

tom 65
6•2022
czerwiec

ISSN 0473-7733
e-ISSN 2449-9501

cena 44 zł (w tym 8% VAT)

MIESIĘCZNIK

ochrona przed korozją

**Corrosion
Protection**



WYDAWNICTWO
SIGMA-NOT

PEWNOŚĆ W EKSTREMALNYCH WARUNKACH



BELSE

Technologie kompozytowe



BELZONA[®]

Ulepszenie • Naprawa • Ochrona

Organizujemy seminaria
techniczne on-line

- szczegóły na www.belse.com.pl/szkolenia

metalko[®]

Spółka z o.o.

ul. Wojska Polskiego 65, 85-825 BYDGOSZCZ

CENTRALA : +48 52 516-31-00 e-mail: metalko.info@metalko.com.pl <http://www.metalko.com.pl>



Świadczymy usługi:

- produkcji i serwisu wytwarzanej aparatury procesowej chemicznej, petrochemicznej, papierniczej oraz innej;
- aplikacji wykładzin gumowych i ebonitowych w posiadanych autoklawach;
- produkcji aparatury i instalacji rurowych wykonanych z tworzyw sztucznych;
- usługi związane z zakresem prac antykorozyjnych;
- przeglądu oraz serwisu pomp i innych urządzeń z elementami wirującymi;
- cięcia, gięcia, frezowania i toczenia na obrabiarkach CNC



W zakresie zabezpieczeń antykorozyjnych wykonujemy powłoki chroniące przed korozją:

- rurociągi i urządzenia przemysłowe,
- środki transportu drogowego i kolejowego,
- zbiorniki, reaktory,
- inne według indywidualnych uzgodnień



Wykonujemy gumowanie aparatury ze stali węglowej, austenitycznej i aluminium. Wykonujemy zabezpieczenie antykorozyjne konstrukcji i urządzeń, zestawami malarskimi dobieranymi odpowiednio do warunków pracy i środowiska korozyjnego.



metalko[®]

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

ZESPÓŁ REDAKCYJNY / EDITORIAL STAFF:

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

RADA NAUKOWA / SCIENTIFIC COUNCIL:

Przewodniczący: prof. dr hab. inż. Witold Gnot, *Polska*
Wiceprzewodniczący: prof. dr hab. Henryk 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 Kijewski, 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 Wierchoń, Polska
prof. dr hab. inż. Tadeusz Zakroczyński, Polska

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

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

Wersja papierowa czasopisma jest wersją pierwotną (referencyjną).



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

WYDAWNICTWO SIGMA-NOT**WYDAWCA:** Wydawnictwo Czasopism i Książek Technicznych SIGMA-NOT

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

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

OGŁOSZENIA przyjmują:

• Redakcja: tel. 32 231 02 24, e-mail: redakcja@ochronaprzekorozja.pl
• Ewa Sadowska: ochronaprzekorozja-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.

ARTYKUŁY NAUKOWE / RESEARCH ARTICLES

Estimation of extended durability of concrete members with galvanized steel reinforcement based on measured corrosion rates 172

Szacowanie wzrostu trwałości elementu betonowego z ocynkowanym zbrojeniem stalowym na podstawie pomiarów szybkości korozji

— M. Jaśniok

The role of the chemical composition of trivalent passivation bath for aluminum 5005A series in shaping the morphology of conversion coating and corrosion resistance 177

Rola składu chemicznego kąpeli do pasywacji trójwartościowej aluminium serii 5005A w kształtowaniu morfologii powłoki konwersyjnej i odporności na korozję

— E. Gralak, A. Hoffman, J. Winiarski

Natryskiwane metodą APS powłoki hydroksyapatytowe do zastosowań w implantologii 182

APS sprayed hydroxyapatite coatings for use in implantology

— A. Dudek

Badania właściwości antykorozyjnych i antyosadowych kwasów N-alkiloaminometylofosfonowych 186

Tests of anticorrosive and anti-deposit properties of N-alkylaminomethylphosphonic acids

— M. Klakočar-Ciepacz, A. Brol, J. Korotyżewski, A. Rolkiewicz

ARTYKUŁY PROMOCYJNE / SPONSORED CONTENT

Naprawy oraz ochrona urządzeń HVAC kompozytami polimerowymi 193

— R. Masek

WYDAWNICTWA

Nowe publikacje ITB 197

OCHRONA PRZED KOROZJĄ W PRAKTYCE / CORROSION PROTECTION IN PRACTICE

Czyszczenie strumieniowe sprężyn przed nałożeniem powłoki 198

WYDARZENIA

X Jubileuszowy Kongres Technologii Chemicznej 200

Najbliższe wydarzenia III okt.

ETCC 2022 European Technical Coatings Congress IV okt.



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

MARIUSZ JAŚNIOK

ORCID: 0000-0002-7628-0710

Department of Building Structures, Faculty of Civil Engineering, Silesian University of Technology

DOI: 10.15199/40.2022.6.1

Estimation of extended durability of concrete members with galvanized steel reinforcement based on measured corrosion rates

Szacowanie wzrostu trwałości elementu betonowego z ocynkowanym zbrojeniem stalowym na podstawie pomiarów szybkości korozji

Protective coating of reinforcement extends the period of safe use of reinforced concrete structures. However, the available literature does not present any methods for reliable evaluation of extended durability of concrete members with galvanized reinforcement compared with conventional rebars without any protection. This paper proposes a simple method of comparative evaluation of durability on the basis of corrosion current density in the function of time measured with polarization (LPR and EIS) methods. After converting distribution of corrosion current density into distribution of corrosion rate CR indicator, accumulated corrosion loss of zinc coating on a rebar was determined by numerical integration of the surface under the distribution of the CR indicator in the function of time. Then, as further corrosion rate of zinc coating was predicted until dissolution of its thinnest fragment, the extended durability of reinforced concrete member was estimated. This extended time was a result of applying the protective coating of reinforcement in the form of hot-dip galvanisation.

Keywords: reinforced concrete structures, concrete, reinforcing steel, hot-dip galvanisation, coating protection, corrosion of reinforcement, chlorides, indicator of corrosion rate, durability, prediction

W wyniku zastosowania ochrony powłokowej zbrojenia w konstrukcjach żelbetonowych istotnie wydłuża się okres ich bezpiecznego użytkowania. W literaturze przedmiotu nie wskazuje się jednak sposobów miarodajnej oceny wzrostu trwałości elementów betonowych z ocynkowanym zbrojeniem w porównaniu z tradycyjnie wykonywanymi elementami z prętami, w wypadku których nie zastosowano żadnej ochrony. W artykule zaproponowano prosty sposób porównawczej oceny trwałości na podstawie realizowanych w funkcji czasu pomiarów gęstości prądu korozyjnego metodami polaryzacyjnymi (LPR i EIS). Po przeliczeniu rozkładów gęstości prądu korozyjnego na rozkłady wartości wskaźnika szybkości korozji CR sumaryczny ubytek korozyjny powłoki cynkowej na pręcie zbrojeniowym wyznaczono przez numeryczne całkowanie powierzchni pod rozkładem wskaźnika CR w funkcji czasu. Następnie, prognozując dalszą szybkość korozji powłoki cynkowej do momentu roztworzenia jej najcieńszego fragmentu, oszacowano czas wydłużenia trwałości elementu żelbetonowego dzięki zastosowaniu ochrony powłokowej zbrojenia w formie ogniowej powłoki cynkowej.

Słowa kluczowe: konstrukcje żelbetonowe, beton, stal zbrojeniowa, ocynkowanie ogniowe, ochrona powłokowa, korozja zbrojenia, chlorki, wskaźnik szybkości korozji, trwałość, prognozowanie

1. Introduction

Durability of reinforced concrete structures can be expanded by, among other things, applying protective coating on steel reinforcement in concrete. Generally, engineering practice focuses on two types of coating: galvanised [1–5] and epoxy [6–8] coating. According to numerous tests, hot-dip galvanised coating seems to be more effective in a longer perspective because, in addition to mechanical (barrier) protection, also sacrificial protection is activated at the moment of partial damage. This property of galvanised coating on the reinforcement leads to a clear increase in durability of the reinforced concrete member, which is presented in the form of a diagram in Fig. 1. Fig. 1 presents the model comparison with reference to serviceability of reinforced concrete structure with galvanised and black steel reinforcement [9]. In a standard structure reinforced with black steel, serviceability is generally divided into two stages [10, 11] (Fig. 1 – black line). The first stage defined as the standard

durability of reinforced concrete [12] covers the period from the moment of a member execution (point O) to the moment of corrosion initiation on reinforcing steel protected with concrete cover (point A). The second stage (A-B) is corrosion development of reinforcement under the concrete cover, which is connected with an increase in tensile stresses in concrete due to rust accumulation. This stage finishes when concrete is cracking and concrete fragments are spalling. However, serviceability of the concrete structure reinforced with galvanised steel is divided into three stages [9] (Fig. 1 – grey line). The first stage (O-C) finishes when zinc corrosion is initiated on coating (point C). The moment when reinforcing steel is no longer covered due to corrosive dissolution of galvanised coating is considered as the final time of the second stage (C-D). In the third, final, stage (D-E) corrosion of reinforcing steel is developing, which corresponds to the second stage (A-B) in the structure with rebars without coating protection.

Dr hab. inż. Mariusz Jaśniok – professor at the Silesian University of Technology, graduated from the Department of Building Structures at the Silesian University of Technology. The author specializes in advanced corrosion testing of concrete and steel structures using LPR and EIS electrochemical methods, coating protection for reinforcement, and electrochemical methods of concrete recovering.
E-mail: mariusz.jasniook@polsl.pl

■ Otrzymano / Received: 14.04.2022. Przyjęto / Accepted: 15.05.2022

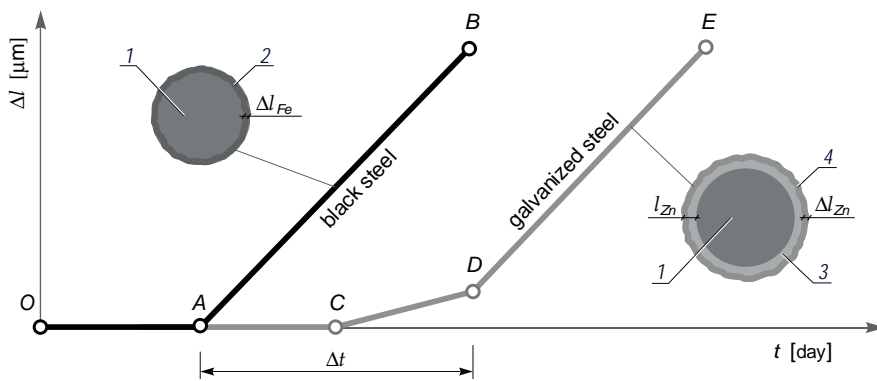


Fig. 1. Model comparison with reference to serviceability of reinforced concrete structure with galvanised and black steel reinforcement: 1 – cross-section of steel rebar, 2 – rust, 3 – zinc coating, 4 – products of zinc corrosion; Δt – extended durability of concrete member with galvanised reinforcement compared to the member with reinforcement but without coating protection

Rys. 1. Porównanie modeli okresu użytkowania konstrukcji żelbetowej zbrojonej stalą ocynkowaną i nieocynkowaną: 1 – przekrój poprzeczny stalowego pręta zbrojeniowego, 2 – rdza, 3 – powłoka cynkowa, 4 – produkty korozji cynku; Δt – wzrost trwałości elementu żelbetowego ze zbrojeniem ocynkowanym względem elementu ze zbrojeniem bez ochrony powłokowej

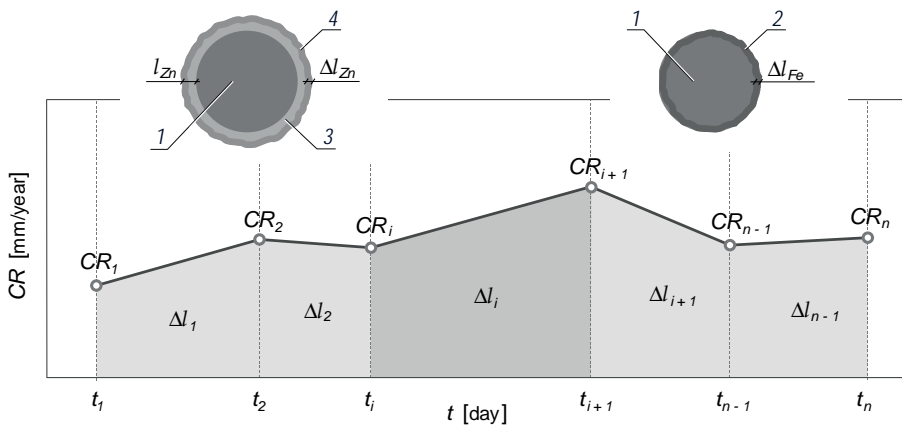


Fig. 2. The rule for determining loss Δl of cross-section of the rebar with and without zinc coating: 1 – steel rebar, 2 – rust, 3 – zinc coating, 4 – products of zinc corrosion

Rys. 2. Zasada wyznaczania ubytku przekroju poprzeczny pręta zbrojeniowego z powłoką cynkową lub bez powłoki cynkowej: 1 – stalowy pręt zbrojeniowy, 2 – rdza, 3 – powłoka cynkowa, 4 – produkty korozji cynku

This comparison illustrated in Fig. 1 is a very clear indication of a positive effect of galvanised reinforcement on durability of the concrete member. The problem was how to calculate time gain Δt of extended serviceability of the structure due to the application of hot-dip galvanised coating. This paper, based on previously published author's own experimental tests [13], presents an academic method of evaluating extended durability of concrete with galvanised reinforcement in comparison to conventional concrete with reinforcement without any coating protection.

2. Methodology for evaluating extended durability of reinforced concrete with galvanised reinforcement

This academic methodology of analysis for determining extended durability of reinforced concrete Δt consists of three stages. In the first stage for iron – the main component of reinforcing steel, and zinc – the main component of zinc coating, the so called indicator of corrosion rate CR [mm/year] was determined from the formula (1)

$$CR = \frac{M}{z F \rho} i_{corr} \quad (1)$$

Assuming that molar mass M for iron was 55.845 g/mol and mass density ρ was 7.874 g/cm³, while molar mass M for zinc was

65.409 g/mol, and mass density ρ was 7.134 g/cm³, charge number of dissolution reaction for both metals z was 2 and including Faraday's constant F equal to 96485.3329 C/mol, the CR indicator against density of corrosion current i_{corr} was determined

$$CR_{Fe} = 0,0116 \cdot i_{corr} \quad (2)$$

$$CR_{Zn} = 0,0150 \cdot i_{corr} \quad (3)$$

In the second stage, the results from testing corrosion current density i_{corr} for galvanised and black steel reinforcement in concrete obtained in the function of time t were converted into the indicator of corrosion rate CR expressed in [mm/year], and optionally in [μ m/day].

In the third, final, stage the curve presenting the variation of the corrosion rate indicator CR over time t (Fig. 2) was used to determine the accumulated increase Δl in thickness of corrosion loss of zinc coating (Δl_{zn}) and black reinforcing steel (Δl_{Fe}) from the following formula (4)

$$\Delta l = \sum_i^{n-1} \Delta l_i = \sum_i^{n-1} \left(\frac{CR_{i+1} + CR_i}{2} \right) \cdot (t_{i+1} - t_i) \quad (4)$$

This formula (4) is a mathematical record of the numerical integration (following the trapezoidal rule) of the area under the curve $CR(t)$ shown in Fig. 2.

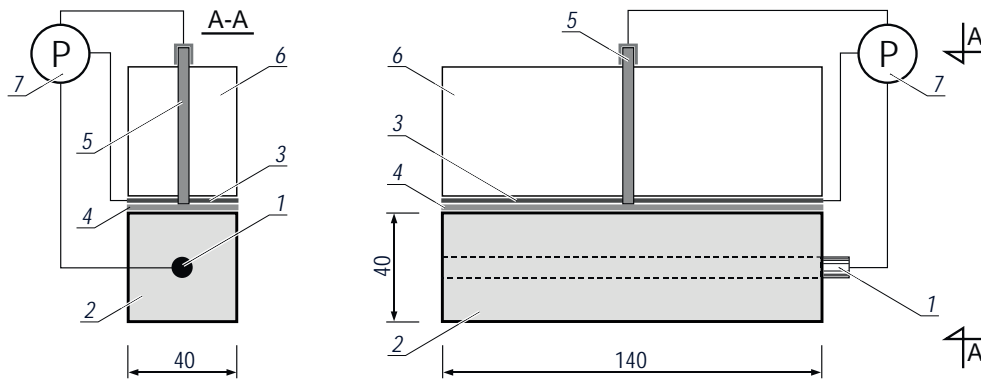


Fig. 3. The measuring system for polarization tests of corrosion rate of reinforcement with the concrete specimen (described in the text) [13]

Rys. 3. Układ pomiarowy do badań polaryzacyjnych szybkości korozji zbrojenia wraz z betonowym elementem próbnym (opis w tekście) [13]

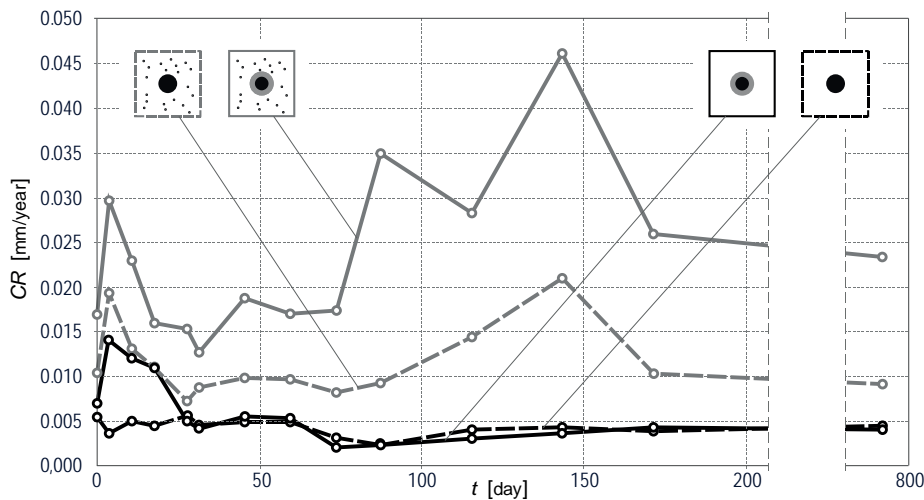


Fig. 4. Variation of corrosion rate CR indicator in the function of time t for galvanised and black steel reinforcement in concrete specimens with and without chlorides

Rys. 4. Zmienność wskaźnika szybkości korozji CR w funkcji czasu t dla ocynkowanego i nieocynkowanego zbrojenia w betonowych elementach próbnym w betonie z dodatkiem i bez dodatku chlorków

3. Analysis of extended durability of concrete member with galvanised rebars

This methodology for analysing the extended durability of concrete member with galvanised reinforcement was verified on the basis of the author's own experimental tests which were published in the paper [13]. The tests were conducted on rectangular test specimens with dimensions of $140 \times 40 \times 40$ mm, reinforced with single steel bars. Four three-element series of the specimens were prepared for the tests. The first and second series included the specimens prepared from concrete without any additives, with galvanised rebars used in the second series, and the rebars in the first series did not have any additional protection. The third and fourth series of the specimens were made from concrete with chlorides (3% CaCl_2 with reference to cement weight in concrete) with galvanised rebars (the series 4) and without coating protection (the series 3) as in two first series.

Corrosion rate was measured in a three-electrode system illustrated in Fig. 3. The rebar was a working electrode 1, and stainless steel sheet was used as an auxiliary electrode 3. The reference (silver-chloride) electrode 5 was introduced through a guide in

the concrete ballast 6 that pressed the counter electrode 3 against concrete 2 through a wet felt pad 4. All three electrodes were connected to the potentiostat 7 and polarization was measured using the technique of linear polarization resistance (LPR) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The distribution of corrosion current density i_{corr} in the function of time t was obtained from the analysis.

In accordance with the developed methodology, the distribution of values of corrosion current density i_{corr} from the two-year tests were converted into the indicators of corrosion rate CR for iron and zinc using the formulas (2) and (3). Values i_{corr} averaged from three specimens from each of four measuring series and the corresponding calculated indicators CR are presented in Table 1. In Fig. 4 illustrating variation of the indicator CR in the function of time t , black solid and dashed lines represent the distribution of values CR respectively for reinforcement without and with zinc coating in concrete without any additives. Grey solid and dashed lines illustrate variation of the indicator CR for reinforcement without and with zinc coating in concrete with chloride additives.

Then, numerical integration of areas under four distributions $CR(t)$ shown in Fig. 4 was performed in accordance with the formula (4) to determine the accumulated loss Δl of cross-sections

Table 1. Results from calculating an increasing loss of cross-section of galvanised rebars and black rebars in concrete with and without chlorides

Tabela 1. Wyniki obliczeń przyrostu ubytków przekroju poprzecznego ocynkowanych prętów zbrojeniowych oraz prętów bez ochrony powłokowej w betonie z dodatkiem i bez dodatku chlorków

	Black steel					Galvanised steel				
	t_i [day]	$i_{corr,i}$ [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]	CR_i		Δl_i [mm]	$i_{corr,i}$ [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]	CR_i		Δl_i [mm]	
		[mm/year]	[mm/day]			[mm/year]	[mm/day]			
Concrete without chlorides	0	0.47	0.0055	0.0150		0.46	0.0069	0.0188		
	4	0.31	0.0037	0.0100	0.050	0.93	0.0140	0.0383	0.114	
	11	0.43	0.0050	0.0138	0.083	0.81	0.0121	0.0331	0.250	
	18	0.39	0.0045	0.0123	0.091	0.73	0.0110	0.0302	0.222	
	28	0.47	0.0054	0.0148	0.135	0.32	0.0048	0.0132	0.217	
	32	0.40	0.0046	0.0126	0.055	0.28	0.0043	0.0117	0.050	
	46	0.42	0.0049	0.0134	0.182	0.36	0.0055	0.0150	0.187	
	60	0.46	0.0053	0.0145	0.195	0.35	0.0053	0.0144	0.206	
	74	0.27	0.0031	0.0085	0.161	0.14	0.0021	0.0056	0.140	
	88	0.21	0.0025	0.0068	0.107	0.15	0.0023	0.0063	0.084	
	116	0.34	0.0040	0.0109	0.247	0.20	0.0030	0.0083	0.204	
	144	0.37	0.0043	0.0117	0.316	0.24	0.0036	0.0098	0.253	
	172	0.35	0.0040	0.0110	0.319	0.29	0.0043	0.0117	0.301	
	792	0.35	0.0041	0.0112	6.889	0.29	0.0044	0.0120	7.339	
$\Delta l_{Fe} = 8.8$					$\Delta l_{Zn} = 9.6$					
Concrete with chlorides	t_i [day]	$i_{corr,i}$ [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]	CR_i		Δl_i [mm]	$i_{corr,i}$ [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]	CR_i		Δl_i [mm]	
			[mm/year]	[mm/day]			[mm/year]	[mm/day]		
	0	0.89	0.0103	0.0281		1.12	0.0168	0.0461		
	4	1.65	0.0191	0.0523	0.161	1.98	0.0296	0.0812	0.255	
	11	1.13	0.0131	0.0359	0.309	1.52	0.0229	0.0626	0.503	
	18	0.96	0.0111	0.0304	0.232	1.07	0.0160	0.0439	0.373	
	28	0.62	0.0072	0.0197	0.251	1.02	0.0153	0.0420	0.430	
	32	0.75	0.0087	0.0237	0.087	0.84	0.0126	0.0347	0.153	
	46	0.85	0.0098	0.0269	0.355	1.25	0.0187	0.0513	0.601	
	60	0.83	0.0096	0.0263	0.373	1.13	0.0170	0.0465	0.684	
	74	0.71	0.0082	0.0225	0.342	1.16	0.0174	0.0477	0.659	
	88	0.78	0.0091	0.0249	0.332	2.32	0.0349	0.0955	1.002	
	116	1.24	0.0143	0.0393	0.899	1.89	0.0284	0.0777	2.425	
	144	1.81	0.0210	0.0575	1.354	3.07	0.0460	0.1261	2.854	
172	0.89	0.0103	0.0282	1.200	1.73	0.0260	0.0711	2.761		
792	0.01	0.0001	0.0002	8.822	0.34	0.0051	0.0141	26.421		
$\Delta l_{Fe} = 14.7$					$\Delta l_{Zn} = 39.1$					

of rebars. The detailed results of iterative calculations Δl are presented in Table 1.

The analysed values of corrosion current density i_{corr} and the indicator of corrosion rate CR showed that corrosion was observed both in galvanised and black steel reinforcement in the concrete specimens with chlorides subjected to the tests for two years. It means that with reference to Fig. 1, concrete members with bare reinforcement were in the second stage (section A-B) of serviceability which indicated development of corrosion. Whereas the members with galvanised reinforcing steel were also in the second stage (C-D), but with the maintained standard serviceability. According to the definition of concrete member

serviceability, the determining moment was an initiation of corrosion on a steel rebar (points A or D in Fig. 1). Hence, effectiveness of coating protection of the steel rebar against corrosion developing in concrete was evaluated with reference to time t_{Zn} required to dissolve the thinnest fragment of zinc coating, but the time was counted from the moment of completing the two-years tests – part of the section C-D in Fig. 1.

The lowest determined thickness of zinc coating ng l_{min} on the examined rebars in concrete obtained from the microscopic tests [13] and loss Δl of coating thickness during the two-year tests calculated from the formula (4) were used to form the following relationship (5):

$$l_{min} - \Delta l = t_{zn} \cdot CR_p \quad (5)$$

from which time t_{zn} was determined after simple conversions. However, the assumption had to be made about the predicted corrosion rate of zinc, that is, about the indicator CR_p . Being aware of high uncertainty of the predicted parameter CR_p , values determined on the last day of measuring density of corrosion current were taken (cf. Table 1).

Finally, the extended durability of concrete members with chlorides and galvanised reinforcing steel compared to concrete members with black steel was determined from the formula (5) and was as follows:

$$t_{zn(\text{concrete with chlorides})} = \frac{l_{min} - \Delta l}{CR_p} = \frac{95 \mu\text{m} - 39,1 \mu\text{m}}{0,0051 \text{ mm/year}} = 11 \text{ years.} \quad (6)$$

The lowest thickness of zinc coating $l_{min} \approx 95 \mu\text{m}$ identified in the tests [13], loss $\Delta l = 39.1 \mu\text{m}$ in thickness coating observed during two years of the tests and determined in Table 1, and the indicator of corrosion rate $CR_p = 0.0051 \text{ mm/year}$ specified on day 792 of the tests were taken into the formula (6) as the estimation for next years of the serviceability.

However, the predicted extended durability of similar concrete members without any additives (which could induce corrosion of reinforcement) was:

$$t_{zn(\text{concrete without chlorides})} = \frac{l_{min} - \Delta l}{CR_p} = \frac{95 \mu\text{m} - 9,6 \mu\text{m}}{0,0044 \text{ mm/year}} = 20 \text{ years.} \quad (7)$$

Similarly to the above assumptions, $l_{min} \approx 95 \mu\text{m}$ [13], the loss $\Delta l = 9.6 \mu\text{m}$ (Table 1), and also the predicted indicator of corrosion rate $CR_p = 0.0044 \text{ mm/year}$ were used in the formula (7).

4. Summary and conclusions

The discussed method of evaluating the extended durability of reinforced concrete with galvanised reinforcement in comparison to the conventional reinforced concrete with bare reinforcement was a simple method of estimating time gain due to the application of a known method of anti-corrosion protection. The results from measuring density of corrosion current in the function of time were the condition required for evaluating the extended period of safe serviceability of reinforced concrete members. The longer the electrochemical measurements of corrosion rate of reinforcement in concrete were, the smaller the estimation error should be.

For the analysed comparative tests [13] for galvanised and black steel reinforcement in concrete without any additives, the calculations showed that zinc coating could extend durability of the reinforced concrete member by ca. 22 years (20 years from the day of completing the two-year tests). In case of concrete with chlorides, the estimated durability of the reinforced concrete member could be 13 years (11 years from the day of com-

pleting the two-year tests). It means that effectiveness of coating protection in both cases would be significant, however, it would be reduced by ca. 40% in concrete with chlorides compared with concrete without any additives responsible for reinforcement corrosion.

Referring to Fig. 1, both estimated values, that is, 22 and 13 years, measured between points A and D (along the axis of time) were the time gain Δt showing the extended period of serviceability of the reinforced concrete structure as a result of using the galvanised zinc coating on steel reinforcement.

BIBLIOGRAPHY

- [1] Liu Y., Ooi A., Tada E., Nishikata A. 2019. "Electrochemical Monitoring of the Degradation of Galvanized Steel in Simulated Marine Atmosphere". *Corrosion Science* 147: 273–282. DOI: 10.1016/j.corsci.2018.11.013.
- [2] Pokorný P., Pernicová R., Tej P., Kolísko J. 2019. "Changes of Bond Strength Properties of Hot-Dip Galvanized Plain Bars with Cement Paste after 1 Year of Curing". *Construction and Building Materials* 226: 920–931. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2019.07.147.
- [3] Jaśniok M. 2018. „Zabezpieczenie stali zbrojeniowej przed korozją w betonie metodą cynkowania ogniowego”. *Przegląd Budowlany* 89: 18–23.
- [4] Yasakau K.A., Giner I., Vree C., Ozcan O., Grothe R., Oliveira A., Grundmeier G., Ferreira M.G.S., Zheludkevich M.L. 2016. "Influence of Stripping and Cooling Atmospheres on Surface Properties and Corrosion of Zinc Galvanizing Coatings". *Applied Surface Science* 389: 144–156. DOI: 10.1016/j.apusc.2016.07.093.
- [5] Jaśniok M., Kołodziej J., Gromysz K. 2021. "An 18-Month Analysis of Bond Strength of Hot-Dip Galvanized Reinforcing Steel B500SP and S235JR+AR to Chloride Contaminated Concrete". *Materials (Basel)* 14: 747. DOI: 10.3390/ma14040747.
- [6] Manning D.G. 1996. "Corrosion Performance of Epoxy-Coated Reinforcing Steel: North American Experience". *Construction and Building Materials* 10 (5): 349–365. DOI: 10.1016/0950-0618(95)00028-3.
- [7] Wang X.H., Chen B., Gao Y., Wang J., Gao L. 2015. "Influence of External Loading and Loading Type on Corrosion Behavior of RC Beams with Epoxy-Coated Reinforcements". *Construction and Building Materials* 93: 746–765. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2015.05.101.
- [8] Jaśniok M. 2018. „Zabezpieczenie powłokami epoksydowymi stali zbrojeniowej przed korozją w betonie”. *Przegląd Budowlany* 89: 31–35.
- [9] Yeomans S.R. (ed.). 2004. *Galvanized Steel Reinforcement in Concrete*. Amsterdam: Elsevier.
- [10] Ahmad S. 2003. "Reinforcement Corrosion in Concrete Structures, Its Monitoring and Service Life Prediction – A Review". *Cement and Concrete Composites* 25 (4–5): 459–471. DOI: 10.1016/S0958-9465(02)00086-0.
- [11] Martínez-Echevarria M.J., Lopez-Alonso M., Cantero Romero D., Rodríguez Montero J. 2018. "Influence of the Previous State of Corrosion of Rebars in Predicting the Service Life of Reinforced Concrete Structures". *Construction and Building Materials* 188: 915–923. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2018.08.173.
- [12] EN 1992-1-1. 2004. Eurocode 2: Design of concrete structures – Part 1-1: General rules and rules for buildings. Brussels: CEN-CENELEC.
- [13] Jaśniok M., Sozańska M., Kołodziej J., Chmiela B. 2020. "A Two-Year Evaluation of Corrosion-Induced Damage to Hot Galvanized Reinforcing Steel B500SP in Chloride Contaminated Concrete". *Materials (Basel)* 13 (15): 3315. DOI: 10.3390/ma13153315.

ERYK GRALAK^{1,*}

ORCID: 0000-0002-1988-3152

ADRIANNA HOFFMAN²**JULIUSZ WINIARSKI²**

ORCID: 0000-0003-0761-1579

¹ Heiche Polska Sp. z o.o., ul. Jarzębinowa 2, 55-200 Stanowice, Poland² Group of Surface Technology, Department of Advanced Material Technologies, Faculty of Chemistry, Wrocław University of Science and Technology, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław, Poland* Corresponding Author, e-mail: eryk.gralak@pl.heichegroup.com

DOI: 10.15199/40.2022.6.2

The role of the chemical composition of trivalent passivation bath for aluminum 5005A series in shaping the morphology of conversion coating and corrosion resistance

Rola składu chemicznego kąpeli do pasywacji trójwartościowej aluminium serii 5005A w kształtowaniu morfologii powłoki konwersyjnej i odporności na korozję

5005A series aluminum samples were passivated to obtain a conversion coating based on Cr(III) compounds. It was shown that the corrosion resistance of galvanized aluminum in a bath containing both zirconium and cobalt compounds, measured in a 0.05 M NaCl solution, slightly increased compared to the corrosion resistance of aluminum as delivered, i.e. without conversion coating. In the case of galvanic treatment of aluminum in baths containing separately cobalt or zirconium compounds, a significant increase in corrosion resistance was achieved in relation to aluminum in the delivered condition. SEM analysis showed that in the presence of the simultaneous addition of zirconium and cobalt compounds, the most developed surface was created compared to the addition of only zirconium, where bright spheroidal precipitates occur locally. EDS analysis showed the presence of: C, O, Mg, Al and Si, small amounts of Cr, Zr, F on the surface of the aluminum covered with the Cr + Zr + HF conversion coating. During measurements with the use of the linear polarization resistance (LPR) technique, the best anti-corrosion properties were demonstrated by the samples that were passivated in a Cr(III) solution with the addition of Zr compound and HF and in a Cr(III) solution with the addition of Co compound and HF.

Keywords: aluminum, Cr(III) passivation, conversion coatings, SEM, corrosion resistance

Próbki aluminium serii 5005A poddano procesowi pasywacji z wytworzeniem powłoki konwersyjnej na bazie związków Cr(III). Wykazano, że odporność korozyjna aluminium poddanego obróbce galwanicznej w kąpeli zawierającej jednocześnie związki cyrkonu i kobaltu, mierzona w 0,05 M roztworze NaCl, nieznacznie wzrosła w stosunku do odporności korozyjnej aluminium w stanie dostarczenia, tzn. bez powłoki konwersyjnej. W przypadku obróbki galwanicznej aluminium w kąpielach, które zawierały osobno związki kobaltu lub cyrkonu, uzyskano wyraźny wzrost odporności korozyjnej w stosunku do aluminium w stanie dostarczenia. Analiza SEM wykazała, że w obecności jednocześnie dodatku cyrkonu i kobaltu powstała najbardziej rozwinięta powierzchnia. W przypadku zastosowania tylko dodatku cyrkonu jasne wytrącenia sferoidalne występują lokalnie. Analiza EDS wykazała obecność C, O, Mg, Al i Si, niewielkich ilości Cr, Zr, F na powierzchni aluminium pokrytego powłoką konwersyjną Cr + Zr + HF. Podczas pomiarów techniką liniowego oporu polaryzacji (LPR) najlepsze właściwości antykorozyjne wykazały próbki poddane pasywacji w roztworze Cr(III) z dodatkiem związków Zr i HF oraz w roztworze Cr(III) z dodatkiem związków Co i HF.

Słowa kluczowe: aluminium, pasywacja Cr(III), powłoki konwersyjne, SEM, odporność na korozję

Eryk Gralak, M.Sc., Laboratory Manager, Heiche Polska Sp. z o.o. (a member of KAP surface technologies), ul. Jarzębinowa 2, 55-200 Stanowice, Poland. Area of interest: conversion coatings, electrochemistry.
E-mail: eryk.gralak@pl.heichegroup.com

Adrianna Hoffman, B.Sc., Student, Faculty of Chemistry, Wrocław University of Science and Technology, Wrocław, Poland. Adrianna Hoffman within her B.Sc. thesis investigated Cr(III) plating and Cr(III)-based conversion coatings on die-cast aluminum for automotive applications.
E-mail: 240440@student.pwr.edu.pl

Juliusz Winiarski, D.Sc. Eng., Assoc. Prof. Head of the Group of Surface Technology, Department of Advanced Material Technologies, Faculty of Chemistry, Wrocław University of Science and Technology, Wrocław, Poland. Area of interest: modern electroplating, electrochemistry, corrosion.
E-mail: juliusz.winiarski@pwr.edu.pl

■ Otrzymano / Received: 12.05.2022. Przyjęto / Accepted: 30.05.2022

1. Introduction

Despite their excellent corrosion protection, Cr(VI) compounds have been eliminated from modern industry, mainly due to high toxicity and carcinogenicity. Currently, Cr(III) compounds are considered to be an effective alternative, and their wide use has been confirmed in the literature [1–3]. Particular attention should be paid to conversion coatings obtained on aluminum alloys, used in the aviation and automotive industries. The coating itself is designed to increase protection against corrosion, and in some cases to activate the surface of the substrate, e.g. for better adhesion of paints or varnishes. The coating formation process involves the adsorption of a metal oxide with a protective function, to an oxide layer pre-existing on the substrate surface, which in some cases may also contain non-metallic particles [4]. As a result of chemical or electrochemical processes the coating grows, providing an insulating barrier with low solubility. The first composition of a passivation bath based on Cr(III) compounds was developed in 1994 by the American company NAVAIR (*US Naval Air Systems Command*) [4]. Currently, many preparations use this patent, incl. Sur-Tec 650 or Henkel Bonderite C-IC 65001. A typical conversion bath used for aluminum elements includes compounds such as e.g. H_2ZrF_6 , K_2ZrF_6 , $Cr_2(SO_4)_3$, NaF, $NaBF_4$. Additionally, factors that control the pH value are used (for Al alloys this is 3.8–4.0) such as: H_2SO_4 , NaOH or HF. According to the literature review [4, 5], the main parameters that affect the final form of the coating, its morphology and properties are, among others: metal metallurgy of substrate, appropriate surface preparation, conversion bath composition, immersion time, temperature and pH. S. Hasamedini and A. Bund [4] emphasizes that the optimal process conditions should always be defined individually for the base material used. The research showed that carrying out the passivation process in the presence of zirconium fluoro-complex compounds has a positive effect on the increase of corrosion resistance [6].

The aim of this study is to indicate the differences in the functions performed by the basic components of the aluminum passivation Cr(III) bath, in particular: chromium(III) sulphate(VI), hexafluorozirconic acid, cobalt(II) sulphate(VI) and hydrofluoric acid. The proposed research concept allows to assess the topography of the samples and their corrosion resistance in the individual passivation baths. The surface evaluation of the samples was performed using an optical microscope and a scanning electron microscope. The corrosion resistance was analyzed using the linear polarization resistance method.

2. Experimental section

2.1. Materials, reagents and coating treatment technology

Conversion coatings were produced on 40×30 mm plates made of 5005A aluminum sheet (AlMg1) with the nominal composition given in the Table 1 [7, 8].

Before commencing the passivation process, the plates were chemically degreased in the solution (g dm⁻³): $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ – 49; Na_3PO_4 – 0,5 with additive 15 mg dm⁻³ SDS, in temperature 60°C at pH = 9 in an ultrasonic cleaner for 8 minutes. The plates were washed twice in mains water, and then decapped in solution 95%

Table 1. Nominal composition of the aluminum alloy 5005A used in the tests

Tabela 1. Skład nominalny stopu aluminium 5005A użytego w badaniach

Alloy designation	Content (wt.%)						
	Mg	Si	Mn	Fe	Cu	Zn	Cr
EN AW-AlMg1 (AW-5005A)	0.9	≤0.3	≤0.15	≤0.1	≤0.05	≤0.2	≤0.1

Table 2. Chemical compositions of the passivation baths with their designations

Tabela 2. Składy chemiczne kąpeli do pasywacji wraz z ich oznaczeniami

No.	Bath designation	Bath composition (ppm)
1	'Base'	120 ppm Cr ($Cr_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$)
2	'Base + Zr + HF'	120 ppm Cr ($Cr_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$) + 600 ppm Zr (H_2ZrF_6) + 80 ppm HF
3	'Base + Co + HF'	120 ppm Cr ($Cr_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$) + 400 ppm Co ($CoSO_4 \cdot 7H_2O$) + 80 ppm HF
4	'Base + Zr + Co + HF'	120 ppm Cr ($Cr_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$) + 250 ppm Co ($CoSO_4 \cdot 7H_2O$) + 600 ppm Zr (H_2ZrF_6) + 80 ppm HF

H_2SO_4 at a concentration 5 ml dm⁻³ at room temperature for 40 s. The samples were rinsed again: the first rinse was performed in demineralized water (60 s), the second in demineralized water at pH 3.5 (solution acidified with 95% sulfuric acid) for 90 s, both rinses at ambient temperature. After decapping and washing, the plates were passivated. The process was performed in baths with different contents of individual ingredients (Table 2). The process was carried out in a solution at a temperature of 38–40°C at a pH of 3.8–3.9 for 240 s. After rinsing thoroughly, the plates were placed in the dryer (40–60°C, 10 min).

2.2. Research methods

The quality of the parts with the conversion coating was visually assessed using the F30s digital microscope (INSPECTIS). The morphology of the coatings was analyzed using the SEM Quanta 250 (FEI) scanning electron microscope with the EDS Octane Elect SDD detector (15 kV, 10^{-4} Pa). The corrosion resistance was measured by the method linear polarization resistance (LPR) through 24 hrs exposure of the samples in 0.05 mol dm⁻³ solution of NaCl in the range from –10 to +10 mV relative to E_{OC} with a scan rate 1 mV s⁻¹. Potentiodynamic polarization curves were registered after 24 hrs of exposure in terms of potentials from –0.1 to +0.1 V relative to E_{OC} with a scan rate 0.167 mV s⁻¹.

2.3. Results and discussion

2.3.1. Surface morphology

The described research focused on the role of the chemical composition trivalent passivation bath. The applied methodology allowed for the assessment of the influence basic ingredients to passivation bath (chromium, cobalt, zirconium and fluorine compounds) on the surface morphology and corrosion resistance of aluminum with passivation.

Fig. 1a shows a photomicrograph of a degreased and decapped sample of alloy 5005A without the conversion coating, which is characterized by numerous inhomogeneities (damage) to the surface and targeted traces after plastic treatment – rolling. Passivation in the 'Base' solution (Fig. 1b) didn't cause microscopically large changes in the surface condition, i.e. rolling traces are still visible, but there are also areas with a different morphology, more porous, which don't cover the observed surface uniformly. The surface of the samples after treatment in 'Base + Co + HF' solution (Fig. 1c) is homogeneously 'granular' (i.e. it is covered with a layer of granular morphology). After passivation in the 'Base + Zr + HF' solution, considerably more spherical precipitates can be seen

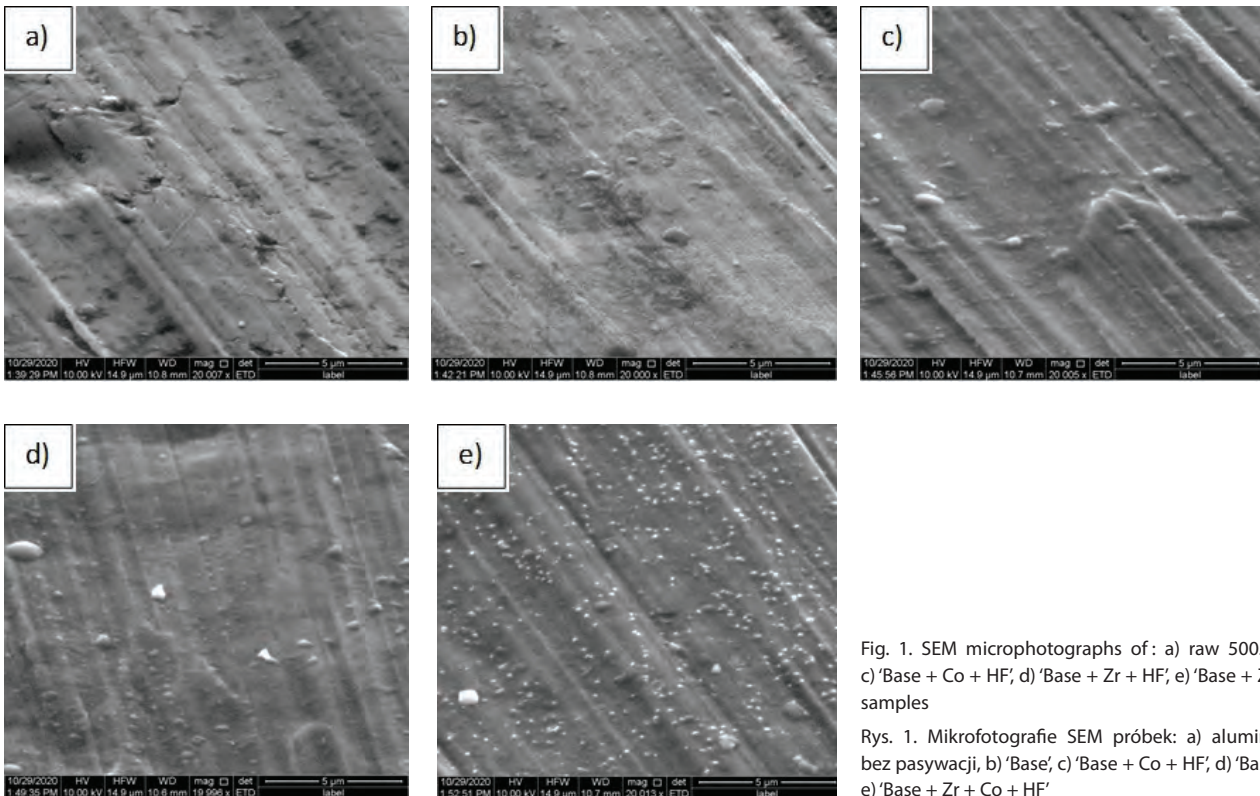


Fig. 1. SEM microphotographs of: a) raw 5005A, b) 'Base', c) 'Base + Co + HF', d) 'Base + Zr + HF', e) 'Base + Zr + Co + HF' samples

Rys. 1. Mikrofotografie SEM próbek: a) aluminium 5005A bez pasywacji, b) 'Base', c) 'Base + Co + HF', d) 'Base + Zr + HF', e) 'Base + Zr + Co + HF'

Table 3. Results of EDS semi-quantitative analysis of the aluminum samples with the conversion coatings

Tabela 3. Wyniki półilościowej analizy składu chemicznego wykonanej techniką EDS na próbkach aluminium z wytworzonymi powłokami konwersyjnymi

Sample	Content (at.%)							
	C	O	F	Mg	Al	Si	Zr	Cr
Raw 5005A	1.9	2.0	-	0.9	94.7	0.5	-	-
'Base'	6.8	6.4	-	0.8	85.4	0.4	-	0.2
'Base + Zr + HF'	5.6	4.9	0.7	0.8	87.2	0.5	0.2	0.1
'Base + Co + HF'	6.9	6.4	0.2	0.8	85.1	0.4	-	0.2
'Base + Zr + Co + HF'	8.1	5.7	0.9	0.7	83.7	0.5	0.3	0.1

than in the previous samples (Fig. 1d). Whereas, when all components (Cr, Co, Zr and HF) are present passivation bath, conversion coating gains another characteristic feature – a large number of 1.9 randomly distributed spheroidal clusters of several hundred nm in size, which are visible as bright spots in Fig. 1e.

Although the EDS technique is not predisposed to analyze chemical composition of the conversion coatings, it was used to at least try to demonstrate the influence of passivation bath composition on the presence elements that make up these layers. Table 3 summarizes the results of the EDS analysis of individual samples. For raw aluminum (only degreased and decapped), analysis showed C, O, Mg, Al and Si. Immersion in a 'Base' solution resulted in significant increase of the oxygen content and chromium appeared (Table 3). In the case of passivation in the solution with the addition of Zr and HF ('Base + Zr + HF'), the analysis showed the presence, apart from C, O, Mg, Al and Si, of small amounts of Cr, Zr and F. In the case of passivation in the 'Base + Co + HF' solution, the cobalt couldn't be detected. It is worth mentioning that the EDS analysis of aluminum after passivation in the 'Base + Zr +

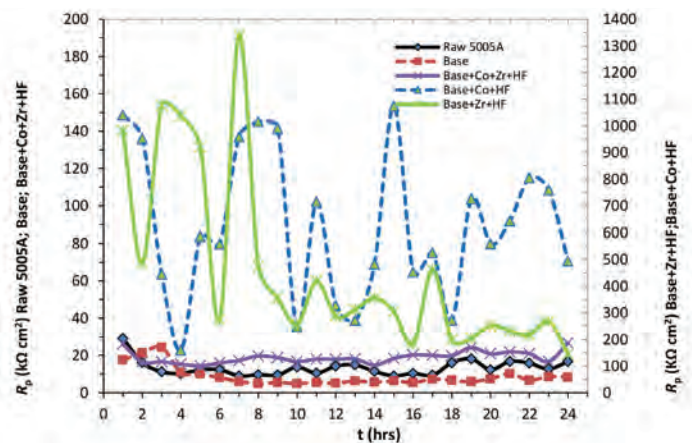


Fig. 2. Polarization resistance (R_p) as a function of exposure time of the samples in 0.05 M solution of NaCl

Rys. 2. Rezystancja polaryzacji (R_p) w funkcji czasu ekspozycji próbek w 0,05 M roztworze NaCl

+ Co + HF' bath did not show the presence of cobalt but showed the presence of Cr, Zr and F (Table 3). In addition to the alloy components and carbon, the following were determined: oxygen, fluorine, chromium and zirconium. This would mean that the compounds of these elements would be the ones that dominate the conversion layer. Such a supposition would even be consistent with the literature, where in their work J. Qi et al. [9] showed the presence of zirconium in the conversion coating mainly as an oxide, while chromium occurs mainly in the form of hydroxide, sulphate and fluorine.

2.3.2. Corrosion resistance

The corrosion resistance of aluminum samples with conversion coatings was assessed using the non-destructive linear

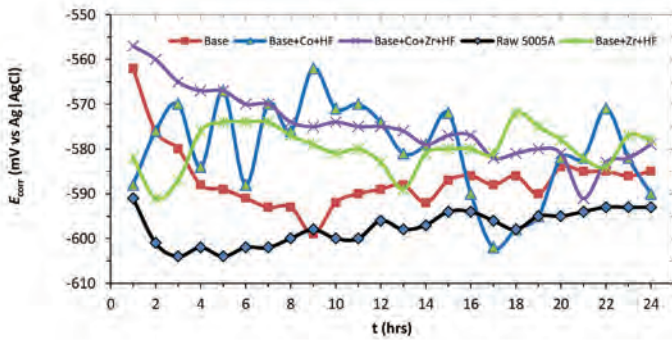


Fig. 3. Corrosion potential (E_{corr}) as a function of exposure time of the samples in 0.05 M solution of NaCl

Rys. 3. Potencjał korozji (E_{corr}) w funkcji czasu ekspozycji próbek w 0,05 M roztworze NaCl

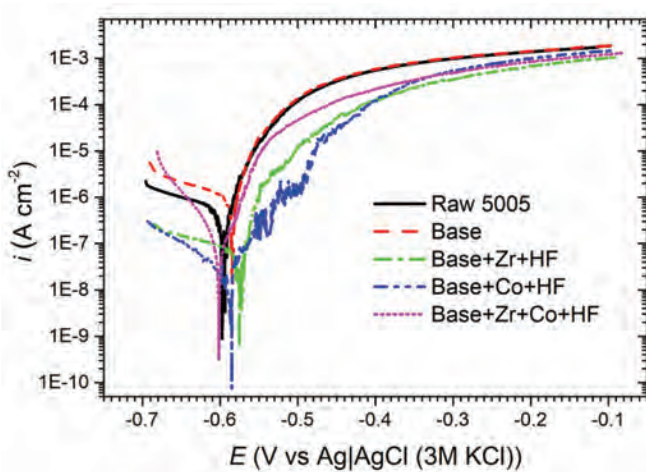


Fig. 4. Polarization curves recorded after 24 hrs exposure of the samples in 0.05 M solution of NaCl

Rys. 4. Krzywe polaryzacyjne zarejestrowane pod 24 h ekspozycji próbek w 0,05 M roztworze NaCl

polarization resistance (LPR) technique. Fig. 2 shows the trends of the measured polarization resistance (R_p) values as a function of the exposure time of the samples to a 0.05 M NaCl solution. By the analysis of the graph of polarization resistance (R_p) for each sample (Fig. 2), one can notice a significant increase in corrosion resistance of aluminum alloy 5005A when it was subjected to the passivation process in 'Base + Co + HF' and 'Base + Zr + HF' compared to the aluminum in the as-supplied form, after passivation in 'Base' and 'Base + Zr + Co + HF' solutions. Samples exposed to 0.05 mol dm^{-3} NaCl solution showed an oscillating character in polarization resistance within 24 hrs of the experiment, except for the 'Raw 5005', 'Base' and 'Base + Zr + Co + HF' samples, for which the gradual decrease trend was observed (Fig. 2). The obtained R_p values for the 'Base' sample were lower than for the 'Raw 5005A'. The highest R_p (1340 $k\Omega cm^2$ after 7 hrs in 0.05 mol dm^{-3} solution of NaCl) was calculated for the aluminium after passivation in 'Base + Zr + HF' bath.

In addition to the polarization resistance, it is also worth paying attention to the direction of changes in the corrosion potential (E_{corr}). In Fig. 3 it can be seen that the type of passivation bath is reflected in the values of the corrosion potential obtained. By comparing time dependences of the corrosion potential (E_{corr}) it can be concluded that passivation of aluminum 5005A in presence Zr and (or) Co caused a shift of E_{corr} towards more positive values, than that for 'Raw 5005A' and 'Base' samples (Fig. 3). In the case of sample passivated in a bath with the addition of cobalt, large fluctu-

Table 4. Corrosion parameters (E_{corr} , i_{corr} , β_c and β_a) determined from the polarization curves of 5005A aluminum before and after passivation in different baths; curves were recorded after 24 hrs exposure of the samples in 0.05 M solution of NaCl

Tabela 4. Parametry korozyjne (E_{corr} , i_{corr} , β_c i β_a) wyznaczone z krzywych polaryzacji aluminium 5005A przed pasywacją i po pasywacji w różnych kąpielach; krzywe rejestrowano po 24 h ekspozycji próbek w 0,05 M roztworze NaCl

Sample	E_{corr} (V vs Ag AgCl)	i_{corr} ($nA cm^{-2}$)	β_c ($mV dec^{-1}$)	β_a ($mV dec^{-1}$)
Raw 5005A	-0.60	446	126	.*
'Base'	-0.58	840	128	.*
'Base + Zr + HF'	-0.57	52	113	.*
'Base + Co + HF'	-0.58	24	101	.*
'Base + Zr + Co + HF'	-0.60	162	106	.*

* Corrosion potentials and corrosion current densities have been determined based on the slopes of cathodic branches.

* Potencjały korozyjne i gęstości prądu korozyjnego wyznaczone na podstawie nachyleń krzywych katodowych.

ations in the value of the corrosion potential can be noticed. This may indicate changes in properties of coating caused by corrosion process, namely, development of pitting corrosion. It seems that the observed discrepancies in the determined corrosion potential values reflect the qualitative and quantitative changes in the composition of the passive layers, which undoubtedly affected their protective properties.

Finally, after 24 hrs of exposure, polarization curves were registered for all samples (Fig. 4). Already a rough analysis of a shape of the curves indicates a significant role of bath composition in influencing the corrosion resistance of conversion coatings. Carrying out the passivation of aluminum in 'Base' solution, i.e. in the presence of only chromium(III) ions, doesn't change the course of the polarization curve when compared with 'Raw 5005'. Only shift of the cathode-anode transition towards the positive potentials is visible, and the currents measured in the cathode range are higher (Fig. 4). The addition to the passivation bath hexafluorozirconic acid and fluoric acid caused, first of all, a significant reduction of the currents measured both on the cathode and anode side (Fig. 4). In turn, the change from hexafluorozirconic acid to cobalt sulfate caused a change in the slope of the anode curve and a further decrease in the values of the measured currents (Fig. 4). After passivation in 'Base + Zr + Co + HF' passivation bath, the slope of the cathode curve changed significantly and the values of currents measured near the cathode-anode transition increased (Fig. 4). Finally, to characterize the recorded polarization curves, Tafel extrapolation was made and the results are summarized in Table 4.

3. Conclusion

The study showed that, conversion coatings were created which various properties. As a result of observations carried out with the use of an optical microscope and a scanning electron microscope (SEM), a varied appearance of the surface of the samples was observed. The most developed surface was created in the case of passivation in the bath, which at the same time contained the addition of zirconium and cobalt compounds. The EDS analysis showed that the surface of the passivated samples showed elements that were not present in the case of aluminum in the as-supplied form. The presence of chromium, zirconium and fluoride may indicate that coatings containing these elements have formed on the aluminum surface. Passivation of the sample surface in the base solution caused

a decrease in the corrosion resistance of aluminum compared to aluminum in the as-supplied form: the i_{corr} increased from 446 nA cm^{-2} (aluminum 'as delivered') to 840 nA cm^{-2} . However, for the coatings 'Base + Zr + HF' and 'Base + Co + HF' it decreased significantly to $24\text{--}52 \text{ nA cm}^{-2}$. Passivation of the aluminum surface in a bath with the simultaneous addition of zirconium in the amount of 600 ppm and cobalt in the amount of 250 ppm increased the corrosion resistance of aluminum. i_{corr} decreased from 446 nA cm^{-2} to about 162 nA cm^{-2} . This decrease was much less than that of aluminum, which was passivated in baths where zirconium and cobalt were present separately.

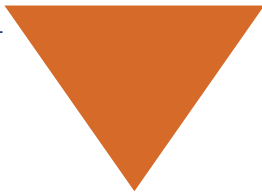
The exploratory research carried out shows that there are still potential opportunities for further development of the conversion coatings processes based on Cr(III) compounds. On the other hand, the key role of Zr, Ti and V compounds means that the benefits of completely chromium-free processes should not be forgotten.

Acknowledgements

The research was carried out as part of the 4th edition of the "Doktorat wdrożeniowy" program in 2021/2022 academic year.

BIBLIOGRAPHY

- [1] Berger R.C., Bexell U., Grehk T.M., Hörnströmb S.-E. 2007. "A Comparative Study of the Corrosion Protective Properties of Chromium and Chromium Free Passivation Methods". *Surface and Coatings Technology* 202 (2): 391–397.
- [2] Dong X., Wang P., Argekar S., Schaefer D.W. 2010. "Structure and Composition of Trivalent Chromium Process (TCP) Films on Al Alloys". *Langmuir* 26 (13): 10833–10841.
- [3] Guo Y., Frankel G.S. 2012. "Characterization of Trivalent Chromium Process Coating on AA2024-T3". *Surface and Coatings Technology* 206 (19–20): 3895–3902.
- [4] Hasamedini S., Bund A. 2019. "Trivalent Chromium Conversion Coatings". *Journal of Coatings Technology and Research* 16 (3): 623–641.
- [5] Becker M. 2019. "Chromate-Free Chemical Conversion Coatings for Aluminum Alloys". *Corrosion Reviews* 37 (4): 321–342.
- [6] Winiarski J., Szczepańska J., Gralak E., Mazur-Nowacka A., Szczygieł B. 2020. „Odporność na korozję odlewniczego stopu aluminium EN AC 47100 z powłoką konwersyjną Cr(III) otrzymaną w obecności katalizatora cyrkonowego”. *Ochrona przed Korozją* 3: 84–89.
- [7] Dobrzański L.A. 2002. *Podstawy nauki o materiałach i metaloznawstwo*. Warszawa: WNT.
- [8] EN 1706 Standard. Aluminium and Aluminium Alloys. Castings. Chemical Composition and Mechanical Properties. 2007. Brussel, Belgium.
- [9] Qi J., Hashimoto T., Walton J., Zhou X., Skeldon P. Thompson G.E. 2016. "Formation of a Trivalent Chromium Conversion Coating on AA2024-T351 Alloy". *Journal of Electrochemical Society* 163 (2): C25–C35.



Ukazujący się nieprzerwanie od 1980 r. polski dwumiesięcznik adresowany do inżynierów-technologów i materiałoznawców w zakładach przemysłowych, pracowników zaplecza badawczo-rozwojowego i projektowego przemysłu, kadry naukowej i dydaktycznej instytutów badawczych oraz wyższych uczelni, a także słuchaczy specjalności materiałoznawczych i technologicznych.

Prezentuje zagadnienia dotyczące: projektowania, wytwarzania, badania oraz doboru i użytkowania materiałów metalowych, ceramicznych, polimerowych i kompozytów o przeznaczeniu konstrukcyjnym i funkcjonalnym.

Promuje i upowszechnia krajowe i światowe osiągnięcia w zakresie rozwoju zaawansowanych materiałów i technologii, w tym nowoczesnych stopów żelaza i metali nieżelaznych, stopów opartych na związkach międzymetalicznych, biomateriałów, kompozytów, materiałów warstwowych, inżynierii powierzchni, nanomateriałów i materiałów gradientowych.

- ✓ 6 wydań w roku,
- ✓ internetowa baza publikacji od 2004 r. na Portalu Informacji Technicznej www.sigma-not.pl
- ✓ 40 punktów MEIN

Zapraszamy do lektury najnowszych wydań, a także do publikowania na naszych łamach.

Redakcja czasopisma „Inżynieria Materiałowa”
ul. Ratuszowa 11, 03-450 Warszawa

tel.: +48 663-311-933
e-mail: i.materialowa@sigma-not.pl



WYDAWNICTWO SIGMA-NOT



We protect and
beautify the world™

Ekonomiczne

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

AGATA DUDEK

ORCID 0000-0001-9115-028X

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

DOI: 10.15199/40.2022.6.3

Natryskiwane metodą APS powłoki hydroksyapatytowe do zastosowań w implantologii

APS sprayed hydroxyapatite coatings for use in implantology

Ze względu na możliwe zastosowanie biodegradowalnych implantów ze stopów magnezu w ortopedii oraz w celu zwiększenia ich odporności na korozję można pokryć ich powierzchnię bioaktywnymi powłokami, np. hydroksyapatytowymi. W pracy zaproponowano wprowadzenie modyfikacji w zakresie natryskiwanych plazmowo metodą APS (atmosferic plasma spraying) powłok hydroksyapatytowych, polegającej na zastosowaniu dodatku 20% wag. ceramiki YSZ (yttria stabilizowanej zirconia). Analizowano morfologię oraz mikrostrukturę powłok za pomocą mikroskopu cyfrowego KEYENCE VHX-7000, a także grubość – miernikiem Testan DT-20 AN 120 157 oraz skład fazowy – z użyciem dyfraktometru Seifert T-T. W celu potwierdzenia możliwości zastosowania powłok w implantologii przeprowadzono badania odporności korozyjnej w symulowanym płynie ustrojowym, odwzorującym warunki ludzkiego organizmu.

Słowa kluczowe: stop magnezu, natryskiwanie plazmowe, powłoka hydroksyapatytowa, ceramika cyrkonowa

Taking into account the potential use in orthopedics and obtaining an increase in corrosion resistance of biodegradable implants made of magnesium alloys, bioactive coatings, e.g. hydroxyapatite, can be applied to their surface. In this paper, a modification of the APS (atmosferic plasma spraying) plasma spraying method was proposed for hydroxyapatite coatings by adding 20% wt. YSZ ceramics (yttria stabilized zirconia). The morphology and microstructure of the coatings were analysed using the KEYENCE VHX-7000 digital microscope, thickness using the Testan DT-20 AN 120 157 meter and phase composition using a Seifert T-T diffractometer. In order to confirm the possibility of using coatings in implantology, corrosion resistance tests were carried out in a simulated body fluid mapping the conditions of the human body.

Keywords: magnesium alloy, plasma spraying, hydroxyapatite coating, zirconium ceramics

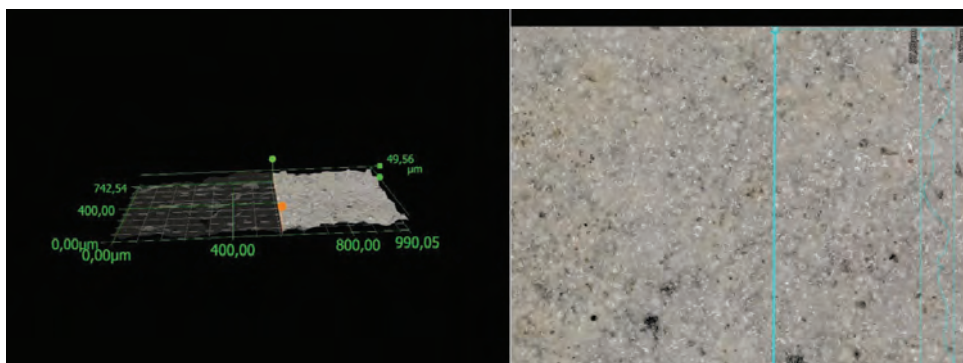
1. Wprowadzenie

Zastosowanie biodegradowalnych metali do produkcji implantów może być znacznym ułatwieniem w leczeniu złamań, w wypadku których konieczna jest całkowita regeneracja tkanki. Biodegradowalnymi materiałami metalicznymi mogącymi z powodzeniem znaleźć zastosowanie w implantologii są stopy magnezu (Mg), które cieszą się w ostatnich latach coraz większym zainteresowaniem [1–4]. Należy jednak pamiętać, że niska odporność na korozję magnezu oraz jego stopów oraz ich szybka degradacja w środowisku fizjologicznym ograniczają zastosowanie kliniczne tych materiałów, zwłaszcza w implantach z funkcjami nośnymi [4–7]. Ulegają intensywnemu roztwarzaniu w roztworach fizjologicznych, co uniemożliwia zajście procesów naprawczych kości i sprawia, że wsparcie mechaniczne jest niewystarczające dla zespolenia złamania kości. Należy podkreślić, że magnez i jego stopy nie są toksyczne dla organizmu człowieka. Istnieje coraz więcej dowodów na to, że uwalnianie Mg^{2+} jest akceptowane przez organizm ludzki i pomaga stymulować gojenie tkanki kostnej [8–10].

Jak wynika z przeprowadzanych w ostatnich latach badań, skuteczną metodą kontroli szybkości degradacji magnezu i jego stopów jest zastosowanie powłok wielofunkcyjnych, które izolują stop od tkanek i płynów ustrojowych. Badania, zaprezentowane m.in. w pracach [1, 7–21], potwierdzają, że zastosowanie powłok z fosforanów wapnia może zwiększyć odporność na korozję, biokompatybilność i bioaktywność stopów magnezu. Opublikowano kilka prac przeglądowych dotyczących powłok hydroksyapatytowych na magnezie i jego stopach [12, 22–25]. Hydroksyapatyt (HAp) jest obecnie szeroko stosowany jako materiał biomedyczny i wykazuje doskonałą biokompatybilność i bioaktywność ze względu na podobieństwo chemiczne i strukturalne do minerałów kości i zębów. Analiza badań uwzględniających zastosowanie powłok apatytu na powierzchni magnezu i jego stopów wskazuje, że powłoki te mogą bezpośrednio wzmacniać wiązanie między kością a implantami. Niemniej jednak stosunkowo duża szybkość rozpuszczania tych powłok oraz przede wszystkim ich niska adhezja do podłoża są niekorzystne dla długoterminowej stabilności implantów.

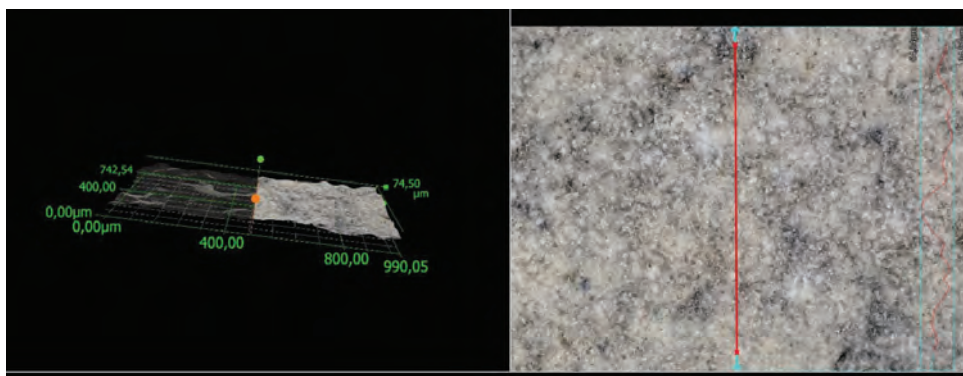
Dr hab. inż. Agata Dudek, profesor Politechniki Częstochowskiej, obecnie Dziekan Wydziału Inżynierii Produkcji i Technologii Materiałów. Aktywnie wspiera rozwój dyscypliny inżynieria materiałowa, m.in. jako członek Komisji Rewizyjnej Polskiego Towarzystwa Materiałoznawczego, sekretarz redakcji czasopisma „Composites Theory and Practice”, skarbnik Towarzystwa Materiałów Kompozytowych, przewodnicząca Rady Bibliotecznej Politechniki Częstochowskiej. Kierownik lub wykonawca wielu projektów badawczych, krajowych oraz zagranicznych. Otrzymała jedenastomiesięczny staż na Uniwersytecie Catalonia w Barcelonie, staż naukowo-badawczy w przemyśle oraz brała udział w licznych szkoleniach. Zainteresowania naukowe obejmują zagadnienia związane z inżynierią powierzchni oraz materiałami do zastosowań w medycynie. Dorobek naukowy obejmuje monografie, podręczniki i skrypty akademickie, jak również patenty. Opublikowała ponad 200 artykułów, w tym ponad 90 w czasopismach z listy JCR.
E-mail: agata.dudek@pcz.pl

■ Otrzymano / Received: 4.05.2022. Przyjęto / Accepted: 24.05.2022



Rys. 1. Mikrostruktura i topografia badanej powłoki 100% HAp – mikroskop cyfrowy

Fig. 1. Microstructure and topography of the tested 100% HAp coating – digital microscope



Rys. 2. Mikrostruktura i topografia badanej powłoki 80% HAp + 20% YSZ – mikroskop cyfrowy

Fig. 2. Microstructure and topography of the tested 80% HAp + 20% YSZ – digital microscope

W niniejszej pracy przedstawiono analizę struktury oraz odporności korozyjnej powłok hydroksyapatytowych natryskiwanych plazmowo metodą APS. Zaproponowano rozwiązanie prowadzące do wzrostu odporności korozyjnej oraz wzrostu adhezji do podłoża stosowanych powłok: modyfikację ceramiki hydroksyapatytowej dodatkiem ceramiki cyrkonowej YSZ.

2. Metodyka badań

Na powierzchnię próbek o wymiarach $30 \times 50 \times 5$ mm wykonanych ze stopu magnezu AZ91 (o następującym składzie chemicznym: aluminium – $8,10 \div 9,30\%$, cynk – $0,40 \div 1,00\%$, mangan – $0,17 \div 0,35\%$, magnez – reszta) zostały naniesione powłoki o grubości ok. $150 \mu\text{m}$ metodą natryskiwania plazmowego (*atmospheric plasma spraying* – APS). Powłoki zmodyfikowano, dodając do ceramiki hydroksyapatytowej 20% wag. ceramiki inertnej YSZ (*yttria stabilized zirconia*). Stop magnezu przed naniesieniem powłoki poddano piaskowaniu aż do uzyskania chropowatości $R_a = 5 \mu\text{m}$. Powłoki były natryskiwane w postaci co najmniej dwóch prostopadłych do siebie warstw, zgodnie z patentem [26]. Do natryskiwania metodą APS powłok 100% HAp oraz 80% HAp + 20% YSZ wykorzystano plazmotron PN-200 wyposażony w palnik plazmowy 20 kW prądu stałego. Parametry procesu natryskiwania pozwalające na otrzymanie powłok o zaplanowanej grubości były następujące: napięcie – $U = 60 \text{ V}$, natężenie – $I = 500 \text{ A}$, przepływ gazów: argon – $3 \text{ m}^3/\text{h}$, H_2 – $0,5 \text{ m}^3/\text{h}$, odległość dyszy od powierzchni próbki wynosiła 25 cm .

Określono grubość wytworzonych powłok za pomocą miernika grubości powłok Testan DT-20 AN 120 157. Badania mikrostrukturalne oraz chropowatość powłok analizowano za pomocą mikroskopu cyfrowego KEYENCE VHX-7000.

Analiza fazowa została przeprowadzona na dyfraktometrze rentgenowskim Seifert 3003 T-T z zastosowaniem lampy miedzianej o długości fali promieniowania charakterystycznego $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 0,15418 \text{ nm}$ oraz parametrów: napięcia zasilającego wyno-

szącego $30\text{--}40 \text{ kV}$, natężenia prądu $30\text{--}40 \text{ mA}$, kroku pomiarowego $0,2^\circ/\text{min}$, czasu pomiaru równego 10 s .

Do przeprowadzenia badań korozyjnych wykorzystano stację pomiarową CH Instruments 440 (USA), za pomocą której zarejestrowano potencjodynamiczne krzywe polaryzacji w środowisku korozyjnym, jakim był symulowany płyn ustrojowy (SBF). Skład symulowanego płynu ustrojowego zaprezentowano w tabeli 1. Badania korozyjne wykonano w układzie trójelektrodowym, w którym elektrodą pomocniczą była elektroda platynowa, elektrodą odniesienia – nasyciona elektroda kalomelowa (NEK), a elektrodą roboczą – badane podłoże stopu magnezu wraz z powłoką. Krzywe potencjodynamiczne zarejestrowano w zakresie potencjałów od $-1,5$ do $3,0 \text{ V}$ mierzonych względem nasyczonej elektrody kalomelowej.

Tabela 1. Skład chemiczny symulowanego płynu ustrojowego
Table 1. Chemical composition of the simulated body fluid

Składnik	Ilość
NaCl	$8,035 \text{ g dm}^{-3}$
KCl	$0,225 \text{ g dm}^{-3}$
CaCl_2	$0,292 \text{ g dm}^{-3}$
NaHCO_3	$0,355 \text{ g dm}^{-3}$
$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$0,311 \text{ g dm}^{-3}$
$\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$0,231 \text{ g dm}^{-3}$
Na_2SO_4	$0,072 \text{ g dm}^{-3}$
$((\text{HOCH}_2)_3\text{CNH}_2)$	$6,118 \text{ g dm}^{-3}$
HCl	39 ml dm^{-3}

3. Wyniki badań i dyskusja

3.1. Grubość wytworzonej powłoki

Za pomocą miernika dokonano pomiaru grubości badanych powłok 100% HAp oraz 80% HAp + 20% YSZ. W tym celu wykonano kalibrację na próbce bez powłoki oraz 10-krotnie zmierzono gru-

go dla stopu magnezu pokrytego powłoką 100% HAp są niższe ($i_{kor} = 0,47 \text{ Acm}^{-2}$) niż dla stopu magnezu bez powłoki ($i_{kor} = 54,07 \text{ Acm}^{-2}$). Modyfikowanie powłoki hydroksyapatytowej 20-proc. dodatkiem fazy YSZ prowadzi do obniżenia wartości gęstości prądów anodowych o rząd wielkości w stosunku do stopu AZ91 niepokrytego powłoką. W wypadku powłok HAp modyfikowanych 20% YSZ otrzymano przesunięcie potencjału korozyjnego (E_{kor}) w stronę wartości dodatnich: z $-1,71 \text{ V}$ do $-1,19 \text{ V}$ w porównaniu ze stopem bez powłoki oraz z $-1,45 \text{ V}$ do $-1,19 \text{ V}$ w porównaniu ze stopem z powłoką 100% HAp.

4. Wnioski

Powierzchnia stopu magnezu AZ91 została pokryta metodą natryskiwania plazmowego powłokami hydroksyapatytowymi 100% HAp oraz 80% HAp + 20% YSZ. Powłoki ceramiczne miały grubość ok. $150 \mu\text{m}$. Ceramika cyrkonowa została zastosowana w powłoce głównie w celu zwiększenia przyczepności powłoki do podłoża oraz poprawy odporności korozyjnej stopu. Badania wykazały, że dodatek ceramiki cyrkonowej wpływa na poprawę jednorodności oraz przyczepności powłoki do podłoża. Zastosowanie powłok 100% HAp oraz 80% HAp + 20% YSZ korzystnie wpływa na odporność korozyjną stopu magnezu, znacznie zmniejsza intensywność roztwarzania się stopu w symulowanym płynie ustrojowym, co jest bezpośrednio związane z procesami degradacji stopu.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Chen Q., Thouas G.A. 2015. "Metallic Implant Biomaterials". *Materials Science and Engineering: R: Reports* 87: 1–57.
- [2] Zhang S., Zhang X., Zhao Ch., Li J., Song Y., Xie Ch., Tao H., Zhang Y., He Y., Jiang Y., Bian Y. 2010. "Research on an Mg–Zn Alloy as a Degradable Biomaterial". *Acta Biomaterialia* 6 (2): 626–640.
- [3] Song M.-S., Zeng R.-Ch., Ding Y.-F., Li R.W., Easton M., Cole I., Birbilis N., Chen X.-B. 2019. "Recent Advances in Biodegradation Controls over Mg Alloys for Bone Fracture Management: A Review". *Journal of Materials Science and Technology* 35 (4): 535–544.
- [4] Atrens A., Johnston S., Shi Z., Dargusch M.S. 2018. "Viewpoint – Understanding Mg Corrosion in the Body for Biodegradable Medical Implants". *Scripta Materialia* 154: 92–100.
- [5] Hofstetter J., Martinelli E., Weinberg A.M., Becker M., Mingler B., Uggowitzer P.J., Löffler J.F. 2015. "Assessing the Degradation Performance of Ultrahigh-Purity Magnesium In Vitro and In Vivo". *Corrosion Science* 91: 29–36.
- [6] Witte F., Fischer J., Nellesen J., Crostack H.-A., Kaese V., Pisch A., Beckmann F., Windhagen H. 2006. "In Vitro and In Vivo Corrosion Measurements of Magnesium Alloys". *Biomaterials* 27 (7): 1013–1018.
- [7] Witte F., Hort N., Vogt C., Cohen S., Kainer K.U., Willumeit R., Feyerabend F. 2008. "Degradable Biomaterials Based on Magnesium Corrosion". *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 12 (5–6): 63–72.
- [8] Staiger M.P., Pietak A.M., Huadmai J., Dias G. 2006. "Magnesium and Its Alloys as Orthopedic Biomaterials: A Review". *Biomaterials* 27 (9): 1728–1734.
- [9] Saris N.-E.L., Mervaala E., Karppanen H., Khawaja J.A., Lewenstam A. 2000. "Magnesium: An Update on Physiological, Clinical and Analytical Aspects". *Clinica Chimica Acta* 294 (1–2): 1–26.
- [10] Uppal G., Thakur A., Chauhan A., Bala S. 2022. "Magnesium Based Implants for Functional Bone Tissue Regeneration – A Review". *Journal of Magnesium and Alloys* 10 (2): 356–386.
- [11] Witte F. 2015. "Reprint of: The History of Biodegradable Magnesium Implants: A Review". *Acta Biomaterialia* 23 (1): S28–S40.
- [12] Shadanbaz S., Dias G.J. 2012. "Calcium Phosphate Coatings on Magnesium Alloys for Biomedical Applications: A Review". *Acta Biomaterialia* 8 (1): 20–30.
- [13] Montazerian M., Hosseinzadeh F., Migneco C., Fook M.V.L., Bairo F. 2022. "Bioceramic Coatings on Metallic Implants: An Overview". *Ceramics International* 48 (7): 8987–9005.
- [14] Huang Y., Qu Y., Yang B., Li W., Zhang B., Zhang X. 2009. "In Vivo Biological Responses of Plasma Sprayed Hydroxyapatite Coatings with an Electric Polarized Treatment in Alkaline Solution". *Materials Science and Engineering: C* 29 (8): 2411–2416.
- [15] Grubač Z., Metikoš-Huković M., Babić R. 2013. "Electrocrystallization, Growth and Characterization of Calcium Phosphate Ceramics on Magnesium Alloys". *Electrochimica Acta* 109: 694–700.
- [16] Yin Z.-Z., Qi W.-Ch., Zeng R.-Ch., Chen X.-B., Gu Ch.-D., Guan S.-K., Zheng Y.-F. 2020. "Advances in Coatings on Biodegradable Magnesium Alloys". *Journal of Magnesium and Alloys* 8 (1): 42–65.
- [17] Ji X.-J., Gao L., Liu J.-Ch., Wang J., Cheng Q., Li J.-P., Li S.-Q., Zhi K.-Q., Zeng R.-Ch., Wang Z.-L. 2019. "Corrosion Resistance and Antibacterial Properties of Hydroxyapatite Coating Induced by Gentamicin-Loaded Polymeric Multilayers on Magnesium Alloys". *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 179 (1): 429–436.
- [18] Sreekanth D., Rameshbabu N. 2012. "Development and Characterization of MgO/Hydroxyapatite Composite Coating on AZ31 Magnesium Alloy by Plasma Electrolytic Oxidation Coupled with Electrophoretic Deposition". *Materials Letters* 68: 439–442.
- [19] Pan Y.K., Chen C.Z., Wang D.G., Lin Z.Q. 2013. "Preparation and Bioactivity of Micro-Arc Oxidized Calcium Phosphate Coatings". *Materials Chemistry and Physics* 141 (2–3): 842–849.
- [20] Wang Q., Tan L., Xu W., Zhang B., Yang K. 2011. "Dynamic Behaviors of a Ca–P Coated AZ31B Magnesium Alloy during In Vitro and In Vivo Degradations". *Materials Science and Engineering: B* 176 (20): 1718–1726.
- [21] Tomozawa M., Hiromoto S. 2011. "Growth Mechanism of Hydroxyapatite-Coatings Formed on Pure Magnesium and Corrosion Behavior of the Coated Magnesium". *Applied Surface Science* 257 (19): 8253–8257.
- [22] Zhang A.-M., Lenin P., Zeng R.-Ch., Kannan M.B. 2022. "Advances in Hydroxyapatite Coatings on Biodegradable Magnesium and Its Alloys". *Journal of Magnesium and Alloys*.
- [23] Zhang Z.-Q., Yang Y.-X., Li J.-A., Zeng R.-Ch., Guan S.-K. 2021. "Advances in Coatings on Magnesium Alloys for Cardiovascular Stents – A Review". *Bioactive Materials* 6 (12): 4729–4757.
- [24] Rahman M., Li Y., Wen C. 2020. "HA Coating on Mg Alloys for Biomedical Applications: A Review". *Journal of Magnesium and Alloys* 8 (3): 929–943.
- [25] Saji V.S. 2021. "Recent Progress in Superhydrophobic and Superamphiphobic Coatings for Magnesium and Its Alloys". *Journal of Magnesium and Alloys* 9 (3): 748–778.
- [26] Dudek A., Morel S. 2019. *Sposób nanoszenia powłoki hydroksyapatytowej na implanty rozpuszczalne w ludzkich płynach ustrojowych*. Patent PL 233162 B1 WUP 09/19.
- [27] Lewis G. 2017. "Nanostructured Hydroxyapatite Coating on Bioalloy Substrates: Current Status and Future Directions". *Journal of Advances in Nanomaterials* 2 (1): 65–82.
- [28] Baslayici S., Bugdayci M., Acma M.E. 2021. "Corrosion Behaviour of Hydroxyapatite Coatings on AZ31 and AZ91 Magnesium Alloys by Plasma Spray". *Journal of Ceramic Processing Research* 22 (1): 98–105.



MAGDALENA KLAKOČAR-CIEPACZ^{1,*}

ORCID 0000-0002-7785-6566

ANNA BROL¹

ORCID 0000-0003-3403-3997

JACEK KOROTYSZEWSKI²**ALEKSANDRA ROLKIEWICZ²**¹ Wydział Chemiczny, Politechnika Wroclawska / Faculty of Chemistry, Wrocław University of Science and Technology² Absolwenci Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej

* Autor do korespondencji

DOI: 10.15199/40.2022.6.4

Badania właściwości antykorozyjnych i antyosadowych kwasów N-alkilaminometylofosfonowych

Tests of anticorrosive and anti-deposit properties of N-alkylaminomethylphosphonic acids

Związki zawierające kilka grup aminometylofosfonowych są popularnymi inhibitorami korozji oraz antyskalantami, jednak właściwości związków zawierających tylko jedno ugrupowanie $>NCH_2PO_3H_2$ są słabo zbadane. W pracy przedstawiono wyniki badań właściwości antykorozyjnych i właściwości antyosadowych długołańcuchowych kwasów N-alkilaminoalkilofosfonowych – $CH_3(CH_2)_nNHCH_2PO_3H_2$ ($n = 5, 7, 9, 11, 13, 15$) – jako potencjalnych składników wielofunkcyjnych preparatów do stabilizacji wody w zamkniętych obiegach wodnych.

Słowa kluczowe: organiczne inhibitory korozji stali, właściwości antyosadowe, kwasy aminoalkilofosfonowe

The most popular corrosion inhibitors and antiscalants are compounds containing several aminomethylphosphonic groups. However, properties of compounds containing only one $>NCH_2PO_3H_2$ moiety are poorly studied. The paper presents the results of research on anti-corrosive and anti-deposit properties of long-chain N-alkylaminoalkylphosphonic acids $CH_3(CH_2)_nNHCH_2PO_3H_2$ ($n = 5, 7, 9, 11, 13, 15$) as potential components of multifunctional preparations for stabilizing water in closed water circuits.

Keywords: organic steel corrosion inhibitors, anti-deposit's properties, aminoalkylphosphonic acids

1. Wprowadzenie i cel badań

Jednym z największych problemów inżynierów oraz projektantów konstrukcji i instalacji jest zjawisko korozji. Jest to proces stopniowego niszczenia materiałów pod wpływem oddziaływania środowiska. W zależności od rodzaju korodującego materiału główne procesy niszczące mogą mieć różny mechanizm. Niszczenie materiałów metalicznych ma przeważnie charakter elektrochemiczny lub chemiczny. Korozja, poza problemami związanymi z kwestiami bezpieczeństwa, powoduje ogromne straty ekonomiczne, co jest jednym z większych problemów współczesnego przemysłu. We-

dług raportu opublikowanego w 2016 r. przez NACE [1] w 2013 r. koszty korozji w samych Stanach Zjednoczonych wyniosły ponad 451 miliardów dolarów (co stanowiło 2,7% PKB), a na całym świecie oszacowano je na ponad 2,5 biliona dolarów. Z tych powodów korozja i metody jej ograniczania są przedmiotem niesłabnącego zainteresowania.

Całkowite wyeliminowanie korozji jest niemożliwe, jednak przy odpowiednim doborze materiałów konstrukcyjnych oraz wykorzystaniu dostępnych metod ochrony antykorozyjnej można ten proces spowolnić. Powszechnie stosuje się powłoki ochronne, inhibitory dodawane do środowiska korozyjnego oraz ochronę elektro-

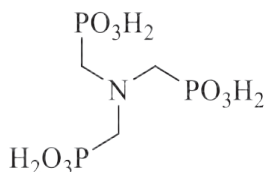
Mgr inż. Anna Brol – doktorantka Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej, absolwentka Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej, kierunek: technologia chemiczna. Zainteresowania naukowe skupiają się wokół badania reakcji karbokationów oraz syntezy i badania właściwości związków fosforoorganicznych.

Mgr inż. Jacek Korotyszewski – Absolwent Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej, specjalność: korozja materiałów.

Inż. Aleksandra Rolkiewicz – absolwentka studiów I stopnia Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej, kierunek: inżynieria materiałowa. Do zainteresowań naukowych należą badania i produkcja materiałów konstrukcyjnych.

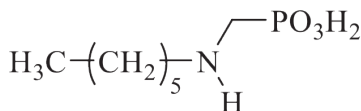
Dr Magdalena Klakočar-Ciepacz – pracuje na Politechnice Wrocławskiej na Wydziale Chemicznym w Zakładzie Technologii i Procesów Chemicznych. Zajmuje się korozją żelbetu i ochroną inhibitorową stali przed korozją.
E-mail: magdalena.klakochar-ciepacz@pwr.edu.pl

■ Otrzymano / Received: 31.03.2022. Przyjęto / Accepted: 18.04.2022



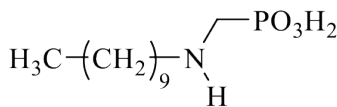
Rys. 1. Wzór półstrukturalny kwasu nitrylotris(metylofosfonowego) (NTMF)

Fig. 1. Nitrilotris(methylphosphonic acid) (NTMF) semi-structural formula



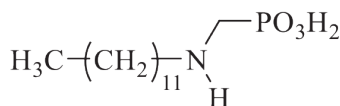
Rys. 2. Wzór półstrukturalny kwasu N-heksoaminometylofosfonowego (C8-AMF)

Fig. 2. Semi-structural formula of N-hexylaminomethylphosphonic acid (C8-AMF)



Rys. 3. Wzór półstrukturalny kwasu N-oktyloaminometylofosfonowego (C8-AMF)

Fig. 3. Semi-structural formula of N-octylaminomethylphosphonic acid (C8-AMF)



Rys. 4. Wzór półstrukturalny kwasu N-decyloaminometylofosfonowego (C10-AMF)

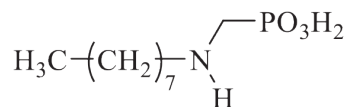
Fig. 4. Semi-structural formula of N-decylaminomethylphosphonic acid (C10-AMF)

chemiczną. W przypadku wodnych układów zamkniętych, takich jak np. rurociągi, najkorzystniejszym ekonomicznie rozwiązaniem jest zastosowanie inhibitorów, którymi zwykle są związki organiczne, przede wszystkim związki fosforoorganiczne [2].

Wyróżnia się trzy mechanizmy działania antykorozyjnego związków fosforoorganicznych [3]: inhibitowanie korozji w wyniku adsorpcji na powierzchni metalu, inhibitowanie korozji w wyniku tworzenia się na powierzchni metalu fazowej warstewki ochronnej, w której skład wchodzi kompleksy i ich kompleksy oraz inne składniki znajdujące się w wodzie, oraz inhibitowanie korozji związane z procesem kompleksowania i przebiegiem reakcji podstawienia nukleofilowego lub elektrofilowego w kompleksie na powierzchni metalu. Stwierdzono, że w wodzie zawierającej kwasy fosfonowe obecność jonów Zn^{2+} ma korzystny wpływ na właściwości ochronne warstewek tworzących się na powierzchni stali i na skuteczność ochrony inhibitorowej [3].

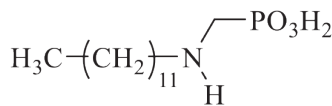
Nie ma na świecie uniwersalnych inhibitorów korozji – należy je odpowiednio dobierać do środowiska korozyjnego oraz chronionego materiału. Bardzo istotne są więc badania mające na celu poszukiwanie nowych inhibitorów i poznawanie mechanizmów ich działania.

Kolejnym poważnym problemem wielu branż przemysłu wykorzystujących wodę oraz ciepło, takich jak przemysł spożywczy, naftowy, okrętowy czy górniczy, jest osadzanie się kamienia kotłowego we wnętrzach instalacji. Osad składa się głównie z soli nieorganicznych: węglanu wapnia, węglanu magnezu, siarczanu wapnia, z których węglan wapnia charakteryzuje się najmniejszą



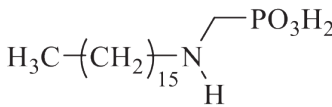
Rys. 5. Wzór półstrukturalny kwasu N-dodecyloaminometylofosfonowego (C12-AMF)

Fig. 5. Semi-structural formula of N-dodecylaminomethylphosphonic acid (C12-AMF)



Rys. 6. Wzór półstrukturalny kwasu N-tetradecylaminometylofosfonowego (C14-AMF)

Fig. 6. Semi-structural formula of N-tetradecylaminomethylphosphonic acid (C14-AMF)



Rys. 7. Wzór półstrukturalny kwasu N-heksadecylaminometylofosfonowego (C16-AMF)

Fig. 7. Semi-structural formula of N-hexadecylaminomethylphosphonic acid (C16-AMF)

rozpuszczalnością. Do negatywnych skutków powstawania osadów, składających się głównie z węglanu wapnia, w obiegach wodnych można zaliczyć zmniejszanie się przepływu wody oraz utrudnianie wymiany ciepła, w miarę jak rozrasta się warstwa osadu. W konsekwencji zwiększa się zużycie wody i energii, co prowadzi do wzrostu kosztów pracy danej instalacji, istotnych strat ekonomicznych, a w skrajnych wypadkach – nawet do katastrof [4]. W Wielkiej Brytanii nieprodukcyjne wydatki związane z osadzaniem kamienia kotłowego oszacowano na 600 mln funtów rocznie, a we Francji na około 1,5 miliarda euro rocznie [5]. Ważne jest zatem rozwijanie metod zapobiegania osadzaniu się kamienia kotłowego lub zmniejszania jego osadzania się, ponieważ pozwala to znacznie ograniczyć zużycie energii, zmniejszyć częstotliwość serwisowania oraz zapobiegać przedwczesnej wymianie urządzeń.

Tradycyjne metody uzdatniania wody do celów przemysłowych (filtracja, koagulacja, dekarbonizacja, odgazowanie, wymiana jono-wa) stają się coraz droższe z powodu ogólnej degradacji środowiska, mają także często niską efektywność. Skuteczne środki stabilizacji wody pozwoliłyby na wykorzystanie wody naturalnej o niższej jakości lub powtórne wykorzystanie wody technologicznej [6].

Jednym z rozwiązań problemu osadzania w zamkniętych obiegach wodnych jest stosowanie inhibitorów wzrostu kryształów, wśród których liczną grupę stanowią związki fosforoorganiczne: fosfoniany, aminoalkilofosfoniany, kompleksy polikarboksypoli-fosfonianowe, a także niskocząsteczkowe polimery akrylowe i aminoakrylowe [7]. Wśród fosforoorganicznych związków o właściwościach antyosadowych i antykorozyjnych najliczniejszą grupę stanowią te zawierające kilka grup fosfonowych, z których najczęściej wykorzystywany jest kwas nitrylotris(metylofosfonowy) (rys. 1), zawierający trzy grupy fosfonowe.

Ze względu na postępujące zanieczyszczenie środowiska naturalnego związkami fosforu oraz zainteresowanie wdrażaniem zasad zielonej chemii podjęto badania właściwości antykorozyjnych i antyosadowych związków, które zawierają mniejszą liczbę

atomów fosforu. Postanowiono sprawdzić, czy związki zawierające jedną grupę fosfonową mogą być jednocześnie skutecznymi inhibitorami korozji i antyskalantami.

W literaturze przedmiotu nie określono ostatecznie zdolności kwasów N-alkiloaminometylofosfonowych, zawierających tylko jedną grupę metylofosfonową, do inhibitowania korozji. Opisane zostały badania pojedynczych związków, przez co nie można jednoznacznie stwierdzić, czy w tej grupie znajdują się potencjalne inhibitory korozyjne. W publikacjach można natomiast znaleźć doniesienia o możliwym zastosowaniu tych związków jako herbicydów [8] oraz surfaktantów [9], co pozwala stwierdzić, że w przypadku wykazania przez związki z tej grupy właściwości antykorozyjnych mogą one stanowić ważny składnik wielofunkcyjnych środków ochronnych [3].

Celem realizowanej pracy było przeprowadzenie badań wybranych kwasów N-alkiloaminometylofosfonowych jako potencjalnych inhibitorów korozji stali S235JR oraz ich właściwości antyosadowych, aby sprawdzić, czy mogą zostać wykorzystane jako składniki wielofunkcyjnych preparatów do stabilizacji wody.

2. Metodyka badań korozyjnych i antyosadowych

2.1. Związki użyte do badań

Do badań użyto kwasów N-alkiloaminometylofosfonowych zsyntezowanych w Katedrze Technologii i Procesów Chemicznych Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej w ramach prac dyplomowych [10, 11]: kwasu N-heksyloaminometylofosfonowego (C6-AMF, rys. 2), kwasu N-oktyloaminometylofosfonowego (C8-AMF, rys. 3), kwasu N-decyloaminometylofosfonowego (C10-AMF, rys. 4), kwasu N-dodecyloaminometylofosfonowego (C12-AMF, rys. 5), kwasu N-tetradecyloaminometylofosfonowego (C14-AMF, rys. 6) oraz kwasu N-heksadecyloaminometylofosfonowego (C16-AMF, rys. 7). Związki otrzymano z bezwodnika octowego, odpowiednich amin pierwszorzędowych, formaldehydu i trójchlorku fosforu, według procedury opisanej przez J.H. Feemana [12]. Dla porównania zdecydowano się przebadać również stosowany przemysłowo preparat Roclean, którego substancją aktywną jest kwas nitrylotris(metylofosfonowy) (rys. 1).

Kwasy N-alkiloaminometylofosfonowe ze względu na obecność hydrofobowego podstawnika alkilowego są trudno rozpuszczalne w wodzie, dlatego do badań wszystkich związków przygotowano roztwory ich soli sodowych. Aby umożliwić porównanie właściwości badanych związków ze związkiem wzorcowym (NTMF), zbadano roztwory o tym samym stężeniu fosforu (mmol P/dm^3), które w wypadku badań korozyjnych wynosiło standardowo $0,30 \text{ mmol P/dm}^3$, a w badaniach antyosadowych: $0,50 \text{ mmol P/dm}^3$.

2.2. Badania właściwości inhibitujących korozję stali węglowej w wodzie przemysłowej IVB wybranych kwasów N-alkiloaminometylofosfonowych

2.2.1. Uwagi wstępne

Metodyka badawcza

Badano stal S235JR o składzie zgodnym z normą PN-EN 10025 [13]: max. 0,2% C, max. 1,4% Mn, 0,045% P, 0,045% S oraz 0,009% N. Podczas badań uwzględniono następujące środowiska korozyjne: wodę modelową IVB (jako próbę odniesienia) oraz roztwory soli sodowych wzorca i inhibitorów w wodzie modelowej o stężeniu $0,30 \text{ mmol P/dm}^3$. Woda modelowa IVB (ozn. WM IVB) odpowiada typowej wodzie przemysłowej o składzie chemicznym: $4,50 \text{ mmol/dm}^3 \text{ CaCl}_2$, $2,25 \text{ mmol/dm}^3 \text{ Na}_2\text{SO}_4$ oraz $4,0 \text{ mmol/dm}^3 \text{ NaHCO}_3$, o $\text{pH} = 7,63$.

W każdym środowisku badanie powtarzano przynajmniej dwukrotnie, do uzyskania wyników nieróżniących się więcej niż

o 5%. Po wstępnych badaniach zdecydowano także przeprowadzić dodatkowe badania roztworu kwasu N-decyloaminometylofosfonowego (C10-AMF) w wodzie modelowej IVB o stężeniu $0,15 \text{ mmol P/dm}^3$, a także roztworu kwasu N-decyloaminometylofosfonowego (C10-AMF) w wodzie modelowej IVB przy stężeniu $0,30 \text{ mmol P/dm}^3$ z dodatkiem jonów cynkowych. Pomiar każdego roztworu wykonano przynajmniej dwa razy, do uzyskania wyników nieróżniących się o więcej niż 5%.

Aparatura wykorzystana w badaniach korozyjnych

Próbki stalowe szlifowano na szlifierce FORCIPOL 2V firmy Metkon, na papierze ściernym o gradacji 120 oraz 600. Do przeprowadzenia testu elektrochemicznego wykorzystano potencjostat ATLAS 0931 POT-GALV firmy Atlas-Sollich. W przypadku badań potencjodynamicznych korzystano ze stacji do badań elektrochemicznych IM6e firmy Zahner wraz z oprogramowaniem Thales v. 4.15. Do suszenia próbek podczas długoterminowych badań gravimetrycznych korzystano z laboratoryjnego pieca wysokotemperaturowego firmy Czylok. We wszystkich badaniach używano mieszadeł magnetycznych ES 21 firmy Wigo.

2.2.2. Procedury

Test elektrochemiczny

Pomiary przeprowadzono zgodnie z procedurą opisaną przez P. Falewicza, I. Drełę, M. Klakočar-Ciepacz i Ł. Mielnika [14]. Przed pomiarem powierzchnię roboczą elektrod szlifowano na mokro papierami ściernymi o gradacji 320 i 600. Elektrody wykonano ze stali S235JR. Umieszczano je w celce pomiarowej z badanym roztworem w taki sposób, aby powierzchnie elektrod znajdowały się równolegle do siebie w odległości 1 cm. Elektrody polaryzowano do stałej różnicy potencjałów 150 mV. Pomiary natężenia prądu wykonywano po 5, 10, 15, 25, 35 i 45 minutach.

Skuteczność ochrony inhibitorowej oblicza się na podstawie względnego obniżenia natężenia prądu korozyjnego, korzystając ze wzoru:

$$S_{inh} = \frac{i_{inh} - i_0}{i_0} \cdot 100\%, \quad (1)$$

gdzie:

S_{inh} – skuteczność ochrony inhibitorowej,

i_0 – średnie natężenie prądu po 45 minutach dla wody modelowej IVB,

i_{inh} – średnie natężenie prądu po 45 minutach dla roztworu inhibitora w wodzie modelowej IVB,

i_0 oraz i_{inh} – wartości średnie z co najmniej dwóch pomiarów nieróżniących się o więcej niż 5%.

Wyselekcjonowane związki o najlepszych właściwościach antykorozyjnych poddano dalszym badaniom.

Badania potencjodynamiczne

Badania potencjodynamiczne przeprowadzono za pomocą komputerowego zestawu do badań elektrochemicznych IM6e firmy Zahner. Badania prowadzono w układzie trójelektrodowym, w którym elektrodą odniesienia była nasycona elektroda kalomelowa (NEK), elektrodą pomocniczą była wykonana z platyny, a elektrodą pracującą o powierzchni 1 cm^2 była wykonana ze stali S235JR. Potencjał równowagowy badanej próbki ustalano po upływie ok. 25 minut, a następnie polaryzowano próbkę $\pm 200 \text{ mV}$ od ustalonego potencjału (szybkość przemieszczania: 50 mV/min). W wyniku przeprowadzonych pomiarów otrzymano wykresy krzywych polaryzacyjnych. Gęstość prądu korozyjnego oraz potencjał korozyjny zostały wyznaczone metodą ekstrapolacji tafelowskiej w programie Thales v. 4.15. Skuteczność ochrony inhibitorowej γ obliczano z wyznaczonych gęstości prądów korozyjnych według wzoru:

$$\gamma = \frac{i_0 - i_{inh}}{i_0} \cdot 100\%, \quad (2)$$

gdzie:

i_0 – gęstość prądu korozyjnego w wodzie modelowej IVB,

i_{inh} – gęstość prądu korozyjnego w wodzie IVB z dodatkiem badanego związku.

Badania gravimetryczne

Do badań przygotowano 24 blaszki wykonane ze stali S235JR o przybliżonych wymiarach $5 \times 2 \times 0,2$ cm. Każdą blaszkę szlifowano najpierw na papierze ściernym o gradacji 120, a następnie o gradacji 600, przemywano wodą i odfuszczano w acetonie. Badanie zostało przeprowadzone według normy PN-70/H-04600 [15].

Na podstawie otrzymanego ubytku masy próbki obliczano szybkość korozji ze wzoru:

$$V_k = \frac{m_1 - m_2}{st}, \quad (3)$$

gdzie:

V_k – szybkość korozji [$\text{g}/(\text{m}^2\text{h})$],

m_1 – masa początkowa próbki stalowej [g],

m_2 – masa próbki po ekspozycji w badanym roztworze i usunięciu produktów korozji [g],

s – powierzchnia próbki [m^2],

t – czas ekspozycji [h].

Wykorzystując wyznaczoną szybkość korozji w danych środowiskach, obliczono skuteczność ochrony inhibitorowej badanych związków dla stali S235JR w wodzie modelowej IVB według wzoru:

$$S_k = \frac{V_k^0 - V_k^1}{V_k^0} \cdot 100\%, \quad (4)$$

gdzie:

S_k – skuteczność ochrony inhibitorowej [%],

V_k^0 – szybkość korozji w wodzie modelowej IVB bez dodatku inhibitorów [$\text{g}/(\text{m}^2\text{h})$],

V_k^1 – szybkość korozji w wodzie modelowej IVB zawierającej badany związek [$\text{g}/(\text{m}^2\text{h})$].

2.2.3. Wyniki badań właściwości antykorozyjnych

Analiza wyników selekcyjnego testu elektrochemicznego

Wyniki wstępnych badań właściwości antykorozyjnych związków dla stali S235JR w środowisku wody modelowej IVB oraz wody modelowej z dodatkiem badanego związku przy stężeniu $0,30 \text{ mmol P/dm}^3$ wykonanych metodą testu elektrochemicznego przedstawiono w tabeli 1.

Analizując otrzymane wyniki, można stwierdzić, że większość kwasów N-alkiloaminometylofosfonowych ma małe zdolności inhibitowania korozji stali S235JR w środowisku wody modelowej IVB (ok. 30–40% skuteczności ochrony). Wyjątkiem okazał się kwas N-decyloaminometylofosfonowy (C10-AMF), który wykazuje doskonałe zdolności inhibitowania korozji stali S235JR w środowisku wody modelowej IVB (95% skuteczności ochrony), lepsze nawet niż stosowany komercyjnie kwas nitrylotris(metylofosfonowy) (NTMF – 80% skuteczności ochrony), i to nawet przy zastosowaniu dwukrotnie mniejszego stężenia (91% skuteczności ochrony). Dodanie do środowiska jonów cynkowych jeszcze poprawiło efektywność antykorozyjną tego inhibitora (do nawet 97% skuteczności ochrony). Do dalszych badań wytypowano kwas nitrylotris(metylofosfonowy) (NTMF), kwas N-decyloaminometylofosfo-

Tabela 1. Wyniki testu elektrochemicznego po 45 minutach dla stali S235JR w badanych środowiskach korozyjnych soli disodowych inhibitorów w stężeniu $0,30 \text{ mmol P/dm}^3$

Table 1. Results of the electrochemical test after 45 minutes for steel S235JR in the tested corrosive environments of disodium salts of inhibitors at a concentration of 0.30 mmol P/dm^3

Badane środowisko ^a Test environment ^a	Pierwszy pomiar 1 st measurement		Drugi pomiar 2 nd measurement		I_{sr} [μA]	S_{inh} [%]
	I_+ [μA]	I_- [μA]	I_+ [μA]	I_- [μA]		
Woda modelowa IVB Model water IVB	62	200	60	192	129	-
NTMF	19	43	15	25	26	80
C8-AMF	130	190	106	176	151	-17
C10-AMF	6	8	5	10	7	95
C12-AMF	29	122	31	118	75	42
C14-AMF	23	130	52	105	78	40
C16-AMF	21	160	42	137	90	30
C10-AMF ^b	13	13	4	14	11	91
C10-AMF + Zn^{2+}	4	4	4	5	4	97

^a NTMF był badany jako sól heksasodowa, a pozostałe związki w postaci soli disodowych. NTMF was tested as hexasodium salt and the remaining compounds as disodium salts.

^b Stężenie: $0,15 \text{ mmol P/dm}^3$ / Concentration: $0,15 \text{ mmol P/dm}^3$.

nowy (C10-AMF) oraz kwas N-decyloaminometylofosfonowy (C10-AMF) z dodatkiem jonów cynkowych w roztworze.

Analiza wyników badań potencjodynamicznych

Wyniki badań potencjodynamicznych wody modelowej IVB, substancji wzorcowej NTMF i wyselekcjonowanych kwasów N-alkiloaminometylofosfonowych zostały przedstawione w tabeli 2.

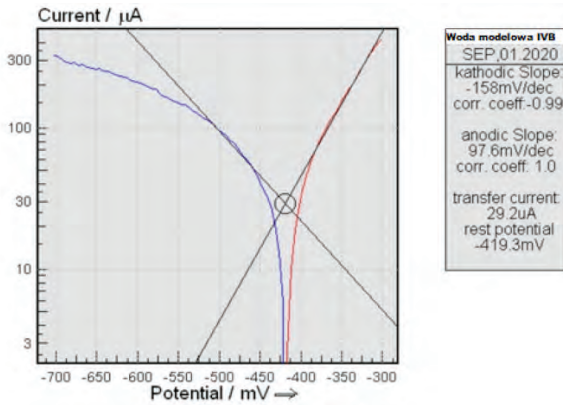
Otrzymane wyniki potwierdzają, że kwas N-decyloaminometylofosfonowy (C10-AMF) ma doskonałe zdolności inhibitowania korozji stali S235JR w wodzie modelowej IVB (prawie 98% skuteczności ochrony). Z analizy otrzymanych w badaniu krzywych potencjodynamicznych wynika, że badane związki są inhibitorami o mieszanym charakterze działania, ponieważ hamują zarówno procesy katodowe, jak i anodowe. Przeważa jednak charakter anodowy, co można stwierdzić po porównaniu nachyleń tafelowskich krzywych anodowych i katodowych, np. w porównaniu z wodą modelową IVB kwas N-decyloaminometylofosfonowy (C10-AMF) w środowisku z dodatkiem jonów cynkowych zmienia nachylenia tych krzywych z $97,6 \text{ mV/dec}$ na $61,6 \text{ mV/dec}$ oraz z $-158,0 \text{ mV/dec}$ na $-120,0 \text{ mV/dec}$, a potencjał korozyjny jest przesuwany w kierunku wartości dodatnich (z $-419,3 \text{ mV}$ na $-282,3 \text{ mV}$; rys. 8 i 9).

Tabela 2. Wyniki badań potencjodynamicznych dla stali S235JR w badanym środowisku wody modelowej IVB bez dodatku soli sodowych badanych związków oraz z ich dodatkiem przy stężeniu $0,30 \text{ mmol P/dm}^3$

Table 2. Results of potentiodynamic tests for steel S235JR in the tested environment of the IVB model water without and with the addition of sodium salts of the tested compounds at a concentration of 0.30 mmol P/dm^3

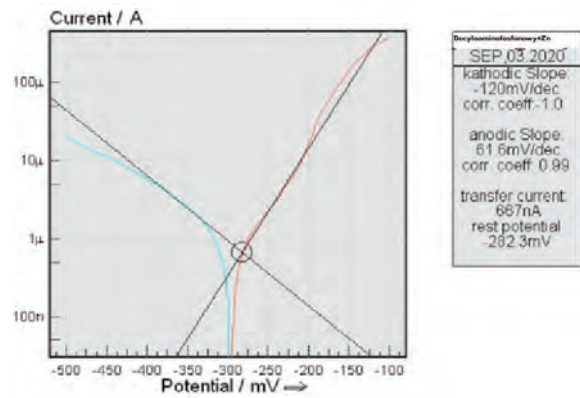
Badane środowisko korozyjne ^a Test environment ^a	Potencjał korozyjny Corrosion potential [mV]	Gęstość prądu korozyjnego Corrosion current density [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]	α [mV/dec]	β [mV/dec]	Skuteczność inhibitowania Inhibition efficacy γ [%]
WM IVB	-419,30	29,20	98,6	-158,0	-
NTMF	-364,80	0,56	153,0	-112,0	98,1
C10-AMF	-345,90	0,63	113,0	-129,0	97,8
C10-AMF	-282,30	0,67	61,6	-120,0	97,7

^a NTMF był badany jako sól heksasodowa, a pozostałe związki w postaci soli disodowych. NTMF was tested as hexasodium salt and the remaining compounds as disodium salts.



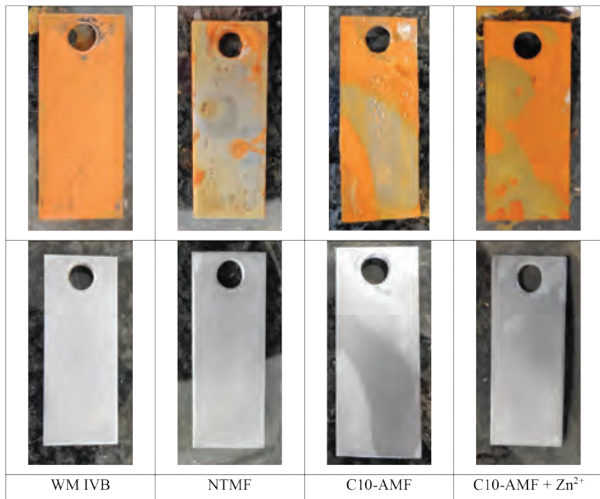
Rys. 8. Ekstrapolacja krzywej potencjodynamicznej dla stali S235JR w wodzie modelowej IVB

Fig. 8. Extrapolation of the potentiodynamic curve for S235JR steel in IVB model water



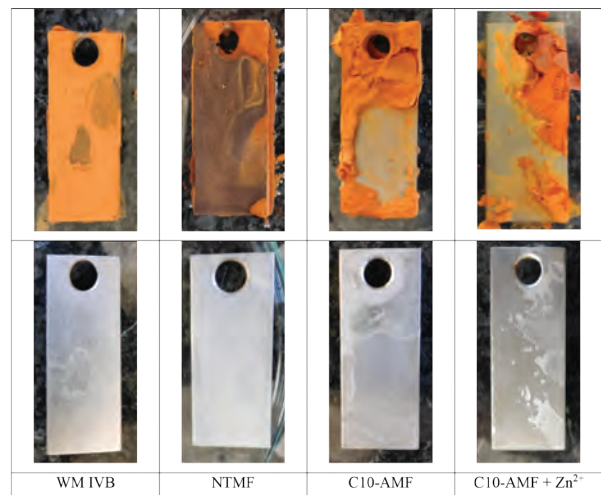
Rys. 9. Ekstrapolacja krzywej potencjodynamicznej dla stali S235JR w roztworze soli disodowej kwasu decyloaminometylofosfonowego w wodzie modelowej IVB o stężeniu 0,30 mmol P/dm³ z dodatkiem jonów cynkowych

Fig. 9. Extrapolation of the potentiodynamic curve for steel S235JR in a solution of disodium salt of decylaminomethylphosphonic acid in IVB model water at a concentration of 0.30 mmol P/dm³ with the addition of zinc ions



Rys. 10. Próbkę po 24-godzinnej ekspozycji: u góry z osadem, poniżej bez osadu, w roztworze (od lewej): WM IVB, WM IVB z dodatkiem soli heksasodowej NTMF, soli disodowej C10-AMF i soli disodowej C10-AMF z dodatkiem Zn²⁺

Fig. 10. Samples after 24-hour exposure: top with sediment, below without sediment, in solution (from the left): WM IVB, WM IVB with the addition of hexasodium salt NTMF, disodium salt C10-AMF and disodium salt C10-AMF with the addition of Zn²⁺



Rys. 11. Próbkę po 14-dniowej ekspozycji: u góry z osadem, poniżej bez osadu, w roztworze (od lewej): WM IVB, WM IVB z dodatkiem soli heksasodowej NTMF, soli disodowej C10-AMF i soli disodowej C10-AMF z dodatkiem Zn²⁺

Fig. 11. Samples after 14 days of exposure: top with sediment, below without sediment, in solution (from the left): WM IVB, WM IVB with the addition of hexasodium salt NTMF, disodium salt C10-AMF and disodium salt C10-AMF with the addition of Zn²⁺

Oznacza to, że badane związki, adsorbując na powierzchni elektrody, spowalniają utlenianie żelaza i przechodzenie jego jonów do roztworu. Interpretując krzywą, można wywnioskować, że procesem limitującym szybkość korozji jest w tym wypadku proces katodowy. Przesunięcie potencjału korozyjnego badanej próbki w kierunku dodatnim oraz obniżenie gęstości prądu korozyjnego (np. w wypadku kwasu N-decyloaminometylofosfonowego – C10-AMF – w środowisku z dodatkiem jonów cynkowych gęstość prądu korozyjnego spada z 29,2 µA/cm² do 0,67 µA/cm²) wskazują, że dodanie badanych związków do wody modelowej IVB rzeczywiście zwiększa odporność korozyjną próbki, co zostało potwierdzone obliczoną z gęstości prądów korozyjnych wartością skuteczności ochrony inhibitorowej, wynoszącą dla tych związków powyżej 97%.

Analiza wyników badań grawimetrycznych

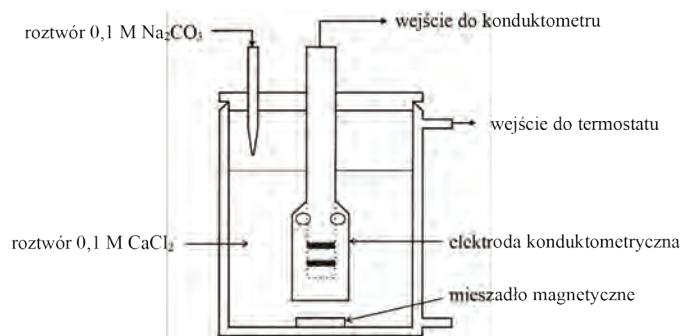
Wyniki badań grawimetrycznych zaprezentowano w tabeli 3. Na rys. 10 i 11 przedstawiono powierzchnie stali po kontakcie ze środowiskiem korozyjnym: przed usunięciem produktów korozji i po ich usunięciu.

Tabela 3. Wyniki badania grawimetrycznego próbki ze stali S235JR w środowisku wody modelowej IVB oraz wody modelowej IVB z dodatkiem badanego związku przy stężeniu 0,30 mmol P/dm³ po 336 godzinach ekspozycji

Table 3. Results of a gravimetric test of a sample of S235JR steel in the environment of IVB model water and IVB model water with the addition of the test compound at a concentration of 0.30 mmol P/dm³ after 336 hours of exposure

Środowisko korozyjne ^a Test environment ^a	m ₀ [g]	m ₁ [g]	Δm [g]	V _k [g/(m ² h)]	S [%]
WM IVB	14,76	14,40	-0,36	0,51	-
NTMF	15,63	15,47	-0,16	0,22	57
C10-AMF	15,17	15,07	-0,10	0,15	70
C10-AMF + Zn ²⁺	15,86	15,74	-0,12	0,18	65

^a NTMF był badany jako sól heksasodowa, a pozostałe związki w postaci soli disodowych. NTMF was tested as hexasodium salt and the remaining compounds as disodium salts.



Rys. 12. Schemat układu pomiarowego do pomiaru stopnia przesylenia [6]

Fig. 12. Scheme of the measuring system for measuring the degree of supersaturation [6]

Wyniki badań długoterminowych potwierdziły, że kwas N-decyloaminometylofosfonowy (C10-AMF) wykazuje bardzo dobre zdolności przeciwdziałania korozji, nawet na poziomie 70% przy dwutygodniowej eksploatacji. W badaniach tego związku w środowisku korozyjnym z dodatkiem jonów cynkowych otrzymano wynik porównywalny, tylko nieznacznie gorszy (65% skuteczności ochronnej). W obu przeprowadzonych próbach badany związek wykazał w tych warunkach lepsze właściwości ochronne niż stosowany komercyjnie kwas nitrylotris(metylofosfonowy) (NTMF).

2.3. Badania właściwości antyosadowych wybranych kwasów N-alkiloaminometylofosfonowych

2.3.1. Uwagi wstępne

Badania właściwości antyosadowych wybranych kwasów N-alkiloaminometylofosfonowych wykonano według procedury I. Dreli, P. Falewicz i S. Kuczkowskiej [6]. Właściwości antyosadowe określa się na podstawie oznaczonego tą metodą stopnia przesylenia związku tworzącego osad w samej wodzie destylowanej oraz w roztworze potencjalnego inhibitora. W badaniach skupiono się na inhibitowaniu osadzania węglanu wapnia, który jest głównym składnikiem kamienia kotłowego. Procedura ta pozwala na relatywnie szybkie zbadanie danego związku pod kątem jego właściwości antyosadowych z wykorzystaniem metody miareczkowania oraz pomiarów przewodności roztworu.

Zgodnie z zaleceniami producentów preparatów antyosadowych zazwyczaj stężenie od 0,1 do 0,2 mmol/dm³ inhibitora zapewnia dobrą ochronę antyosadową, dlatego zastosowanie stężenia początkowego 0,5 mmol/dm³ powinno wykazać, czy dany związek ma takie działanie. W przypadku wykazania działania antyosadowego, czyli otrzymania znacznie wyższego stopnia przesylenia niż w samej wodzie, dany związek bada się również w innych stężeniach.

2.3.2. Procedura

Zestaw testowy składał się z biurety (50 ml), zlewki (250 ml), dipola i mieszadła magnetycznego oraz konduktometru połączonego z mikrokomputerowym miernikiem przewodnictwa (rys. 12). Badania wykonywano w stałej temperaturze otoczenia, wynoszącej 25°C. Przed każdym pomiarem powierzchnię zlewki przemywano mieszaniną 10% (V/V) kwasu fluorowodorowego w kwasie octowym w celu usunięcia zanieczyszczeń stałych i rys z powierzchni szkła.

W zlewce miesza się 100 cm³ wody destylowanej lub roztworu soli monosodowej inhibitora (0,50 mmol P/dm³), a następnie, podczas mieszania za pomocą mieszadła magnetycznego (500 rpm), dodaje się 5 cm³ 0,1 M roztworu CaCl₂. Mieszaninę miareczkowano 0,1 M Na₂CO₃, który dodawano porcjami po 0,2 cm³. Wartość przewodności odczytywano po 1 min stabilizacji.

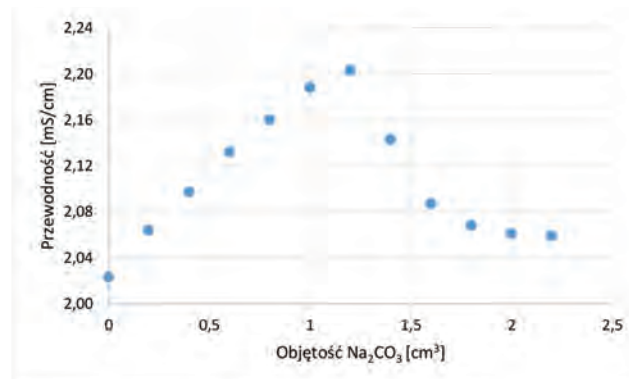
Rys. 13. Wykres zależności przewodności roztworu od objętości dodanego Na₂CO₃ dla wody

Fig. 13. Dependence of the conductivity of the solution on the volume of Na₂CO₃ added for water

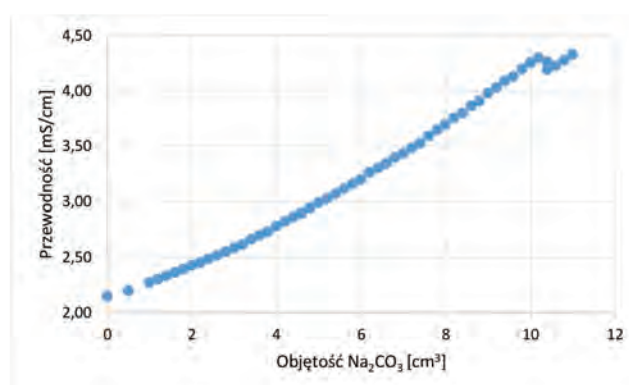
Rys. 14. Wykres zależności przewodności od objętości dodanego Na₂CO₃ dla roztworu 0,50 mmol P/dm³ soli monosodowej kwasu N-oktyloaminometylofosfonowego (C8-AMF)

Fig. 14. Dependence of the conductivity on the volume of added Na₂CO₃ for a solution of 0.50 mmol P/dm³ of the monosodium salt of N-octylaminomethylphosphonic acid (C8-AMF)

Z punktu zaznaczonego strzałką wyznaczano stopień przesylenia:

$$I_j = [c_{Ca^{2+}}] \cdot [c_{CO_3^{2-}}], \quad (5)$$

$$S_{inh} = \frac{I_j}{IR}, \quad (6)$$

gdzie:

I_j – iloczyn jonowy badanego roztworu,

IR – iloczyn rozpuszczalności CaCO₃, $IR = 4,8 \times 10^{-9}$ w temperaturze 25°C.

$$S_{wzgl\ inh} = \frac{S_{inh}}{S_0}, \quad (7)$$

gdzie:

$S_{wzgl\ inh}$ – stopień przesylenia dla roztworu inhibitora względem wody,

S_{inh} – stopień przesylenia dla roztworu inhibitora,

S_0 – stopień przesylenia CaCO₃ dla wody.

2.3.3. Analiza wyników badań antyosadowych

Wyniki pomiarów dla każdego z badanych roztworów zostały przedstawione na wykresach zależności przewodności od objętości dodanego titrantu (tabela 4). Przykładowy wykres przedstawiono dla wody (rys. 13) i soli monosodowej kwasu N-oktyloaminometylofosfonowego (C8-AMF; rys. 14).

Gwałtowny spadek przewodności na wykresie oznacza osiągnięcie przesylenia roztworu i wytrącenie osadu węglanu wapnia. Wartość ostatniego punktu przed spadkiem przewodności

Tabela 4. Wyniki badań antyosadowych wody i roztworów badanych substancji w stężeniu początkowym 0,50 mmol P/dm³**Table 4. Results of anti-sediment tests of water and solutions of tested substances at the initial concentration of 0.50 mmol P/dm³**

Związek ^a Compound ^a	Stężenie początkowe [mmol P/dm ³] Initial concentration [mmol P/dm ³]	Stężenie końcowe [mmol P/dm ³] Final concentration [mmol P/dm ³]	S _{wzgl inh}
Woda	-	-	-
NTMF ^b	0,50	0,44	5,39
C6-AMF	0,50	0,46	1,95
C8-AMF	0,50	0,43	6,22
C8-AMF	1,00	0,94	6,41
C10-AMF	0,50	0,47	1,14
C12-AMF	0,50	0,47	1,14
C14-AMF	0,50	0,47	1,00
C16-AMF	0,50	0,47	1,00

^a NTMF był badany w postaci soli trisodowej, natomiast pozostałe związki w postaci soli monosodowych.

NTMF was tested as trisodium salt and the remaining compounds as monosodium salts.

^b NTMF zawiera trzy grupy fosfonowe, stąd jego stężenie początkowe równe 0,50 mmol P/dm³ odpowiada stężeniu molowemu 0,167 mmol / dm³.

NTMF has three phosphonic groups, hence its initial concentration of 0,50 mmol P / dm³ corresponds to a molar concentration of 0,167 mmol / dm³.

(na rys. 13 wynoszącą 1,2 cm³ 0,1 M Na₂CO₃, a na rys. 14: 10,2 cm³ Na₂CO₃) przyjęto jako graniczną objętość środka miareczkującego niepowodującą wytrącania się CaCO₃, którą uwzględniono w obliczeniach iloczynu jonowego roztworu (5), a następnie stopnia przesylenia (6) i stopnia przesylenia względem samej wody (7).

Z grupy zbadanych kwasów N-alkiloaminometylofosfonowych najlepsze właściwości antyosadowe miał kwas N-oktyloaminometylofosfonowy (C8-AMF), którego stopień przesylenia względnego był większy niż kwasu nitrylotris(metylofosfonowego) (NTMF). Badane związki o dłuższych łańcuchach alkilowych wykazały znikome działanie antyosadowe. Dodatkowo określono i zbadano właściwości antyosadowe kwasu N-heksyloaminometylofosfonowego (C6-AMF). Wykazał on niewielkie właściwości ochrony antyosadowej, jednak ok. trzykrotnie niższej niż kwas N-oktyloaminometylofosfonowy (C8-AMF) i wzorcowy kwas nitrylotris(metylofosfonowy) (NTMF).

W celu zbadania wpływu stężenia inhibitora na skuteczność ochrony antyosadowej związek C8-AMF zbadano również w stężeniu początkowym równym 1,0 mmol P/dm³. Optymalnym stężeniem tego związku jest 0,5 mmol P/dm³, ponieważ dwukrotne zwiększenie stężenia inhibitora skutkuje niewielkim wzrostem względnego stopnia przesylenia.

3. Wnioski

1. Grupa kwasów N-alkiloaminometylofosfonowych wykazuje niskie zdolności inhibitowania korozji stali S235JR w środowisku wody modelowej IVB (ok. 30–40% skuteczności ochronnej; tabela 1). Wyjątkiem jest kwas N-decyloaminometylofosfonowy (C10-AMF), który uzyskał lepsze wyniki skuteczności antykorozyjnej niż stosowany komercyjnie kwas nitrylotris(metylofosfonowy) (NTMF), więc może zostać zastosowany jako inhibitor korozji stali węglowej w przemyśle.

2. Na przykładzie kwasu N-decyloaminometylofosfonowego (C10-AMF) stwierdzono, że kwasy N-alkiloaminometylofosfonowe są inhibitorami o mieszanym charakterze działania, anodowo-katodowym.

3. Kwas N-decyloaminometylofosfonowy (C10-AMF) jest bardzo dobrym inhibitorem w wodzie modelowej IVB, a skuteczność ochrony w jego wypadku wynosi powyżej 95% (tabela 1), jednak praktycznie nie wykazuje on właściwości antyosadowych (tabela 4).

4. Spośród badanych związków kwas N-oktyloaminometylofosfonowy (C8-AMF) wykazał najlepsze właściwości antyosadowe (tabela 4), ale stymuluje on korozję stali węglowej w wodzie modelowej IVB (skuteczność ochrony antykorozyjnej S = -17%; tabela 1).

5. W badaniach długoterminowych po dwóch tygodniach ekspozycji stali węglowej w wodzie modelowej IVB kwas N-decyloaminometylofosfonowy (C10-AMF) wykazał skuteczność ochrony inhibitorowej na poziomie 70% (tabela 3).

6. Badania wybranych kwasów N-alkiloaminometylofosfonowych potwierdziły ich właściwości antykorozyjne oraz antyosadowe, jednak są to właściwości poszczególnych związków, a nie całej grupy. Te związki mogą być składnikami wielofunkcyjnych preparatów do kompleksowej ochrony obiegów wodnych, lecz ich ewentualne wdrożenie jako środków antyosadowych powinno zostać poprzedzone badaniami korozyjnymi.

BIBLIOGRAFIA

- [1] IMPACT. International Measures of Prevention, Application, and Economics of Corrosion Technologies Study. 2016. NACE International.
- [2] Telegdi J., Kálmán E., Kármán F.H. 1992. "Corrosion and Scale Inhibitors with Systematically Changed Structure". *Corrosion Science* 33 (7): 1199–1103.
- [3] Falewicz P. 2002. *Kompleksowa ochrona układów wodnych inhibitorami opartymi na związkach fosfonowych*. Wrocław: Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej.
- [4] Dobersek D., Goricanec D. 2007. "Influence of Water Scale on Thermal Flow Losses of Domestic Appliances". *International Journal of Mathematical Models and Methods in Applied Sciences* 1 (2): 55–61.
- [5] Gabrielli C., Keddani M., Khalil A., Rosset R., Zidoune M. 1997. "Study of Calcium Carbonate Scales by Electrochemical Impedance Spectroscopy". *Electrochimica Acta* 42 (8): 1207–1218.
- [6] Drela I., Falewicz P., Kuczkowska S. 1998. "Technical Note: New Rapid Test for Evaluation of Scale Inhibitors". *Water Research* 32 (10): 3188–3191.
- [7] Marshall A. 1987. "A New Total Organic Approach for the Control of Corrosion and Deposition in Cooling-Water Systems". *Corrosion Prevention and Control* 34 (6): 159–162.
- [8] Fredericks P.M., Summers L.A. 1981. "Synthesis and Biological Activity of Aminomethylphosphonic Acids Related to the Herbicide Glyphosate". *Zeitschrift für Naturforschung C: Journal of Biosciences* 36 (3–4): 242–245.
- [9] McNeel T.E., Whittemore M.S., Bryant S.D., Vunk G.H. 1999. Methods and Compositions for Controlling Biofouling Using Amino Methyl Phosphonic Acids. PCT Int. Appl. WO 9906325.
- [10] Korotyszewski J. 2021. *Potencjodynamiczne badania mechanizmu działania inhibitującego kwasów 1-alkiloaminometylofosfonowych stali węglowej w wodzie IVB*. Praca magisterska. Politechnika Wrocławska.
- [11] Rolkiewicz A. 2022. *Badania właściwości antyosadowych kwasów (alkiloamino)metylofosfonowych*. Praca dyplomowa. Politechnika Wrocławska.
- [12] Feeman J.H. 1989. Process for Preparation of Substituted-Aminomethylphosphonic Acids as Herbicides, Fire Retardants, and Dye Intermediates. US 4830788.
- [13] PN-EN 10025: Wyroby walcowane na gorąco ze stali konstrukcyjnych – część 1: Ogólne warunki techniczne dostawy.
- [14] Falewicz P., Drela I., Klakočar-Ciepac M., Mielnik Ł. 2006. „Zastosowanie kwasów α,ω-alkilodiamino-N,N'-bis(1-arylometylofosfonowych) do kompleksowej ochrony inhibitorowej przemysłowych układów wodnych”. *Ochrona przed Korozją* 12: 394–398.
- [15] PN-70/H-04600: Badanie odporności korozyjnej metali i stopów – ogólne wytyczne.



Naprawy oraz ochrona urządzeń HVAC kompozytami polimerowymi

Komfort klimatyczny, w tym komfort cieplny, i jakość powietrza w pomieszczeniach są kształtowane przez systemy ogrzewania, wentylacji i klimatyzacji (w skrócie HVAC – ang. *heating, ventilation and air conditioning*). Dzięki tym systemom można utrzymywać optymalne warunki: temperaturę, czystość i wilgotność powietrza w pomieszczeniach, w których przebywamy, niezależnie od warunków pogodowych panujących na zewnątrz. Obecnie system HVAC jest jednym z najważniejszych elementów technicznego wyposażenia budynków i hal.

Budowa i struktura systemów HVAC zależą bezpośrednio od wymagań dotyczących komfortu i wymogów energetycznych. Według wymagań obowiązujących w Polsce od 2008 roku dopuszczalne roczne zużycie energii w budynkach na ogrzewanie i wentylację wynosi 58–105 kWh/(m²a), a od 1 stycznia 2021 roku w Polsce obowiązuje przepis, zgodnie z którym udział energii nieodnawialnej powinien wynosić 45 kWh/m², z uwzględnieniem także przygotowania CWU (cieplej wody użytkowej) dla budynków użyteczności publicznej.

Na komfort klimatyczny, w tym komfort cieplny, składają się: temperatura, wilgotność względna i prędkość powietrza, stopień aktywności ludzi przebywających w danym pomieszczeniu oraz izolacyjność ich odzieży (np. współczynnik przewodzenia ciepła przy wymianie ciała ludzkie w ubraniu-otoczenie w wypadku klasycznego garnituru wynosi 0,233 m²K/W). Najprostsza metoda wentylacji pomieszczeń, polegająca na ich przewietrzaniu lub wywoływaniu niechcianego przeciągu, to dziś już zdecydowanie za mało! Wymagania dotyczące komfortu cieplnego i jakości powietrza w ostatnich latach bardzo się zmieniły, a formuły pozwalające opisać parametry komfortu są coraz bardziej precyzyjne. Wprawdzie stworzenie warunków klimatycznych, które zadowoląby wszystkich, nie jest możliwe, ale chodzi o to, aby niezadowolonych z warunków klimatycznych panujących w danym obiekcie było jak najmniej.

Znaczący wkład w kreowanie klimatu pomieszczeń wniósł prof. Povl Ole Fanger, którego prace wykorzystano do opracowania norm. Fanger w sposób przypominający modus operandi jaki stosowali do opisu zachowań mikroukładów tacy wielcy naukowcy jak Maxwell czy Boltzman, wprowadził do opisu środowiska, używane w praktyce formuły statystyczne dotyczące komfortu cieplnego, tj. przewidywaną średnią ocenę, przewidywany odsetek niezadowolonych oraz wskaźnik przeciągu.

Odsetek niezadowolonych wyznaczył z następującej zależności, określając ją jako *PPD* (*predicted percentage of dissatisfied*):

$$PPD = (t_b - t_l)(w - 0,05)^{0,6223}(3,143 + 0,369wT_u) \quad (1)$$

gdzie:

PPD – odsetek niezadowolonych

t_l – temperatura powietrza w pomieszczeniu [°C]

t_b – temperatura powierzchni skóry [°C]

w – średnia prędkość powietrza [m/s]

T_u – stopień turbulencji [%]

Komfort cieplny na odpowiednim poziomie wywołuje zadowolenie i syntetycznie (ilościowo) można to wyrazić wzorem:

$$T_{i0} = a T_{er} + b \quad (2)$$

gdzie:

T_{i0} – operacyjna wewnętrzna temperatura komfortu

T_{er} – temperatura zewnętrzna

a, b – współczynniki wyznaczone na podstawie danych statystycznych.



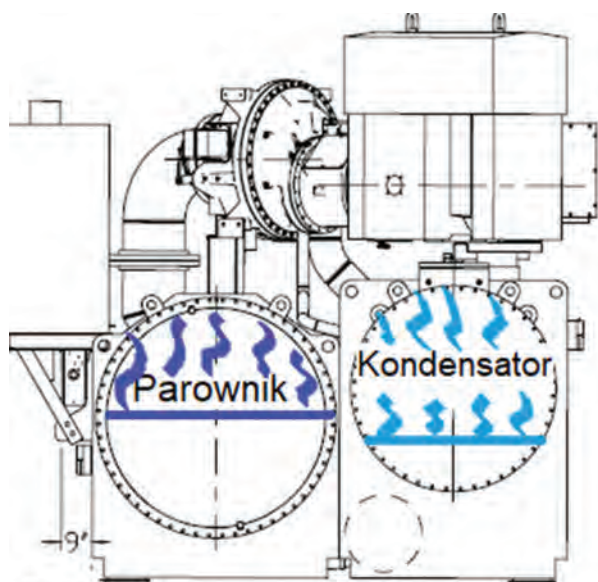
Fot. 1. Zespół wymienników chillerów systemu HVAC

Tabela 1. Strumienie powietrza wymagane do uzyskania określonej jakości powietrza

Jakość powietrza w pomieszczeniach	Udział niezadowolonych	Jakość powietrza (zawartość zanieczyszczeń)	Wymagany strumień powietrza [m ³ /h]
wysoka	15	1,0	36,0
standardowa	20	1,4	25,2
minimum	30	2,5	14,4

Tabela 2. Klasyfikacja jakości klimatu wewnętrznego

Kategoria jakości powietrza	Opis jakości powietrza IAQ	Poziom CO ₂ ponad poziom w powietrzu na zewnątrz [ppm]	Ilość powietrza zewnętrznego [m ³ /h na osobę]
IDA 1	wysoka	≤400	>54
IDA 2	średnia	400–600	36–54
IDA 3	umiarkowana	600–1000	22–36
IDA 4	niska	>1000	<22



Rys.1. Podstawowe urządzenia układu chillera ze schematem działania



Fot. 2. Korozja dna sitowego wymiennika ciepła chillera



Fot. 3. Korozja elektrochemiczna – wżery korozyjne na styku rurki i dna sitowego

Oprócz odpowiedniej temperatury w pomieszczeniu dla zapewnienia komfortu adaptacyjnego konieczne jest także zagwarantowanie czystości powietrza, czyli musi mieć ono skład chemiczny maksymalnie zbliżony do czystego powietrza na zewnątrz. Źródłem zanieczyszczeń powietrza w pomieszczeniach mogą być urządzenia, nieszczelności instalacji, otwarte procesy produkcyjne, ale także ludzie (emisja CO₂, różne zanieczyszczenia zapachowe itp.). W czasach pandemii szczególnie ważne jest również oczyszczanie powietrza z mikroorganizmów chorobotwórczych, m.in. bakterii i wirusów. Jednym ze sposobów jest zastosowanie w centralach wentylacyjnych jonizatorów oczyszczających powietrze. Jonizacja powietrza polega na wytwarzaniu jonów, które zabijają mikroorganizmy, gromadząc się na ich powierzchni. Jonizatory przyczyniają się także do usuwania z powietrza pyłów (PM 2,5 i PM 10) oraz innych zanieczyszczeń, w tym różnych alergenów, pleśni i grzybów. Oczywiście w celu pełnego oczyszczenia powietrza konieczne jest zastosowanie filtrów, które wyłapują zanieczyszczenia stałe – tym skuteczniej, im wyższej klasy filtry zostały użyte (wstępne, medium i dokładne). Rekomendacje, wymagania oraz przepisy zawarte w dyrektywach i normach przedstawiono w tabeli 1 oraz w tabeli 2 (na podstawie PN-EN 13779).

Komfort klimatyczny osoby przebywającej w pomieszczeniu – zapewniony, ale jaka jest tego cena? Paradoksalnie im większy komfort klimatyczny zostanie utworzony dla jednej osoby, tym trudniejsze zadanie mają do wykonania inni! Chodzi oczywiście o projektantów i konstruktorów systemów HVAC, ale także o pracowników serwisów i służb utrzymania ruchu urządzeń wchodzących w skład systemów. Zmienne warunki pracy urządzeń, temperatura i wilgotność oraz agresywność chemiczna – to idealne środowisko do rozwoju procesów korozyjnych prowadzących do niszczenia materiałów (głównie metali, w tym także nierdzewnych), skrócenia okresu eksploatacji lub nawet wyłączenia systemów z powodu awarii. Aby utrzymywać temperaturę w pomieszczeniach na stałym żądanym poziomie, konieczna jest systematyczna wymiana ciepła pomiędzy pomieszczeniem (budynkiem, obiektem) a jego otoczeniem. Transfer ciepła jest możliwy dzięki zastosowaniu odpowiednich czynników termodynamicznych, takich jak freon (najczęściej wykorzystywany w klimatyzacjach), chociaż ze względów ekologicznych coraz częściej, zwłaszcza w instalacjach w dużych obiektach, używana jest tzw. woda lodowa (jest to po prostu woda, jednak bardzo często z różnymi domieszkami, jak glikol czy sole, dodawanymi po to, aby obniżyć temperaturę jej zamarzania). Duża koncentracja chlorków pochodzących z rozpuszczonych soli w wodzie chłodzącej oraz zróżnicowane natlenienie powodują zwiększe-

nie aktywności korozyjnej elementów instalacji, zwłaszcza metalowych. Skutki procesów korozyjnych zachodzących w takim środowisku są najbardziej widoczne w miejscach bezpośredniego styku metali różnoimiennych i na powierzchniach ścian (blach) wykonanych ze stali nierdzewnych. Wprawdzie stale nierdzewne (przede wszystkim chromowe) są odporne na korozję ogólną, ale są wrażliwe na korozję punktową (wżerową), wywołowaną właśnie głównie przez obecność chlorków w środowisku.

Inny mechanizm korozyjny przebiega w wymiennikach ciepła, które są podstawowymi urządzeniami w niemal wszystkich układach HVAC. Tak zwany chiller jest to węzeł cieplny, w którym głównym urządzeniem jest wymiennik ciepła, a właściwie co najmniej dwa wymienniki: parownik i skraplacz. (rys. 1). Dodatkowe dwa wymienniki stosuje się w agregatach absorpcyjnych, wykorzystujących energię cieplną do wytwarzania chłodu. W tych agregatach można wytwarzać chłód (wodę lodową), wykorzystując ciepło uwalniane wcześniej do otoczenia z innych układów. Agregaty wykorzystują proces wrzenia i odparowywania czynnika chłodniczego oraz zależność temperatury wrzenia od ciśnienia. Przy ciśnieniu atmosferycznym (ok. 1000 hPa) woda wrze w temperaturze 100°C, jednak gdy będziemy obniżać ciśnienie, niższa będzie także temperatura wrzenia. Przy ciśnieniu 860 Pa woda wrze już w temperaturze 5°C. Ciągłemu procesowi skraplania i parowania czynnika towarzyszy przekazywanie ciepła, a woda staje się czynnikiem chłodniczym. Na skutek zraszania rur wymiennika wodą destylowaną (czynnikiem chłodniczym) dochodzi do odbioru ciepła doprowadzonego obiegiem powrotnym wody lodowej, które zostaje wykorzystane do odparowania zraszanego czynnika chłodniczego, w wyniku czego w obiegu powrotnym woda lodowa schładza się z 12°C do 7°C (chiller).

Głównym procesem korozyjnym zachodzącym w wymiennikach ciepła układu chillera jest korozja elektrochemiczna wywołwana, jak wspomniano, przez stykanie się rurek z dnem sitowym wymiennika ciepła. Skutkiem przyspieszonej korozji jest powstawanie znacznych ubytków w dnie sitowym w miejscach wokół styku z rurą (fot. 3). Dłuższa eksploatacja wymienników bez zabezpieczenia przeciwkorozyjnego może doprowadzić do rozszczelnienia rurek i niekontrolowanego mieszania się czynników wymieniających ciepło, co ostatecznie pogarsza sprawność wymienników. Podczas remontu zaleca się wypełnienie powstałych ubytków korozyjnych kompozytem polimerowym Belzona® 1311 Ceramic R Metal, a następnie pokrycie całości dna sitowego powłoką Belzona® 1321 lub Belzona® 1381 (fot. 2–4). Opisane zabezpieczenie całkowicie uniemożliwia kontakt wody, stanowiącej elektrolit, z powierzchniami metalowymi (rurkami i dnem sitowym), więc korozja zostaje zahamowana.



Fot. 4. Technika obudowy i zabezpieczania przeciwkorozyjnego dna sitowego kompozytami Belzona®



Fot. 5. Wieża chłodnicza z korozją blach poszycia



Fot. 6. Wieża chłodnicza układu HVAC



Fot. 7. Korozja wanny ociekowej wieży chłodniczej układu HVAC5811



Fot. 8. Wanna ociekowa (basen) wieży chłodniczej zabezpieczona powłoką Belzona® 5811

Obniżanie temperatury czynnika przez odparowanie wykorzystywane jest również (zwłaszcza w panujących w Polsce warunkach klimatycznych) w urządzeniach zwanych wieżami chłodniczymi (fot. 5 i 6). Woda, która ma zostać schłodzona, jest rozprowadzana po wkładzie (systemie rusztów) o znacznej powierzchni, umożliwiającej dobrą wymianę ciepła ze strumieniem napływającego powietrza, tłoczonego przez wentylator. Schłodzona woda spada do basenu i jest pompowana z powrotem do systemu klimatyzacyjnego. Mokre środowisko, zmienna temperatura, obecność chlorków w wodzie i osadzie basenowym oraz zróżnicowane natlenienie podczas pracy wieży chłodniczej tworzą idealne warunki do rozwoju procesów korozyjnych. Korodują metalowe elementy wieży (poszycie) oraz wanna basenu (fot. 7). Przedostawanie się produktów korozji do obiegu wody chłodzącej obniża efektywność wymiany ciepła i sprawność systemu, a skutki korozji bezpośrednio związane z ubytkami powierzchni metalowych mogą doprowadzić do rozszczelnienia i awarii układów HVAC. Aby wyeliminować problemy powodowane korozją, wystarczy zastosować specjalne powłoki ochronne o wysokiej odporności na przenikanie chlorków Cl^- oraz praktycznie zerowej nasiąkliwości wodą. Takie wymagania spełnia powłoka kompozytowa Belzona® 5811 (fot. 8), przeznaczona do użytku w warunkach permanentnego zanurzenia w wodzie o dużym zasoleniu oraz niskoprocentowych chemicznie agresywnych roztworach wodnych. W wyższych temperaturach rekomenduje się zastosowanie powłoki kompozytowej Belzona® 5892.

Roman Masek
Dyrektor Techniczny
Belse Sp. z o.o.



Bezpłatne
seminaria
on-line
dla przemysłu

2000 przeszkolonych uczestników

30 lat doświadczenia w przemyśle

20 modułów tematycznych do wyboru

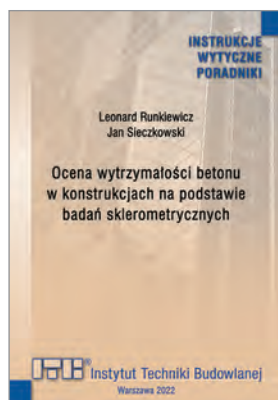
Sprawdź na :

www.belse.com.pl/szkolenia



BELSE

Nowe publikacje ITB



Leonard Runkiewicz, Jan Sieczkowski

Ocena wytrzymałości betonu w konstrukcjach na podstawie badań sklerometrycznych

Seria: Instrukcje, Wytyczne, Poradniki
Instytut Techniki Budowlanej
Warszawa 2022
ISBN 978-83-249-8260-8
s. 94, format B5

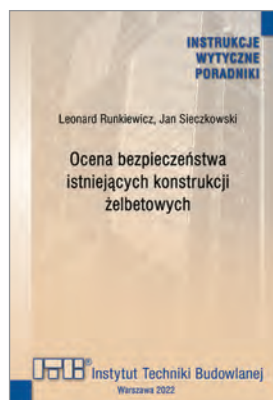
Wartości wytrzymałości betonu w konstrukcji niezbędne są na każdym etapie jej życia, poczynając od budowy aż do rozbiórki. Szczególnie istotne jest to w diagnostyce konstrukcji, najczęściej związanej z oceną stanu technicznego, wymaganą przy remontach i modernizacjach oraz zmianach sposobów użytkowania, a także w sytuacjach awaryjnych. Oceny wytrzymałości betonu w konstrukcji powinny być dokonywane w sposób mało inwazyjny, na co pozwalają metody nieniszczące, stosowane w praktyce krajowej od lat 60. XX w.

W poradniku przedstawiono aktualne zasady oceny wytrzymałości betonu za pomocą nieniszczących metod sklerometrycznych według aktualnych norm stowarzyszonych z Eurokodami. Nawiązano w nim również do instrukcji ITB nr 210 z 1977 r., do dziś stosowanej w praktyce.

W kolejnych rozdziałach poradnika opisano:

- przedmiot i zakres stosowania wraz z wykazem oznaczeń,
- urządzenia służące do badań sklerometrycznych wraz z procedurą kalibracji stosowanych instrumentów,
- szczegółowe zasady realizacji badań nieniszczących,
- zasady wykonywania badań betonu w konstrukcji, w tym liczbę i wybór badanych miejsc, przygotowanie miejsc do przeprowadzania pomiarów oraz liczby odczytów,
- zasady opracowywania wyników badań,
- oceny jakości badanego betonu, w tym zasady ogólne, wyznaczanie (skalowanie) związków empirycznych i przybliżony ich dobór (krzywych regresji), a także ocenę wytrzymałości betonu na ściskanie, przykłady określania związków empirycznych (krzywych regresji) i oceny jakości betonu,
- wyznaczanie charakterystycznej wytrzymałości betonu na ściskanie w konstrukcji,
- układ sprawozdania z badań,
- przepisy BHP i dokumentację badania.

Do poradnika dołączono również załącznik zawierający przykładowe tablice do wyznaczania wskaźników wytrzymałości betonu na ściskanie w przypadku badań młotkiem Schmidta typu N.



Leonard Runkiewicz, Jan Sieczkowski

Ocena bezpieczeństwa istniejących konstrukcji żelbetowych

Seria: Instrukcje, Wytyczne, Poradniki
Instytut Techniki Budowlanej
Warszawa 2022
ISBN 978-83-249-8617-0
s. 37, format B5

W poradniku omówiono problematykę oceny bezpieczeństwa istniejących konstrukcji żelbetowych, występujących w budownictwie powszechnym. Pod pojęciem bezpieczeństwa konstrukcji rozumie się spełnienie ich stanów granicznych nośności oraz stanów granicznych użyteczności. Obliczeniowe sprawdzenia bezpieczeństwa konstrukcji polegają na wykazaniu, że w żadnej sytuacji obliczeniowej stany graniczne konstrukcji nie zostaną przekroczone.

Potrzeby przeprowadzenia ocen bezpieczeństwa dotyczą wszystkich konstrukcji. Wykonuje się je zwykle przy przebudowie, rozbudowie lub zmianie przeznaczenia oraz w przypadkach wystąpienia zjawisk losowych, np. huraganów. Konstrukcje podczas użytkowania ulegają także postępującej w czasie degradacji, wywołanej kombinacją zjawisk fizycznych i chemicznych oraz mechanizmów wytrzymałościowych i biologicznych, powodowanych oddziaływaniem tych zjawisk.

W poradniku podano podstawowe zasady przeprowadzania ocen bezpieczeństwa istniejących konstrukcji żelbetowych.

Wydawnictwa ITB można zakupić w sklepie internetowym: www.itb.pl
Księgarnia ITB, ul. Filtrowa 1, 00-611 Warszawa, tel. 22 57 96 243
Sprzedaż wysyłkowa: tel. 22 56 64 208, e-mail: sprzedaz@itb.pl

Zapraszamy do zapisania się
na nasz newsletter:

www.ochronapředkorozja.pl



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

Oczyszczarka strumieniowa z taśmą nieckową do przygotowywania powłok

Czyszczenie strumieniowe sprężyn przed nałożeniem powłoki

Śrutowanie jest najbardziej rozpowszechnioną technologią obróbki wstępnej, która ma na celu przygotowanie powierzchni sprężyn technicznych do kolejnych operacji nakładania powłok. W nowo powstałej linii produkcyjnej sprężyn ściskanych czyszczenie odbywa się w oczyszczarce z taśmą nieckową firmy Rösler. W krótkim czasie cyklu RMBC 4.2-HD wytwarza powierzchnie, które są idealnie przygotowane do późniejszej operacji nakładania powłok. Olej wprowadzony do procesu śrutowania jest neutralizowany i oddzielany od ścierniwa poprzez system oczyszczania ścierniwa.

Baumann Springs Ltd., z siedzibą w Ermen-swil, Szwajcaria, jest światowym liderem w produkcji sprężyn i wszelkiego rodzaju wyłoczek. Ta rodzinna firma została założona w 1886 roku i od tego czasu jest zarządzana przez rodzinę, dziś już w piątym pokoleniu. Baumann Springs specjalizuje się w opracowywaniu i produkcji wyrobów na zamówienie o wąskich tolerancjach wymiarowych i wysokich wymaganiach dotyczących stabilności procesów w przemyśle samochodowym, inżynierii medycznej i na innych rynkach. Produkty są wytwarzane w 11 zakładach w Europie, Azji i Ameryce Północnej.

Rozwiązanie śrutowania dla nowej linii produkcyjnej

W 2021 roku zakład w Stare Mesto w Czechach uruchomił nową linię produkcyjną dla różnych typów długich sprężyn ściskanych ze stali sprężynowej EN 10270-2. Do czyszczenia i nadawania struktury powierzchni (szorstkowania) powierzchni sprężyn przed powlekaniami firma zakupiła w firmie Rösler oczyszczarkę strumieniową z taśmą nieckową, model RMBC 4.2-HD. Claudio Hertig, kierownik projektu ds. działalności globalnej w Baumann Springs, wyjaśnia: „W celu realizacji tego ambitnego zadania przeprowadziliśmy rozmowy z kilkoma producentami wyposażenia i zwróciliśmy się o oferty do trzech dostawców”. „Rozwiązanie firmy Rösler przekonało nas nie tylko ze względu na konstrukcję urządzenia, ale także jego funkcjonalność. Kolejnym pozytywnym czynnikiem była solidna konstrukcja maszyny. Aby zapoznać się z dostawcami, odwiedziłem wszystkie trzy firmy i przygotowałem szczegółowe porównanie techniczne. Nie bez znaczenia było również nasze dobre doświadczenie z maszynami Rösler, które już pracują w naszych zakładach oraz globalna obecność firmy, która przyczyniła się do podjęcia decyzji o wyborze oferty Rösler”, kontynuuje pan Hertig.

Wyposażenie zapewniające krótki czas cyklu i czyste wyniki

Urządzenie RMBC 4.2-HD zostało pomalowane według specyfikacji klienta i jest wyposażone w specjalne rozwiązania techniczne. Umożliwia ona czyszczenie strumieniowe całych partii luźno obracających się sprężyn ściskanych o masie wsadu do 1000 kg. Dwie



Urządzenie RMBC 4.2-HD zostało pomalowane według specyfikacji klienta i jest wyposażone w specjalne rozwiązania techniczne. Umożliwiają one perfekcyjne śrutowanie sprężyn ściskanych jako przygotowanie do późniejszego procesu nakładania powłok. Aby zneutralizować olej wprowadzony do śrutownicy przez obrabiane elementy, maszyna może być wyposażona w system dozowania proszku, który wylapuje i odprowadza olej.

turbiny Gamma 300G, każda o mocy 11 kW, zapewniają wysoką intensywność śrutowania. Te wysokowydajne turbiny, opracowane przez firmę Rösler, wyposażone są w zakrzywione łopatki wyrzutowe w układzie "Y". W porównaniu z konwencjonalnymi turbinami, specjalnie obliczona krzywizna łopatek generuje bardzo wysokie prędkości wyrzucania mediów, co skutkuje do 20% wyższą wydajnością oczyszczania, a w konsekwencji krótszym czasem cyklu. Wszystko to osiągnięte jest przy niższym zużyciu energii. Ponadto, specjalny układ „Y” łopatek wyrzutowych umożliwia korzystanie z obu stron łopatek. To w praktyce podwaja żywotność łopatek wyrzutowych. System szybkiej wymiany pozwala na szybką wymianę łopatek bez konieczności demontażu turbiny z obudowy.

Proces czyszczenia strumieniowego jest dodatkowo intensyfikowany i przyspieszany przez zintegrowane deflektory strumieniowe. Te specjalne dysze sprężonego powietrza powodują dodatkowy ruch ścierniwa. Automatyczna kontrola przepływu ścierniwa umożli-



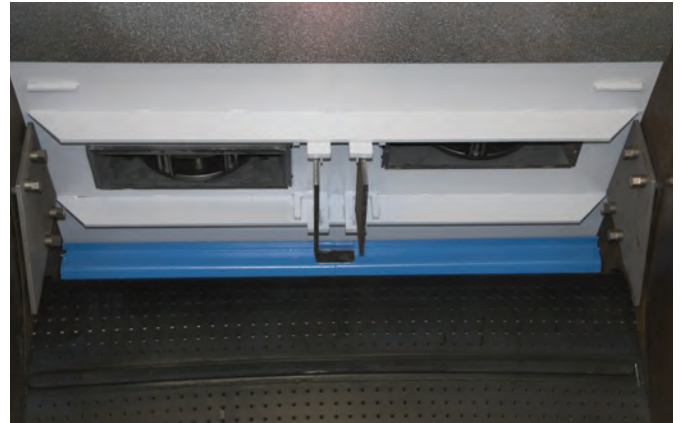
Automatyczna kontrola przepływu ścierniwa umożliwia nie tylko monitorowanie, ale również precyzyjne dopasowanie przepływu ścierniwa do poszczególnych elementów obrabianych. Uzupelnianie ścierniwa odbywa się również w pełni automatycznie.

liwia nie tylko monitorowanie, ale również precyzyjne dopasowanie przepływu ścierniwa do poszczególnych elementów obrabianych. Uzupelnianie ścierniwa odbywa się również w pełni automatycznie. Dodatkowy system automatycznego dozowania pozwala na aplikację proszkowego środka czyszczącego w komorze wyrzutowej w celu wychwycenia i odprowadzenia oleju, który może zostać przeniesiony do oczyszczarki przez obrabiane elementy. Należy zauważyć, że mieszanka proszkowa nie wpływa na funkcjonalność ścierniwa: w separatorze powietrznym systemu oczyszczania ścierniwa proszek jest całkowicie oddzielany od ścierniwa. Ponieważ maszyna była również przeznaczona do usuwania osadów powłoki z nośników detali używanych do nakładania powłok, suchy odpylacz jest wyposażony w funkcje ochrony przeciwwybuchowej.

Optymalna ochrona przed zużyciem zapewnia długą żywotność

W celu zminimalizowania przestoju maszyny spowodowanych zużyciem, wewnątrz komory wyrzutowej jest wyłożone łatwo wymiennymi płytami manganowymi o grubości 6 mm, o wysokiej odporności na ścieranie. Lewa i prawa strona otworu wylotowego mediów z turbin jest wyposażona w dodatkowe płyty ścieralne. Wiążą one strumień mediów i zapobiegają atakowaniu tej części komory strumieniowej przez ścierniwo. Wreszcie, głowice bębnowe, również wykonane ze stali manganowej, są wyposażone w powłokę PU, zapewniającą dodatkową ochronę przed zużyciem w strefie wstępnego czyszczenia. Pomaga to jeszcze bardziej wydłużyć czas bezawaryjnej pracy urządzenia.

Claudio Hertig podsumowuje: „Kompleksowe doświadczenie i know-how firmy Rösler w zakresie produkcji takich maszyn jest



Oczyszczarka wyposażona jest w dwie wysokowydajne turbiny Gamma 300G, każda o mocy zainstalowanej 11 kW. Zapewnia to krótkie czasy cyklu. W porównaniu do konwencjonalnych turbin, turbiny Gamma 300G wyposażone są w specjalnie zaprojektowane, zakrzywione łopatki wyrzucające, które generują do 20% wyższą wydajność wyrzutu.

nieocenioną zaletą, która pomaga zwiększyć ogólną efektywność urządzeń. Ponadto dzięki globalnemu serwisowi technicznemu firmy Rösler możemy pracować w innych zakładach z zastosowaniem tych samych procesów i maszyn i zlecać ich konserwację lokalnym serwisantom firmy Rösler”.

Zdjęcia: Rösler Oberflächentechnik GmbH

Od ponad 80 lat prywatna firma Rösler Oberflächentechnik GmbH specjalizuje się w dziedzinie przygotowania i wykańczania powierzchni. Jako światowy lider na globalnym rynku dysponujemy szeroką ofertą urządzeń, materiałów eksploatacyjnych i usług w zakresie technologii masowej obróbki wykańczającej i śrutowania, skierowaną do odbiorców z różnych branż przemysłowych. Mamy do zaproponowania około 15 000 materiałów eksploatacyjnych, opracowanych w centrach testowych na całym świecie, co umożliwi naszym klientom wybranie rozwiązania dopasowanego do ich indywidualnych potrzeb w zakresie obróbki wykańczającej. Pod marką AM Solutions oferujemy liczne rozwiązania sprzętowe oraz usługi w zakresie wytwarzania przyrostowego i druku 3D. Wreszcie, co nie mniej ważne, nasz centralny ośrodek szkoleniowy „Akademia Röslera” organizuje praktyczne seminaria z zakresu masowej obróbki wykańczającej i śrutowania oraz szczupłego zarządzania i wytwarzania przyrostowego. Oprócz niemieckich zakładów produkcyjnych w Untermerzbach-Memmelsdorf i Bad Staffelstein-Hausen grupa Rösler posiada globalną sieć 15 oddziałów produkcyjnych i sprzedażowych oraz 150 przedstawicielstw handlowych. Więcej informacji można znaleźć na stronie: www.rosler.com



X Jubileuszowy Kongres Technologii Chemicznej

W dniach 11–14 maja na Politechnice Wrocławskiej odbył się X Jubileuszowy Kongres Technologii Chemicznej. Organizacji tego dużego wydarzenia podjęły się Politechnika Wroclawska oraz Centrum Innowacji i Biznesu. Przygotowaniem tegorocznej edycji zajęła się prof. Katarzyna Chojnacka, Kierownik Katedry Zaawansowanych Technologii Materiałowych w strukturze Wydziału Chemicznego, członkini Rady Uczelni Politechniki Wrocławskiej oraz Stałego Komitetu Kongresu TeChem. Przewodniczącym Stałego Komitetu Kongresu TeChem jest JM Rektor Politechniki Poznańskiej prof. Teofil Jesionowski.

Na wydarzenie przybyło 502 uczestników z całego kraju, w tym: 85 przedstawicieli przemysłu, reprezentujących ponad 30 firm, 322 uczestników z 27 uczelni wyższych oraz 64 uczestników z 10 jednostek badawczo-rozwojowych. Podczas Kongresu zaprezentowano 190 referatów sekcyjnych oraz 161 posterów. W trakcie wydarzenia odbyły się trzy debaty: „Epidemia i wojna: konsekwencje dla nauki, gospodarki i społeczeństwa”, „Kongres Technologii Chemicznej – 28 lat historii” oraz „Rola chemii i technologii chemicznej we współczesnej nauce, dydaktyce i gospodarce”, których moderatorami byli prof. Katarzyna Chojnacka (PWr), prof. Teofil Jesionowski (PP) oraz prof. Bogusław Buszewski (UMK). Obrady okrągłego stołu, z wyszczególnionymi blokami tematycznymi: „Wiedza i umiejętności absolwenta technologii chemicznej” (prowadzący: prof. Piotr Rutkowski, EUI UNITE!, prof. Ewa Kaczorek, prof. Filip Ciesielczyk, EUI EUNICE), „Nauka – Biznes – Region – triada dla innowacji” (prowadzący: prof. Bogusław Buszewski) oraz „Problem rosnących cen gazu ziemnego w produkcji chemicznej” (prowadzący: prof. Janusz Igras), zakończyły się konferencją prasową, podczas której zostało podpisane porozumienie między Kujawsko-Pomorskim Centrum Naukowo-Technologicznym im. prof. Jana Czochralskiego, reprezentowanym przez prof. Bogusława Buszewskiego, a PTChem, reprezentowanym przez prof. Izabelę Nowak.

W trakcie kongresu obradowało 15 sekcji: „Technologie produktów specjalistycznych”, „Technologie dla gospodarki o obiegu zamkniętym”, „Sekcja studencka”, „Toxic chemicals”, „Sekcja doktorancka”, „Biotechnologie”, „Chemia”, „Inżynieria chemiczna i bioprosesowa”, „Technologia produktów przeciwpożarowych”, „Technologie produktów podstawowych”, „Nawozy”, „Innowacje w technologii chemicznej”, „Recykling i metalurgia chemiczna”, „Technologie membranowe” oraz sekcja „Nowoczesne technologie w obszarze elektrochemii, korozji, galwanotechniki i inżynierii powierzchni”, która zgromadziła specjalistów zarówno z ośrodków akademickich, jak i z branży galwanicznej. Wyraźna różnorodność tematyczna wystąpień oraz duża liczba sekcji bez wątplenia odpowiadają definicji współcześnie pojętej technologii chemicznej, która nie ogranicza się jedynie do procesów wielkotonażowych.



Fot. 1. Debata „Epidemia i wojna: konsekwencje dla nauki, gospodarki i społeczeństwa”

Podczas uroczystego zamknięcia – gali wręczenia nagród – nagrodzeni zostali prelegenci sekcijni oraz uczestnicy przedstawiający postery w trzech sekcjach tematycznych. Sponsorami wydarzenia byli: Grupa Azoty ZAK SA, KGHM Polska Miedź SA, PCC Rokita, MPWiK Wrocław (#pijkranówkę), Novasell, Dandav oraz HOG.

Kongres objęty był patronatem honorowym JM Rektora Politechniki Wrocławskiej prof. dr. hab. inż. Arkadiusza Wójca i Prezydenta Miasta Wrocławia oraz Marszałka Województwa Dolnośląskiego Cezarego Przybylskiego, a także patronatem: Politechniki Wrocławskiej, czasopisma „Przemysł Chemiczny”, czasopisma „Ochrona przed Korozją”, Polskiej Izby Przemysłu Chemicznego, Stowarzyszenia Przedsiębiorców Kąteckich, Polskiej Izby Gospodarczej Zaawansowanych Technologii, SITPChem, Stowarzyszenia Producentów Chemii Budowlanej, Krajowej Rady Izb Rolniczych, PTChem, Polskiego Towarzystwa Membranowego, czasopisma „Polimery”, Polskiego Stowarzyszenia Korozyjnego, Polskiego Towarzystwa Galwanotechnicznego, Forum Inteligentnego Rozwoju, portalu Rzecz o Innowacjach, firmy Ekoplön oraz Polskiego Centrum Badań i Certyfikacji.

Juliusz Winiarski
Politechnika Wroclawska

Najbliższe wydarzenia

PATRONAT PRASOWY: ochrona przed korozją



European Technical Coatings Congress, 12–14.07.2022, Kraków

Kongres odbędzie się w Auditorium Maximum Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie. Prezentacje ETCC2022 dotyczą najnowszych osiągnięć nauki i techniki w zakresie: farb, lakierów, surowców, materiałów budowlanych, klejów, technologii i koncepcji z nimi związanych. W ciągu trzech dni trwania kongresu odbędą się prezentacje plenarne, 6 sesji równoległych, prezentacje posterów oraz wystawa. Dwustu prelegentów reprezentujących największe firmy, instytuty i uniwersytety z wielu krajów całego świata przedstawi najnowsze osiągnięcia naukowe i techniczne.



ACHEMA 2022, 22–25.08.2022

Naukowcy, wynalazcy i użytkownicy spotkają się, aby omówić najnowsze osiągnięcia techniczne i rozwiązania dla aktualnych wyzwań w przemyśle. Kongres obejmie ponad 115 sesji. PRAXIS Forum skupi się na bieżących problemach produkcyjnych.

Dzięki wystawie, ACHEMA 2022 zaoferuje pełną perspektywę na wszystkie trendy i technologie w przemyśle przetwórczym.



Kongres Eurocorr, 28.08–1.09.2022, Berlin

EUROCORR 2022 jest organizowany przez firmę DECHEMA (Society for Chemical Engineering & Biotechnology) i GfKORR (Society for Corrosion Protection). Hasłem przewodnim tegorocznego Kongresu jest *Corrosion in a Changing World – Energy, Mobility, Digitalization*.

EUROCORR co roku przyciąga ponad tysiąc ekspertów ds. korozji z całego świata. Wysoki poziom wiedzy naukowej uczestników sprawia, że Kongres jest wiodącą światową konferencją naukową poświęconą badaniom korozyjnym. Młodym kolegom Young EFC zapewnią platformę do wymiany pomysłów, nauki i inspiracji.



PATRONAT PRASOWY: ochrona przed korozją

XVI Sympozjum PSMB (połączone z XII Warsztatami PSMB) Ochrona obiektów budowlanych przed wilgocią, korozją biologiczną i ogniem 15–17.09.2022, Wrocław – Serock

Tematyka spotkania:

- zagadnienia ogólne i warunkujące występowanie wilgoci oraz korozji biologicznej w obiektach budowlanych.
- ochrona obiektów przed korozją biologiczną i przed pożarem
- technologie konstrukcyjne związane z zabezpieczeniem obiektów lub zwalczaniem czynników biologicznych
- aspekty budowlane zabezpieczania obiektów przed korozją biologiczną - w tym metody osuszania obiektów
- aspekty rewaloryzacji obiektów zniszczonych i obiektów zabytkowych
- spotkania inżynierskie

Więcej informacji: <http://www.psbm.wroclaw.pl/>



PATRONAT PRASOWY: ochrona przed korozją

XXII Konferencja Naukowo-Techniczna KONTRA 2022 – Trwałość budowli i ochrona przed korozją, 13–14.10.2022, Cedzyna k. Kielc

Konferencja jest adresowana do projektantów, producentów, wykonawców robót i pracowników naukowo-technicznych specjalizujących się w problematyce odporności materiałów budowlanych i konstrukcji na działanie środowiska oraz zagadnieniom ochrony budowli przed korozją. Celem konferencji jest prezentacja najnowszych rozwiązań materiałowych i technologicznych oraz wyników badań teoretycznych i doświadczalnych z szeroko pojmowanej dziedziny trwałości obiektów budowlanych. Konferencja nawiązuje do tradycji spotkań naukowo-technicznych KONTRA organizowanych w Szczyrku (2010-2016), w Zakopanem (1994-2008) oraz wcześniejszych, od 1969 r. do 1988 r. w Łodzi, Kudowie Zdroju, Bocheńcu i Szklarskiej Porębie.

Więcej informacji: <https://kontra.il.pw.edu.pl/>



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

PATRONAT PRASOWY: ochrona przed korozją

12–14 July 2022

Krakow, Poland



ETCC 2022
EUROPEAN TECHNICAL COATINGS CONGRESS

Coatings
Inspirations

Since 1950

www.etcc2022.org

ETCC 2022 European Technical Coatings Congress 12–14 lipca 2022 w Krakowie

Prezentacje dotyczą najnowszych osiągnięć naukowych i technicznych w zakresie następujących obszarów tematycznych:

• Farby • Lakier • Surowce • Kleje • Materiały budowlane • Materiały związane • Technologie i innowacje

Ten prestiżowy kongres organizowany jest od 70 lat, teraz po raz pierwszy w Polsce.

Tu są Innowacje!

Wymierne korzyści:

- **Sześć równoległych sesji z referatami.**
Prezentacje posterów.

Program Kongresu ETCC2022:

www.etcc2022.org/en/congress/congress-program

- **Sesje plenarne.**

Keynote speakers:

www.etcc2022.org/en/congress/speakers

- **Wystawa. Prezentacje osiągnięć naukowych, technicznych, produktów, urządzeń, usług.**

Rejestracja przez:

www.etcc2022.org/en/congress/exhibition

- **Sesja „Summer School”**

Program w:

www.etcc2022.org/en/congress/summer-school

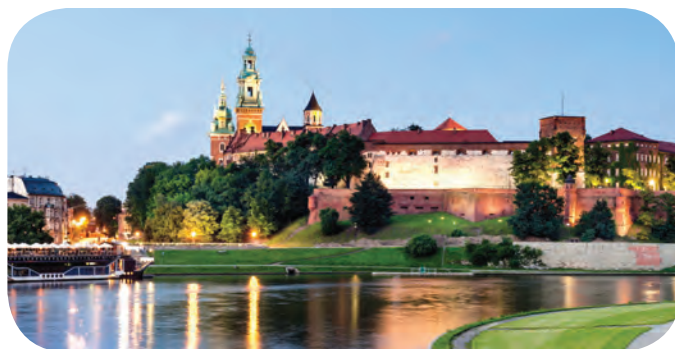
Szczegóły na stronie kongresu:

www.etcc2022.org

W razie pytań prosimy o kontakt:

- etcc2022@sitpchem.org.pl
- koziel.jozef@gmail.com

Jesteśmy w mediach społecznościowych:



UDZIAŁ W KONGRESIE

Rejestracja:

www.etcc2022.org/en/registration

PUBLIKACJE wystąpień w czasopiśmie fachowych, szczegóły:

www.etcc2022.org/en/congress/publication-in-journals

Nagrody po 1000 euro

przyznawane w kategoriach:

- Najlepszy referat
- Najlepszy referat młodego naukowca (w wieku do 35 lat)
- Najlepszy referat o tematyce ekologicznej
- Inne nagrody i wyróżnienia