redukcja jonów Cu^{2+} do miedzi metalicznej, która w postaci proszku wydziela się na katodzie. Efektem w/w procesu jest zmniejszenie stężenia jonów Cu^{2+} do żądanej wartości przy jednoczesnym wytworzeniu ekwiwalentnej ilości proszku miedzi, który stanowi dodatkową ilość produktu o takiej samej jakości jak produkt uzyskiwany w procesie głównym. Zregenerowana kąpiel przesyłana jest pompą (2') do zbiornika o zalecanym stężeniu jonów miedzi(II) (7), skąd przez przerywacze strumienia cieczy (6) zapobiegające przepływowi prądów pasożytniczych i układ rotametrów lub pomp membranowych kierowana jest do elektrolizerów produkcyjnych wytwarzających proszek miedzi. Instalację o zdolności wytwórczej ok. 8 Mg/mc stanowią dwa równolegle połączone moduły 4 Mg/mc, zaprezentowane na rys. 7.

– an electrolyte cooling system using cathodes with efficient internal cooling,
– a system for automatic "stripping" of copper powder from the surface of cathodes,
– a method for the construction of high-current circuits for connecting electrodes and electrolysers,
– removal of the produced copper powder from the deposit pockets of electrolysers.

Information on the above is not the subject of this publication.

2. Experimental

In the part concerning copper recycling with a system for the production of copper from granulated copper feedstock, the following observations were made and results were obtained:
– there is a noticeable difference in the degree of separation between the metallic and plastic parts inside the cable depending of the type of blade used in the mill; the material from the chopper mill contains cut cable fragments with a lower degree of internal space separation (test with a φ40 mm sieve),
– it is necessary to apply two shredding stages that utilise two mills, i.e. a chopper mill (straight blades) followed by a rasper mill (triangular blades), in order to obtain high final degrees of separation, and especially to separate fragments of the cable's outer insulation and suspension wire from copper fragments; the jelly content expressed as the degree of gelation was determined as high,
– no significant adverse effects of mill operation involving this type of material were found e.g. sticking of material on the blades or in the cutting chamber,
– there was a decrease in milling efficiency as compared to "mix" type waste cables (without a suspension wire) by about 40%, (this fact confirms the adequacy of adopting higher milling efficiency for the material in question),
– as a result of start-up tests and first trials of the process operation, the planned processing capacity of 1,600 kg/h of the input material was achieved,
– the degree of separation of the plastic and metal fractions is about 50% by weight,
– testing the extent of separation of the constituent materials confirmed the validity of using a flotation system with a "turbo-screw" (a device operating as a screw feeder with accelerated rotation and intensive mixing) before the wet grinding mill in order to remove the plastic fraction and avoid its unnecessary processing in the further part of the process,
– it was found that the use of a flotation bath in the form of cold tap water is sufficient and has an additional degelling effect, consisting in the removal of part of the jelly adhering to the separated parts of the cable insulation (strong jelly adhesion and low jelly dissolution rate in cold water); due to the importance of said positive effect in terms of operating costs and environmental protection (no chemical additives in the effluent) this shall be confirmed in further studies; the degree of gelation for the plastic fraction and for the metallic fraction was determined to be "low" (Fig. 8).
– as a result of start-up tests and operation of the chopper mill, an average output of approx. 6,000 kg/h of input material was obtained using a φ40 mm screen,
– good effectiveness of suspension wire fragment detachment from the material by magnetic separation was confirmed; the degree of gelation was described as "low",
– the need for further shredding on a rasper mill with a screen of e.g. 20 mm was confirmed and should be performed in further trials,

W projekcie przewidziano i przebadano również prototypowe rozwiązania konstrukcyjne dotyczące:
– układu samoczynnego uzupełniania kieszeni anodowych granulatem miedzi,
– układu chłodzenia elektrolitu przy użyciu katod z wydajnym chłodzeniem wewnętrznym,
– układu automatycznego „zdejmowania" proszku miedzi z powierzchni katod,
– sposobu wykonania obwodów silnoprądowych połączeń elektrod i elektrolizerów,
– usuwania wytworzonego proszku miedzi z kieszeni osadczych elektrolizerów.

Informacje na ich temat nie stanowią przedmiotu niniejszej publikacji.

2. Część eksperymentalna

W części związanej z recyklingiem miedzi w instalacji produkcji proszków z granulatu wsadowego miedzi poczyniono następujące obserwacje i uzyskano następujące wyniki:
– istnieje zauważalna różnica w stopniu rozwarcia przestrzeni wewnętrznych kabla pomiędzy częścią metaliczną a tworzywową dla materiałów uzyskanych z młyna z nożami prostymi i z młyna z nożami trójkątnymi; materiał z młyna z nożami prostymi zawiera pocięte fragmenty kabla z mniejszym stopniem rozwarcia ich przestrzeni wewnętrznej (próba z sitem φ40 mm),
– potwierdzono potrzebę zastosowania dwóch stopni rozdrabniania na dwóch młynach w zestawieniu chopper (noże proste) → rasper (noże trójkątne) pozwalające na uzyskanie dużych końcowych stopni rozwarcia, w tym szczególnie uwolnienie fragmentów zewnętrznej izolacji kabla i elementów linki nośnej od fragmentów miedzi; zawartość żelu określana jako stopień zażelowania określono jako duży,
– nie stwierdzono znaczących efektów ubocznych pracy młynów z tego rodzaju materiałem w postaci obklejania się ostrzy noży i komory cięcia,
– stwierdzono ubytek wydajności mielenia w stosunku do kabli odpadowych rodzaju „mix" (bez linki nośnej) o ok. 40%, (fakt ten potwierdza prawidłowość przyjęcia dla omawianego materiału większej wydajności młynów),
– w wyniku prób rozruchowych i pierwszych prób ruchu technologicznego uzyskano zaplanowaną wydajność operacji przetwarzania o masie 1 600 kg/h materiału wejściowego,
– stopień oddzielenia frakcji tworzywowej od metalowej wynosi ok. 50% wag.,
– badanie stopnia rozdziału materiałów składowych potwierdziły słuszność przyjętego założenia w postaci zastosowania układu flotacyjnego z „turboślimakiem" (urządzenie pracujące jak podajnik ślimakowy z przyspieszonymi obrotami i intensywnym mieszaniem) przed młynem rozdrabniania na mokro, w celu usunięcia frakcji tworzywowej i uniknięcia jej niepotrzebnego przetwarzania w dalszej części procesu,
– stwierdzono, że zastosowanie kąpieli flotacyjnej w postaci zimnej wody wodociągowej jest wystarczające i daje dodatkowy efekt odżelowania, polegający na usuwaniu części żelu przylegającego do oddzielonych elementów izolacji kabla (silna adhezja żelu i niski stopień rozpuszczania żelu w zimnej wodzie); ze względu na ważność pozytywnego efektu w aspekcie kosztów eksploatacji i ochrony środowiska (brak dodatków substancji chemicznych w ściekach) należy potwierdzić go w dalszych badaniach; określono stopień zażelowania dla frakcji tworzywowej i dla frakcji metalicznej jako „mały" (rys. 8),
– w wyniku prób rozruchowych i ruchu technologicznego młyna chopper uzyskano średnią wydajność wynoszącą ok. 6 000 kg/h materiału wejściowego z użyciem sita φ40 mm,

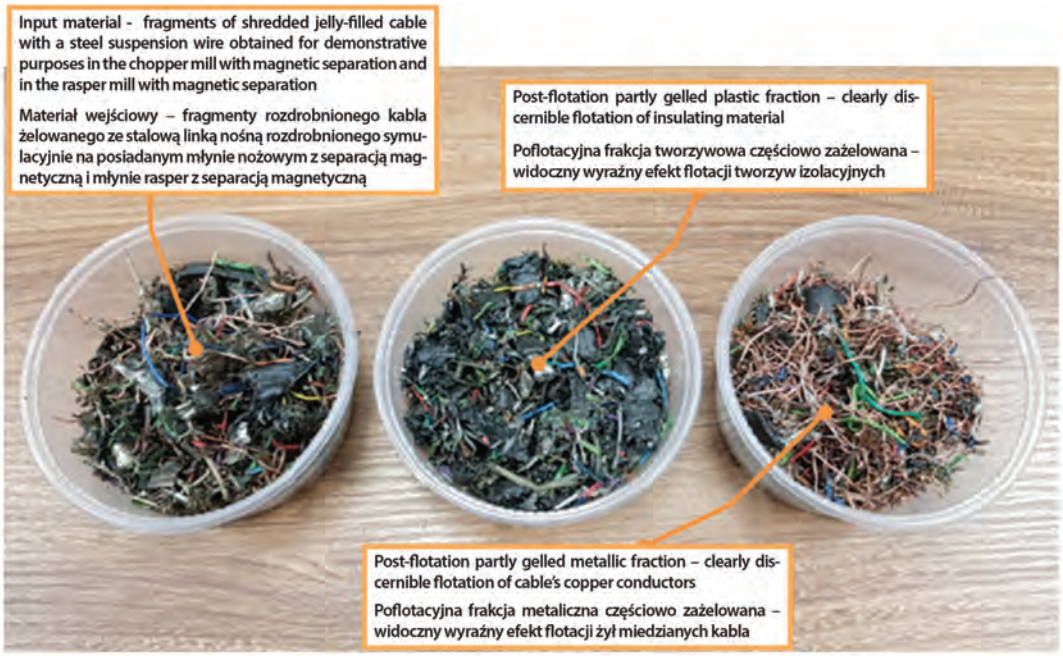


Fig. 8. View of material samples obtained by grinding them on chopper - rasper mills and the first flotation stage (source: own materials of RADO Sp. z o.o. plant laboratory)

Rys. 8. Widok próbek materiałów uzyskanych przez ich rozdrobnienie na młynach chopper - rasper oraz pierwszym stopniu flotacji (źródło: materiały własne laboratorium zakładowego RADO Sp. z o.o.)

– it was found necessary for the loader operator to learn how to load the material properly (material tangled and "dragged" during loading, hanging from the edge of the hopper as a result of single cables sticking together) in order to ensure even operation of the mill, to prevent interruptions in operation due to overloading and to ensure effectiveness of magnetic separation,
– the need for an additional buffer structure was identified to protect the mill from the loading side and to reduce the braking load on the feed hopper entry edge,
– the most suitable rinsing liquid available on the market was selected for the rinsing process – non-toxic, non-flammable, odourless, easily recoverable for distillation (boiling point: 63°C) to ensure operation in a closed cycle,
– the types and minimum values of parameters and modes of operation of the scrubbing device have been specified:
  • optimum drum speed - 30 rpm, speed adjustment in the range of 15 - 50 rpm,
  • level range of the rinsing bath - 30 - 200 mm from the bottom point of the drum's cross-section with regulation of the range stated (this parameter may change due to design reasons, but the following principle must be observed: "granulate particles fall directly into the washing liquid" – Fig. 9.),
  • Flushing bath circulation efficiency of 15 - 25 kg/100 kg granules in 2 mins (in a closed circuit - to be regulated within the specified range),
  • bath temperature necessary to achieve complete purification of granules from gel residue is equal to ambient temperature: 15 - 20°C (indoor temperature of the production hall and no need for heating).

The results of purity tests of the material obtained in the process described above carried out at the in-house laboratory show that the material is free of jelly - Figs. 10 and 11.

The results obtained in the process simulations confirmed the validity of the design assumptions. Process tests were carried out using a prototype of the system shown in Fig. 7 built at a scale of 1:1. The powder layer formed on the cathode did not show strong adhesion to the electrode surface and was easily removed mechanically by scraping without interrupting electrolyser operation.

– potwierdzono dobrą skuteczność uwolnienia z materiału fragmentów linki nośnej przez separację magnetyczną; stopień zażelowania określono jako „mały",
– potwierdzono potrzebę zastosowania dalszego rozdrabniania na młynie rasper z sitem np. 20 mm, które należy dobrać w dalszych próbach,
– stwierdzono potrzebę opanowania przez operatora ładowarki odpowiedniego sposobu ładowania materiału (materiał splątany i „ciągnący się" przy załadunku, zwisający z krawędzi kosza zasypowego jako efekt sczepiania się pojedynczych kabli) w celu zapewnienia równomiernej pracy młyna, zapobieganiu przerwom w pracy w wyniku przeciążenia oraz skuteczności separacji magnetycznej,
– stwierdzono potrzebą wykonania dodatkowej konstrukcji odbojowej, chroniącej młyn od strony załadunku i zmniejszającej obciążenie hamujące na krawędzi wejściowej kosza zasypowego,
– wybrano najbardziej nadający się do procesu płukania płyn płuczący dostępny na rynku – nietoksyczny, niepalny, bezzapachowy, łatwy do odzysku destylacyjnego (temperatura wrzenia: 63°C) w celu zapewnienia pracy w obiegu zamkniętym,
– określono rodzaje i minimalne wartości parametrów i trybów pracy urządzenia płuczącego:
  • optymalna prędkość obrotowa bębna - 30 obr/min, regulacja prędkości obrotowej w zakresie 15 – 50 obr/min,
  • zakres poziomu kąpieli płuczącej 30 – 200 mm od dolnego punktu przekroju bębna z regulacją w podanym zakresie (parametr ten może ulec zmianie z powodów konstrukcyjnych, ale musi być zachowana zasada: „cząstki granulatu wpadają wprost do cieczy myjącej" – rys. 9.),
  • wydajność układu obiegu kąpieli płuczącej wynosząca 15 – 25 kg/100 kg granulatu w czasie 2 min (w obiegu zamkniętym – powinna być regulowana w podanym zakresie),
  • temperatura kąpieli niezbędna w celu uzyskania pełnego oczyszczenia granulatu z pozostałości żelu jest równa temperaturze otoczenia: 15 - 20°C (temperatura wnętrza hali produkcyjnej i brak potrzeby podgrzewania).

Wyniki badań czystości materiału uzyskanego w powyżej opisanym procesie, przeprowadzonych w laboratorium zakładow-

Set of devices simulating the rinsing process in a scrubber Zestaw urządzeń symulujących proces płukania w płuczce	Cleaning process simulation Symulacja procesu mycia	Simulation of the washing agent separation Symulacja oddzielanie czynnika myjącego	Final centrifugation, drying Odwirowanie końcowe, suszenie

Fig. 9. A set of photographs from tests carried out to select an appropriate flushing fluid (source: own materials of RADO Sp. z o.o. plant laboratory)

Rys. 9. Zestaw zdjęć z prób przeprowadzonych celem wyboru odpowiedniego płynu płuczącego (źródło: materiały własne laboratorium zakładowego RADO Sp. z o.o.)

Starting material sample Próbka materiału wyjściowego	Preparation for testing in an induction furnace Przygotowanie do badania w piecu indukcyjnym	Determination of residual gelation of granular particles Określanie stopnia pozostałego zażelowania drobin granulatu	Smelting of sample Wytop próbki

Fig. 10. Set of photographs from tests carried out to evaluate the degree of gelation of granulate constituent particles (source: materials of the RADO Sp. z o.o. plant laboratory)

Rys. 10. Zestaw zdjęć z prób przeprowadzonych celem oceny stopnia zżelowania składowych cząstek granulatu (źródło: materiały własne laboratorium zakładowego RADO Sp. z o.o.)

Sample after analysis of chemical composition by X-ray spectrometer with test result Próbka po badaniu składu chemicznego spektrometrem rentgenowskim z wynikiem badania	X-ray spectrometer with result of chemical composition analysis Spektrometr rentgenowski z wynikiem analizy składu chemicznego

Fig. 11. Set of photographs from tests carried out to determine material purity (source: own materials of RADO Sp. z o.o. plant laboratory)

Rys. 11. Zestaw zdjęć z prób przeprowadzonych celem określenia czystości materiału (źródło: materiały własne laboratorium zakładowego RADO Sp. z o.o.)

Table 1. Selected operating parameters of the installation for continuous production of dendritic copper powder using the electrochemical method (source: own materials of the RADO Sp. z o.o. plant laboratory and CHEMKOP Sp. z o.o. laboratory)
Tabela 1. Wybrane parametry pracy instalacji produkcji dendrytycznego proszku miedzi w sposób ciągły metodą elektrochemiczną (źródło: materiały własne laboratorium zakładowego RADO Sp. z o.o. i laboratorium CHEMKOP Sp. z o.o.)

No.	Parameter/ Parametr	Model 1	Model 2
1.	Cathode area/ Powierzchnia katod	$1 \times 0{,}25 = 0{,}25\ m^2$	$2 \times 0{,}25 = 0{,}5\ m^2$
2.	Current load/ Obciążenie prądowe	1 500 A	1 500 A
3.	Current density/ Gęstość prądu	6 000 A/m^2	3 000 A/m^2
4.	Clamp voltage/ Napięcie zaciskowe	3,6 – 5,2 V	3,3 – 4,1 V
5.	Frequency of powder removal from cathode surface/ Częstotliwość usuwania proszku z powierzchni katod	every 10 minutes	every 10 minutes
6.	Average maximum electrolyte temperature without auxiliary cooling / Średnia, maksymalna temperatura elektrolitu bez układu dodatkowego chłodzenia	60°C	60°C
7.	Average electrolyte temperature with auxiliary cooling/ Średnia temperatura elektrolitu z dodatkowym układem chłodzenia	42°C	31°C
8.	Average interelectrode voltage / Średnie napięcie międzyelektrodowe	4,6 V	3,7 V
9.	Average Cu2+ ion concentration/ Średnie stężenie jonów Cu^{2+}	10,0 - 19,7 g/dm^3	10,0 – 17,8 g/dm^3
10.	Average sulphuric acid concentration/ Średnie stężenie kwasu siarkowego	8,0 – 10,0%	8,0 – 10,0%
11.	Dry powder generation efficiency per electrolyser/ Wydajność wytwarzania proszku w przeliczeniu na proszek suchy / elektrolizer	1,5 kg/h	1,6 kg/h
12.	Dry powder generation efficiency per 1 month period*. ** 2 module system (2x5) production electrolysers + (2x1) reduction electrolysers working 24h/ day, 20 days/ mth /* Wydajność wytwarzania proszku w przeliczeniu na proszek suchy i okres 1 miesiąca* **instalacja 2 modułowa (2x5) elektrolizerów produkcyjnych + (2x1) elektrolizerów redukcyjnych praca 24h/dobę, 20 dni/mc*	8 698 kg/ mth	9 216 kg/ mth

Sieve analyses of the powder obtained showed a good grain size distribution. More than 63% of the powder obtained had a grain size smaller than 0.040 mm, with 88% dominated by grains smaller than 0.032 mm.

The parameters and results of the continuous and stable operation of the experimental copper powder production system obtained during the conducted research tests are presented in Table 1.

Based on the research work and production tests carried out, an innovative technology for the production of dendritic copper powders was developed, which includes the following, globally innovative solutions:

– "anode baskets" with a gravity feed system which enable the use of copper granulate as the anode material,
– reduction of excess concentrations of copper(II) ions using an electrochemical method combined with the simultaneous production of high quality copper powder.

The technology developed, in contrast to those currently in use, enables the production of copper powder in a continuous manner, i.e. without the need to interrupt the production process to replace used solid-copper anodes and allows reduction of excess concentrations of copper(II) ions in the electrolytic bath. The above technology containing the described construction solutions is the subject of patent application no P.429083.

In our opinion, some of the remaining individual design solutions are also innovative and could constitute the subject of another patent application.

3. Summary

In the case of copper contained in cable waste, corrosion of the copper surface does not generally occur. Copper elements in all types of copper conductors are protected against corrosion on multiple levels

wym wykazały, ze uzyskiwany materiał jest wolny od żelu – rys. 10 i 11.

Wyniki badań uzyskane w symulacjach procesów potwierdziły trafność przyjętych założeń konstrukcyjnych. Badania procesu wykonano z wykorzystaniem prototypu instalacji przedstawionej na rys. 7, wykonanej w skali 1:1. Warstwa powstającego na katodzie proszku nie wykazywała dużej adhezji do powierzchni elektrody i łatwo poddawała się usuwaniu mechanicznemu przez zeskrobywanie bez przerywania pracy elektrolizerów. Analizy sitowe uzyskiwanego proszku wykazały dobry rozkład ziarnistości. Ponad 63% uzyskiwanego proszku miało ziarnistość mniejszą od 0,040 mm, w którym w 88% dominowały ziarna o wielkości mniejszej niż 0,032 mm.

Parametry i wyniki ciągłej i stabilnej pracy doświadczalnej instalacji do produkcji proszku miedzi uzyskane w ramach prowadzanych testów badawczych przedstawiono w Tabeli 1.

W oparciu o wykonane prace badawcze i testy technologiczne opracowano nowatorską technologię wytwarzania dendrytycznych proszków miedzi zawierającą unikatowe w skali światowej rozwiązania dotyczące:

- „kieszeni anodowych" wraz z układem grawitacyjnego zasypu materiałem anodowym, które umożliwiają stosowanie granulatu miedzi jako tworzywa anodowego,
- redukcji nadmiarowego stężenia jonów miedzi(II) metodą elektrochemiczną połączonej z jednoczesnym wytwarzaniem wysokiej jakości proszku miedzi.

Opracowana technologia, w przeciwieństwie do aktualnie stosowanych, umożliwia produkcję proszku miedzi w sposób ciągły tj. bez konieczności przerywania procesu produkcji na wymianę zużytych – litych anod miedzianych oraz przeprowadzenia redukcji nadmiarowego stężenia jonów miedzi(II) w kąpieli elektrolitycznej. Ww. technologia zawierająca opisane rozwiązania

Fig. 12. A set of photographs showing copper materials processed in the system presented in sequence: anode batch granulate; obtained raw dried dendritic copper powder; powder sample under the microscope (approx. 900x) (source: own materials of RADO Sp. z o.o. plant laboratory)

Rys. 12. Zestaw zdjęć pokazujących materiały miedziane przetwarzane w instalacji, kolejno: granulat wsadowy do anody; uzyskany surowy wysuszony dendrytyczny proszek miedzi; próbka proszku pod mikroskopem (około 900x) (źródło: materiały własne laboratorium zakładowego RADO Sp. z o.o.)

Fig. 13. Laboratory sample batch of one of the planned final products: dendritic copper powder of grain size 0.056 mm, weight 10 kg, humidity: 0.01%; clean - without inhibitors; packaging: sealed foil bag, filled with powder and nitrogen (source: own materials of RADO Sp. z o.o. plant laboratory).

Rys. 13. Laboratoryjna próbna partia jednego z planowanych produktów końcowych: dendrytyczny proszek miedzi o granulacji 0,056 mm, waga 10 kg, wilgotność: 0,01%; czysty – bez inhibitorów; opakowanie: worek foliowy szczelnie zamknięty, wypełniony proszkiem i azotem (źródło: materiały własne laboratorium zakładowego RADO Sp. z o.o.).

by means of insulating sheaths. Jelly compounds that fill the space between the outer sheaths of the individual conductors inside the cable fulfil their anticorrosive task, while at the same time providing the possibility of obtaining pure copper granulate containing even 99.99% Cu through appropriate recycling processes. After several decades of continuous use of cables in transmission lines in difficult terrain (in the air, ground, in cable ducts, etc.), the copper granulate obtained from them still constitutes a full-value, high quality material. This material can be processed into a product in the form of dendritic copper powders of various granulations by means of the electrolytic method, which does not require the use of energy-intensive, time-consuming and expensive metallurgical processes (Fig. 12).

The assumed research hypotheses were confirmed experimentally.

Another significant result of the project is the development of a technology enabling the management of washings which come from rinsing copper powder after extraction from the sedimentation tanks. Research has shown that the technology developed makes it possible to reduce the concentration of Cu^{2+} ions from approximately 3,000 to 0.00 mg/dm^3, and the copper recovered during electrolysis constitutes an additional anode material in the powder production process. This solution is currently the subject of a claims analysis being conducted for the purpose of filing a patent application. The assumed research hypotheses have been confirmed.

4. Conclusion

The project made it possible to develop the knowledge necessary to build an industrial system for the production of a marketable product-konstrukcyjne jest przedmiotem zgłoszenia patentowego numer P.429083.

Według naszej oceny, również część pozostałych poszczególne rozwiązań konstrukcyjnych posiada cechy innowacyjności mogące być przedmiotem kolejnego zgłoszenia patentowego.

3. Podsumowanie

W przypadku miedzi zawartej w odpadach kablowych, korozja powierzchni miedzi nie następuje z natury rzeczy – elementy miedziane - czyli wszelkiego rodzaju żyły miedziane są dobrze i wielostopniowo zabezpieczone przed korozją poprzez otuliny izolacyjne. Żele wypełniające przestrzeń między otulinami zewnętrznymi poszczególnych żył wewnątrz kabla spełniają swoje zadanie antykorozyjne, dając jednocześnie możliwość uzyskania w odpowiednich procesach recyklingu czystego granulatu miedzi o zawartości nawet 99,99% Cu. Po kilkudziesięciu latach ciągłej eksploatacji kabli w liniach przesyłowych w trudnych warunkach terenowych (na powietrzu, w ziemi, w kanałach kablowych, itp.), uzyskany z nich granulat miedzi jest nadal pełnowartościowym, wysokiej jakości materiałem miedzianym. Tworzywo to może być przetwarzane w produkt w postaci dendrytycznych proszków miedzi o różnej granulacji metodą elektrolityczną, przy czym przetwarzanie to nie wymaga stosowania energochłonnych, czasochłonnych i kosztownych procesów metalurgicznych (rys. 12).

Założone hipotezy badawcze zostały potwierdzone doświadczalnie.

Znaczącym efektem uzyskanym w realizacji projektu jest także opracowanie technologii umożliwiającej zagospodarowanie popłuczyn, które powstają w procesie płukania proszku miedzi po wydobyciu go z osadników. Badania wykazały, że opracowana technologia umożliwia redukcję stężenia jonów Cu^{2+} od ok. 3 000 do 0,00 mg/dm^3, a odzyskana w procesie elektrolizy miedź stanowi dodatkowy materiał anodowy w procesie wytwarzania proszku, co jest przedmiotem opracowywania zastrzeżeń dla potrzeb zgłoszenia kolejnego patentu. Założone hipotezy badawcze zostały potwierdzone.

4. Wnioski

Realizując projekt pozyskano wiedzę, która jest konieczna do budowy instalacji przemysłowej wytwarzającej rynkowy produkt wysokiej jakości z odpadów kablowych realizujący w 100% ideę Gospodarki Obiegu Zamkniętego. Uzyskano dobrej jakości próbki dendrytycznych proszków miedzi, mogących być przedmiotem obrotu gospodarczego jako produkt dedykowany potencjalnym klientom. Produkt ten charakteryzują następujące cechy:

– wysoka czystość,

uct of high quality from cable waste and one fulfilling the principles of a 100% Circular Economy. Good quality samples of dendritic copper powders were obtained, which can be sold as a product to potential customers. This product is characterised by the following features:
– high purity,
– favourable size fractions,
– possibility of long term storage in inexpensive, sealed containers containing a protective gas such as nitrogen (Fig. 13).

The research programme conducted under the grant agreement was discontinued at the request of RADO. This decision was the result of an analysis of the project's risk management concept. Until the project was discontinued, key research had been carried out, enabling the construction of an innovative line for the production of dendritic copper powders from cable waste materials. The final result of this work was the development of a technology for the continuous electrochemical production of dendritic copper powder. After obtaining patent protection, this technology can be licensed to other companies. The developed technology can also be used for the production of powders of other metals capable of electrolytic dissolution, depending on customer needs.

– korzystne frakcje wymiarowe,
– możliwość długotrwałego przechowywania z uwagi na pakowanie w tanich, szczelnych opakowaniach z gazem ochronnym, np. azotem (rys. 13).

Program badawczy prowadzony w ramach umowy o dofinansowanie został przerwany na wniosek firmy RADO. Decyzja ta była wynikiem analizy koncepcji zarządzania ryzykiem w projekcie. W ramach realizacji projektu do momentu jego przerwania wykonano kluczowe badania, umożliwiające zbudowanie nowatorskiej linii produkcji dendrytycznych proszków miedzi z kablowych materiałów odpadowych. Finalnym efektem wymienionych prac było opracowanie technologii produkcji dendrytycznych proszków miedzi metodą elektrochemiczną w sposób ciągły. Technologia ta po uzyskaniu ochrony patentowej może być udostępniania innym przedsiębiorcom na zasadzie licencji. Opracowana technologia może być dedykowana również dla potrzeb produkcji proszków innych metali możliwych do roztwarzania elektrolitycznego, w zależności od potrzeb klienta.

BIBLIOGRAPHY

(The list includes only sources of knowledge acquired in 2017 of particular relevance to the needs of the project)
(Wykaz zawiera tylko źródła wiedzy szczególnego znaczenia dla potrzeb realizacji projektu pozyskane w 2017 r.)

[1] https://zlom.info.pl/wiecej/klasyfikacja-zlomu/440/zlom-info-pl-zlom-miedzi.html
[2] https://www.zlomrzeszow.pl/pliki/do_pobrania/aktualnosci/zlom_biala_-_specyfikacja_zlomu_z_cennika_kolor_-_detal_-_2018-05-18.pdf
[3] Gökhan Orhan, Gökçe Hapçı Ağaoğlu. 2010. "Effect of electrolysis parameters on the morphologies of copper powder obtained in a rotating cylinder electrode cel". *Powder Technology* 201(1) : 57-63.
[4] https://www.researchgate.net/publication/244157716_Effect_of_electrolysis_parameters_on_the_morphologies_of_copper_powder_obtained_in_a_rotating_cylinder_electrode_cell
[5] Barbara Surowska. 2002. *Wybrane zagadnienia z korozji i ochrony przed korozją*.
[6] Politechnika Lubelska, Lublin http://www.bc.pollub.pl/Content/254/korozja.pdf
[7] Ewa Zbroińska-Szczechura, Jerzy Dobosiewicz. 1995. „Korozja rurek ze stopów miedzi skraplaczy turbin parowych". *Biuletyn Pronovum* nr 2/1995.
[8] https://www.pronovum.pl/resources/document/Publikacje/Biuletyny_PN/Korozja_rurek_ze_stopow_miedzi_skraplaczy_turbin_parowych.pdf
[9] S.G. Viswanath, M.M. Jachak. 2013. "Electrodeposition of copper powder from copper sulphate solution in presence of glycerol and sulphuric acid". Metallurgicla and Materials Engineering 19 (2) : 119-135.
[10] http://www.metalurgija.org.rs/mjom/vol19/No2/4_Viswanati_MME-1902.pdf
[11] Patent Federacji Rosyjskiej № 2113545
[12] https://patentdb.ru/patent/2113545
[13] M.G. Pavlović, Lj. J. Pavlović, I.D. Doroslovački, N.D. Nikolić. 2004. "The effect of benzoic acid on the corrosion and stabilisation of electrodeposited copper powder". *Hydrometallurgy* 73 (1–2) : 155-162. https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0304386X03002019
[14] Patent Federacji Rosyjskiej № 2247799
[15] http://www.freepatent.ru/patents/2247799
[16] Patent Federacji Rosyjskiej № 2247799
[17] http://www.freepatent.ru/patents/2247799
[18] http://www.freepatent.ru/images/patents/221/2247799/patent-2247799.pdf
[19] Patent RU 2538225C2 Copper electrolytic powder obtaining method
[20] https://patentimages.storage.googleapis.com/de/d5/4c/c210eee36305f9/RU2538225C2.pdf
[21] Patent Federacji Rosyjskiej № 2499087
[22] http://www.freepatent.ru/patents/2499087
[23] http://www.freepatent.ru/images/patents/496/2499087/patent-2499087.pdf
[24] Patent RU 2120353C1 Method for production of metal powders
[25] https://patents.google.com/patent/RU2120353C1/ru
[26] https://patentimages.storage.googleapis.com/54/cb/5b/f06c6edb219b13/RU2120353C1.pdf

40 pkt. MEiN dla „Ochrony przed Korozją"

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

PRENUMERATA 2022

Sprawdź PAKIET!

www.ochronaprzedkorozja.pl

WYDAWNICTWO *SIGMA-NOT*

Dodatkowe informacje na stronie www.sigma-not.pl
Kontakt: tel.: 22 840-35-89 prenumerata@sigma-not.pl

ALEKSANDRA KUCHARCZYK
ORCID: 0000-0001-6489-972X

LIDIA ADAMCZYK
ORCID: 0000-0003-4811-5387

Politechnika Częstochowska, Wydział Inżynierii Produkcji i Technologii Materiałów, Katedra Inżynierii Materiałowej

DOI: 10.15199/40.2022.3.2

Wpływ stężenia BRJI na właściwości ochronne powłok silanowych na bazie winylotrójmetoksysilanu wytworzonych na stalach X20Cr13 i 41Cr4

The influence of BRJI concentration on the protective properties of vinyltrimetoxysilane-based coatings made on X20Cr13 and 41Cr4 steels

W niniejszej pracy zbadano właściwości ochronne powłok silanowych na bazie winylotrójmetoksysilanu VTMS i niejonowego środka powierzchniowo - czynnego BRJI. Jako rozpuszczalnik organosilanu i surfaktantu zastosowano etanol, natomiast kwas octowy zastosowano w celu ustalenia środowiska kwasowego (pH roztworów między 3–4). Powłoki naniesiono na próbki stali nierdzewnej X20Cr13 oraz stali stopowej konstrukcyjnej 41Cr4 metodą zanurzeniową w procesie sol-gel przy użyciu różnych stężeń surfaktantu. Otrzymane powłoki scharakteryzowano pod względem odporności korozyjnej, przyczepności do podłoża stalowego oraz grubości. Badania korozyjne przeprowadzono w kwaśnych środowiskach siarczanowych o pH = 2 bez lub z jonami Cl^-. Zastosowanie związków powierzchnio–czynnych ma za zadanie zwiększenie stopnia zdyspergowania silanu w roztworze modyfikującym, celem poprawy efektywności procesu osadzania.

Słowa kluczowe: winylotrójmetoksysilan, BRJI, odporność korozyjna stali stopowych, powłoki silanowe, stal nierdzewna

In this study, the protective properties of silane coatings based on VTMS vinyltrimethoxysilane and BRJI non-ionic surfactant were investigated. Ethanol was used as the solvent for organosilane and surfactant, while acetic acid was used to adjust the acidic environment (pH of the solutions between 3-4). The coatings were applied to samples of X20Cr13 stainless steel and 41Cr4 structural alloy steel by dip method in the sol-gel process using various surfactant concentrations. The obtained coatings were characterized in terms of corrosion resistance, adhesion to the steel substrate and thickness. Corrosion tests were carried out in acidic sulphate media with pH = 2 without or with Cl^- ions. The purpose of the use of surfactants is to increase the degree of silane dispersion in the modifying solution in order to improve the efficiency of the deposition process.

Keywords: vinyltrimethoxysilane, BRJI, corrosion resistance of alloy steels, silane coatings, stainless steel

1. Wprowadzenie

Stale stopowe są to specjalne gatunki stali, w których oprócz węgla występują inne dodatki stopowe (np. chrom, nikiel, molibden, krzem) o zawartości od kilku do nawet kilkudziesięciu procent [1, 2]. Do tej grupy stali zaliczamy m.in. stale nierdzewne, konstrukcyjne, które stosowane są w praktycznie wszystkich branżach nowoczesnego przemysłu [3–7]. Jednym z sposobów poprawy odporności na korozję różnego rodzaju stopów jest tworzenie na ich powierzchni powłok ochronnych [8–14]. Zainteresowaniem cieszą się powłoki wytwarzane metodą sol-gel [15–17].

Powłoki sol-gel charakteryzują się: doskonałą adhezją, prostą syntezą przy użyciu nietoksycznych i bezpiecznych prekursorów (alkoholany metali, sole lub azotany [18]), niską temperaturą przetwarzania i jednorodnością filmu. Z tego względu powłoki sol-gel można uznać za jedno z najbardziej obiecujących rozwiązań dla ochrony przed korozją [19, 20]. Proces sol-gel obejmuje reakcję hydrolizy i kondensacji, których mechanizm i kinetyka zależą od takich czynników jak: pH, tempo reakcji, stosunek molowy prekursor: H_2O, temperatura [21–23].

Silany organofunkcyjne znane są już od około 70 lat. Zainteresowanie tą grupą związków chemicznych związane jest przede wszystkim z polepszeniem przyczepności powłok organicznych do metali nieżelaznych i stali [24, 25]. Związki te stosowane głównie jako czynniki sprzęgające (*coupling agents*) i czynniki sieciujące (*crosslinkers*) zwiększają przyczepność oraz przyciąganie faz nieorganicznej i organicznej względem siebie [26–28]. Ponadto silany stanowią dobry materiał uszczelniający, wypełniający, jako warstwy podkładowe pod powłoki [29, 30, 47].

Według Walker'a [31] optymalna ilość silanów (około 0,2 % wag) oraz staranny ich dobór pozwala uzyskać najbardziej korzystne efekty ochronne [32]. Nakładanie grubych warstw sol-gel (grubość powyżej 1 µm) oraz wysoka temperatura utwardzania (>400°C) mogą powodować pękanie powłok silanowych. Aby zminimalizować ten problem, stosuje się modyfikację organosilanów m.in. przez dodatek surfaktantu [33, 34].

E-mail: aleksandra.kucharczyk@pcz.pl
E-mail: lidia.adamczyk@pcz.pl

Otrzymano / Received: 25.01.2022. Przyjęto / Accepted: 9.02.2022

Tabela 1. Skład chemiczny badanych stali
Table 1. Chemical composition of the tested steels

Zaw.%	C	Cr	Si	Ni	Mn	V	P	S	Ti	Mo	W
X20Cr13	0,17	12,6	0,34	0,25	0,30	0,04	0,024	<0,005	-	-	-
41Cr4	0,36-0,45	0,80-1,20	0,17-0,37	max 0,30	0,50-0,90	max 0,05	max 0,035	max 0,035	max 0,05	max 0,10	max 0,20

W celu poprawy usieciowania cząstek silanu zastosowano związek powierzchniowo-czynny (*surfaktant*), charakteryzujący się silnym wpływem na powierzchniowe właściwości cieczy. Surfaktanty zbudowane są z fragmentu hydrofobowego (najczęściej grupa alkilowa) oraz polarnej, hydrofilowej grupy funkcyjnej. Część hydrofobowa (niepolarna) orientuje się w stronę cieczy niepolarnych, np. w stronę oleju. Część polarna o właściwościach hydrofilowych orientuje się w stronę rozpuszczalników polarnych [35]. Wyróżniamy związki powierzchniowo-czynne: anionowe, kationowe, amfoteryczne, niejonowe. Dodatek środków powierzchniowo-czynnych do roztworu modyfikującego zawierającego silan zmniejsza energię międzyfazową i w ten sposób ogranicza pękanie żelu [36, 37].

W niniejszym artykule przeanalizowano wpływ dodatku niejonowego środka powierzchniowo-czynnego na poprawę ochrony antykorozyjnej oraz usieciowania cząstek VTMS w roztworze modyfikującym powłok osadzonych na stalach X20Cr13 oraz 41Cr4. Pożądanym efektem jest, aby oddziaływanie między surfaktantem a grupami silanolowymi (Si-OH) cząsteczek silanu było wystarczająco silne, aby przyspieszyć usieciowanie bez zakłócania osadzania się cząsteczek silanu na podłożu [38, 39]. Niejonowe środki powierzchniowo-czynne nie ulegają dysocjacji. Dzięki obecności grup polarnych (wodorotlenowych lub eterowych) są one silnie solwatowane przez wodę i mogą się w niej rozpuszczać. Ze względu na łatwość modyfikacji i dobre, niezależne od pH środowiska, właściwości powierzchniowe, znajdują zastosowanie w niemal wszystkich dziedzinach gospodarki [39]. Do badań wykorzystano eter monolarynowy glikolu polioksyetylenowego BRJI.

Z przeprowadzonego przeglądu literatury wynika, że dodatek związków powierzchniowo-czynnych do silanów korzystnie wpływa na efektywność procesu [34, 38–47]. Zazwyczaj surfaktanty wykorzystywane były do wytwarzania emulsji w/o w celu stabilizacji nanocząstek metalu [41], wytwarzania powłok typu *easy-to-clean* (ETC) [42], poprawy kąta zwilżalności [43], zwiększania wilgotności powierzchni hydrofobowych w wyniku adsorpcji w granicach faz ciało stałe-ciecz i ciecz-powietrze [44]. Najczęściej otrzymywano powłoki silanowe przy użyciu surfaktantów anionowych (np. dodecylosiarczan sodu (SDS) [45]) oraz niejonowych (np. Triton [41, 46]). Ze względu na brak doniesień w literaturze o zastosowaniu BRJI jako domieszki do powłok silanowych na bazie VTMS, w prowadzonych eksperymentach zdecydowano się użyć tego odczynnika.

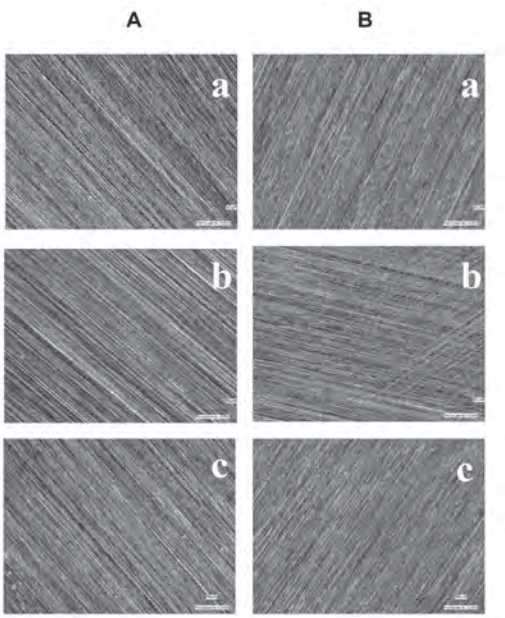
2. Metodyka doświadczalna

2.1 Materiały

Winylotrójmetoksysilan (VTMS 99%, Sigma Aldrich), bezwodny alkohol etylowy (EtOH, Sigma Aldrich), kwas octowy (AcOH, Chempur), eter monolaurynowy glikolu polioksyetylenowego (BRJI, Sigma Aldrich) i woda dejonizowana zostały użyte jako reagenty.

2.2. Preparatyka powłok

3,16 mol dm^{-3} VTMS, 1,08 ml EtOH i 0,1 mol dm^{-3} AcOH mieszano na mieszadle magnetycznym przez 24 h, z szybkością 800–1000 obr/min. Po tym czasie do roztworu dodano BRJI rozpuszczony w etanolu. W eksperymencie zastosowano trzy stężenia surfaktantu: 0,01; 0,05 i 0,1 mol dm^{-3}. Tak przygotowany roztwór umieszczono ponownie na mieszadle magnetycznym i mieszano przez kolejną dobę, aby zapewnić jednorodne wymieszanie. Powłoki VTMS/EtOH/AcOH/BRJI nanoszono metodą zanurzeniową, w czasie 20 min, na próbki stali X20Cr13 oraz 41Cr4 (skład chemiczny stali przedstawiono w tab. 1). Następnie próbki umieszczono w eksykatorze z żelem krzemionkowym do całkowitego wyschnięcia powłok (ok. 1 dzień). Preparatykę powłok wykonano analogicznie do wcześniejszych badań [19]. Próbki stali przed każdym nałożeniem powłoki polerowano papierami ściernymi o gradacji 600, 1000, 2000 na mokro. Następnie oczyszczano alkoholem etylowym i wodą dejonizowaną oraz odtłuszczono w acetonie, w celu usunięcia wszelkich zanieczyszczeń.



Rys. 1. Powierzchnia powłok VTMS/EtOH/AcOH/BRJI osadzonych na stalach: X20Cr13 (A) i 41Cr4 (B), o stężeniu VTMS 3,16 mol dm^{-3} i stężeniu BRJI: 0,01 (a), 0,05 (b), 0,1 (c) mol dm^{-3}. Zdjęcia wykonane mikroskopem cyfrowym KEYENCE VHX-7000, pow. 500

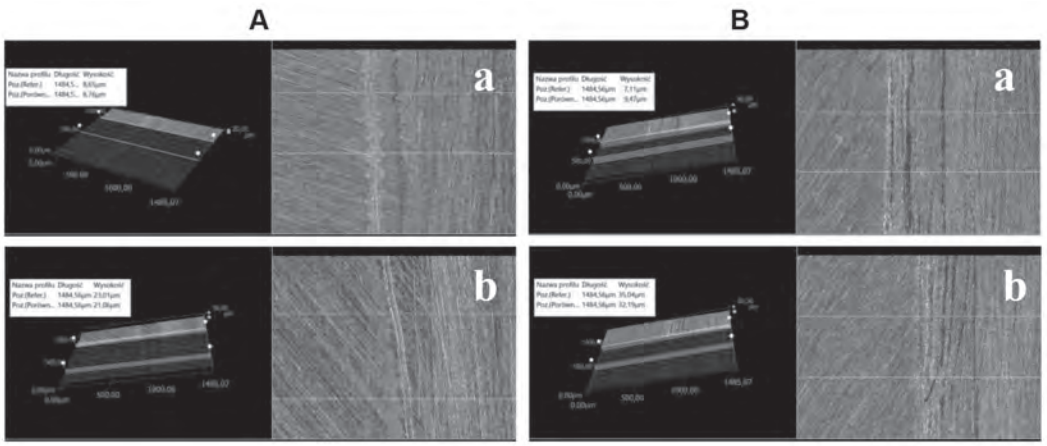
Fig. 1. The surface of VTMS/EtOH/AcOH/BRJI coatings deposited on steels: X20Cr13 (A) and 41Cr4 (B), with VTMS concentration 3.16 mol dm^{-3} and BRJI concentration: 0.01 (a), 0, 05 (b), 0.1 (c) mol dm^{-3}. Pictures taken with the KEYENCE VHX-7000 digital microscope, area 500

Tabela 2. Średnia grubość powłok dla badanych stali
Table 2. Average thickness of coatings for the tested steels

Powłoka Stal	VTMS/EtOH/ AcOH/BRJI 0,01 mol dm^3 BRJI	VTMS/EtOH/ AcOH/BRJI 0,05 mol dm^3 BRJI	VTMS/EtOH/ AcOH/BRJI 0,1 mol dm^3 BRJI
X20Cr13	8,42 µm	12,18 µm	25,23 µm
41Cr4	8,02 µm	14,73 µm	33,65 µm

2.3. Charakterystyka powłok

Badania mikrostrukturalne powłok osadzonych na stalach przed i po badaniach w roztworach korozyjnych oceniano za pomocą mikroskopu cyfrowego KEYENCE VHX-7000. Grubość powłok mierzono za pomocą miernika Testan DT-20 AN 120 157. Badania przyczepności przeprowadzono za pomocą prostego testu pole-

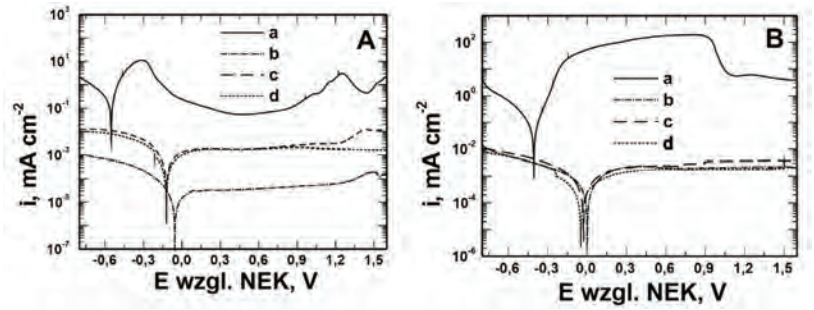


Rys. 2. Profil powierzchni powłok VTMS/EtOH/AcOH/BRJI o stężeniu VTMS 3,16 mol dm^{-3} i stężeniu BRJI: 0,01 (a) i 0,1 (b) mol dm^{-3} naniesionych na stali X20Cr13 (A) i 41Cr4 (B)

Fig. 2. Surface profile of VTMS / EtOH / AcOH / BRJI coatings with VTMS concentration of 3.16 mol dm^{-3} and BRJI concentration: 0.01 (a) and 0.1 (b) mol dm^{-3} applied on X20Cr13 steel (A) and 41Cr4 (B)

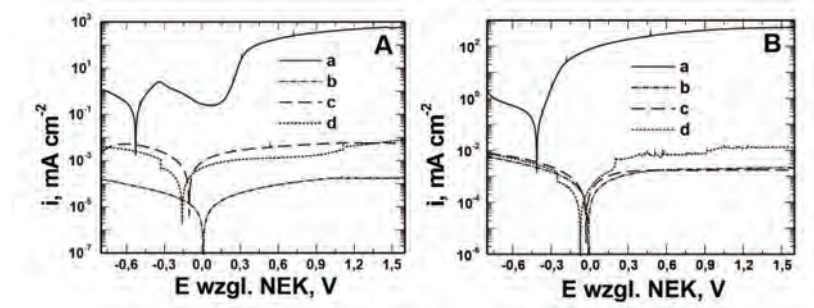
gającego na przyklejaniu i odrywaniu taśmy Scotch™ po każdorazowym osadzeniu powłoki. Odczyn pH badanych powłok (przed utwardzeniem) zbadano przez naniesienie kilku kropel roztworu na papierek uniwersalny (pH ok. 3–4).

Badania polaryzacji potencjodynamicznej wykonano za pomocą stacji pomiarowej CH Instruments 706 (Austin, Texas, USA). Zastosowano konwencjonalne ogniwo z trzema elektrodami: próbki stali z powłoką – elektroda robocza, przeciwelektrodę – drut platynowy, elektroda odniesienia – nasycona elektroda kalomelowa NEK. Właściwości powłok antykorozyjnych oceniano w dwóch środowiskach korozyjnych: 0,5 mol dm^{-3} Na_2SO_4 (pH = 2) i 0,5 mol dm^{-3} Na_2SO_4 + 0,5 mol dm^{-3} NaCl (pH = 2) przy zastosowaniu techniki potencjodynamicznej Tafel Plot, stosując skaning potencjału od wartości -0,8V do +1,6V z szybkością polaryzacji 10 mVs^{-1}. Testy wykonywano w temperaturze pokojowej z otwartym dostępem powietrza. Powierzchnia testowa wynosiła ok. 0,2 cm^2.



Rys. 3. Potencjodynamiczne krzywe polaryzacji zarejestrowane w roztworze 0,5 mol dm^{-3} Na_2SO_4 pH = 2 dla stali: X20Cr13 (A) i 41Cr4 (B) niepokrytej powłoką (a) oraz pokrytej powłokami VTMS/EtOH/AcOH/BRJI o stężeniu VTMS 3,16 mol dm^{-3} i stężeniu BRJI: 0,01 (b), 0,05 (c) i 0,1 (d) mol dm^{-3}. Szybkość polaryzacji 10 mVs^{-1}, roztwór w kontakcie z powietrzem, 24°C

Fig. 3. Potentiodynamic polarization curves recorded in a solution of 0.5 mol dm^{-3} Na_2SO_4 pH = 2 for steel: X20Cr13 (A) and 41Cr4 (B) not covered with the coating (a) and covered with VTMS / EtOH / AcOH / BRJI coatings with a concentration of VTMS 3.16 mol dm^{-3} and BRJI concentration: 0.01 (b), 0.05 (c) and 0.1 (d) mol dm^{-3}. Polarization speed 10 mVs^{-1}, solution in contact with air, 24°C



Rys. 4. Potencjodynamiczne krzywe polaryzacji zarejestrowane w roztworze 0,5 mol dm^{-3} Na_2SO_4 + 0,5 mol dm^{-3} NaCl pH = 2 dla stali: X20Cr13 (A) i 41Cr4 (B) niepokrytej powłoką (a) oraz pokrytej powłokami VTMS/EtOH/AcOH/BRJI o stężeniu VTMS 3,16 mol dm^{-3} i stężeniu BRJI: 0,01 (b), 0,05 (c) i 0,1 (d) mol dm^{-3}. Szybkość polaryzacji 10 mVs^{-1}, roztwór w kontakcie z powietrzem, 24°C

Fig. 4. Potentiodynamic polarization curves recorded in a solution of 0.5 mol dm^{-3} Na_2SO_4 + 0.5 mol dm^{-3} NaCl pH = 2 for steel: X20Cr13 (A) and 41Cr4 (B) uncoated (a) and coated VTMS / EtOH / AcOH / BRJI with a VTMS concentration of 3.16 mol dm^{-3} and a BRJI concentration of 0.01 (b), 0.05 (c) and 0.1 (d) mol dm^{-3}. Polarization speed 10 mVs^{-1}, solution in contact with air, 24°C

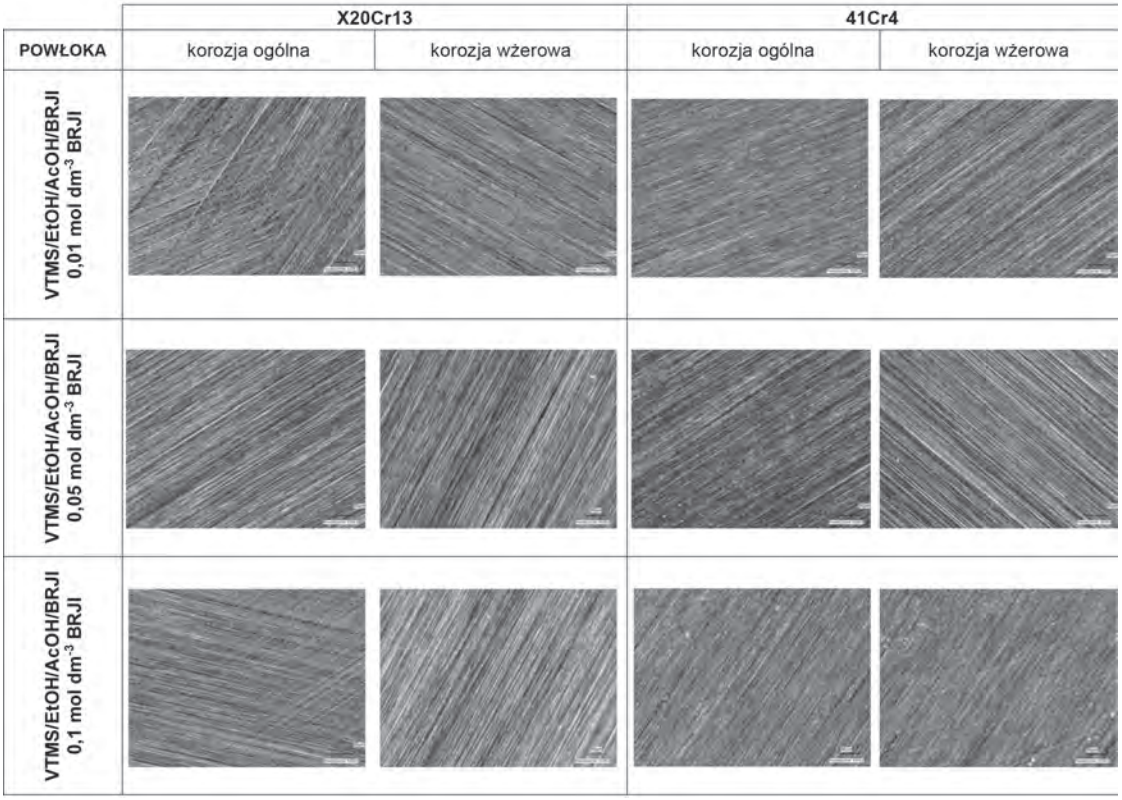
3. Wyniki badań i ich dyskusja

Na rys. 1 przedstawiono powierzchnię powłok VTMS/EtOH/AcOH/BRJI osadzonych na stalach: X20Cr13 i 41Cr4 o stężeniu VTMS w roztworze 3,16 mol dm^{-3} i stężeniu BRJI: 0,01 (a), 0,05 (b) i 0,1 (c) mol dm^{-3}. Obserwacje mikroskopowe wykazały, że otrzymane powłoki VTMS/EtOH/AcOH/BRJI niezależnie od stężenia BRJI charakteryzują się jednolitą powierzchnią. Powłoki nie zawierają mikro- i makropęknięć ani defektów. Zapobiega to przedostawaniu się roztworu korozyjnego do podłoża.

Jednym z kluczowych parametrów wpływających na odporność korozyjną powierzchni metalowych jest grubość powłok ochronnych. W niniejszej pracy parametr ten zbadano na podstawie średniej z 10 pomiarów miernikiem Testan DT-20 AN 120 157 (tab. 2).

Na rys. 2 przedstawiono profil powierzchni powłok VTMS/EtOH/AcOH/BRJI o stężeniu BRJI: 0,01 mol dm^{-3} (a) i 0,1 mol dm^{-3} (b) naniesionych na stal X20Cr13 (A) i 41Cr4 (B). Profil wykonano przez usunięcie powłoki z połowy próbki. Za pomocą mikroskopu cyfrowego wykonano zdjęcie z kompozycją głębi. Na rysunek 3D naniesiono dwie linie ciągłe, równoległe do profilu, służące do analizy grubości powłok. Średnia grubość powłok (mierzona w 2 miejscach na próbce) była następująca dla odpowiednich powłok:

- X20Cr13 VTMS/EtOH/AcOH/BRJI 0,01 mol dm^{-3} – 8,71 µm



Rys. 5. Zdjęcia powierzchni stali z naniesionymi powłokami po badaniach korozyjnych, KEYENCE VHX-7000, pow. 500

Fig. 5. Photos of the coated steel surface after corrosion tests, KEYENCE VHX-7000, area 500

- X20Cr13 VTMS/EtOH/AcOH/BRJI 0,1 mol dm^{-3} – 22,03 µm
- 41Cr4 VTMS/EtOH/AcOH/BRJI 0,01 mol dm^{-3} – 8,29 µm
- 41Cr4 VTMS/EtOH/AcOH/BRJI 0,1 mol dm^{-3} – 33,62 µm

Bezpośrednio po osadzeniu powłok VTMS/EtOH/AcOH/BRJI sprawdzano w sposób jakościowy ich przyczepność do podłoża stali X20Cr13 i 41Cr4 za pomocą taśmy Scotch™. Wytworzone powłoki charakteryzują się dobrą adhezją do podłoża stalowego niezależnie od stężenia BRJI.

W celu scharakteryzowania właściwości ochronnych powłok VTMS/EtOH/AcOH/BRJI na korozję ogólną i wżerową zarejestrowano krzywe potencjodynamiczne w roztworach siarczanowych o pH = 2 bez lub z dodatkiem 0,5 mol dm^{-3} jonów Cl^- (rys. 3 i 4) w zakresie potencjałów -0,8 ÷ +1,6 V dla stali X20Cr13 i 41Cr4 niepokrytej i pokrytej powłokami.

Jak widać na rys. 3, wytworzone powłoki VTMS/EtOH/AcOH/BRJI hamują procesy anodowe oraz przesuwają potencjał korozyjny stali: X20Cr13 o ok. 0,5 V i 41Cr4 o ok. 0,4 V w stronę wartości dodatnich (stężenie BRJI 0,01 mol dm^{-3}). Ponadto, gęstości prądów anodowych dla obydwóch stali pokrytych powłokami VTMS/EtOH/AcOH/BRJI w zakresie pasywnym są 1–3 krotnie mniejsze niż dla stali niepokrytych powłoką.

Aby ocenić zdolność wytworzonych powłok do hamowania korozji wżerowej wykonano analogicznie krzywe potencjodynamiczne dla roztworu 0,5 mol dm^{-3} Na_2SO_4 + 0,5 mol dm^{-3} NaCl (rys. 4).

Potencjał korozyjny stali X20Cr13 pokrytej powłokami VTMS/EtOH/AcOH/BRJI jest przesunięty w stronę wartości dodatnich o ok. 0,5 V (BRJI 0,01 mol dm^{-3}) w porównaniu do stali niepokrytej powłoką (E_{kor}= -0,597 V). Natomiast dla stali 41Cr4 pokrytej powłokami VTMS/EtOH/AcOH/BRJI potencjał przesunięty jest o ok. 0,4 V w stosunku do stali niepokrytej powłoką (E_{kor}= -0,408 V). Zaobserwowano również niższe wartości gęstości prądu katodowego i anodowego dla stali pokrytych tymi powłokami. W przypadku wszystkich powłok VTMS/EtOH/AcOH/BRJI osadzonych zarówno na stali X20Cr13, jak i 41Cr4 nie zaobserwowano potencjału przebicia warstwy pasywnej (potencjał zarodkowania wżerów). Powłoka silanowa modyfikowana kwasem octowym i BRJI skutecznie utrudnia dostęp agresywnych anionów do podłoża stalowego, chroniąc tym samym podłoże przed korozją wżerową. Na podstawie obserwacji mikroskopowych wykonanych po pomiarze nie stwierdzono żadnych lokalnych efektów korozji pod powłokami VTMS/EtOH/AcOH/BRJI (rys. 5).

4. Wnioski

Badania powłok VTMS/EtOH/AcOH/BRJI wykazały, że proces sol-gel może być stosowany do wytwarzania warstw ochronnych zarówno na stali nierdzewnej X20Cr13, jak i stali stopowej konstrukcyjnej 41Cr4. Wytworzone powłoki wykazują dobrą przyczepność do podłoża, a ponadto wydłużają czas odporności stali na działanie jonów chlorkowych i siarczanowych w środowisku kwaśnym. Najlepszą zdolność do blokowania jonów chlorkowych odpowiedzialnych za korozję wżerową stali wykazuje powłoka VTMS/EtOH/AcOH/BRJI o stężeniu BRJI 0,01 mol dm^{-3}. Powłoka VTMS/EtOH/AcOH/BRJI o stężeniu BRJI 0,05 mol dm^{-3} daje porównywalne wyniki jak powłoka o stężeniu BRJI 0,01 mol dm^{-3}. Najmniejszą ochronę przede korozją wykazuje powłoka o stężeniu BRJI 0,1 mol dm^{-3}, ze względu na grubość, która znaczenie odbiega od dwóch pozostałych powłok. Dane uzyskane z pomiarów potencjodynamicznych pokazują, że wytworzone powłoki VTMS/EtOH/AcOH/BRJI zapewniają ochronę anodową i barierową obydwóch stali.

BIBLIOGRAFIA

[1] Staub F., J. Adamczyk, Ł. Cieślakowska, J. Gubała, A. Maciejny. 1994. *Metaloznawstwo*. Katowice: Śląskie Wydawnictwo Techniczne. str. 440.

[2] Kaliszewski E., St. Czyżowicz. 2002. *Podstawowe wiadomości o stalach odpornych na korozję*.

[3] Dzhabbarov S.N., E.I. Pryakhin, A.A. Germanov. 2018. "Research Regarding Heat Treatment Influence on Properties of Chromic Steel 40H GOST 4543-71(DIN 41Cr4, Gb 40Cr, ASTM 5140) with Quenching in Polymer Solution with Purpose of Matching Tubing Pipes Which Used in Oil and Gas Extraction." *Solid State Phenomena*. Trans Tech Publications, Ltd.

[4] Iwanow J., J. Senatorski, J. Tacikowski. 2006. „Comparison investigations of wear and corrosion resistance of impregnatem nitride layers on carbon and alloyed steel". *Mechanika* 61 (5).

[5] Siegel F., U. Klug, R. Kling, A. Ostendorf. 2009. „Extensive micro-structuring of metals using picosecond pulses-ablation behavior and industrial relevance". *Journal of Laser Micro / Nanoengineering* 4 (2): 104-110.

[6] Guidoni G., A. Dudek, S. Patsias, M. Anglada. 2005. "Fracture behaviour of thermal barrier coatings after high temperature exposure in air". *Materials Science and engineering*: A 397 (1–2): 209-214

[7] Nitkiewicz Z. , R. Włodarczyk, A. Dudek. 2011. „Corrosion analysis of sintered material used for low-temperature fuel cell plates". *Archives of Metallurgy and Materials* (1).

[8] Dudek A. 2011. "Investigations of microstructure and properties in bioceramic coatings used in medicine". *Archives of Metallurgy and Materials* 56 (1).

[9] Rouzmeh S.S., R. Naderi, M. Mahdavian. 2017. "Steel surface treatment with free different acid solutions and its effect on the protective properties of the subsequent silane coating". *Progress in Organic Coatings* 112: 133-140.

[10] Pantoja M., B. Diaz-Benito, F. Velasco, J. Abenojar, J.C. del Real. 2000. "Analysis of hydrolysis of γ-methacryloxypropyltrimethoxysilane and its influence on the formation of silane coatings on 6063 aluminium alloy". *Applied Surface Science* 255: 6386-6390.

[11] Jeyaram R., A. Elango, T. Siva, A. Ayeshamariam, K. Kaviyarasu. 2020. "Corrosion protection of silane based coatings on mild steel in an aggressive chloride ion environment". *Surfaces and Interfaces* 18: 100423.

[12] Park S.K., K.D. Kim, H.T. Kim. 2002. "Preparation of silica nanoparticles: determination of the optimal synthesis conditions for small and uniform particles". *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 197 (1-3): 7-17.

[13] Kim K.D., H.T. Kim. 2002. "Formation of silica nanoparticles by hydrolysis of TEOS using a mixed semi-batch/batch method". *Journal of Sol Gel Science and Technology* 25: 183-189.

[14] Bogush G.H., C.F. Zukoski. 1998. "Preparation of monodisperse silica particles: Control of size and mass fraction". *Journal of Non-Crystalline Solids* 104 (1): 95-106.

[15] Hamera P. 2007. „Powłoki nowej generacji na metal. Technologia zol-żel na bazie silanów". *Ochrona przed Korozją* 50 (9): 355-358.

[16] Chęcmanowski J., B. Szczygieł. 2010. „Właściwości ochronne powłok ceramicznych wytworzonych metodą zol-żel w środowisku płynów fizjologicznych". *Ochrona przed Korozją* 53 (4-5): 201-205.

[17] Grobelny M., M. Kalisz, B. Dytkowicz. 2011. „Zastosowanie powłok tlenkowych typu SiO_2 w celu zwiększenia odpronosci korozyjnej stopu magnezu AZ91". *Ochrona przed Korozją* 54 (6): 264-266.

[18] Guglielmi M., G. Carturan. 1988. „Precursors for sol-gel preparations". *Journal of Non-Crystalline Solids* 100 (1-3): 16-30.

[19] Kucharczyk A., Adamczyk L., Miecznikowski K. 2021. „The Influence of the Type of Electrolyte in the Modyfying Solution on the Protective Properties of Vinyltrimethoxysilane/Ethanol-Based Coatings Formed on Stainless Steel X20Cr13". *Materials* 14 (20): 6209.

[20] Akhtar S., A. Matin, A. Kumar, A. Ibrahim, T. Laoui. 2018. „Enhancement of anticorrosion property of 304 stainless steel using silane coatings". *Applied Surface Science* 440: 1286-1297.

[21] Brinkerand C.J., G.W. Scherer. 1990. *Sol-Gel Science*. San Diego: Academic-Press.

[22] Brinker C.J., K.D. Keefer, D.W. Schaeffer, C.S. Ashley. 1982. „Sol-gel transition in simple silicates". *Journal of Non-Crystalline Solids* 48 (1): 47-64.

[23] Kucharczyk A., L. Adamczyk. 2020. „Wpływ stężenia składników w procesie osadzania zanurzeniowego na własności ochronne powłok sianowych wytworzonych na stali nierdzewnej". *Ochrona przed Korozją* 63 (10): 327-331.

[24] Plueddemann E.P. 1991. *Nature of adhesion through silane coupling agents*. Silane Coupling Agents. Springer: Boston. str. 115-152.

[25] Kierat O., A. Dudek, L. Adamczyk. 2020. „Zależność właściwości ochronnych powłok sianowych wytworzonych na tytanie Grade 2 i Ti6Al4V od stężenia składnika- winylotrójmetoksysilanu (VTMS)". *Ochrona przed Korozją* 63 (11): 364-368.

[26] Mittal K.L. 2007. *Silanes and Other Coupling Agents*. CRC Press Vol. 4.

[27] Bengtsson M., K. Oksman. 2006. „The use of silane technology in crosslinking polyethylene/wood flour composites". *Composites Part A*: *applied science and manufacturing* 37 (5): 752-765.

[28] Chattopadhyay D.K., D.C. Webster. 2009. „Hybrid coatings from novel silane-modified glycidil carbamate resins and amine crosslinkers". *Progress in Organic Coatings* 66 (1): 73-85.

[29] Esfandeh M., S.M. Mirabedini, S. Pazokifard, M. Tari. 2007. „Study of silicone coating adhesion to an epoxy undercoat using silane compounds: Effect of silane type and application metod". *Colloids and Surfaces A: Physiochemical and Engineering Aspects* 302 (1-3): 11-16.

[30] Alibakishi E., E. Ghasemi, M. Mahdavian, B. Ramezanzadeh. 2017. „Fabrication and characterization of layered double hydroxide/silane nanocomposite coatings for protection of mild steel". *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 80: 924-934.

[31] Walker P. 1991. Organosilanes as adhesion promoters. *Journal of Adhesion Science and Technology* 5: 279-305.

[32] Ebelmen H. 1847. „Sur l'hyralite artificielle et l'hydrophane". CR Hebd Seances Acad Sci 25: 854-856.

[33] Porter M.R. 2013. *Handbook of surfactants*. Springer.

[34] Farn R.J., ed. 2008. *Chemistry and technology of surfactants*. John Wiley & Sons.

[35] Adamczyk L., A. Dudek. 2019. „The influence of components concentration in the electrodeposition process on the protective properties of 3,4-ethylenedioxythiophene (EDOT) with 4-(pyrrole-1-yl) benzoil acid (PYBA), polyoxyethylene-10-laurylether (BRIJ) and lithium perchlorate". Conference: METAL 2019. Czech Republic: Brno.

[36] Kikuchi S., T. Saeki, M. Ishida, K. Tabata, K. Ohta. 2010. „Sol-Gel transition of acid silica produced by a Y-shaped reaktor". *Nihon Reoroji Gakkaishi* 38 (4), 209-214.

[37] Klein L.C. ed. 1988. *Sol-gel technology for thin films, fibers, preforms, electronics and specialty shapes*. William Andrew.

[38] Rapp M.V., S.H. DonaldsonJr., M.A. Gebbie, Y. Gizaw, P. Koenig, Y. Roiter, J.N. Israelchvili. 2015. „Effects of surfactants and polyelectrolytes on the interaction between a negatively charged surface and a superhydrophobic polymer surface". *Langmuir* 31 (29): 8013–8021.

[39] Ferrari M., F. Ravera. 2010. „Surfactants and wetting at superhydrophobic surfaces: Water solutions and non-aqueous liquids". *Advances in Colloid Interface Science* 161 (1-2): 22-28.

[40] Wang F., Z.Z. Jia, S.J. Luo, S.F. Fu, L. Wang, X.S. Shi, R.B. Guo. 2015. „Effects of different anionic surfactants on methane hydrate formation". *Chemical Engineering Science* 137: 896–903.

[41] Gaikwad D.S., K.A. Undale, D.B. Patil, D.M. Pore, A.A. Kamble. 2018. „Triton X-100 stabilized Pd nanoparticles and their catalytic application in one-pot sequential Heck and Hiyama coupling in water". *Research on Chemical Intermediates* 44: 265-275.

[42] Zhang X., R. Cai, J.Y. Wang, F. Liu, L.Y. Wu. 2015. „Easy-to-clean multifunctional coatings by sol-gel processing for polimer substrates". *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 75: 17-24.

[43] Mohammadi R., J. Wassink, A. Amirfazli. 2004. „Effect of surfactants on wetting of super - hydrophobic surfaces". *Langmuir* 20 (22): 9657–9662.

[44] Milne A., J. Elliott, A. Amirfazli. 2015. „Contact angles of surfactant solutions on heterogeneous surfaces". *Physical Chemistry Chemical Physics* 17 (8): 5574–5585.

[45] Samadianfard R., D. Seifzadeh, A. Habib-Yangjeh. 2021. „Sol-gel coating filled with SDS-stabilized fullerene nanoparticles for active corrosion protection on the magnesium Allom". *Surface and Coatings Technology* 419: 127292.

[46] Ahangarani S., N. Lari, A. Shanaghi. 2017. „Influence of TEOS concentration and TRITON additive on the nanostructure silica sol-gel anti-reflective coatings". *International Journal of Materials and Product Technology* 55 (4): 319-330.

[47] Wojciechowski J., K. Szubert, R. Peipmann, M. Fritz, U. Schmidt, A. Bund, G. Lota. 2016. "Anti-corrosive properties of silane coatings deposited on anodised aluminium". *Electrochimica Acta* 220 (1-10).

PPG 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

DANUTA KOTNAROWSKA
ORCID 0000-0001-8790-3381

ALEKSANDRA ŻABIŃSKA
ORCID 0000-0003-2105-6065

Uniwersytet Technologiczno-Humanistyczny w Radomiu

DOI: 10.15199/40.2022.3.3

Wpływ solanki na destrukcję powłok epoksydowych

The influence of brine on the destruction of epoxy coatings

W artykule przedstawiono wpływ oddziaływania solanki na degradację struktury chemicznej powłokotwórczego tworzywa epoksydowego oraz na destrukcję fizyczną powłok. Kontakt powłok epoksydowych z solanką przyczynił się do zwiększenia ich nasiąkliwości oraz do zmiany właściwości cieplnych. Oddziaływanie solanki skutkowało różnego typu destrukcją powłok, na przykład, w formie kraterów oraz w postaci wykruszania fragmentów z ich warstw powierzchniowych. Defekty te przyczyniły się bezpośrednio do wzrostu chropowatości powierzchni powłok, ocenianej za pomocą parametrów Ra oraz Rz, oraz do znacznej zmiany topografii powierzchni. Natomiast starzenie powłok solanką tylko nieznacznie wpłynęło na ich połysk.

Słowa kluczowe: powłoki epoksydowe, starzenie solanką, destrukcja

The article concerns the influence of brine on the chemical structure degradation of epoxy coatings' material and on physical degradation of the coatings. A contact of epoxy coatings with brine contributed to their water absorption increase and thermal properties change. The influence of brine resulted in several kinds of coatings' destruction, for example in the shape of craters and in the form of fragments chipping from surface layers. These defects contributed directly to the increase of roughness surface, evaluated with Ra and Rz parameters, and to the essential change of surface topography. On the other hand, ageing of coatings with brine only slightly influenced their gloss.

Keywords: epoxy coatings, ageing with brine, destruction

1. Wprowadzenie

Trwałość eksploatacyjna powłok polimerowych zależy od rodzaju, natężenia i dynamiki oddziałujących na nie czynników klimatycznych [3, 18] i środowiskowych, w tym obciążeń mechanicznych, powodujących erozję [21], a także ścieranie powłok [8]. Czynniki te przyczyniają się do rozwoju procesów starzeniowych, zarówno na powierzchni, jak i we wnętrzu powłok. Starzenie skutkuje degradacją struktury chemicznej powłokotwórczego tworzywa polimerowego, co przekłada się na zwiększenie w nim zawartości grup karbonylowych, która odpowiada stopniu utlenienia tworzywa polimerowego [11, 12, 16, 18]. Wraz ze wzrostem stopnia utlenienia tworzywa polimerowego zwiększa się podatność powłok polimerowych na wykruszanie fragmentów z ich powierzchni, w tym ich składników, w postaci napełniaczy oraz pigmentów, zwiększając tym samym chropowatość powierzchni powłok [13, 16, 18, 20]. W powstałych zagłębieniach profilu chropowatości powierzchni gromadzą się zanieczyszczenia oraz wilgoć, stwarzając dogodne warunki do rozwoju mikroorganizmów, przyczyniających się do zaistnienia korozji biologicznej oraz elektrochemicznej [47].

W zależności od czynnika powodującego degradację powłokotwórczego tworzywa polimerowego obserwuje się: fotodegradację w wyniku oddziaływania promieniowania ultrafioletowego (UV) [27, 31, 35, 36], degradację cieplną pod wpływem promieniowania cieplnego [18, 33], degradację mechaniczną na skutek występujących obciążeń mechanicznych [13, 14, 21, 37, 40, 44], degradację oksydacyjną w efekcie oddziaływania tlenu [18], degradację hydrolityczną w wyniku kontaktu tworzywa polimerowego z wodą oraz z wodnymi roztworami kwasów, zasad i soli [5, 11, 16, 18, 20, 22, 23].

Czynniki klimatyczne oraz środowiskowe, oddziałujące na powłoki polimerowe, przyczyniają się również do ich destrukcji fizycznej w postaci: kraterów, pęknięć, wytrawień, pęcherzy, utraty adhezji do podłoża oraz wzrostu chropowatości powierzchni [18, 22, 23].

Prof. dr. hab. inż. Danuta Kotnarowska – miejsce zatrudnienia: Uniwersytet Technologiczno-Humanistyczny w Radomiu, Wydział Mechaniczny; ukończone studia: Politechnika Warszawska, Wydział Mechaniki Precyzyjnej (obecnie Mechatroniki); zainteresowania zawodowe: zastosowanie osiągnięć nanotechnologii w procesie konstytuowania powłok polimerowych; prognozowanie trwałości powłok polimerowych; powłoki ochronne (projektowanie, wytwarzanie, eksploatacja).
E-mail: d.kotnarowska@uthrad

Mgr inż. Aleksandra Żabińska w 2017 roku ukończyła studia na Wydziale Materiałoznawstwa, Technologii i Wzornictwa Uniwersytetu Technologiczno – Humanistycznego im. Kazimierza Pułaskiego w Radomiu, w specjalności „Chemia i technologia polimerów". Obecnie jest doktorantką UTH w Radomiu.

Otrzymano / Received: 13.02.2022. Przyjęto / Accepted: 7.03.2022

Na intensyfikację procesów destrukcji powłok nawierzchniowych istotny wpływ ma promieniowanie UV, powodujące powstawanie w ich strukturze defektów, takich jak: mikropory, mikropęknięcia, pęknięcia srebrzyste. Rozwój pęknięć srebrzystych w tworzywach polimerowych występuje również na skutek oddziaływania naprężeń rozciągających [30].

Pod wpływem czynników eksploatacyjnych w początkowym stadium użytkowania obserwuje się obniżenie własności dekoracyjnych powłok polimerowych, objawiające się utratą połysku oraz zmianą ich barwy [19]. Ze względu na postępującą wraz z upływem okresu użytkowania degradacją struktury chemicznej tworzywa polimerowego oraz destrukcją fizyczną wykonanych z niego powłok, w kolejnych etapach użytkowania zachodzi pogarszanie, determinujących ich skuteczność ochronną, właściwości barierowych [12, 18].

Właściwości barierowe powłok polimerowych zależą od ich szczelności, uwarunkowanej stopniem porowatości tworzącego je konglomeratu tworzywa powłokotwórczego, napełniaczy i pigmentów. Pory powstają w powłokach na skutek procesów starzeniowych zachodzących w ich strukturze, pod wpływem czynników klimatycznych (w szczególności promieniowania słonecznego) a także w wyniku oddziaływania czynników środowiskowych w postaci: mediów agresywnych (w tym wody), cząstek erozyjnych oraz mikroorganizmów [11, 14, 16, 18, 29, 39, 43]. Znaczny wzrost porowatości powoduje oddziaływanie kwasu siarkowego [11, 12, 16, 18, 23], jak również solanki [11, 12, 18, 20].

Wzrost szczelności determinującej skuteczność ochronną powłok polimerowych, uzyskuje się w wyniku modyfikacji ich struktury fizycznej za pomocą dodatku różnego typu napełniaczy organicznych i nieorganicznych [1, 7, 10, 25], zwłaszcza z zastosowaniem nanonapełniaczy [2, 4, 5, 9, 17, 27, 28, 34, 41, 45]. Najczęściej do modyfikacji powłok polimerowych stosowana jest nanokrzemionka [5, 25, 28, 45]. Powłoki modyfikowane nanokrzemionką, poza poprawą szczelności, charakteryzują się zwiększoną odpornością na zarysowanie i ścieranie [25]. Obserwowano także korzystny wpływ udziału krzemionki w powłokach na zwiększenie ich stabilności cieplnej [7, 38], jak również wzrost odporności korozyjnej [28].

Trwałość eksploatacyjna powłok polimerowych istotnie zależy od ich podatności na nasiąkanie mediami agresywnymi. Na stopień nasiąkania powłok tymi mediami ma wpływ hydrofilowość ich powierzchni, uzależniona od wartości kąta zwilżania Θ_C. Kiedy mamy do czynienia z powłokami hydrofilowymi (o wysokiej podatności na nasiąkanie), krople wody rozpływają się całkowicie na powierzchni i wówczas wartość kąta zwilżania wynosi $\Theta_C=0^o$. Natomiast w przypadku, gdy kąt zwilżania $\Theta_C=180^o$ powłoka polimerowa jest powłoką w pełni hydrofobową, czyli całkowicie niezwilżalną wodą. Niską nasiąkliwość wykazują powłoki charakteryzujące się kątem zwilżania $\Theta_C=90^o \div 180^o$ [6, 32, 41, 45, 47].

Do mediów agresywnych, powodujących silną destrukcję powłok polimerowych, należą kwaśne deszcze (o pH < 5,6), w których skład wchodzą kwas: siarkowy, azotowy, solny oraz węglowy [18]. Innym medium agresywnym silnie niszczącym powłoki polimerowe jest mgła solna (występująca w klimacie morskim), jak również solanka (wodny roztwór chlorku sodu). Solanka o stężeniu 20-25% jest powszechnie stosowana w okresie zimowym do posypywania jezdni, celem zapobiegania powstawania na jej powierzchni warstwy lodu.

Opisane w pracy [18] badania powłok epoksydowych (otrzymanych z farb rozpuszczalnikowych), starzonych wodnym roztworem chlorku sodu o stężeniu (3, 10, 20)%, ujawniły degradację tworzywa epoksydowego oraz destrukcję powłok. Przeprowadzone badania wykazały, że wraz ze zwiększaniem stężenia solanki oraz wydłużeniem okresu starzenia, progresywnie rosła degradacja struktury chemicznej tworzywa epoksydowego oraz rozmiary destrukcji powłok epoksydowych. Starzenie powłok solanką o stężeniu 20% w okresie 1320 h spowodowało prawie 4-krotny wzrost intensywności pasma grup karbonylowych (wyznaczonego na podstawie widm FTIR), z maksimum odpowiadającym liczbie falowej 1740 cm^{-1}. Natomiast temperatura zeszklenia (wyznaczona w badaniach derywatograficznych) uległa obniżeniu o ponad 10%, co także dokumentuje degradację struktury chemicznej tworzywa epoksydowego. Stwierdzono również ponad 3-krotne zwiększenie powierzchni właściwej porów oraz ponad 2-krotne zwiększenie ich objętości, co ustalono z zastosowaniem porozymetrii rtęciowej. Wykazano ponadto, że oddziaływanie 20% solanki przyczyniło się do znacznego wzrostu chropowatości powierzchni powłok. Obserwowano bowiem ponad 9-krotne zwiększenie parametru Ra, a także ponad 4-krotne zwiększenie parametru Rz. Natomiast badania z zastosowaniem skaningowego mikroskopu elektronowego ujawniły destrukcję powłok w postaci: kraterów (sięgających do podłoża), pęcherzy oraz pęknięć.

Niniejszy artykuł ma na celu analizę i ocenę właściwości fizykochemicznych powłok epoksydowych (uzyskanych z obecnie produkowanych, proszkowych farb epoksydowych), starzonych 25% roztworem chlorku sodu.

2. Przygotowanie próbek powłok do badań

Badaniom poddano systemy powłok epoksydowych, wykonanych z farb proszkowych naniesionych metodą natrysku elektrostatycznego na powierzchnię płytek stalowych o wymiarach (160x80x2) mm. Płytki wycięto z blachy, otrzymanej ze stali konstrukcyjnej, uspokojonej S 235 JRG 2 (wg PN-EN 10025-1:2007). Przed naniesieniem systemów powłokowych, powierzchnię płytek stalowych oczyszczono ręcznie papierem ściernym o gradacji P120, a następnie odłuszczono rozpuszczalnikiem ekstrakcyjnym.

Płytki stalowe, z kolejno, elektrostatycznie naniesionymi na ich powierzchnię proszkowymi farbami epoksydowymi, wygrzewano po każdej aplikacji – najpierw farbą podkładową a następnie nawierzchniową – w piecu elektrycznym w temperaturze 180°C, w okresie 15 minut, uzyskując próbki dwuwarstwowych epoksydowych systemów powłokowych. Składały się one z podkładowej powłoki epoksydowej (modyfikowanej napełniaczem cynkowym) o barwie szarej oraz nawierzchniowej powłoki epoksydowej o barwie niebieskiej. Powłoki te znalazły zastosowanie jako powłoki ochronne felg samochodowych.

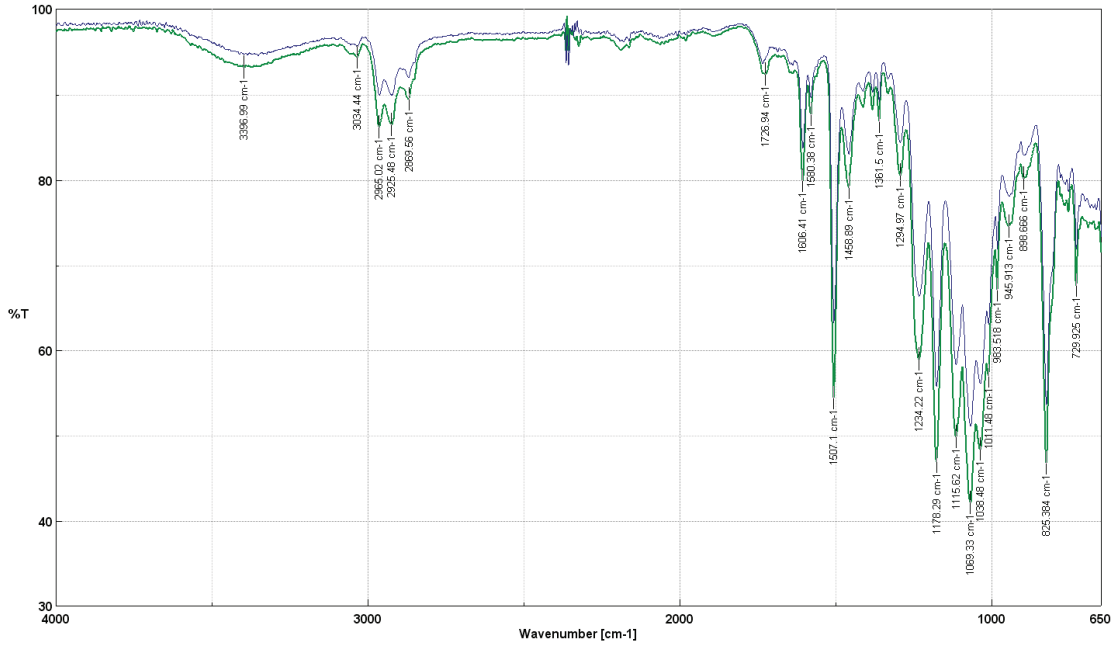
3. Metodyka badań powłok epoksydowych

Do oceny stopnia destrukcji systemów powłok epoksydowych (w dalszej części artykułu stosowano zamiennie określenie „powłok epoksydowych") pod wpływem solanki zastosowano niekonwencjonalne metody badań, pozwalające na ocenę ich: struktury chemicznej na podstawie badań spektrofotometrycznych w podczerwieni (FTIR), odporności oksydacyjnej badanej metodą DSC, morfologii powierzchni ujawnianej za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego oraz topografii powierzchni wyznaczanej z zastosowaniem mikroskopu interferometrycznego. Badano również hydrofilowość powierzchni powłok, ocenianą za pomocą wartości kąta zwilżania Θ_C.

Oceny zmian stanu powierzchni powłok epoksydowych pod wpływem solanki dokonano również na podstawie wyników badań normowych ich właściwości fizykochemicznych, takich jak: grubość, twardość, chropowatość powierzchni, połysk oraz barwa.

3.1. Metodyka badań FTIR powłok epoksydowych

Analizę destrukcji struktury chemicznej powłok epoksydowych starzonych solanką przeprowadzono na podstawie wyników wyko-



Rys. 1. Porównanie widma FTIR powłoki epoksydowej niestarzonej (krzywa niebieska) z widmem powłoki epoksydowej starzonej solanką podczas 672 h (krzywa zielona)

Fig. 1. Comparison between FTIR spectra of the non-aged epoxy coating (blue curve) and of the same coating aged for 672 hours in saline (green curve)

nanych badań spektrofotometrycznych w podczerwieni, z zastosowaniem spektrofotometru FT/IR 6200 firmy Jasco. Spektrofotometr sterowany był komputerowo przy pomocy programu Spectra Manager, pozwalającego także na graficzno-matematyczną obróbkę widm. Widma IR rejestrowano metodą odbiciową za pomocą przystawki ATR.

3.2. Metodyka badań morfologii powierzchni powłok epoksydowych

Destrukcję fizyczną powierzchni starzonej powłoki epoksydowej badano przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego SU-70 firmy Hitachi, z emisją polową.

3.3. Metodyka badań topografii oraz chropowatości powierzchni powłok epoksydowych

Stan powierzchni powłok analizowano stosując do tego celu obrazy topografii ich powierzchni oraz parametry Ra i Rz profilu chropowatości. Topografię i chropowatość powierzchni powłok oceniono za pomocą mikroskopu interferometrycznego Talysurf CCI firmy Taylor Hobson, który umożliwia dokonywanie pomiarów metodą optyczną (wg norm PN-M-04251:1987 oraz PN-EN ISO 8501-1:2008).

3.4. Metodyka badań odporności oksydacyjnej powłok epoksydowych

Odporność oksydacyjną powłok epoksydowych, ocenianą na podstawie wartości temperatury początku utleniania, determinującej ich odporność cieplną, zbadano za pomocą aparatu LAB-System SETARAM TG-DTA/ DSC. Pomiary wykonywano metodą dynamiczną przy liniowym wzroście temperatury, w atmosferze gazu utleniającego, którym był tlen. W badaniach stosowano tygle platynowe. Próbki tworzywa epoksydowego ogrzewano począwszy od temperatury 20°C do 400°C, z szybkością 10°C/min, przy przepływie tlenu o natężeniu 60°ml/min. Masa każdej z próbek powłok epoksydowych wynosiła (3,9±0,5) mg. Na podstawie uzyskanych krzywych DSC wyznaczono ekstrapolowaną temperaturę początku utleniania tworzywa epoksydowego. Warunki pomiarów dla wszystkich próbek powłok epoksydowych były jednakowe, co dało możliwość porównywania wyznaczonych charakterystyk DSC.

3.5. Metodyka badań kąta zwilżania Θ_C powłok epoksydowych

Kąt zwilżania Θ_C wyznaczano używając do tego celu wyposażonego w kamerę mikroskopu stereoskopowego, z zastosowaniem oprogramowania MicroScan.

3.6. Metodyka badań grubości powłok epoksydowych

Grubość powłok badano za pomocą ultrametru Elcometer 456CFN (wg normy PN-EN ISO 2808:2020-01). Średnia grubość powłok wynosiła 125±1 µm.

3.7. Metodyka badań twardości powłok epoksydowych

Do badań twardości powłok wg Buchholza zastosowano twardościomierz (firmy Erichsen), zgodnie z wytycznymi normy PN-EN ISO 2815:2004.

3.8. Metodyka badań połysku powłok epoksydowych

W badaniach połysku (wg PN-EN ISO 2813:2014-11) użyto połyskościomierza Rhopoint IQ-S (firmy Konica Minolta).

3.9. Metodyka starzenia powłok epoksydowych solanką

Starzenie powłok epoksydowych wykonano poprzez zanurzenie próbek w wodnym roztworze chlorku sodu o stężeniu 25% (solanki). Stężenie to odpowiada rzeczywistemu stężeniu solanki, stosowanej w zimowym utrzymaniu dróg. Maksymalny okres starzenia powłok wyniósł 672 h (28 dni). Jest to wstępny okres badań, które będą kontynuowane aż do momentu utraty zdolności ochronnej powłok.

4. Ocena destrukcji powłok epoksydowych pod wpływem solanki

4.1. Analiza widm FTIR powłoki epoksydowej

Starzenie powłok epoksydowych solanką w okresie 672 h spowodowało zwiększenie intensywności charakterystycznych pasm w widmie FTIR tworzywa epoksydowego (rys. 1), świadczące o zmianach w jego strukturze chemicznej [11, 18, 21]. W szczególności stwierdzono wzrost intensywności pasma grup karbonylo-

Tabela 1. Morfologia powierzchni powłok epoksydowych
Table 1. Morphology of epoxy coatings surface

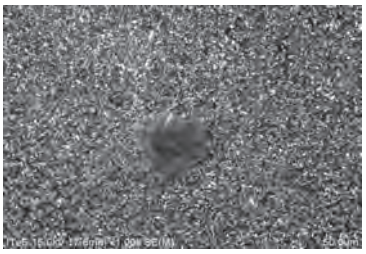
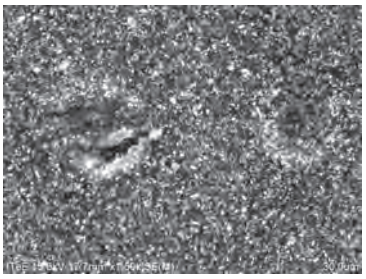
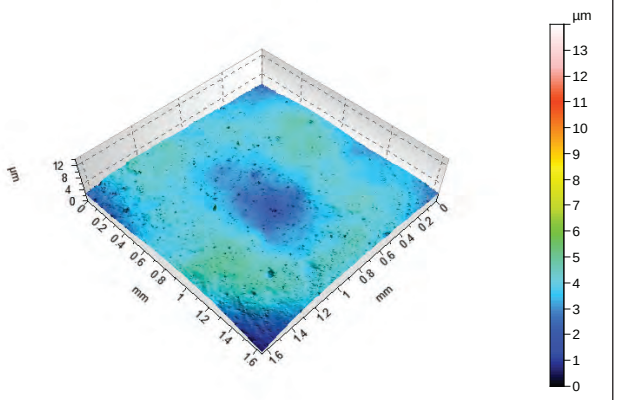
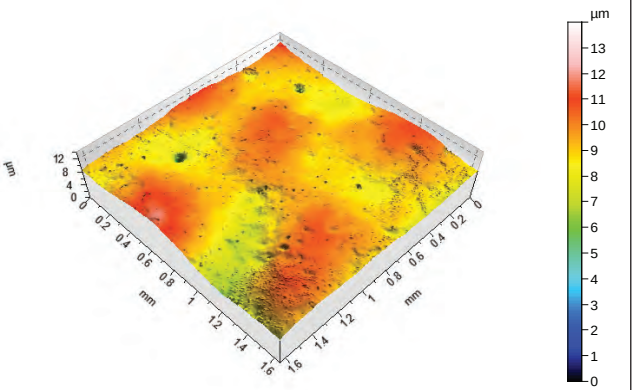
Rodzaj powłoki	SEM
Powłoka epoksydowa niestarzona	
Powłoka epoksydowa starzona solanką podczas 672 h z widoczną destrukcją w postaci ubytku fragmentu powłoki nawierzchniowej	
Powłoka epoksydowa starzona solanką podczas 672 h z widoczną destrukcją w postaci kraterów w powłoce nawierzchniowej i w warstwie pośredniej	

Tabela 2. Topografia powierzchni powłok epoksydowych
Table. 2. Topography of epoxy coatings surface

Rodzaj powłoki	Widok topografii powierzchni powłoki
Powłoka epoksydowa niestarzona	
Powłoka epoksydowa starzona solanką podczas 672 h	

wych, z jego maksimum w punkcie 1726,94 cm^{-1}, oraz grup CH_2 (z maksimum w punktach: 1458,89 cm^{-1}, 2869,56 cm^{-1}), dokumentujący zwiększenie stopnia utlenienia tworzywa epoksydowego. Natomiast wzrost zawartości grup CH_3 w paśmie z maksimum w punkcie 2925,48 cm^{-1} świadczy o pękaniu wiązań chemicznych w tworzywie epoksydowym.

4.2. Ocena destrukcji powłok epoksydowych na podstawie badań mikroskopowych (SEM)

Starzenie powłok epoksydowych solanką w okresie 672 h spowodowało destrukcję powłok (tabela 1), w postaci: kraterów, wykruszeń, pęknięć. Przyczyną tego były zmiany w strukturze chemicznej starzonych powłok (rys. 1).

4.3. Ocena topografii powierzchni powłok epoksydowych

Starzenie powłok epoksydowych solanką w okresie 672 h spowodowało istotne zmiany topografii ich powierzchni (tabela 2).

W przypadku powłoki niestarzonej wysokość mikronierówności zawierała się w przedziale (2÷6) µm. Natomiast powłoka starzona solanką wykazała wzrost wysokości mikronierówności, która zawierała się w przedziale (8÷12) µm. Wraz z wydłużeniem okresu starzenia rośnie zatem wysokość mikronierówności profilu chropowatości powierzchni.

4.4. Ocena odporności cieplnej powłok epoksydowych

Wyniki badań odporności cieplnej powłok epoksydowych zawarto w tabeli 3. Jako kryterium odporności cieplnej powłok przyjęto temperaturę początku ich utleniania. Starzenie spowodowało zmianę właściwości cieplnych powłok, ponieważ temperatura początku ich utleniania uległa zmniejszeniu o 4°C (tabela 3).

Tabela 3. Wpływ starzenia powłok epoksydowych solanką w okresie 672 h na ich temperaturę początku utleniania
Tabela 3. Influence of epoxy coatings ageing with saline for 672 h on their temperature of the onset of oxidation

Okres starzenia h	Masa próbki mg	Temperatura początku utleniania °C
0	3,9 ± 0,5	258
672	3,9 ± 0,5	254

4.5. Ocena właściwości fizykochemicznych powłok epoksydowych na podstawie badań normowych

Zmiany w strukturze chemicznej powłok epoksydowych starzonych solanką, ujawnione podczas badań spektrofotometrycznych w podczerwieni FTIR (rys. 1), a także ich destrukcja fizyczna przyczyniły się do wzrostu nasiąkliwości powłok solanką. Na skutek tego ich grubości wzrosła o ponad 5% (tabela 4).

Na skutek wzrostu stopnia utleniania warstw powierzchniowych (udokumentowanego w badaniach: FTIR – tab. 1 oraz DSC – tab. 3) obserwowano obniżenie aż o 19% twardości wg Buchholza powłok epoksydowych starzonych solanką (tab. 4).

Destrukcja tworzywa epoksydowego starzonych powłok (tab. 1 i 2) przyczyniła się do przyrostu chropowatości ich powierzchni,

bowiem parametr Ra uległ zwiększeniu o 15%, zaś parametr Rz o 23% (tab. 4). Należy podkreślić dużą stabilność połysku powłok starzonych solanką (tab. 4).

Tabela 4. Wpływ starzenia powłok epoksydowych solanką w okresie 672 h na ich właściwości fizykochemiczne
Table 4. Influence of epoxy coatings ageing with saline for 672 h on their physicochemical properties

Rodzaj właściwości fizykochemicznej	Powłoka epoksydowa niestarzona	Powłoka epoksydowa starzona solanką	Zmiana właściwości: + przyrost; - ubytek %
Grubość powłoki [µm]	102	108	+5
Twardość powłoki wg Buchholza	83	67	-19
Parametr Ra chropowatości powierzchni powłoki [µm]	0,13	0,15	+15
Parametr Rz chropowatości powierzchni powłoki [µm]	0,80	0,98	+23
Połysk powłoki dla α=20° [GU]	68	68	0
Połysk powłoki dla α=60° [GU]	97	92	5
Połysk powłoki dla α=85° [GU]	91	91	0

Kontakt powierzchni powłok epoksydowych z solanką przyczynił się do obniżenia kąta zwilżania (Θ_C) wodą (tabela 5). Oddziaływanie solanki w okresie 672 h na powierzchnię niestarzonych powłok epoksydowych, przyczyniło się do zmniejszenia ich kąta zwilżania (Θ_C) wodą o ponad 2%.

Tabela 5. Kąt zwilżania Θ_c powłok epoksydowych
Table 5. Contact angle Θ_c of the epoxy coatings

Okres starzenia [h]	Kąt zwilżania Θ_c [°]	
	wodą	dijodometanem
0	88,18	51,69
672	86,22	59,42

Zastosowane w badaniach swobodnej energii powierzchniowej powłok epoksydowych ciecze pomiarowe (woda i dijodometan), charakteryzowały się wartościami swobodnej energii powierzchniowej i jej składowych przedstawionymi w tabeli 6.

Tabela 6. Swobodna energia powierzchniowa (SEP) wody i dijodometanu
Table 6. Surface free energy (SFE) of water and diiodomethane

Rodzaj cieczy pomiarowej	SEP [mJ/m^2]	Składowa polarna [mJ/m^2]	Składowa dyspersyjna [mJ/m^2]
Woda	72,8	51	21,8
Dijodometan	50,8	0	50,8

Oddziaływanie solanki na badane powłoki epoksydowe w okresie 672 h przyczyniło się do zwiększenia ich swobodnej energii powierzchniowej o niemal 5%, co świadczy o wzroście aktywności chemicznej powierzchni powłok (tab. 7).

Tabela 7. Swobodna energia powierzchniowa (SEP) powłok epoksydowych
Table 7. Surface free energy (SFE) of epoxy coatings

Okres starzenia [h]	SEP γ_s [mJ/m^2]	Składowa dyspersyjna γ^p_s [mJ/m^2]	Składowa polarna γ^d_s [mJ/m^2]
0	35,53	33,33	2,20
672	37,24	32,69	4,55

Natomiast, ponad 2-krotne zwiększenie składowej polarnej SEP powłok epoksydowych, dokumentuje zaistnienie zmian w ich strukturze chemicznej (tab. 7).

5. Wnioski

1. Starzenie systemów powłok epoksydowych, w wyniku zanurzenia ich w wodnym 25% roztworze chlorku sodu (zwanym solanką) w okresie 672 godzin, przyczyniło się do zmian w strukturze chemicznej tworzywa epoksydowego, udokumentowanych wynikami badań spektroskopowych w podczerwieni (FTIR).
2. Zmiany w strukturze chemicznej tworzywa epoksydowego przyczyniły się również do zmiany właściwości cieplnych powłok, co wykazały badania DSC. Starzenie powłok epoksydowych solanką spowodowało bowiem obniżenie temperatury początku procesu utleniania.
3. Rozwój procesów starzeniowych w nawierzchniowej powłoce epoksydowej pod wpływem solanki przyczynił się do zmniejszenia kąta zwilżania (Θ_C) jej powierzchni wodą, świadczącego o wzroście podatności powłok na nasiąkanie wodą, a także wodnymi roztworami chlorku sodu.
4. Obserwowano również zwiększenie wartości swobodnej energii powierzchniowej, w tym jej składowej polarnej, co dokumentuje degradację struktury chemicznej tworzywa epoksydowego pod wpływem jego kontaktu z solanką.
5. Oddziaływanie solanki skutkowało różnego typu destrukcją powłok, na przykład, w formie kraterów oraz w postaci wykruszania składników (fragmentów materiału powłok) z ich warstw powierzchniowych, widoczną za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego.
6. Nasiąkanie powłok epoksydowych solanką spowodowało nieznaczne zwiększenie ich grubości. Natomiast, na skutek wzrostu stopnia utleniania warstw powierzchniowych powłok, obserwowano obniżenie ich twardości (wg Buchholza).
7. Destrukcja starzonych systemów powłok przyczyniła się także do wzrostu chropowatości ich powierzchni, ocenianej za pomocą parametrów Ra oraz Rz. Ponadto stwierdzono znaczną zmianę topografii powierzchni. Należy podkreślić, że starzone systemy powłokowe wykazały dużą trwałość połysku.

BIBLIOGRAFIA

[1] Bai W. Ma Y., Meng M., Ying Li Y. 2021. "The influence of graphene on the cathodic protection performance of zinc-rich epoxy coatings". *Progress in Organic Coatings* 161: 106456

[2] Chen L., Yu Z., Yin D., Cao K., Xie C., Zhu L., Jiang Y. 2022. "Preparation and anticorrosion properties of GO-Ce-MOF nanocomposite coatings". *Applied Polymer* 139 (5): 51571

[3] Cogulet A.; P. Blanchet, Véronic Landry. 2019. "Evaluation of the Impacts of Four Weathering Methods on Two Acrylic Paints: Showcasing Distinctions and Particularities". *Coatings* 9 (2): 121–134.

[4] Daneshifar M. H.; S.A. Sajjadi, S. M. Zebarjad, M. Mohammadtaher, M. Abbasi, K. Mossaddegh. 2019. "The effects of fillers on properties of automotive nano-

composite clear coats: Type, content and surface functionalization". *Progress in Organic Coatings* 134: 33–39.
[5] Golru S. Sharifi, Attar M. M., Ramezanzadeh B. 2014. "Studying the influence of nano-Al_2O_3 particles on the corrosion performance and hydrolytic degradation resistance of an epoxy/polyamide coating on AA-1050". *Progress in Organic Coatings* 77: 1391-1399.
[6] Gu H., at al. 2016. "Investigation on contact angle measurement methods and wettability transition of porous surfaces". *Surface and Coatings Technology* 292: 72-77.
[7] Karataş S., Kizilkaya C., Kayaman-Apohan N., Güngör A. 2007. "Preparation and characterization of sol-gel derived UV-curable organo-silica-titania hybrid coatings". *Progress in Organic Coatings* 60(2): 140-147.
[8] Kirsch S., Pfau A., Frechen T., Schrif W., Pfohler P., Francke D. 2001. "Scrub resistance of highly pigmented paints. A study on abrasion mechanisms of different scrub techniques". *Progress in Organic Coatings* 43: 99-110.
[9] Knowles T. 2006. "The new toolbox. Nanotechnology in paints and coatings". *European Coatings Journal* 3: 16-18.
[10] Kotnarowska D. 1997. "Kinetics of wear of epoxide coating modified with glass microspheres and exposed to the impact of alundum particles". *Progress in Organic Coatings* 31: 325-330
[11] Kotnarowska D. 1999. "Influence of ultraviolet radiation and aggressive media on epoxy coating degradation". *Progress in Organic Coatings* 37: 149–159.
[12] Kotnarowska D. 1999. "Wpływ czynników otoczenia na własności eksploatacyjne powłok epoksydowych urządzeń technicznych". Radom, Wydawnictwo Politechniki Radomskiej.
[13] Kotnarowska D. 2006. "Examination of dynamic of polymeric coatings erosive wear process". *Materials Science* 12 (2): 138-143.
[14] Kotnarowska D. 2006. "Influence of Ultraviolet Radiation on Erosive Resistance of Modified Epoxy Coatings". *Solid State Phenomena* 113: 585-588.
[15] Kotnarowska D. 2009. "Effect of nanofillers on wear resistance of polymer coatings". *Solid State Phenomena* 144: 285-290. (Pt. B of Diffusion and Defect Data - Solid State Data).
[16] Kotnarowska D. 2010. "Epoxy coating destruction as a result of sulphuric acid aqueous solution action". *Progress in Organic Coatings* 67: 324–328.
[17] Kotnarowska D., Przerwa M., Wojtyniak M. 2011. „Influence of Polymer Coatings modification with nanoparticles on their erosion". *Journal of Vibroengineering* 13(4):, 870-876.
[18] Kotnarowska D. 2013. „Destrukcja powłok polimerowych pod wpływem czynników eksploatacyjnych". Radom, Wydawnictwo UTH w Radomiu.
[19] Kotnarowska D. 2013. "Impact of operating environment on the protective and decorative properties of epoxy coatings". *Ochrona przed Korozją* 9: 372-383.
[20] Kotnarowska D. 2015. "Destruction of Epoxy Coatings under the Influence of Sodium Chloride Water Solutions". *Solid State Phenomena* 220: 609-614.
[21] Kotnarowska D. 2019. "Analysis of polyurethane top-coat destruction on erosion kinetics of polyurethane-epoxy coating system". *Maintenance and Reliability* 21 (1): 103–114.
[22] Kotnarowska D., Urban P. 2021. Wpływ płynu do mycia szyb na destrukcję powłok akrylowych nadwozi samochodowych. *Ochrona przed Korozją* 64(9), s. 288-293.
[23] Kotnarowska D. 2021. "The influence of battery acid on the destruction of acrylic coatings of car bodies". *Coatings* 11 (8), p. 967–987.
[24] Kozhukharov S., Kozhukharov V., Wittmar M., Schem M., Aslan M., Caparrotti H., Veith M. 2011. "Protective abilities of nanocomposite coatings containing Al_2O_3 nano-particles loaded by $CeCl_3$ ". *Progress in Organic Coatings* 71: 198-205.
[25] Leder G., Ladwig T., Valter V., Frahn S., Meyer J. 2002. "New effects of fumed silica in modern coatings". *Progress in Organic Coatings* 45: 139-144.
[26] Levy A.V. 1995. "Erosion and erosion-corrosion of metals". *Corrosion* 51(11): 872-883.
[27] Lü N., Lü X., Jin X., Lü C. 2006. "Preparation and characterization of UV-curable ZnO/polymer nanocomposite films". *Polymer International* 56: 138-143.
[28] Matin E., .Attar M. M., Ramezanzadeh B. 2015. "Investigation of corrosion protection properties of an epoxy nanocomposite loaded with polysiloxane surface modified nanosilica particles on the steel substrate". *Progress in Organic Coatings* 78: 395-403.
[29] Montemor M.F. 2014. "Functional and smart coatings for corrosion protection: A review". *Surface and Coatings Technology* 258: 17–37.
[30] Narisawa I. 1987. "Resistance of Polymer Materials". Moscow: Ed. Chemistry
[31] Nguyen T.J. Martin, E. Byrd, N. Embree. 2002. "Relating laboratory and outdoor exposure of coatings: II. Effects of relative humidity on photo degradation and the apparent quantum yield of acrylic-melamine coatings". *Journal of Coatings Technology* 74: 65–80.
[32] Nguyen-Tri P., Tran Hai Nguyen, C. O. Plamondon at al. 2019. "Recent progress in the preparation, properties and applications of superhydrophobic nano-based coatings and surfaces: A review". *Progress in Organic Coatings* 132: 235–263.
[33] Pickett J.E., J. R. Sargent. 2009. "Sample Temperatures during Outdoor and Laboratory Weathering Exposures". *Polymer Degradation and Stability* 94 (2): 189 –195.
[34] Pilotek S., Tabellion F. 2005. Nanoparticles in coatings. Tailoring properties to applications. *European Coatings Journal* 4:170-177.
[35] Prak L., Sumranwanich T., Tangtermsirikul S. 2022. „Experimental investigation on the degradation of coating on concrete surfaces exposed to accelerated and natural UV in chloride environment". *Journal of Adhesion Science*. Published online: 22 Jan 2022.
[36] Pulikkalparambil H., Parameswaranpillai J., Siengchin S., Pionteck J. 2021. "UV light triggered self-healing of green epoxy coatings". *Construction and Building Materials* 305: 124725
[37] Ratner S.B., Styller E.E. 1981. "Characteristics of impact friction and wear of polymeric materials". *Wear* 73: 213-234.
[38] Romo-Uribe A., Arcos-Casarrubias J., A., Hernandez-Vargas M. 2016. "Acrylate hybrid nanocomposite coatings based on SiO_2 nanoparticles by *in-situ* batch emulsion polymerization". *Progress in Organic Coatings* 97: 288-300.
[39] Song S., Yan H., Cai M., Huang Y., Fan X., Zhu M. 2021. "Multilayer structural epoxy composite coating towards long-term corrosion/wear protection". *Carbon* 183: 42-52.
[40] Trezona R.I., Hutchings I.M. 2001. "Resistance of paint coatings to multiple solid particle impact: effect of coating thickness and substrate material". *Progress in Organic Coatings* 41: 85-92.
[41] Wahby M.H., A.M. Atta, Y.M. Moustafa, A.O. Ezzat, A.I. Hashem. 2021. "Curing of Functionalized Superhydrophobic Inorganic/Epoxy Nanocomposite and Application as Coatings for Steel". *Coatings* 11(1): 83–111.
[42] Wang Y., Lim S., Luo J.L., Xu Z.H. 2006. "Tribological and corrosion behaviors of Al_2O_3/polymer nanocomposite coatings". *Wear* 260: 976-983.
[43] Yue Q., Wu L., Lv J., Wang A., Ding R., Wang Y. 2021. "Study on anti-corrosion performance and mechanism of epoxy coatings based on basalt flake loaded aniline trimer". *Colloid and Interface Science Communications* 45: 100505.
[44] Zahavi J., Schmitt G.F. 1981. "Solid particle erosion of rein coatings". *Wear* 71: 191-210.
[45] Zubielewicz M. 2008. „Wpływ nanocząstek SiO_2 na właściwości lakierów i powłok lakierowych". *Ochrona przed Korozją* 51 (12): 462–464.
[46] Zubielewicz M., Królikowska A. 2009. "The influence of ageing of epoxy coatings on adhesion of polyurethane topcoats and protective properties of coating systems". *Progress in Organic Coatings* 66: 129-136.
[47] Zyska B., Żakowska Z. 2005. „Mikrobiologia materiałów", Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej, Łódź.
[48] Żenkiewicz M. 2000. *„Adhezja i modyfikowanie warstwy wierzchniej tworzyw wielkocząsteczkowych"*. Warszawa: WNT.

PPG 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

Badania korozyjne – Laboratorium Pomiarowe Agencji Anticorr Gdańsk

Laboratorium Pomiarowe Agencji Anticorr Gdańsk zostało stworzone z myślą o Klientach, dla których dbałość o jakość wykonywanych usług jest najważniejsza. Świadczone przez nas badania właściwości powłok i materiałów cieszą się popularnością dzięki zastosowaniu nowoczesnych metod badawczych i doświadczeniu naszych specjalistów.

Nasze laboratorium przeprowadza badania właściwości materiałów i powłok w oparciu o wymagania norm polskich i międzynarodowych.

Ocena przygotowania powierzchni

- Pomiar chropowatości (ISO 8503-2, ISO 8503-4, ISO 4287, DIN 4768)
- Ocena pozostałości kurzu (PN-EN ISO 8502-3)
- Oznaczanie soli rozpuszczalnych w wodzie (PN-EN ISO 8502-6, PN-EN ISO 8502-9)

Badanie przyczepności powłok

- pomiary przyczepności metodą siatki nacięć (PN-EN ISO 2409, PN-EN ISO 16276-2)
- pomiary przyczepności metodą odrywania sworznia (PN-EN ISO 4624)

Badanie twardości powłok i materiałów

- Twardościomierzem typu Shore (PN-ISO 868) lub Barcol (ASTM D 2583)
- Metodą tłumienia wahadła (ISO 1522)
- Metodą ołówkową (PN-EN ISO 15184)

Badanie grubości powłok

- metodą z wykorzystaniem prądów wirowych (PN-EN ISO 2360)
- metodą magnetyczną (PN-EN ISO 2178)
- metodą ultradźwiękową (PN-EN 14127)
- metodą niszczącą nacięcia klinowego (PN-EN ISO 2808, DIN 50986)

Badanie szczelności powłok

- zgodnie z normą PN-EN ISO 29601

Testy odpornościowe

- Badanie odporności na zarysowanie (PN-EN ISO 1518-1)
- Badanie odporności na zginanie (PN-EN ISO 6860)
- Badanie odporności na uderzenie (PN-EN ISO 6272-1)
- Badanie odporności na ścieranie (PN-EN ISO 7784-1, PN-EN ISO 7784-2)
- Badanie tłoczności (PN-EN ISO 1520)

Porównanie różnicy barw

- pomiar barw oraz ich różnic w przestrzeni CIE Lab (PN-ISO 7784)
- wzrokowe porównanie barw (PN-EN ISO 3668)

Oznaczanie wartości połysku powierzchni pod kątem 20, 60, 85°

- zgodnie z normą PN-EN ISO 2813

Badanie stopnia krycia farby

- zgodnie z normą PN-EN ISO 2814

Badania odporności na działanie warunków klimatycznych w komorach

- starzeniowych (PN-EN ISO 4892-2, PN-EN ISO 4892-3, PN-EN ISO 16474-1, PN-EN ISO 16474-2, PN-EN 927-6)
- korozyjnych (PN-EN ISO 9227 (od kwietnia w akredytacji PCA), PN-EN ISO 6270-2, EN 60068-2-11, EN 60068-2-52, JIS H 8502, JIS H 8502 M2, JIS Z 2371, ASTM B117, DIN 50 021-SS)
- klimatycznych

Oznaczanie odporności na ciecze

- zgodnie z normami PN-EN ISO 2812-1, PN-EN ISO 2812-2

Laboratorium Pomiarowe Agencji Anticorr Gdańsk realizuje również zlecenia na wzorcowania i sprawdzenia urządzeń kontrolno-pomiarowych. Należy pamiętać, że pomiar i wyposażenie pomiarowe są ze sobą nierozerwalnie związane. Tak było kiedyś i tak jest dzisiaj. Niezwykle szybki rozwój techniki objął prawie wszystkie dziedziny naszego życia. Nowoczesna gospodarka niesie nowe wyzwania w zakresie pomiarów, a tym samym stawia coraz większe wymagania dla stosowanego wyposażenia pomiarowego, w tym również oprogramowania. W każdej niemal dziedzinie życia podejmujemy ważne decyzje, których podstawą jest rzetelny pomiar. Nasze laboratorium wychodzi naprzeciw tym wszystkim wymaganiom, ważne jednak jest rozumienie różnicy pomiędzy wzorcowaniem a sprawdzeniem przyrządu pomiarowego.

Wzorcowanie

Wyposażenie pomiarowe wykorzystywane zgodnie z przeznaczeniem wymaga zachowania deklarowanych parametrów, w tym parametrów metrologicznych. W przypadku, gdzie niezbędne jest zapewnienie wiarygodnych wyników, wyposażenie pomiarowe należy poddać okresowo odpowiedniej kontroli metrologicznej.

Wzorcowanie jest jednym z elementów nadzorowania wyposażenia pomiarowego, które wymaga zapewnienia:

- określonej dokładności pomiarów i miarodajności wyników pomiarów
- możliwości odtworzenia każdego pomiaru
- niezawodności wyposażenia pomiarowego
- spójności pomiarowej.

Celem wzorcowania wyposażenia pomiarowego jest:

- zapewnienie spójności pomiarowej
- ocena spełnienia kryteriów, które przyrząd pomiarowy powinien spełniać i potwierdzenie spełnienia wymagań
- uwzględnianie w wyniku pomiaru poprawki do wskazań oraz niepewności pomiaru.

Wzorcowanie wyposażenia pomiarowego (wzorców pomiarowych, przyrządów pomiarowych) musi odbywać się u kwalifikowanego dostawcy usług metrologicznych, czyli (najlepiej) w laboratorium akredytowanym. Wzorcowanie wyposażenia pomiarowego przez kompetentne organizacje metrologiczne jest podstawą zachowania spójności pomiarowej. Właściciel przyrządu winien znaleźć odpowiednie co do dokładności pomiarów laboratorium, które zapewni mu właściwe wykonanie usługi wzorcowania.

Sprawdzenie

Sprawdzenie to stwierdzenie zgodności lub niezgodności przyrządu z wymaganiami. I tu nasuwa się pytanie, jakimi? Otóż na zgodność z normą polską bądź międzynarodową, z danymi producenta, albo z danymi klienta. Umieszcza się wówczas informację, że przyrząd spełnia wymagania określonej normy lub błędy mieszczą się w zakresie określonym w specyfikacji producenta. Sprawdzenie wykonuje się w celu skontrolowania przyrządu i polega na porównaniu wskazań przyrządu pomiarowego z urządzeniem, przyrządem wzorcowym oraz celem ewentualnego wprowadzenia poprawek.

Wynikiem sprawdzenia jest świadectwo sprawdzenia, czyli dokument potwierdzający, że przyrząd spełnia ww. wymagania.

Wszystkie te sformułowania (potwierdzenie metrologiczne, wzorcowanie, sprawdzenie) znajdują zastosowanie w ewentualnym dokonywaniu metrologicznej weryfikacji wyposażenia pomiarowego. Polegają na potwierdzeniu, że wyposażenie pomiarowe zachowuje parametry deklarowane przez producenta lub narzucone przez użytkownika. Żeby uzyskać właściwy efekt czynności metrologicznych należy jednoznacznie określić wymagania, jakie mają być spełnione – jeśli tak nie jest, to uzyskanie zamierzonego celu nie jest możliwe.

Nasza oferta jest przeznaczona dla wszystkich, którzy dbają o jakość posiadanych urządzeń i dokładność wykonywanych odczytów.

Wzorcujemy następujące urządzenia kontrolno – pomiarowe (z wystawieniem świadectwa wzorcowania):

- chropowatościomierze (pomiar na odcinku)
- elektroniczne mierniki grubości powłok (od kwietnia w akredytacji PCA)
- ultradźwiękowe mierniki grubości materiału
- termohigrometry (od kwietnia w akredytacji PCA)
- połyskomierze
- folie wzorcowe
- luksomierze

Dokonujemy sprawdzenia (z wystawieniem świadectwa sprawdzenia):

- konduktometrów i pH-metrów
- chropowatościomierzy (pomiar w punkcie)
- twardościomierzy typu Shore / Barcol
- wahadłowych testerów twardości
- kolorymetrów i spektrofotometrów
- kubków wypływowych i wiskozymetrów
- mierników przyczepności powłok typu pull-off
- rotacyjnych testerów ścieralności typu Taber
- wysokonapięciowych testerów szczelności
- pirometrów, termometrów zanurzeniowych i piecowych rejestratorów temperatury

Wychodząc naprzeciw oczekiwaniom naszych klientów poddaliśmy się procesowi akredytacji. Wraz z początkiem kwietnia będziemy przeprowadzali wzorcowania termohigrometrów i mierników grubości oraz badania w rozpylonej solance NSS w zakresie akredytacji PCA.

Agencja Anticorr Gdańsk Sp. z o.o.
ul. Tarcice 11, 80-718 Gdańsk
tel. 58 342 24 15
www.anticorr.pl
www.anticorr.com.pl
www.laboratorium.anticorr.pl

Ecoclean Connect: Digitalizacja i zdalne wsparcie

Połączenie zapewniające lepszą produktywność i konkurencyjność

Digitalizacja i łączność są koniecznymi warunkami sprostania wielu wymaganiom związanym z produkcją, jak np. Identyfikowalność, rosnące wymagania jakościowe czy niezawodność dostaw.

Zdjęcie: Ecoclean

Zwiększające się wymagania jakościowe, coraz więcej projektów specyficznych dla danego klienta i krótsze terminy dostaw – wyzwania stojące przed firmami produkcyjnymi stają się coraz bardziej różnorodne. Automatyzacja, cyfryzacja i łączność to kluczowe warunki żeby je pokonać. Firma Ecoclean wspiera cyfrową transformację procesów mycia detali za pomocą innowacyjnego rozwiązania w chmurze Ecoclean Connect.

Konkurencyjność firmy i przyszły rozwój zależą w dużym stopniu od tego jak efektywnie i szybko potrafi ona odpowiedzieć na zmieniające się wymagania klientów i rynku. Wśród nich są rosnące wymagania jakościowe, identyfikowalność w łańcuchu wartości dodanej, niezawodność dostaw, elastyczność i ekonomiczność. Sam rozwój techniczny maszyn wykorzystywanych do produkcji nie jest wystarczający, żeby sprostać temu zadaniu. Potrzebne są dostosowane rozwiązania softwarowe, które minimalizują interfejsy i interwencje manualne, zapewniają wysoki stopień przejrzystości i pozwalają na pełną łączność.

Ecoclean Connect – optymalne pozyskiwanie danych procesu mycia

Te wymagania zostały wzięte pod uwagę przy tworzeniu innowacyjnego rozwiązania w chmurze Ecoclean Connect. Określone dane wygenerowane przez układ sterujący maszyny myjącej są przenoszone w zaszyfrowanej formie do chmury poprzez bezpieczne połączenie. Są przechowywane, oszacowane, analizowane i inteligentnie połączone w platformie IoT (Internet Rzeczy) przy użyciu najnowszej technologii i infrastruktury. Dzięki temu to narzędzie do digitalizacji tworzy wartość dodaną w następujących obszarach:

- ***Monitorowanie stanu:*** wyświetla status maszyny na podstawie danych online; wizualizacja procesu, łącznie z preselekcją i sekwencją kroków; historia danych roboczych; przegląd kluczowych wskaźników efektywności (KPI) takich jak wykorzystanie i efektywność; archiwum wiadomości i statystyki.
- ***Dokumentacja:*** przegląd wszystkich wykonanych procesów mycia; indywidualne raporty, łącznie z parametrami procesu; zarządzanie programami mycia z historią wersji i raportowaniem; biblioteka wszystkich kluczowych dokumentów związanych z urządzeniem; oś czasu dla ważnych wydarzeń.
- ***Planowanie produkcji:*** wyświetlanie Całkowitej Efektywności Sprzętu (OEE) oraz dostępności i wykorzystania; przegląd czasu pracy i wydajności; monitorowanie wszystkich maszyn w systemie, niezależnie od czasu i miejsca (zarządzanie float); statystyki wiadomości.
- ***Serwisy zapobiegawcze:*** wyświetlanie statusu urządzenia w dowolnym momencie w przyszłości; specyficzne prognozy konserwacyjne dla pomp, grzałek, zaworów motylkowych i filtrów; zalecenia serwisowe dla tworzenia planów serwisów zapobiegawczych i zautomatyzowanych instrukcji konserwacji.
- ***Łączność:*** połączenie ze strukturami kontrolnymi wyższego poziomu poprzez wspólne protokoły interfejsu; zoptymalizowany interfejs do Ecoclean Service; usługa automatycznych powiadomień email.

Dane wyświetlane są w prosty i czytelny sposób na komputerze lub tablecie.

Pakiety dostosowane do Państwa potrzeb

Żeby sprostać różnorodnym potrzebom i wymaganiom klientów, usługa Ecoclean Connect jest dostępna w następujących pakietach: Comfort, Premium i Premium Plus. Konto demo pozwala uzyskać wgląd w działanie tego rozwiązania bezpłatnie i bez zobowiązań. Kontakt: connect@ecoclean-group.net

Grupa SBS Ecoclean projektuje, produkuje i sprzedaje nowoczesne maszyny, systemy i rozwiązania serwisowe przeznaczone do realizowania zadań związanych z przemysłowym myciem detali, myciem precyzyjnym, gratowaniem oraz przygotowaniem i obróbką powierzchni. Sukces Grupy opiera się na innowacjach, najnowszej technologii, zrównoważonym rozwoju, byciu blisko klienta, różnorodności i szacunku. Grupa zatrudnia około 900 osób w 12 zakładach w 9 krajach na świecie.

Konferencja i bezpłatne wykłady organizowane przez SITPChem

PATRONAT PRASOWY: ochrona przed korozją

28. Ogólnopolska Konferencja Naukowo-Techniczna
ANTYKOROZJA · Systemy - Materiały - Powłoki
25–27.04.2022, Ustroń, hotel Jawor

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

Stowarzyszenie Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego, Oddział Gliwice, serdecznie zaprasza na kolejną, 28. Ogólnopolską Konferencję Naukowo-Techniczną ANTYKOROZJA 2022.

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.

Przyznawana jest także nagroda za najlepiej wygłoszony referat w grupie młodych pracowników naukowych.

W dotychczasowych konferencjach licznie uczestniczyli przedstawiciele uznanych placówek naukowo-badawczych zajmujących się korozją, dużych i średnich zakładów przemysłowych oraz przedsiębiorstw produkcyjno-usługowych. Przedstawiali efekty swoich prac badawczych, zapoznawali się ze światowymi nowościami i osiągnięciami, z doświadczeniami i sukcesami w walce z korozją.

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

Kluczowe zagadnienia Antykorozji '2022:
- **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: **25-27 kwietnia 2022 r.**
Informacje: SITPChem Oddz. Gliwice **tel. 664 42 351 i 664 421 349** oraz **www.gliwice.sitpchem.org.pl**
Zgłoszenia uczestnictwa do 04 kwietnia 2022 r.

Wykłady odbywają się w trybie zdalnym. Na stronie http://sitpchem.org.pl/przyjazna-nauka-cykl-zdalnych-wykladow/ jest podany link i kod dostępu a także krótka instrukcja logowania.

Bezpłatne wykłady *on-line* „Przyjazna Nauka"

Wykład / Temat	Data, godz.	Wykładowca	Instytucja
Inżynieria procesowa a zrównoważony rozwój	12.04.2022 godz. 17.00	prof. dr hab. inż Paweł Gierycz	Politechnika Warszawska
Analiza zanieczyszczeń powietrza i prognoza ich wpływu na zdrowie ludzij	26.04.2022 godz. 17.00	Prof. dr. Józef Pastuszka	Politechnika Śląska Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki
Rozwój i znaczenie przyrządów pomiarowych oraz astronawigacyjnych - od astrolabium Kopernika po współczesny teleskop	10.05.2022 godz. 17.00	dr hab. inż. prof. AWSB Łukasz Wróblewski	Akademia WSB Dąbrowa Górnicza
Makromożliwości mikroorganizmów	24.05.2022 godz. 17.00	dr hab. Aleksandra Ziembińska-Buczyńska	Politechnika Śląska Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Katedra Biotechnologii Środowiskowej
Co łączy chemoautotroficzne bakterie z nanocząstkami metali? Od biohydrometalurgii po nanotechnologię	07.06.2022 godz. 17.00	Prof. dr hab. inż. Zygmunt Sadowski	Politechnika Wrocławska Katedra Inżynierii Procesowej i Technologii Materiałów Polimerowych i Węglowych

PPG 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

Małgorzata Zubielewicz
Elżbieta Kamińska-Tarnawska

Pigmenty i wypełniacze.
Wpływ upakowania fazy stałej na właściwości wyrobów lakierowych

Wydawnictwo: Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników, Toruń
Rok: 2021, wydanie drugie
Stron: 184
ISBN: 978-83-63555-22-1

W 2013 r. ukazało się pierwsze wydanie książki „Pigmenty i wypełniacze. Wpływ upakowania fazy stałej na właściwości wyrobów lakierowych", które było omawiane w „Ochronie przed Korozją", nr 12/2013, s. 583. Ze względu na to, że książka nadal cieszy się zainteresowaniem czytelników, postanowiono wznowić jej nakład. Na krajowym rynku brak jest książek dotyczących wyrobów lakierowych, a w szczególności zasad ich recepturowania, mam więc nadzieję, że prezentowana Państwu pozycja chociaż w niewielkim stopniu wypełni te lukę.

Opracowanie nowego wyrobu lakierowego, poprawa jego właściwości, zmniejszenie kosztów, zastosowanie surowców alternatywnych, jak też zmiana technologii wymaga podjęcia prac recepturowych. Na wykonywane prace istotny wpływ ma kompromis wyboru, a procedura formułowania receptur powinna w każdym przypadku obejmować analizę surowców i opracowanie modelu uwzględniającego wymagania techniczne wyrobu. Dzięki opracowaniu naukowych podstaw formułowania receptur farb i poznania właściwości fizykochemicznych ich składników oraz ich współdziałania, a także zjawisk zachodzących na granicach faz, możliwe jest projektowanie wyrobów lakierowych o odpowiednich właściwościach (stabilności, reologii, właściwościach mechanicznych i ochronnych).

Farby są złożonymi mieszaninami substancji chemicznych, które można podzielić na cztery szerokie grupy: spoiwa, składniki lotne, pigmenty i wypełniacze, środki pomocnicze. Fizykochemiczny opis farb to: „układ dyspersyjny, dwufazowy, wieloskładnikowy, w którym fazą ciągłą jest spoiwo, a rozproszoną pigmenty i wypełniacze". Pigmenty i wypełniacze, obok spoiw, pełnią więc jedną z głównych ról w wyrobach lakierowych.

W wyniku omówionych w książce badań opracowano model wiążący morfologię wypełniaczy i pigmentu barwiącego z niektórymi właściwościami farb, co, zdaniem autorek, powinno ułatwić ilościowe formułowanie receptur i zdobyć lub zweryfikować wiedzę dotyczącą wpływu granulometrii i morfologii wypełniaczy na właściwości dekoracyjne i ochronne wyrobów lakierowych. W publikacji przedstawiono ponadto możliwości zmiany zawartości fazy stałej w farbach dzięki zwiększeniu udziału wypełniaczy z równoczesną częściową eliminacją pigmentów barwiących lub antykorozyjnych.

Zastosowane algorytmy pozwoliły na obliczenie za pomocą techniki komputerowej niektórych parametrów charakteryzujących właściwości pigmentów i wypełniaczy, takich jak:

– wielkość cząstek i średnie średnice: ważona $d_{śr}$ i mediana d_{50} dla mieszanin wypełniaczy,

– współczynnik upakowania φ i krytyczne stężenie objętościowe pigmentów (KSOP) dla układów jedno- i wieloskładnikowych,

– współczynnik rozpraszania S i krycia t=0,98 na podstawie teorii Kubelki-Munka,

– stałe reologiczne: lepkość plastyczna η_∞ i granica płynięcia τ_0.

Książka składa się z sześciu części: cz. I Wprowadzenie, cz. II Skład farb, cz. III Rola fazy stałej w farbach, cz. IV Recepturowanie farb, cz. V Weryfikacja modelu formułowania receptur oraz cz. VI. Podsumowanie.

Część II zawiera informacje dotyczące składników wyrobów lakierowych: spoiw, pigmentów i wypełniaczy oraz środków pomocniczych. Szczegółowo omówiono sposoby klasyfikacji pigmentów oraz ich właściwości (optyczne, odpornościowe itp.) z podziałem na pigmenty organiczne i nieorganiczne oraz z uwzględnieniem pigmentów o największym znaczeniu użytkowym. W grupie wypełniaczy omówiono właściwości wypełniaczy węglanowych, siarczanowych, krzemianowych i krzemionkowych, naturalnych i syntetycznych. Część ta zawiera również zagadnienia związane z dyspergowaniem pigmentów i wypełniaczy oraz wpływem różnego rodzaju środków dyspergujących i stabilizujących na właściwości dyspersji fazy stałej w spoiwie.

W części III omówiono rolę fazy stałej w farbach. Zawiera ona rozważania na temat definicji i znaczenia dla właściwości farb stężenia objętościowego pigmentów (SOP) oraz krytycznego stężenia objętościowego pigmentów (KSOP). Omówiono w niej metody wyznaczania: KSOP, wielkości i rozkładu wielkości cząstek (analizę sitową, mikroskopową i sedymentacyjną, licznik cząstek i dyfrakcję laserową) oraz współczynnika upakowania. Ponadto w części III przedstawiono algorytmy, które pozwoliły na obliczenie, za pomocą techniki komputerowej, niektórych parametrów charakteryzujących właściwości pigmentów i wypełniaczy, takich jak: współczynnik upakowania n-składnikowych mieszanin cząstek pigmentów i wypełniaczy, KSOP mieszanin, współczynnik rozpraszania i krycia czy stałe reologiczne (lepkość plastyczna i granica płynięcia). Omówiono także procedury optymalizacji współczynnika upakowania i związek KSOP z rzeczywistym upakowaniem pigmentów i wypełniaczy.

Część IV obejmuje zagadnienia związane z recepturowaniem farb i ustalaniem składu kompozycji. W wyniku realizacji prac badawczych opracowano sposób recepturowania farb dla układów n-składnikowych. Wykorzystując model SIMPLEX przeprowadzono

optymalizację składu kompozycji lakierowej pigment – wypełniacz (lub mieszanina wypełniaczy) – spoiwo. Stwierdzono, że posługując się opracowanymi algorytmami można otrzymać farby o założonych właściwościach i charakteryzować zachowanie się poszczególnych składników w układzie dyspersyjnym oraz ich wzajemne oddziaływanie determinujące właściwości wyrobu lakierowego.

Ostatnia, V część stanowi opis doświadczeń weryfikujących praktyczną skuteczność modelu w opracowywaniu receptur różnych farb o założonych właściwościach na przykładzie 6 różnych wyrobów lakierowych (dekoracyjnych oraz antykorozyjnych). Weryfikacja modelu umożliwiła otrzymanie wyrobów lakierowych spełniających oczekiwania pod względem jakościowym i ekologicznym, jak również ekonomicznym.

Każdy rozdział kończy spis pozycji literaturowych umożliwiający pogłębienie wiedzy dotyczącej omawianej tematyki. Systematyczne, proste i przejrzyste omówienie najważniejszych zagadnień związanych z wpływem pigmentów i wypełniaczy na właściwości farb z pewnością ułatwi pracę osobom zajmującym się recepturowaniem wyrobów lakierowych. Informacje zawarte w książce mogą być również pomocne dla osób rozpoczynających swoją pracę w dziedzinie recepturowania.

Książka jest do nabycia w Centrum Farb i Tworzyw Instytutu Łukasiewicz-IMPiB w Gliwicach, w cenie 70 zł (kontakt: malgorzata.zubielewicz@impib.lukasiewicz.gov.pl lub ewa.langer@impib.lukasiewicz.gov.pl).

W imieniu autorek zapraszam do lektury

Małgorzata Zubielewicz

Czasopisma związane z tematyką korozji (cz. 9)

Tytuł: **Corrosion Reviews**
Wydawca: **De Gruyter**
ISSN: **2191-0316 wersja online**
0334-6005 wersja drukowana
Częstotliwość: **dwumiesięcznik**
Punkty ministerialne: 70 punktów (lista z 2021 r.)

Czasopismo w języku angielskim, wydawane od 1987 roku.

Corrosion Reviews to dwumiesięcznik o zasięgu międzynarodowym, w którym publikowane są artykuły przeglądowe oraz, w mniejszym stopniu, wybitne oryginalne artykuły, które są kluczowe dla lepszego zrozumienia i zastosowania nauk o korozji i inżynierii w służbie społeczeństwu. Artykuły mogą mieć charakter teoretyczny, eksperymentalny lub praktyczny, pod warunkiem, że wnoszą istotny wkład w wiedzę z danej dziedziny.
Publikowane prace obejmują dyscypliny: inżynieria biomedyczna; inżynieria chemiczna; inżynieria materiałowa; inżynieria mechaniczna; inżynieria środowiska, górnictwo i energetyka; nauki leśne; rolnictwo i ogrodnictwo; nauki chemiczne.

Tytuł: **Journal of Corrosion Science and Engineering**

Wydawca: **Bob Cottis**
ISSN: **1466-8858**
Częstotliwość: **1 tom zawiera artykuły z danego roku**
Punkty ministerialne: 20 punktów (lista z 2021 r.)

Czasopismo dostępne wyłącznie *on-line*, bezpłatne dla autorów i czytelników.
Publikowane artykuły obejmują dyscypliny: inżynieria chemiczna; inżynieria materiałowa; inżynieria mechaniczna; nauki chemiczne.

PPG 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

Cynkowe powłoki systemu duplex na mosty stalowe

Jak wykazały badania i wieloletnia praktyka powłoki z cynku natryskiwanego cieplnie okazały się bardzo trwałe. Od czasu opatentowania w Niemczech i Szwajcarii przez Maxa Schoopa w 1909 r., powłoki te są stosowane na całym świecie w celu przedłużenia trwałości m.in. mostów stalowych.

Powłoka cynkowa nakładana cieplnie może być utworzona na podłożu metalowym zarówno metodą natryskiwania łukowego, jak i natryskiwania płomieniowego. W każdym z tych procesów powierzchnia stalowa musi być odpowiednio przygotowana do natryskiwania cieplnego – wymagane jest śrutowanie powierzchni stalowej w celu zapewnienia odpowiedniej przyczepności mechanicznej natryskiwanej powłoki cynkowej do stali.

Farba nałożona na powłokę stalową pokrytą cynkiem nazywana jest systemem duplex. Znaczne wydłużenie oczekiwanej trwałości połączonej powłoki cynkowo-malarskiej typu duplex, w porównaniu z sumą oczekiwanych trwałości powłoki cynkowej oraz powłoki malarskiej zastosowanych oddzielnie, jest znane jako efekt synergiczny.

Powłoka farby stanowi dodatkową barierę ochronną dla cynku, ale głównym powodem efektu synergii jest to, że metaliczna powłoka cynkowa chroni farbę przed korozją podpowłokową po zarysowaniu lub innych uszkodzeniach powłoki. Efekt synergii pomiędzy dwoma rodzajami powłok pozwala na wydłużenie całkowitego okresu użytkowania powłoki ochronnej od 1,5 do 2,3 razy, w zależności od środowiska, w którym powłoka jest eksploatowana.

Systemy duplex są z powodzeniem stosowane w Norwegii do ochrony przed korozją mostów stalowych. Norweski Zarząd Dróg Publicznych (NPRA) po raz pierwszy przetestował powłoki systemu duplex na moście Djupfjord w pobliżu Lofotów w 1958 roku. Ten mały most wiszący został pokryty powłoką z czystego cynku o grubości 150 µm w systemie dwuwarstwowym. Następnie, w 1965 r., po uzyskaniu potwierdzenia doskonałej skuteczności tego systemu zabezpieczeń do ochrony przed korozją mostu Forth Road Bridge w Szkocji, nakazano w Norwegii, aby wszystkie nowe mosty autostradowe wykonane ze stali były zabezpieczane powłokami duplex, ponieważ żadna inna metoda ochrony mostów nie okazała się tak skuteczna.

Na podstawie przeglądu dokumentacji remontowej 62 stalowych mostów o dużej rozpiętości przęseł zbudowanych w latach 1967–1995, obliczono średni czas do pierwszej renowacji dla mostów znajdujących się w różnych środowiskach. Ponieważ powłoki większości badanych mostów nie wymagały jeszcze renowacji, średni czas do pierwszej renowacji będzie się wydłużał z każdym rokiem. W celu oszacowania oczekiwanego czasu eksploatacji powłoki przed pierwszą renowacją powłok obliczono wskaźnik CPI (coating performance indicator). Wskaźnik CPI uwzględnia okres eksploatacji powłoki, stan powłoki i kategorię korozyjności środowiska, aby wyliczyć wskaźnik oczekiwanego czasu eksploatacji powłoki przed pierwszą renowacją. Wskaźnik CPI wskazuje, że wiele mostów w Norwegii zabezpieczonych systemem duplex może osiągnąć swój pełny projektowany okres eksploatacji bez konieczności renowacji. Najważniejszym czynnikiem decydującym o trwałości powłoki jest jej jakość. Błędy w wykonawstwie, takie jak wżery, wgłębienia i zbyt mała grubość powłoki ochronnej były odpowiedzialne za zaobserwowane przedwczesne uszkodzenia powłoki. Błędy te pogarszały właściwości ochronne powłoki malarskiej, a co za tym idzie, obniżały całkowitą trwałość systemu duplex.

Większość powłok systemu duplex z łatwością spełnia wymaganą przez NRPA 35-letnią trwałość zabezpieczenia mostów stalowych przed pierwszą renowacją powłok malarskich w środowiskach o kategorii korozyjności C2, C3 i C4. Wskaźnik CPI pokazuje, że powłoki systemu duplex mogą osiągnąć swoją pełną projektowaną trwałość w środowisku C2 bez konieczności renowacji.

Na podstawie: M. Gagnè, O. Ø. Knudsen,
www.materialsperformance.com

Korozja powodowana przez mikroorganizmy – czy jest jakiś postęp?

Korozja powodowana przez mikroorganizmy (MIC) jest uznawana za bezpośrednią przyczynę katastrofalnych awarii korozyjnych, a związane z nią koszty sięgają wielu miliardów USD rocznie. Pomimo szeroko zakrojonych badań i licznych publikacji podstawowe pytania związane z MIC pozostają bez odpowiedzi.

Przedstawiono przegląd aktualnych badań nad MIC (179 poz. bibl.), podkreślając brak informacji związanych z rozpoznawaniem, przewidywaniem i łagodzeniem skutków MIC. Przegląd ten wskazuje na związek pomiędzy decyzjami dotyczącymi zarządzania problemem a przyczynami źródłowymi. Sugerowane jest holistyczne, proaktywne podejście do MIC, w którym brane jest pod uwagę monitorowanie i ulepszanie całego systemu.

Autorzy tego przeglądu stwierdzają, że dokonano niewielkiego postępu w odpowiedzi na fundamentalne pytania postawione przez J.P.G. Stotta w publikacji z 1993 r. (Corros. Sci. 35 (1993) 667–673, https://doi.org/10.1016/0010-938X(93)90202-R: "What progress in the understanding of microbially induced corrosion has been made in the last 25 years? A personal viewpoint") dotyczące przewidywania szybkości korozji materiału X w środowisku, w którym rozmnażają się agresywne mikroorganizmy. Co równie ważne, obecne badania MIC nie dostarczają danych związanych z wykrywaniem tego rodzaju korozji i weryfikacją w terenie, diagnozowaniem, modelowaniem lub przewidywaniem jej skutków.

W eksperymentach laboratoryjnych rzadko podejmuje się próby odtworzenia odpowiednich elektrolitów naturalnych lub przemysłowych. Racjonalna, ukierunkowana na rozwiązania ocena stanu techniki i uznanie istotnych braków w naszym rozumieniu może pomóc w skierowaniu badań nad MIC tak, aby uzyskać użyteczne odpowiedzi.

Na podstawie: B.J. Little i in., Corrosion Science 2020, vol.170, nr 10864

Wynalazki

Biuletyn Urzędu Patentowego Nr 38/2021

Bioaktywne hydroksyapatytowe powłoki o hierarchicznej nano/mikrostrukturze, sposób ich wytwarzania oraz zastosowanie
Twórcy: Hipś Izabela; Święszkowski Wojciech; Łojkowski Witold; Woźniak Bartosz; Szałaj Urszula · Firma: Politechnika Warszawska, Warszawa · Zgłoszenie 434340, s. 12

Blenda polimerowa (PDA-PPy) polidopaminy (PDA) i pollpirolu (PPy) na podłożach przewodzących i sposób jej otrzymywania
Twórcy: Grzeszczuk Maria; Zaręba Aleksandra · Firma: Uniwersytet Wrocławski, Wrocław · Zgłoszenie 436221, s. 23

BUP Nr 39/2021

Sposób naprawy uszkodzeń elementu z kompozytu termoplastycznego
Twórcy: Dworak Adam; Banas Aleksander; Madry Janusz; Sienicki Jarosław; Głodzik Marcin · Firma: Polskie Zakłady Lotnicze sp. z o.o., Mielec · Zgłoszenie 434397, s. 14

Taśma antybakteryjna
Twórcy: Mianowski Ireneusz· Firma: MIANOWSKI IRENEUSZ, Elbląg · Zgłoszenie 434400, s. 14

Sposób otrzymywania lanych poliuretanów o obniżonej palności
Twórcy: Datta Janusz; Parcheta Paulina; Zagożdżon Izabela; Niesiobędzka Joanna · Firma: Politechnika Gdańska, Gdańsk · Zgł. 434425, s. 17

BUP Nr 1/2022

Sposób wytwarzania wielkopowierzchniowego grafenu na nośnikach polimerowych metodą delaminacji wodorowej
Twórcy: Pełka Marcin; Kuten Dominika; Gałązka Maciej · Firma: ADVANCED GRAPHENE PRODUCTS sp.z o.o., Zielona Góra · Zgłoszenie 434492, s. 11

Samogasnąca kompozycja żywicy epoksydowej o zwiększonym przewodnictwie elektrycznym oraz sposób otrzymywania samogasnącej kompozycji żywicy epoksydowej o zwiększonym przewodnictwie elektrycznym
Twórcy: Oliwa Rafał; Bulanda Katarzyna; Oleksy Mariusz; Masłowski Grzegorz; Filik Kamil; Karnas Grzegorz · Firma: Politechnika Rzeszowska im. Ignacego Łukasiewicza, Rzeszów; PODKARPACKIE CENTRUM INNOWACJI sp.z o.o., Rzeszów · Zgł. 434501, s. 13-14

Sposób nanoszenia nano- powłok krzemianowych na elementy konstrukcyjne maszyn i urządzeń
Twórcy: Gronek Jakub; Bamburak Tomasz · Firma: ARKA sp.z o.o. SPÓŁKA KOMANDYTOWA, Sianów· Zgłoszenie 434545, s. 14-15

Kompozytowe drzwi ogniood-porne i dymoszczelne, zwłaszcza okrętowe
Twórcy: Migasiewicz Michał; Domanowski Piotr · Firma: RAIL-BOHAMET sp.z o.o., Ciele · Zgłoszenie 434551, s. 16

BUP Nr 2/2022

Hybrydowy nanostrukturalny materiał tlenku ceru z jonami europu oraz sposób jego wytwarzania
Twórcy: Matysiak Wiktor; Tański Tomasz; Zaborowska Marta · Firma: Politechnika Śląska, Gliwice· Zgłoszenie 434574, s. 11-12

Żywica uretanowo-dimetakrylanowa o właściwościach antybakteryjnych, do spoiw stomatologicznych kompozytowych materiałów rekonstrukcyjnych oraz sposób jej otrzymywania, zastosowanie
Twórcy: Barszczewska-Rybarek Izabela; Chrószcz Marta · Firma: Politechnika Śląska, Gliwice· Zgłoszenie 434582, s. 15

Spoiwo na kompozytowe materiały włókniste, kompozytowy materiał włóknisty ze spoiwem oraz sposób wytwarzania kompozytowego materiału włóknistego z dodatkiem spoiwa
Twórcy: Borowiecki Mariusz · Firma: BOROWIECKI MARIUSZ POLDECCO, Zielona Góra · Zgł. 434601, s. 18

Rękaw do budowy i renowacji rurociągów, utwardzany termicznie na miejscu
Twórcy: Popielski Paweł; Bednarz Bartosz · Firma: POPIELSKI PAWEŁ, Warszawa; BEDNARZ BARTOSZ, Zarzecze · Zgłoszenie 434570, s. 19

BUP Nr 4/2022

Sposób podwyższenia odporności ściernej powierzchni elementów konstrukcyjnych
Twórcy: Cybulko Piotr; Szczucka-Lasota Bożena; Węgrzyn Tomasz; Garbala Krzysztof · Firma: CYBULKO PIOTR, Białystok · Zgł.oszenie 434745, s. 9

Sposób wytwarzania nanocząstek tlenowo- cynkowych, nanocząstki nadtlenku cynku otrzymane tym sposobem oraz ich zastosowanie
Twórcy: Wolska-Pietkiewicz Małgorzata; Jędrzejewska Maria; Bojarski Emil; Lewiński Janusz· Firma: NANOXO sp.z o.o., Warszawa · **Zgłoszenie 434715, s. 12-13**

Kompozycja stabilizująco - uniepalniająca do zawierających chlorowiec polimerów winylowych, sposób jej otrzymywania oraz zawierająca chlorowiec stabilizowana kompozycja polimerowa o obniżonej palności
Twórcy: Abramowicz Agnieszka; Obłój-Muzaj Maria; Pawłowski Sławomir; Kumosiński Marcin; Firlik Sebastia · Firma: SIEĆ BADAWCZA ŁUKASIEWICZ - Instytut Chemii Przemysłowej Imienia Profesora Ignacego Mościckiego, Warszawa· Zgłoszenie 434718 , s. 14-15

Kompozycja stabilizująca do zawierających chlorowiec polimerów winylowych, sposób jej otrzymywania oraz zawierająca chlorowiec stabilizowana kompozycja polimerowa
Twórcy: Abramowicz Agnieszka; Obłój-Muzaj Maria; Pawłowski Sławomir; Kumosiński Marcin; Firlik Sebastian · Firma: SIEĆ BADAWCZA ŁUKASIEWICZ - Instytut Chemii Przemysłowej Imienia Profesora Ignacego Mościckiego, Warszawa · Zgłoszenie 434717, s. 15

BUP Nr 5/2022

Ściana lakiernicza sucha i sposób wykonania ściany lakierniczej
Twórcy: Nawara Rafał · Firma: NAWARA RAFAŁ NAWARA SERWIS s.c., Trzebień; NAWARA MARZENA NAWARA SERWIS s.c, Trzebień· Zgłoszenie 434819, s. 8

Urządzenie do nakładania zanurzeniowo lub natryskowo materiału powłokowego
Twórcy: Koszlak Rafał; Chaciński Jerzy · Firma: VENT TRADE sp.z o.o., Gdańsk · Zgłoszenie 434808, s. 8-9

Sposób ochrony elementów stalowych przed korozją
Twórcy: Lota Grzegorz; Baraniak Marek; Wojciechowski Jarosław · Firma: Politechnika Poznańska, Poznań · Zgłoszenie 434782, s. 18

PPG 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

Klimatyczne wnętrza w samym sercu Warszawy

Warszawski Dom Technika

Tadeusza Czackiego 3/5, 00-043 Warszawa

WYNAJEM SAL – tel. 729 052 512
WYNAJEM POWIERZCHNI BIUROWEJ – tel. 729 052 516
6 klimatyzowanych, w pełni wyposażonych sal mogących pomieścić od 15 do 400 osób.
Doświadczony zespół pomoże, doradzi, zorganizuje, każde wydarzenie w reżimie sanitarnym.

www.wdtnot.pl