

tom 65  
7 • 2022  
lipiec

ISSN 0473-7733  
e-ISSN 2449-9501

cena 44 zł (w tym 8% VAT)

MIESIĘCZNIK

# ochrona przed korozją

Corrosion  
Protection



WYDAWNICTWO  
SIGMA-NOT

## PASYWACJA POWŁOK CYNKOWYCH LERAPAS® ZN 14

Maksymalna kompatybilność ze środowiskiem

- Prawdziwa powłoka konwersyjna
- Jednorodna powierzchnia bez zmiany koloru i kontrastu cynku
- Wolna od chromu i innych metali ciężkich
- Wysoka odporność roztworu na chlorki (2000 mg/l i więcej)
- Nieszkodliwy dla środowiska roztwór
- Długotrwała ochrona korozyjna



[www.stockmeier.pl](http://www.stockmeier.pl)  
[l.parol@stockmeier.pl](mailto:l.parol@stockmeier.pl)  
[j.sipa@stockmeier.pl](mailto:j.sipa@stockmeier.pl)  
[t.swierczynski@stockmeier.pl](mailto:t.swierczynski@stockmeier.pl)



STOCKMEIER  
CHEMIA

# Zapraszamy na VIII Międzynarodowe Sympozjum Cynkownicze



26-28.10.2022

miejsce: **Zamek w Gniewie**

Przed nami VIII Międzynarodowe Sympozjum Cynkownicze, które przygotowane zostanie wspólnymi siłami STOCKMEIER Chemia Sp. z o.o. i S.S.K. i Nederman MikroPul Poland Sp. z o.o.

Tematyka tegorocznej edycji spotkania branży cynkowniczej dotyczyła będzie problematyki oraz zagadnień związanych z myślą przewodnią: „**Energooszczędność, redukcja odpadów, minimalizacja kosztów**”, które ściśle powiązane są z aktualnie trudną sytuacją na rynku, między innymi w związku z działaniami wojennymi w Ukrainie. Chcielibyśmy w tym roku przedstawić uczestnikom spotkania najnowsze osiągnięcia naukowe, technologiczne i sposoby proekologicznego prowadzenia procesów nakładania powłok cynkowych, które omówione zostaną w następujących panelach tematycznych:

- Analiza rynku cynkowniczego w Polsce, jak również w pozostałych krajach europejskich w obliczu kryzysu wywołanego wojną w Ukrainie
- Przygotowanie powierzchni przed cynkowaniem – najnowsze rozwiązania technologiczne, stosowane dodatki do kąpeli, regeneracja, minimalizacja i utylizacja odpadów, stosowane rozwiązania techniczne
- Nowoczesne rozwiązania techniczne znajdujące obecnie zastosowanie w powstających ocynkowniach ogniowych, minimalizujące koszty ze szczególnym uwzględnieniem energooszczędności i redukcji odpadów

- Nanoszenie powłoki cynkowej – nowoczesne stopy cynkownicze, ekonomiczne prowadzenie procesu, optymalizacja zużycia cynku, odzysk cynku z popiołów, systemy filtracji powietrza, zmniejszenie energochłonności procesu
- Eksploatacja urządzeń wchodzących w skład linii technologicznych do cynkowania – zasady bezpiecznej pracy, zapewnienie długotrwałej oraz bezawaryjnej eksploatacji urządzeń, minimalizacja kosztów związanych z pracą i naprawą podzespołów

Wszystkich zainteresowanych prosimy o kontakt:

Elżbieta Gray, tel. **512 393 509**

e-mail: [symposium@stockmeier.pl](mailto:symposium@stockmeier.pl)

Tomasz Świerczyński, tel. **609 333 346**

e-mail: [symposium@stockmeier.pl](mailto:symposium@stockmeier.pl)

Dariusz Chwaliński, tel. **512 376 768**

e-mail: [dariusz.chwalinski@nederman.pl](mailto:dariusz.chwalinski@nederman.pl)

więcej informacji na:

[www.stockmeier.pl](http://www.stockmeier.pl)

[www.nedermanmikropul.com](http://www.nedermanmikropul.com)

MIKROPUL  
**Nederman**



STOCKMEIER  
CHEMIA

Patronat merytoryczny

Patronat medialny

**PTC** POLSKIE  
TOWARZYSTWO  
CYNKOWNICZE



Politechnika  
Śląska

**ochrona**  
Corrosion Protection **przed korozją**

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

**ZESPÓŁ REDAKCYJNY / EDITORIAL STAFF:**

**Redaktor Naczelna:** dr hab. inż. Małgorzata Zubielewicz  
**Z-ca Red. Naczelnej:** mgr Małgorzata Śmieszek-Glanc  
**Redaktorzy tematyczni:**

prof. dr hab. inż. Janusz Flis, prof. dr hab. inż. Danuta Kotnarowska,  
dr inż. Agnieszka Królikowska, dr hab. inż. Ginter Nawrat,  
dr inż. Wojciech Sokółski, 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 Cesulius, *Litwa*  
prof. dr rer. nat. Ahmed Abd El-Aziz, *Egipt*  
prof. Lorenzo Fedrizzi, *Włochy*  
prof. João Salvador Fernandes, *Portugalia*  
prof. dr Damien Féron, *Francja*  
prof. dr hab. inż. Janusz Flis, *Polska*  
dr Daniel de la Fuente, *Hiszpania*  
dr hab. inż., prof. PŚ Mariusz Jaśniok, *Polska*  
prof. Andréa Kalendová, *Czechy*  
prof. dr hab. inż. Jacek Kijewski, *Polska*  
prof. Niki Kouloumbi, *Grecja*  
mgr inż. Józef Koziel, *Polska*  
dr inż. Agnieszka Królikowska, *Polska*  
dr inż. Andrzej Królikowski, *Polska*  
dr Olga Kulikova, *Rosja*  
dr Lech Kwiatkowski, *Polska*  
prof. Vesna B. Mišković-Stanković, *Serbija*  
prof. Roman Nowak, *Finlandia*  
dr hab. inż. Hanna Pokhmurska, *Niemcy*  
dr inż. Tomáš Prošek, *Czechy*  
dr Thadeus Schauer, *Niemcy*  
dr inż. Wojciech Sokółski, *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 Sp. z o.o.  
ul. Ratuszowa 11, 03-450 Warszawa, tel.: 22 818 09 18, www.sigma-not.pl  
Nakład (w tym wersja elektroniczna) do 500 egz.

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

**OGŁOSZENIA przyjmują:**

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

**ARTYKUŁY NAUKOWE / RESEARCH ARTICLES**

**Porównanie odporności korozyjnej powłok cynkowych otrzymanych w kąpielach z dodatkiem Al, Ni, Pb, Bi i Sn** 203

*Comparison of the corrosion resistance of zinc coatings obtained in baths with the addition of Al, Ni, Pb, Bi and Sn*

— H. Kania, M. Saternus, J. Kudłáček, M. Zoubek

**Anthocyanins – corrosion inhibitors straight from nature** 216

*Antocyjany – inhibitory korozji prosto z natury*

— B. Kopyciński, A. Duda

**Właściwości ochronne niskotemperaturowych poliuretanowych lakierów proszkowych na bazie żywic akrylowych** 222

*Protective properties of low temperature polyurethane powder coatings based on acrylic resins*

— K. Pojnar, B. Pilch-Pitera, D. Czachor-Jadacka, Ł. Florczak

**OCHRONA PRZED KOROZJĄ W PRAKTYCE / CORROSION PROTECTION IN PRACTICE**

**Michał Sędziwój – król alchemików i pierwszy wielki polski chemik** 232

— M. Umiński

**WYDARZENIA**

**Najbliższe wydarzenia** 202

**WYDARZENIA – RELACJE**

**XV Konferencja Polskiego Stowarzyszenia Korozyjnego PRAKTIKOR STAL-BETON'2022** 236

**WYDAWNICTWA**

**Nowa publikacja Europejskiej Federacji Korozyjnej (EFC)** III okł.

**Prenumerata na 2022 rok**

Prenumeratę można zamówić:

mailem: prenumerata@sigma-not.pl

poprzez Internet: www.sigma-not.pl

telefonicznie: 22 840 30 86 lub 22 840 35 89

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

dokonując wpłaty na konto:

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

w redakcji: tel. 32 231 02 24

e-mail: redakcja@ochronaprzedkorozja.pl

## Najbliższe wydarzenia



### Kongres Eurocorr 2022 28.08–1.09.2022, Berlin

EUROCORR 2022 jest organizowany przez firmę DEHEMA (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 korozjonistom *Young EFC* zapewnia platformę do wymiany pomysłów, nauki i inspiracji.

Więcej informacji: <https://eurocorr.org/2022.html>



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:

- zagrożenia 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.psmb.wroclaw.pl/>

### VIII Międzynarodowe Sympozjum Cynkownicze

PATRONAT PRASOWY: **ochrona przed korozją**



26-28.10.2022

miejsce: **Zamek w Gniewie**



PATRONAT PRASOWY: **ochrona przed korozją**

### XXII Konferencja Naukowo-Techniczna KONTRA 2022

### – Trwałość budowli i ochrona przed korozją 13–14.10.2022, Ciedzyna 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.

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



POLSKI KOMITET ELEKTROCHEMICZNEJ  
OCHRONY PRZED KOROZJĄ  
STOWARZYSZENIE ELEKTRYKÓW POLSKICH

### POMIARY KOROZYJNE W OCHRONIE ELEKTROCHEMICZNEJ

17–19. 10. 2022

Hotel DOM ZDROJOWY RESORT & SPA  
w Jastarni

Zgłoszenia udziału w konferencji przyjmowane są przez formularz zamieszczony na stronie internetowej PKEOpK <https://sep.com.pl/aktualnosci/xvi-krajowa-konferencja-naukowo-techniczna-pomiary-korozyjne-w-ochronie-elektrochemicznej.html>

Organizatorami tegorocznego, już ósmego Międzynarodowego Sympozjum Cynkowniczego są STOCKMEIER Chemia Sp. z o.o. i S.S.K. oraz Nederman MikroPul Poland Sp. z o.o.

Tematyka tej edycji spotkania branży cynkowniczej dotyczyła będzie problematyki związanej z myślą przewodnią: **Energooszczędność, redukcja odpadów, minimalizacja kosztów**, która ściśle powiązana jest z aktualną trudną sytuacją na rynku, w związku z działaniami wojennymi w Ukrainie. Uczestnicy spotkania zapoznają się z najnowszymi osiągnięciami naukowymi, technologicznymi i sposobami proekologicznego prowadzenia procesów nakładania powłok cynkowych, które omówione zostaną w pięciu panelach tematycznych.

Więcej informacji: II strona okładki.

**HENRYK KANIA**<sup>1</sup>

ORCID: 0000-0002-1741-3165

**MARIOLA SATERNUS**<sup>1</sup>

ORCID: 0000-0001-8996-1980

**JAN KUDLÁČEK**<sup>2</sup>

ORCID: 0000-0002-9064-9350

**MICHAL ZOUBEK**<sup>2</sup>

ORCID: 0000-0002-1458-6300

<sup>1</sup> Silesian University of Technology, Faculty of Engineering Materials, Department of Metallurgy and Recycling, Krasińskiego 8, Katowice, 40-019 Poland<sup>2</sup> Czech Technical University in Prague, Department of Manufacturing Technology, Technická 4, 166-07 Prague, Czech Republic

DOI: 10.15199/40.2022.7.1

# Porównanie odporności korozyjnej powłok cynkowych otrzymanych w kąpielach z dodatkiem Al, Ni, Pb, Bi i Sn

## Comparison of the corrosion resistance of zinc coatings obtained in baths with the addition of Al, Ni, Pb, Bi and Sn

W artykule przedstawiono wyniki badań wpływu dodatków Al, Ni, Pb, Bi i Sn do kąpeli cynkowej na mikrostrukturę i odporność na korozję powłok cynkowych. Obserwowano mikrostrukturę w dużych powiększeniach (SEM) na powierzchni i przekroju poprzecznym powłok oraz określono skład chemiczny w mikroobszarach. Odporność powłok na korozję została zbadana porównawczo w obojętnej mgłę solnej (PN EN ISO 9227) i wilgotnej atmosferze zawierającej związku siarki (PN EN ISO 6988). Określono parametry elektrochemiczne korozji powłok. Stwierdzono, że powłoki otrzymane w kąpielach zawierających dodatki Pb, Bi oraz BiSn wykazują niższą odporność na korozję w porównaniu z powłokami otrzymanymi w kąpeli Zn-AlNi. Badania strukturalne ujawniły występowanie w powłoce wydzieleni Pb, Bi oraz stopu BiSn. Stwierdzono, że wydzielenia te mają bardziej elektrododatni potencjał niż cynk, co sprzyja powstawaniu dodatkowych ogniw korozyjnych.

**Słowa kluczowe:** cynkowanie zanurzeniowe, powłoki cynkowe, odporność korozyjna, badania w obojętnej mgłę solnej, badania potencjodynamiczne

### 1. Wprowadzenie

Stal ocynkowana jest obecnie jednym z podstawowych materiałów wykorzystywanych w budownictwie. Powłoki cynkowe zapewniają ochronę barierową oraz protektorową stali, jednocześnie wykazują bardzo dużą odporność na uszkodzenia mechaniczne

The article presents the results of research on the influence of Al, Ni, Pb, Bi and Sn additives in a zinc bath on the microstructure and corrosion resistance of zinc coatings. The microstructure at high magnifications (SEM) was revealed on the surface and cross-section of the coatings, and the chemical composition in micro-regions was determined. The corrosion resistance of the coatings was tested comparatively in neutral salt spray (PN EN ISO 9227) and in a humid atmosphere containing sulfur compounds (PN EN ISO 6988). The electrochemical corrosion parameters of the coatings were determined. It was found that the coatings obtained in the baths containing Pb, Bi and BiSn additives showed lower corrosion resistance compared to the coatings obtained in the Zn-AlNi bath. The microstructural tests showed the occurrence of Pb, Bi and BiSn alloy precipitates in the coating. These precipitates have a more electropositive potential in relation to zinc, which favors the formation of additional corrosion cells.

**Keywords:** hot dip galvanizing, zinc coatings, corrosion resistance, neutral salt spray test, potentiodynamic test

### 1. Introduction

Galvanized steel is currently one of the basic materials used in construction. Zinc coatings provide barrier and sacrificial protection of steel, and at the same time show a very high resistance to mechanical damage [1]. The zinc coating containing the hard

**Dr hab. inż. Henryk Kania** – Silesian University of Technology in Gliwice, Department of Metallurgy and Recycling in Katowice, Poland. Research interests: hot dip galvanizing, thermal diffusion coatings, anti-corrosion protection, corrosion resistance, corrosion tests, surface engineering.

E-mail: henryk.kania@polsl.pl

**Prof. dr hab. inż. Mariola Saternus** – Silesian University of Technology in Gliwice, Department of Metallurgy and Recycling in Katowice, Poland. Research interests: aluminium refining, physical modelling, metals recovery from waste, metallurgy, corrosion resistance, hot-dip galvanizing.

E-mail: mariola.saternus@polsl.pl

**Inż. Jan Kudláček, Ph.D.** – Czech Technical University in Prague (CTU), Department of Manufacturing Technology, Czech Republic. Research interests: anticorrosion protection, pretreatment of surfaces, hot-dip galvanizing, metal spray galvanizing, painting systems and powder coating plastics.

E-mail: jan.kudlacek@fs.cvut.cz

**Inż. Michal Zoubek, Ph.D. student** – Czech Technical University in Prague (CTU), Department of Manufacturing Technology, Czech Republic. Research interests: anticorrosion protection, pretreatment of surfaces, hot-dip galvanizing, metal spray galvanizing and painting systems.

■ Otrzymano / Received: 31.01.2022. Przyjęto / Accepted: 10.03.2022

ne [1]. Powłoka cynkowa zawierająca w swojej strukturze twarde fazy układu Fe-Zn zapewnia odporność na ścieranie [2]. Dobre właściwości powłoki decydują o ciągle rosnącym zapotrzebowaniu na taki rodzaj zabezpieczenia antykorozyjnego. Obecnie oprócz powszechnie cynkowanej konstrukcji i wyrobów wykonanych ze stali zwykłej jakości asortyment wyrobów przeznaczonych do cynkowania obejmuje również odlewy żeliwne [3], druty do ciągnięcia z dużymi szybkościami [4], a także wyroby wykonane z wysokowytrzymałych stali po obróbce cieplnej [5]. Stwarza to konieczność prowadzenia ciągłych prac badawczych oraz rozwiązywania problemów z uzyskiwaniem powłok o wysokiej jakości z zachowaniem specyficznych właściwości wyrobów.

Technologia cynkowania zanurzeniowego zużywa obecnie ponad połowę światowej produkcji cynku [6]. Jednocześnie generuje największe straty cynku, wywołane jego nieefektywnym wykorzystaniem do tworzenia powłok. Związane jest to z wytwarzaniem odpadów bogatych w cynk, takich jak popioły cynkownicze i twarde cynk, ale straty cynku mogą również wynikać z niedostatecznego ściekania cynku z powierzchni podczas wyciągania wyrobu z kąpielii oraz wytwarzania powłok o nadmiernej grubości. W rozwoju współczesnego procesu cynkowania zanurzeniowego dąży się więc do zmniejszenia zużycia cynku i do jego efektywnego wykorzystania do wytworzenia powłoki. Cel ten jest realizowany przez odpowiednie dobranie dodatków stopowych do kąpielii cynkowniczej. Obecnie stosuje się wieloskładnikowe kąpiele cynkowe zawierające różne dodatki stopowe. Do kąpielii cynkowej wprowadza się takie dodatki stopowe, których oddziaływanie powoduje [7]:

- zmniejszenie intensywności utleniania powierzchni kąpielii,
- ograniczenie wpływu zawartości Si w stali na wzrost powłoki,
- poprawę zdolności spływania ciekłego cynku z powierzchni wyrobu podczas wynurzania wyrobu z kąpielii.

Nadmierne utlenianie powierzchni kąpielii prowadzi do powstania dużej ilości popiołów cynkowniczych. Skutecznym sposobem ograniczania ich ilości jest dodanie Al do kąpielii. Już przy zawartości 0,005% mas. Al na powierzchni kąpielii tworzy się barierowa warstwa  $Al_2O_3$ , która zabezpiecza ją przed dalszym utlenianiem [1].

Ograniczenie reaktywności stali spowodowanej zawartością Si osiąga się przez wprowadzenie do kąpielii dodatku Ni. Aby efektywnie oddziaływał, jego zawartość w kąpielii powinna wynosić od 0,04 do 0,06% mas. [8].

Poprawę zdolności spływania ciekłego cynku z powierzchni wyrobu podczas wynurzania z kąpielii zapewniają stosowane zamiennie dodatki Pb, Bi i Sn. Ołów obniża napięcie powierzchniowe ciekłego cynku oraz poprawia lejność kąpielii. Kąpiel cynkowa ma najlepszą lejność przy zawartości Pb 0,4–0,5% mas. [9]. Ze względu na toksyczność i szkodliwy wpływ zarówno na zdrowie ludzkie, jak i środowisko stosowanie ołowiu jako dodatku stopowego w kąpielii cynkowej zostało ograniczone i coraz powszechniej jest on usuwany z kąpielii. Alternatywą dla dodatku ołowiu jest bizmut, który nie jest szkodliwy. Ponadto dodatek 0,1% mas. Bi daje podobną intensywność spływania ciekłego cynku z powierzchni jak ok. 1% mas. Pb [10], co powoduje, że jego wymagana zawartość w kąpielii jest niemal 10-krotnie mniejsza. Często uzupełnieniem dla Bi jest dodatek Sn, który również wpływa na poprawę lejności Zn.

Głównym celem stosowania dodatków stopowych do kąpielii jest poprawienie efektywności wykorzystania cynku oraz zmniejszenie jego zużycia. Jednocześnie obserwuje się ciągle dążenie do zwiększania odporności korozyjnej powłok. Efektem tego są badania nad wytwarzaniem powłok w kąpielach cynkowo-aluminiowych, głównie o składzie eutektycznym [11], ale również w kąpielach zawierających Al jako główny składnik [12]. Mimo to przy doborze składu chemicznego tradycyjnych kąpielii cynkowniczych praktycznie całkowicie pomijany jest problem wpływu dodatków stopowych na odporność korozyjną powłok. W artykule przedstawiono aspekty mikrostrukturalne obniżenia odporności korozyjnej powłok wy-

phases of the Fe-Zn system in its structure ensures abrasion resistance [2]. The good properties of the coating determine the ever-increasing demand for this type of corrosion protection. Currently, in addition to commonly galvanized structures and products made of ordinary quality steel, the range of products intended for galvanizing also includes iron castings [3], wires for high speed drawing [4], and products made of high-strength steels after heat treatment [5]. This makes it necessary to conduct continuous research and solve problems with obtaining high-quality coatings, while maintaining the specific properties of the products.

The hot-dip galvanizing technology currently consumes more than half of the world's zinc production [6]. At the same time, this technology generates the highest losses of zinc as a result of its ineffective use for coating formation. This is related to the production of zinc-rich waste such as zinc ash and hard zinc, but also zinc losses may result from insufficient zinc drainage from the surface during the removal of the product from the bath and the production of excessively thick coatings. As a result, the direction of the modern hot-dip galvanizing process is to reduce the consumption of zinc and its effective use for the production of the coating. The above goal is achieved by the appropriate selection of alloying additives for the galvanizing bath. Currently, these are multi-component zinc baths containing various alloying additives. Such alloying additives are simultaneously introduced into the zinc bath, the effect of which will cause [7]:

- reduction of the oxidation intensity of the bath surface,
- limiting the influence of the Si content in steel on the coating growth,
- improving the ability to run off the liquid zinc from the surface of the product when the product emerges from the bath.

Excessive oxidation of the bath surface generates a large amount of zinc ashes. An effective way to reduce it is to add Al to the bath. Already at a content of 0.005 wt.% Al, a barrier layer of  $Al_2O_3$  is formed on the surface of the bath, which protects it against further oxidation [1].

The reduction of the reactivity of the steel caused by the Si content is achieved by introducing a Ni additive into the bath. To achieve its effective effect, the content of Ni in the bath should be 0.04 wt.% up to 0.06 wt.% [8].

The ability to run off liquid zinc from the product surface when exiting the bath is improved by the interchangeable additives Pb, Bi and Sn. Lead lowers the surface tension of liquid zinc and improves the fluidity of the bath. The zinc bath has the best fluidity with the Pb content in the range of 0.4–0.5 wt.% [9]. Due to its toxicity and detrimental effect to both human health and the environment, the use of lead as an alloying additive in a zinc bath is limited and it is increasingly removed from the bath. An alternative to the addition of lead is bismuth which is not harmful. Moreover, the addition of 0.1 wt.% Bi gives a similar intensity of liquid zinc flowing from the surface as approximately 1 wt.% Pb [10], which means that its required content in the bath is almost 10 times lower. Often a supplement to bismuth is the addition of Sn, which also improves the castability of zinc.

The main purpose of using alloying additives in the bath is to improve the efficiency of zinc use and reduce its consumption. At the same time, there is a constant effort to increase the corrosion resistance of the coatings. It focuses on research on the production of coatings in zinc-aluminum baths, mainly with eutectic composition [11], but also in baths containing Al as the main component of the bath [12]. Despite this, when selecting the chemical composition of traditional zinc baths, the problem of the influence of alloy additives on the corrosion resistance of coatings is practically completely ignored. The article presents the microstructural aspects of reducing the corrosion resistance of coatings produced in baths with the optimal configuration of Al, Ni, Pb, Bi and Sn additives,

**Tabela 1. Skład chemiczny kąpeli**  
**Table 1. Chemical composition of the bath**

Kąpiel/Bath	Zawartość [% mas.]/ Content [wt.%]						
	Al	Fe	Ni	Pb	Bi	Sn	Zn i inne/ Zn and others
Zn-AlNi	0,0054	0,034	0,052	0,002	0,0004	0,0005	reszta/residue
Zn-AlNiPb	0,0048	0,029	0,049	0,48	0,0004	0,0006	reszta/residue
Zn-AlNiBi	0,0053	0,029	0,054	0,002	0,062	0,0009	reszta/residue
Zn-AlNiBiSn	0,0051	0,032	0,049	0,002	0,067	0,28	reszta/residue

tworzonych w kąpielach o optymalnej konfiguracji dodatków Al, Ni, Pb, Bi i Sn, stosowanych do jednostkowego cynkowania stalowych elementów konstrukcyjnych. Przeprowadzono bezpośrednie porównawcze testy korozyjne w obojętnej mgie solnej i wilgotnej atmosferze zawierającej związku siarki oraz badania elektrochemiczne parametrów korozji. Badania korozyjne zostały uzupełniono charakterystyką mikrostruktury powłok.

## 2. Materiały i metodyka badań

Badania były prowadzone w celu określenia synergicznego oddziaływania dodatków Al, Ni, Pb, Bi i Sn do kąpeli cynkowniczej na mikrostrukturę i odporność korozyjną powłok. Stężenie dodatków stopowych mieściło się w zakresie, który jest uznawany za optymalny. Dodatkowo w kąpielach rozpuszczano Fe do osiągnięcia stanu nasycenia. Tak dobrana kompozycja składu chemicznego zapewniała optymalne oddziaływanie dodatków stopowych oraz stabilność składu podczas badań. Skład chemiczny kąpeli do badań przedstawiono w tabeli 1.

Powłoki do badań wytwarzano na laboratoryjnym stanowisku do cynkowania zanurzeniowego wyposażonym w tygiel z SiC o pojemności 3,2 dm<sup>3</sup>. Temperatura kąpeli była utrzymywana na poziomie 450°C. Próbkę zanurzano w kąpeli na 180 s. Przed zanurzeniem w kąpeli próbki poddawano odtłuszczeniu kwaśnemu przez zanurzenie w roztworze HydronetDase przez 5 min, trawieniu w 12% roztworze HCl przez 10 min, płukaniu w wodzie i topnikowaniu w roztworze TegoFlux60 przez 2 min oraz suszeniu w temperaturze 120°C przez 15 min. Po wyjęciu z kąpeli próbki chłodzono na powietrzu. Powłoki wytworzono na próbkach ze stali niskokrzemowej S235JRG2 o wymiarach 50 × 100 × 2 mm. Skład chemiczny stali przedstawiono w tabeli 2.

Test korozyjny w obojętnej mgie solnej został przeprowadzony zgodnie z normą EN ISO 9227. Do badań użyto komory solnej Corrotherm model 610 firmy Erichsen. W komorze o pojemności 400 dm<sup>3</sup> rozpylano mgłą 5% roztworu NaCl w wodzie destylowanej, którego pH mieściło się w granicach 6,8–7,2. Szybkość kondensacji mgły na powierzchni płaskiej 80 cm<sup>2</sup> wynosiła 1,5 ± 0,5 ml/h. W czasie badań w komorze utrzymywano temperaturę 35°C. Wygląd i zmiany na powierzchni próbek kontrolowano co 24 h. Badania grawimetryczne wykonano po 24, 48, 96, 240, 480, 720, 1000 h ekspozycji próbek w komorze. Przed pomiarem masy z powierzchni próbek nie usuwano produktów korozji. Wynik końcowy stanowiła średnia dla pięciu próbek tego samego rodzaju i trzech pomiarów dla każdej próbki.

Test korozyjny w wilgotnej atmosferze zawierającej związku siarki był prowadzony zgodnie z normą EN ISO 6988. Do badań użyto komory Koesternicha Hygrotherm model 519 firmy Erichsen. Badania prowadzono w cyklach dobowych. Jeden cykl dobowy obejmował 8 h ekspozycji próbek w zamkniętej komorze oraz 16 h ekspozycji w atmosferze otoczenia. Na jeden cykl badawczy do komory o objętości roboczej 300 dm<sup>3</sup> wlewano 2 dm<sup>3</sup> wody destylowanej oraz dozowano 0,2 dm<sup>3</sup> SO<sub>2</sub>. W czasie ekspozycji w zamkniętej komorze utrzymywano temperaturę 40 ± 1°C. Wygląd i zmiany na powierzchni próbek kontrolowano co 24 h. Badania grawimetryczne

**Tabela 2. Skład chemiczny stali S235JRG2**  
**Table 2. Chemical composition of S235JRG2 steel**

Gatunek/ Grade	Zawartość [% mas.]/ Content [wt.%]					
	C	Si	Mn	S	P	Fe i inne/ Fe and others
G235JRG2	0,138	0,021	0,743	0,0086	0,0088	reszta/ residue

used for unit galvanizing of steel structural elements. The scope of the research included direct comparative corrosion tests in neutral salt spray and humid atmosphere containing sulfur compounds as well as electrochemical tests of corrosion parameters. The corrosion tests were supplemented with the characteristics of the microstructure of the coatings.

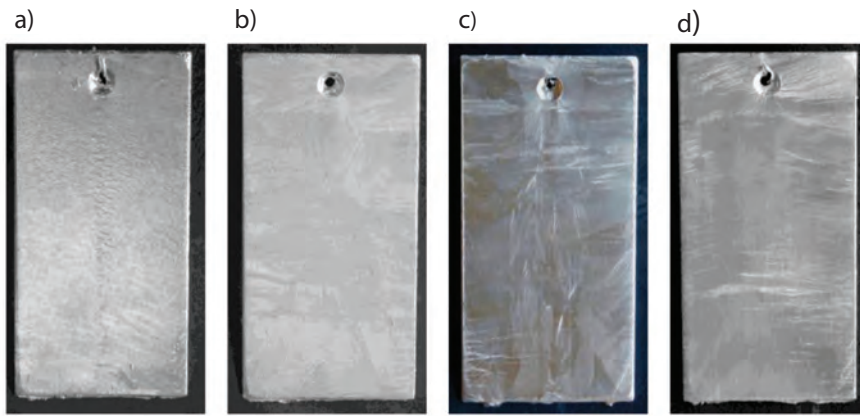
## 2. Research materials and methodology

The research was conducted to determine the synergistic effect of Al, Ni, Pb, Bi and Sn additives in the galvanizing bath on the microstructure and corrosion resistance of the coatings. The concentration of the alloying additives was within the range that is assumed to be optimal. Additionally, Fe was dissolved in the baths until it was saturated. Such a selected composition of the chemical composition ensured the optimal interaction of alloy additives and the stability of the composition during the tests. The chemical composition of the test bath is presented in Table 1.

The test coatings were produced on a laboratory hot-dip galvanizing stand equipped with a SiC crucible with a capacity of 3.2 dm<sup>3</sup>. The bath temperature was kept at 450°C. The samples were immersed in the bath for 180 s. Before immersing in the bath, the samples were subjected to acid degreasing by immersion in HydronetDase solution for 5 min, etching in 12% HCl solution for 10 min, rinsing in water and fluxing in a TegoFlux60 solution for 2 min and drying at 120°C for 15 min. After removal from the bath, the samples were cooled in air. The coatings were made on samples of low-silicon steel S235JRG2 with dimensions of 50 × 100 × 2 mm. The chemical composition of steel is presented in Table 2.

The neutral salt spray corrosion test was carried out in accordance with EN ISO 9227. The Erichsen Corrotherm model 610 salt chamber was used for the tests. A mist of 5% NaCl solution in distilled water was sprayed in a chamber with a capacity of 400 dm<sup>3</sup>, the pH of which was in the range 6.8–7.2. The condensation rate of the mist on a flat surface of 80 cm<sup>2</sup> was 1.5 ± 0.5 ml/h. The temperature of 35°C was maintained in the chamber during the tests. The smoothness and changes on the surface of the samples were monitored every 24 hours. Gravimetric tests were performed after 24, 48, 96, 240, 480, 720, 1000 hours of exposure of the samples in the chamber. No corrosion products were removed from the surface of the samples before mass measurement. The final result was the average of 5 samples of the same type and three measurements for each sample.

The corrosion test in a humid atmosphere containing sulfur compounds was carried out in accordance with EN ISO 6988. A Koesternich Hygrotherm model 519 chamber from Erichsen was used for the tests. The research was conducted in daily cycles. One daily cycle included 8 hours of exposure of samples in a closed chamber and 16 hours of exposure to the ambient atmosphere. For one test cycle, 2 dm<sup>3</sup> of distilled water was poured into the chamber with a working volume of 300 dm<sup>3</sup> and 0.2 dm<sup>3</sup> of SO<sub>2</sub> was dosed. The temperature was maintained at 40 ± 1°C during the exposure in a closed chamber. The smoothness and changes on the surface



Rys. 1. Wygląd powierzchni powłok otrzymanych w kąpielach: a) Zn-AlNi, b) Zn-AlNiPb, c) Zn-AlNiBi, d) Zn-AlNiBiSn [13–15]

Fig. 1. The surface appearance of coatings obtained in the bath: a) Zn-AlNi, b) Zn-AlNiPb, c) Zn-AlNiBi, d) Zn-AlNiBiSn [13–15]

wykonywano po każdym cyklu dobowym. Przed pomiarem masy z powierzchni próbek nie usuwano produktów korozji. Wynik końcowy stanowiła średnia dla pięciu próbek tego samego rodzaju i trzech pomiarów dla każdej próbki.

Badania potencjodynamiczne prowadzono na urządzeniu Potentiostat/Galvanostat PG201 firmy Radiometer z wykorzystaniem oprogramowania Voltmaster 1. W badaniach zastosowano typową elektrodę kalomelową, która stosowana jest jako standardowa elektroda odniesienia. W celu standaryzacji wyników badań wartości potencjałów przeliczano na normalną elektrodę wodorową (NHE), przesuwając wartości pomiarowe o 244 mV. Próbkę umieszczono w uchwycie zapewniającym powierzchnię czynną elektrody wynoszącą 1,0 cm<sup>2</sup>. Badania potencjodynamiczne prowadzono w temperaturze 20°C. Jako elektrolit stosowano 3,5% roztwór NaCl w wodzie destylowanej. Pomiar potencjału ogniwa otwartego trwał ok. 5 min. Po ustaleniu potencjału elektrody w badanym środowisku rejestrowano zależność prądu od potencjału. Krzywe te były podstawą do wyznaczenia potencjału ( $E_{corr}$ ) i gęstości ( $j_{corr}$ ) prądu korozji. Parametry elektrochemiczne procesu korozji określono metodą ekstrapolacji krzywych Tafela.

Badania metalograficzne przeprowadzono przy użyciu mikroskopu świetlnego Olympus GX51. Do rejestracji obrazu wykorzystano oprogramowanie analySIS. Grubość powłok określono za pomocą miernika indukcyjno-magnetycznego Elcometer 355. Wynik końcowy stanowiła średnia z 10 pomiarów z każdej strony próbki. Badania mikrostruktury powłok w dużych powiększeniach wykonano za pomocą mikroskopu skaningowego Hitachi typu S-3400 N. Mikroskop był wyposażony w spektrometr rentgenowski z dyspersją energii (EDS), na którym wykonano badania składu chemicznego w mikroobszarach.

### 3. Wyniki badań

#### 3.1. Wygląd, struktura i grubość powłok

Bezpośrednio po wytworzeniu otrzymane powłoki były jasne i błyszczące – taki wygląd zapewniała obecność kąpeli cynkowniczej na powierzchni warstwy zewnętrznej stopu (rys. 1). Powłoka nie wykazywała zgrubień ani nieciągłości. Na powierzchni powłok otrzymanych w kąpeli Zn-AlNi (rys. 1a) widoczna jest drobнокryształiczna struktura zewnętrznej warstwy powłoki. Może to być spowodowane niewystarczającym spływaniem kąpeli z powierzchni i jej gromadzeniem na powierzchni próbki.

Strukturę oraz średnią grubość powłok otrzymanych na próbkach do badań korozyjnych przedstawiono na rys. 2. Powłoki, niezależnie od składu chemicznego kąpeli cynkowniczej, nie wykazują istotnych różnic w budowie. Wygląd przekroju poprzecznego powłoki wskazuje na występowanie strefy przejściowej zbudowanej z faz układu Fe-Zn oraz warstwy zewnętrznej fazy  $\eta$ . W strefie przejściowej od strony podłoża występuje warstwa fazy  $\delta_1$  o zawar-

of the samples were monitored every 24 hours. Gravimetric tests were performed after each daily cycle. No corrosion products were removed from the surface of the samples before mass measurement. The final result was the average of 5 samples of the same type and three measurements for each sample.

Potentiodynamic studies were carried out on a Potentiostat/Galvanostat PG201 by Radiometer using the Voltmaster 1 software. A normal calomel electrode was used in the tests, which is used as a standard reference electrode. In order to standardize the test results, the potential values were converted to a normal hydrogen electrode (NHE) by shifting the measurement values by 244 mV. The samples were placed in a holder providing an electrode active area of 1.0 cm<sup>2</sup>. Potentiodynamic tests were carried out at the temperature of 20°C. A 3.5% NaCl solution in distilled water was used as the electrolyte. The measurement of the open cell potential took approximately 5 minutes. After determining the electrode potential in the tested environment, the dependence of the current on the potential was recorded. These curves were the basis for determining the corrosion potential ( $E_{corr}$ ) and current density ( $j_{corr}$ ). The electrochemical parameters of the corrosion process were determined by extrapolation of Tafel curves.

Metallographic examinations were performed using the Olympus GX51 light microscope. The analySIS software was used to record the image. The thickness of the coatings was determined using an Elcometer 355 inductive-magnetic gauge. The final result was the average of 10 measurements on each side of the sample. The study of the microstructure of the coatings at high magnifications was carried out using a Hitachi S-3400 N scanning microscope. The microscope was equipped with an energy dispersion X-ray spectrometer (EDS) on which the chemical composition in the micro-areas was examined.

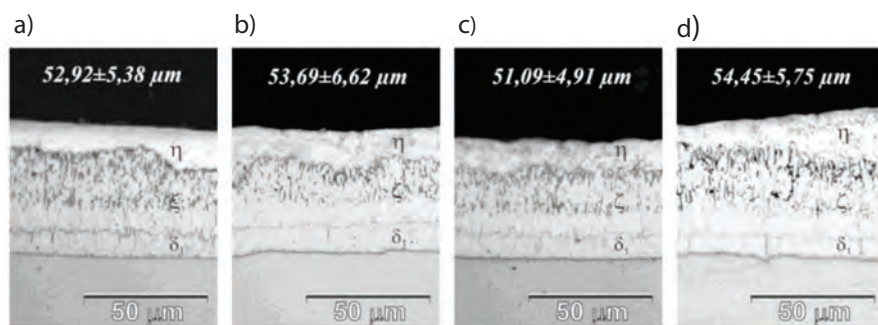
### 3. Research results

#### 3.1. Appearance, structure and thickness of the coatings

Immediately after production, the obtained coatings had a bright and shiny appearance, which was ensured by the presence of the outer layer of the zinc bath alloy on the surface (Fig. 1). The coating showed no lumps or discontinuities. On the surface of the coatings obtained in the Zn-AlNi bath (Fig. 1a), the fine-crystalline structure of the outer layer of the coating is visible. This may be due to insufficient drainage of the bath from the surface and its accumulation on the surface of the sample.

The structure and the average thickness of the coatings obtained on the samples for corrosion tests are shown in Fig. 2. The coatings, regardless of the chemical composition of the galvanizing bath, do not show significant differences in structure. The appearance of the cross-section of the coating indicates the presence of the transition zone composed of the Fe-Zn system phases and the outer layer of the  $\eta$  phase. In the transition zone from the substrate side,





Rys. 2. Przekrój poprzeczny oraz średnia grubość powłok otrzymanych w kąpielach: a) Zn-AlNi, b) Zn-AlNiPb, c) Zn-AlNiBi, d) Zn-AlNiBiSn

Fig. 2. The appearance of the cross-section and the average thickness of the coatings obtained in the bath: a) Zn-AlNi, b) Zn-AlNiPb, c) Zn-AlNiBi, d) Zn-AlNiBiSn

tej budowie oraz równomiernej grubości, którą pokrywa warstwa fazy  $\zeta$ . Budowa warstwy fazy  $\zeta$  jest bardziej niejednorodna, a jej granica rozdziału z warstwą zewnętrzną fazy  $\eta$  jest bardziej nierównomierna. Warstwa zewnętrzna powłoki (określana jako  $\eta$  – roztwór stały Fe w Zn) stanowi w rzeczywistości warstwę stopu kąpeli cynkowniczej. Taką budowę powłok należy uznać za typową i jest ona charakterystyczna dla powłok otrzymanych na stali niskoskrzemowej.

Średnia grubość powłok po czasie zanurzenia 180 s wyniosła od 51,09  $\mu\text{m}$  dla powłoki otrzymanej w kąpeli Zn-AlNiBi do 54,45  $\mu\text{m}$  dla powłoki otrzymanej w kąpeli Zn-AlNiBiSn. Niezależnie od składu kąpeli cynkowniczej grubość powłok jest bardzo zbliżona i spełnia wymagania odnośnie do wartości średniej oraz minimalnej określone w normie PN EN ISO 1461.

### 3.2. Mikrostruktura powierzchni powłoki

Warstwa zewnętrzna powłoki, stanowiąca warstwę zakrzepłego stopu kąpeli cynkowniczej, zapewnia powłóce jasny i błyszczący wygląd, ale jednocześnie pełni funkcje ochronne w początkowym okresie eksploatacji powłoki w środowisku korozyjnym. Zawartość pierwiastków stopowych w kąpeli wpływa na mikrostrukturę powierzchni powłoki.

Na powierzchni powłoki otrzymanej w kąpeli Zn-AlNiPb (rys. 3) Pb wydzieli się z roztworu stałego w postaci jasnych wydzielań. Uprzywilejowanym miejscem wydzielenia się Pb są granice ziaren cynku. Rozkład powierzchniowy Pb wskazuje na nieciągłe wydzielenie na granicach ziaren. Wnętrza ziaren mogą również być lokalnie wypełnione przez drobnodispersyjne wydzielenia Pb. Obszary bogate w drobnodispersyjne wydzielenia Pb lokują się w bezpośrednim sąsiedztwie granic ziaren. Na powierzchni powłoki cynkowej nie stwierdzono występowania Al i Ni jako pozostałych dodatków stopowych do kąpeli cynkowniczej. Zgodnie z układem równowagi Zn-Pb Pb nie wykazuje rozpuszczalności w Zn w stanie stałym [16]. Należy zatem przypuszczać, że Pb wydzieli się z roztworu stałego, tworząc wydzielenia tego metalu w osnowie cynkowej.

Na powierzchni powłoki otrzymanej w kąpeli Zn-AlNiBi można zauważyć występowanie białych wydzielań o różnej wielkości, nierównomiernie rozmieszczonych w osnowie cynkowej (rys. 4a). Wydzielenia te mają regularny kształt. Na rys. 4b przedstawiono kuliste wydzielenie o średnicy 5,08  $\mu\text{m}$  na przekroju. Zgodnie z układem równowagi Bi-Zn ani Bi w Zn, ani Zn w Bi nie wykazują rozpuszczalności w stanie stałym [17, 18]. Można zatem przyjąć, że Bi wydzieli się z roztworu stałego Zn, tworząc wydzielenia tego metalu w osnowie cynkowej.

Na powierzchni powłoki otrzymanej w kąpeli Zn-AlNiBiSn widoczne są duże ukierunkowane wydzielenia, w których widmo EDS wskazuje na występowanie zarówno Bi, jak i Sn (rys. 5). Jasne wydzielenia tworzą też drobnodispersyjne obszary w osnowie Zn. Budowa powstających w osnowie cynkowej wydzielań jest bardziej złożona. W mikrostrukturze wydzielenia (rys. 6) można zaobserwo-

wać tam  $\delta_1$  fazę warstwy o zwartej strukturze i jednolitej grubości, którą pokrywa warstwa fazy  $\zeta$ . Budowa warstwy fazy  $\zeta$  jest bardziej niejednorodna, a jej granica rozdziału z warstwą zewnętrzną fazy  $\eta$  jest bardziej nierównomierna. Warstwa zewnętrzna powłoki (określana jako  $\eta$  – roztwór stały Fe w Zn) stanowi w rzeczywistości warstwę stopu kąpeli cynkowniczej. Taką budowę powłok należy uznać za typową i jest ona charakterystyczna dla powłok otrzymanych na stali niskoskrzemowej.

The determined average thickness of the coatings after the immersion time of 180 s was respectively from 51.09  $\mu\text{m}$  for the coating obtained in the Zn-AlNiBi bath to 54.45  $\mu\text{m}$  for the coating obtained in the Zn-AlNiBiSn bath. Regardless of the composition of the galvanizing bath, the thickness of the coatings is very similar and meets the requirements for the average value and the minimum value required by the PN EN ISO 1461 standard.

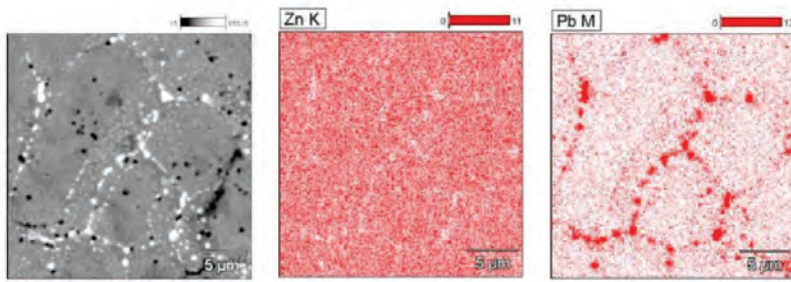
### 3.2. The microstructure of the coating surface

The outer layer of the coating, which is a layer of the solidified alloy of the galvanizing bath, gives the coating a bright and shiny appearance, but at the same time performs a protective function in the initial period of the coating's operation in a corrosive environment. The content of alloying elements in the bath influences the surface microstructure of the coatings.

On the surface of the coating obtained in the Zn-AlNiPb bath (Fig. 3), Pb separates from the solid solution in the form of light precipitates. Zinc grain boundaries are the privileged site of Pb release. The surface distribution of Pb indicates its discontinuous release along the grain boundaries. The inside of the grains can also locally fill the fine dispersed lead precipitates. Areas rich in fine-dispersion Pb precipitates are located in the immediate vicinity of the grain boundaries. On the surface of the zinc coating, no Al and Ni were found as other alloying additives to the galvanizing bath. According to the Zn-Pb equilibrium system, lead is not soluble in solid zinc [16]. It should therefore be assumed that Pb separates from the solid solution, forming precipitates of this metal in the zinc matrix.

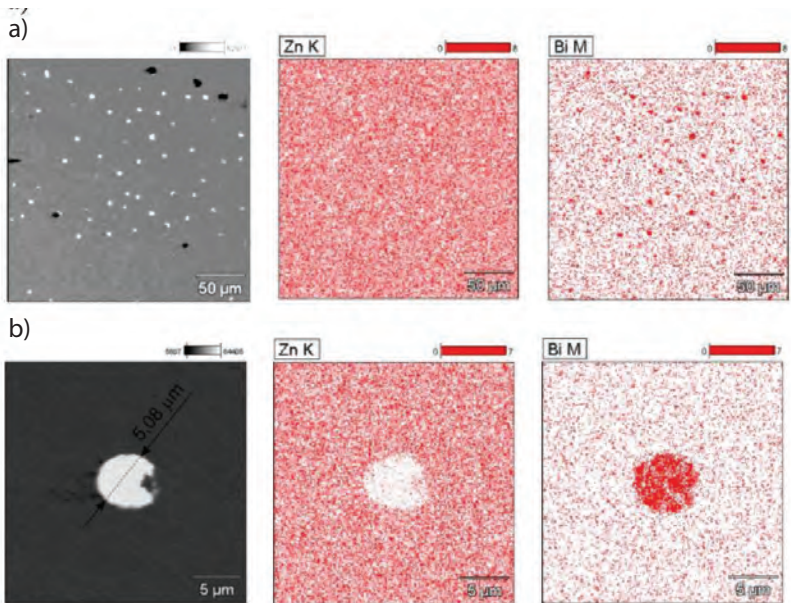
On the surface of the coating obtained in the Zn-AlNiBi bath, the presence of white precipitates of various sizes, unevenly distributed in the zinc matrix, can be noticed (Fig. 4a). These precipitates have a regular shape. Figure 4b shows a spherical precipitation with a diameter of the cross-section of 5.08  $\mu\text{m}$ . According to the Bi-Zn equilibrium system, both Bi in Zn and Zn in Bi do not show solubility in the solid state [17, 18]. Therefore, it can be assumed that Bi is separated from the solid zinc solution, creating precipitates of this metal in the zinc matrix.

On the surface of the coating obtained in the Zn-AlNiBiSn bath, large, directed precipitations are visible, in which the EDS spectrum indicates the presence of both Bi and Sn (Fig. 5). Bright precipitates also create fine-dispersed areas in the Zn matrix. The structure of the precipitates formed in the zinc matrix is more complex. In the microstructure of the precipitation (Fig. 6), the occurrence of two phases can be observed: dark areas, constituting the mat-



Rys. 3. Mikrostruktura (SEM) oraz rozkład powierzchniowy pierwiastków na powierzchni powłoki otrzymanej w kąpeli Zn-Al-NiPb

Fig. 3. Microstructure (SEM) and surface distribution of elements on the surface of the coating obtained in the Zn-AlNiPb bath



Rys. 4. Mikrostruktura (SEM) oraz rozkład powierzchniowy pierwiastków na powierzchni powłoki otrzymanej w kąpeli Zn-AlNi-Bi: a) nierównomierne rozmieszczenie wydzielań Bi na powierzchni powłoki, b) kuliste wydzielenie Bi

Fig. 4. Microstructure (SEM) and surface distribution of elements on the surface of the coating obtained in the Zn-AlNiBi bath: a) uneven distribution of Bi precipitates on the coating surface, b) spherical Bi precipitation

wać występowanie dwóch faz: obszarów ciemnych, stanowiących osnowę, zawierających głównie Sn, oraz obszarów jasnych, o blaszkowatym kształcie, zawierających głównie Bi. Dwufazową budowę wydzielań można wyjaśnić na podstawie układu równowagi Bi-Sn [19] – rozpuszczalność Bi w Sn w stanie stałym zmniejsza się od ~10,1% mas. w temperaturze eutektycznej 139°C do 1,7% mas. w temperaturze pokojowej, tworząc roztwór stały  $\beta$ (Sn). Rozpuszczalność Sn w Bi w temperaturze eutektycznej wynosi ~1,4% mas., natomiast Sn nie rozpuszcza Bi w temperaturze otoczenia. Według B.J. Lee, C.S. Oh i J.H. Shima [20] Sn w ogóle nie tworzy roztworu z Bi w stanie stałym. Rozpuszczalność Bi w Sn zmienia się od ~21% mas. w temperaturze eutektycznej do 2% mas. w temperaturze otoczenia. Ponieważ zawartość Bi w powstałych wydzieleniach na powierzchni powłoki przekracza graniczną rozpuszczalność w Sn, Bi wydziela się z roztworu, tworząc blaszkowate, jasne wydzielenia w ciemniejszej osnowie roztworu  $\beta$ (Sn).

Zgodnie z układem równowagi Bi-Zn [17, 18] Bi nie rozpuszcza się w Zn w stanie stałym. Również układ równowagi Sn-Zn [21, 22] nie wykazuje rozpuszczalności Sn w Zn. Należy zatem przypuszczać, że Bi i Sn wydzielają się z roztworu stałego cynku. Powstające na powierzchni powłoki wydzielenia zawierają zarówno Sn, jak i Bi. Brak osobnych wydzielań Sn i Bi pozwala twierdzić, że metale te wydzielają się w postaci stopu Sn-Bi w osnowie cynkowej.

### 3.3. Mikrostruktura przekroju poprzecznego powłoki

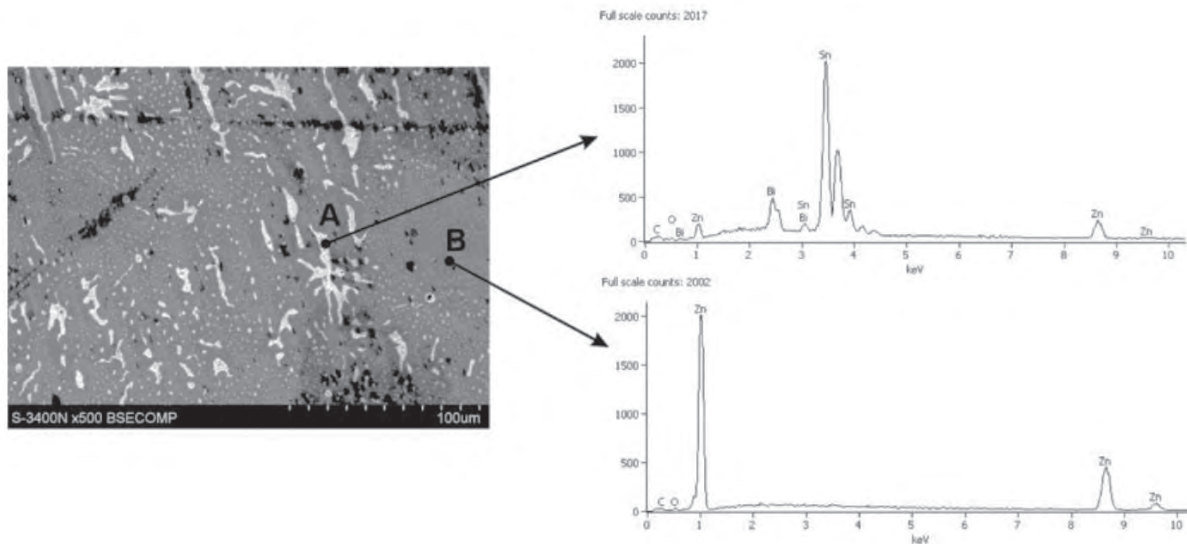
Mikrostruktura powłok otrzymanych w badanych kąpielach zawierających Pb, Bi i Sn świadczy o występowaniu wydzielań tych metali również na przekroju poprzecznym powłoki. Rozkład powierzchniowy pierwiastków na przekroju poprzecznym powłoki otrzymanej w kąpeli Zn-AlNiPb (rys. 7) pozwolił stwierdzić, że Pb w powłoce tworzy wydzielenia w warstwie zewnętrznej, ale również w warstwie

rix, containing mainly Sn, and light areas with a lamellar shape, containing mainly Bi. The two-phase structure of the precipitates can be explained on the basis of the Bi-Sn equilibrium system. According to the Bi-Sn equilibrium system [19], the solubility of Bi in Sn in the solid decreases from ~10.1 wt.% at a eutectic temperature of 139°C up to 1.7 wt.% at room temperature forming a solid solution  $\beta$ (Sn). Sn solubility in Bi at eutectic temperature is ~1.4 wt.%, while Sn does not dissolve Bi at ambient temperature. According to B.J. Lee, C.S. Oh and J.H. Shim [20] Sn does not form a solution with Bi in the solid state at all. On the other hand, the solubility of Bi in Sn varies from ~21 wt.% at eutectic temperature up to 2 wt.% at ambient temperature. Since the Bi content of the formed precipitates on the surface of the coating exceeds the tin solubility limit, bismuth separates from the solution forming lamellar, light precipitates in the darker matrix of the  $\beta$ (Sn) solution.

According to the Bi-Zn equilibrium system [17, 18], Bi has no solubility in solid zinc. Also the Sn-Zn equilibrium system [21, 22] does not show solubility of Sn in Zn. It is therefore assumed that Bi and Sn separate from the solid zinc solution. The precipitates formed on the surface of the coatings contain both Sn and Bi. At the same time, the lack of separate precipitates of Sn and Bi allows the conclusion that these metals are released in the form of Sn-Bi alloy in the zinc matrix.

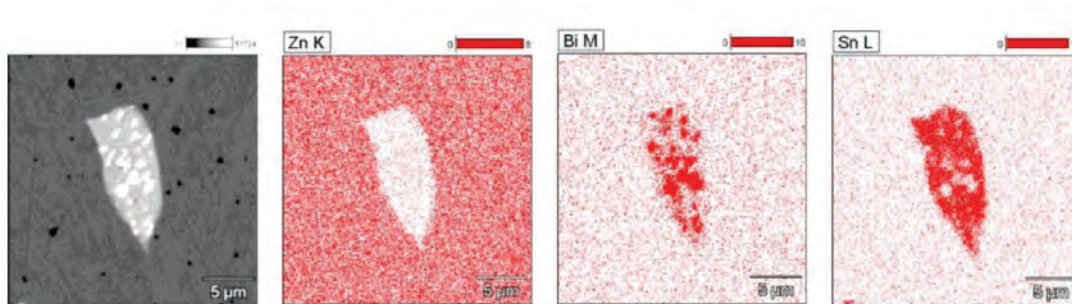
### 3.3. The microstructure of the cross-section of the coatings

The microstructure of the coatings obtained in the tested baths containing Pb, Bi and Sn shows the presence of these metals also on the cross-section of the coating. The surface distribution of elements on the cross-section of the coating obtained in the Zn-Al-NiPb bath (Fig. 7) allowed to conclude that lead in the coating forms precipitations in the outer layer, but also in the diffusion lay-



Rys. 5. Mikrostruktura (SEM) oraz widmo EDS powierzchni powłoki otrzymanej w kąpeli Zn-AlNiBiSn

Fig. 5. Microstructure (SEM) and EDS spectrum of the coating surface obtained in the bath Zn-AlNiBiSn



Rys. 6. Mikrostruktura (SEM) i rozkład powierzchniowy pierwiastków w wydzieleniu BiSn na powierzchni powłoki otrzymanej w kąpeli Zn-AlNiBiSn

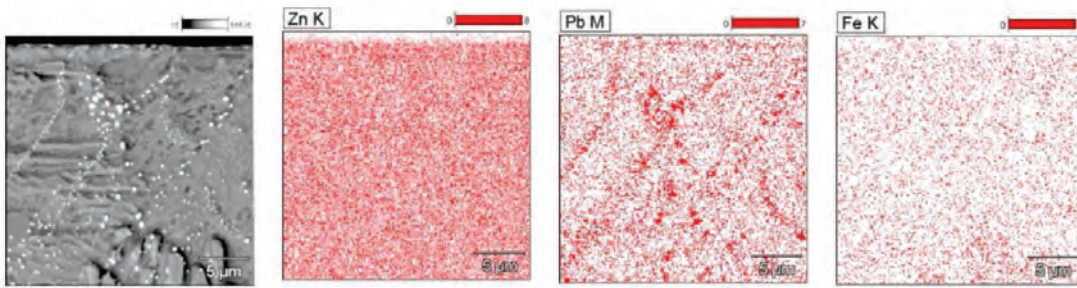
Fig. 6. Microstructure (SEM) and surface distribution of elements in the precipitation of BiSn on the surface of the coating obtained in the Zn-AlNiBiSn bath

dyfuzyjnej. W warstwie zewnętrznej mogą to być pojedyncze wydzielenia o rozmiarach do 1 μm, ale mogą to być również drobniejsze wydzielenia wykazujące wyraźne ukierunkowanie, najprawdopodobniej na granicach ziaren. Ponadto na przekroju poprzecznym warstwy zewnętrznej również występują obszary zawierające drobnodispersyjne wydzielenia Pb. W warstwie przejściowej Pb wydziela się głównie w obszarze kryształów fazy ζ. Miejscem uprzywilejowanym tworzenia się wydzielen Pb są granice kryształów fazy ζ.

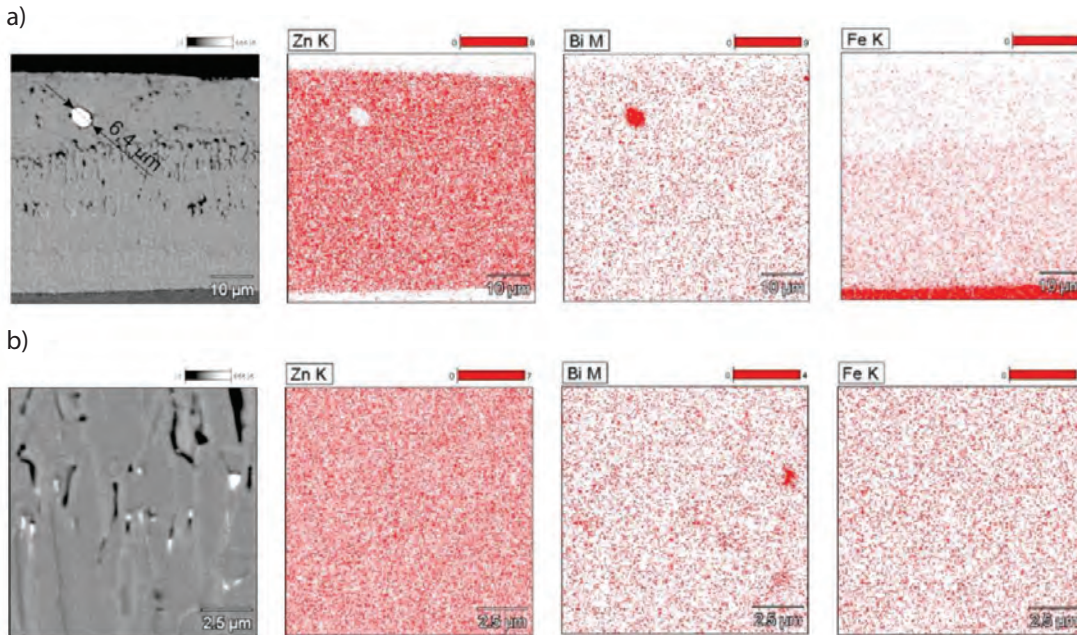
W powłoce otrzymanej w kąpeli Zn-AlNiBi Bi tworzy wydzielenia w warstwie zewnętrznej η oraz w warstwie przejściowej. W warstwie zewnętrznej η są to pojedyncze wydzielenia o regularnym kształcie i stosunkowo dużych rozmiarach. Na rys. 8a widoczne jest wydzielenie o średnicy 6,4 μm na przekroju w osnowie fazy η. W warstwie dyfuzyjnej wydzielenia Bi mają znacznie mniejsze rozmiary (rys. 8b). Uprzywilejowanym miejscem krystalizacji wydzielen w strefie o niejednorodnej budowie warstwy fazy ζ są granice kryształów. Strefa ta ma stosunkowo luźną budowę, a przestrzenie pomiędzy kryształami fazy ζ może wypełniać faza η, w której w stanie stałym łatwo może wydzielać się Bi. Znacznie spada koncentracja wydzielen w strefie warstwy fazy ζ o zwartej budowie. Wydzielenia Bi powstają raczej na granicy ze strefą o niejednorodnej budowie i są ciasno upakowane pomiędzy kryształami fazy ζ. Zwarta budowa strefy fazy ζ znacznie utrudnia lokalizowanie się w niej wydzielen Bi. Nie stwierdzono występowania wydzielen Bi w warstwie fazy δ<sub>1</sub>. Lokalizacja wydzielen oraz brak zawartości Bi w składzie chemicznym faz ζ i δ<sub>1</sub> mogą świadczyć o nierozpuszczalności Bi w fazach układu Fe-Zn.

er of the coating. In the outer layer, they may be individual precipitates up to 1 μm in size, but they may also be finer precipitates showing a clear orientation, most likely along the grain boundaries. Moreover, on the cross-section of the outer layer, it is also possible to find areas containing fine-dispersion Pb precipitates. In the Pb transition layer, mainly ζ phase crystals are separated. In this layer the boundaries of the ζ phase crystals are the privileged place for the formation of Pb precipitates.

In the coating obtained in the Zn-AlNiBi bath, bismuth forms precipitates in the outer layer η and in the transition layer. In the outer layer η, these are single precipitates of regular shape and relatively large sizes. In Fig. 8a there is visible precipitation with a diameter of 6.4 μm in the matrix of the η phase. In the diffusion layer, the Bi precipitates are much smaller (Fig. 8b). The crystal boundaries are a privileged place for the crystallization of the precipitates in the zone with heterogeneous structure of the ζ phase layer. This zone shows a relatively loose structure, and the spaces between the ζ phase crystals can be filled with the η phase, in which Bi can easily release in the solid state. The concentration of precipitates in the zone of the phase ζ layer with a compact structure drops significantly. Bi-precipitates arise rather at the border with the zone of heterogeneous structure and are tightly packed between the crystals of the ζ phase. The compact structure of the ζ phase zone makes it much more difficult to locate Bi divisions there. There were no Bi precipitates in the δ<sub>1</sub> phase layer. The location of the precipitates and the lack of Bi in the chemical composition of ζ and δ<sub>1</sub> phases may indicate the lack of Bi solubility in the phases of the Fe-Zn system.



Rys. 7. Mikrostruktura (SEM) oraz rozkład powierzchniowy pierwiastków na przekroju poprzecznym powłoki otrzymanej w kąpeli Zn-AlNiPb  
 Fig. 7. Microstructure (SEM) and surface distribution of elements on the cross-section of the coating obtained in the Zn-AlNiPb bath

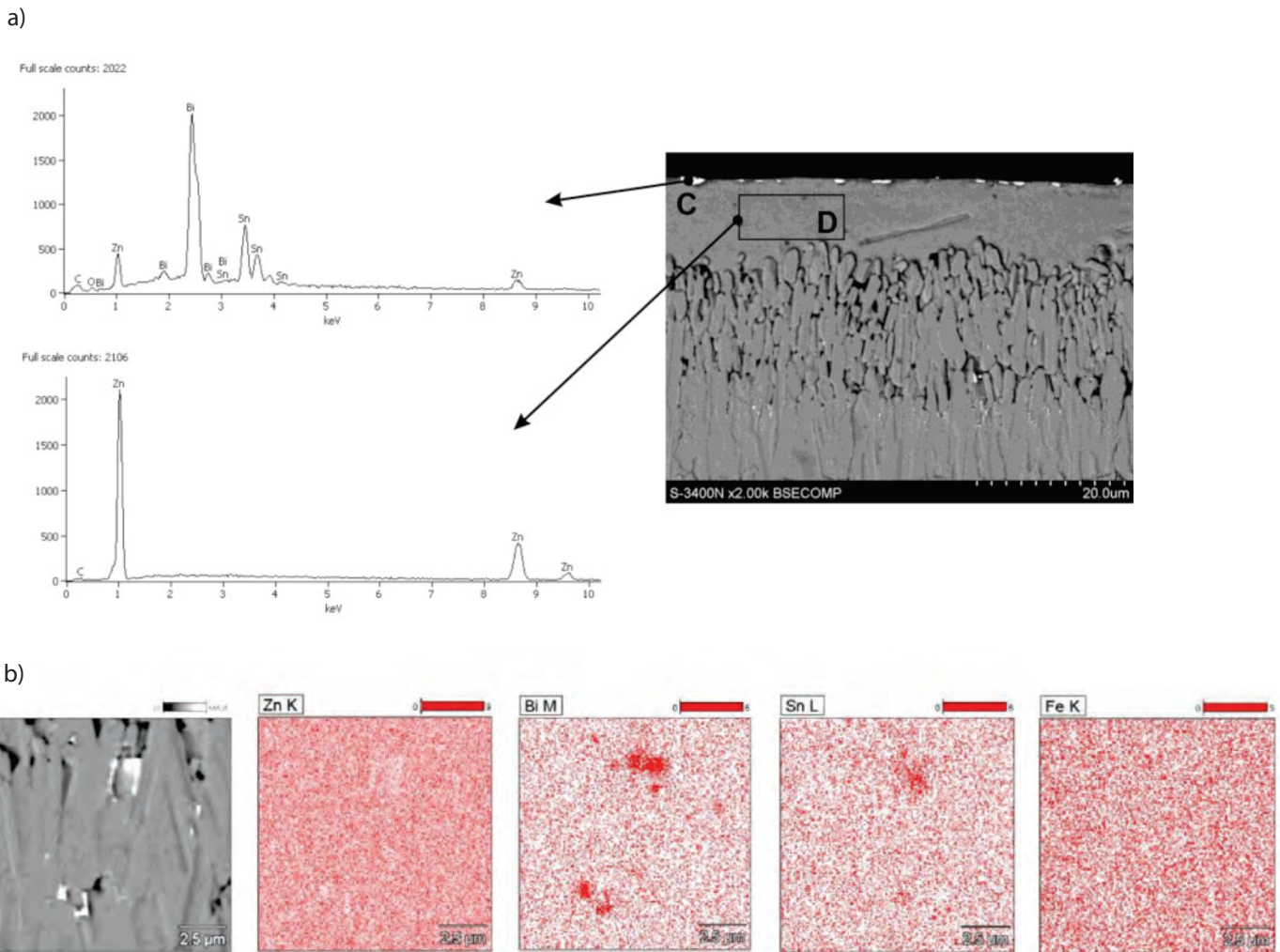


Rys. 8. Mikrostruktura (SEM) oraz rozkład powierzchniowy pierwiastków na przekroju poprzecznym powłoki otrzymanej w kąpeli Zn-AlNiBi: a) warstwa zewnętrzna powłoki, b) warstwa przejściowa fazy  $\zeta$

Fig. 8. Microstructure (SEM) and surface distribution of elements on the cross-section of the coating obtained in the Zn-AlNiBi bath: a) outer layer of the coating, b) transition layer of the  $\zeta$  phase

Mikrostruktura oraz rozkład powierzchniowy pierwiastków na przekroju poprzecznym powłoki otrzymanej w kąpeli Zn-AlNiBiSn pozwoliły stwierdzić, że Bi i Sn tworzą w powłoce wydzielenia na powierzchni warstwy zewnętrznej (rys. 9a), ale również w warstwie dyfuzyjnej powłoki (rys. 9b). Nie stwierdzono jednak występowania wydzieleni na przekroju warstwy zewnętrznej powłoki. Mikroanaliza EDS wydzielenia na powierzchni powłoki (rys. 9a) potwierdziła występowanie wydzieleni zawierających zarówno Sn, jak i Bi. Brak wydzieleni na przekroju warstwy zewnętrznej powłoki może świadczyć o wypychaniu Sn i Bi, a raczej stopu Sn-Bi, z roztworu cynku podczas krystalizacji warstwy zewnętrznej. Temperatura topnienia Bi wynosi 271,4°C, a Sn: 231,9°C. Bismut z cyną tworzą prosty układ równowagi z eutektyką w temperaturze 139°C [20, 23]. Jeśli założyć, że powstające wydzielenia są stopem Sn-Bi, ich temperatura topnienia jest znacznie niższa od temperatury topnienia Bi, Sn, jak również Zn (419,5°C) [17, 21, 22, 24]. Podczas krystalizacji warstwy zewnętrznej cynku wydzielenia są zatem cały czas w stanie ciekłym aż do całkowitego zakrzepnięcia warstwy cynku. Według D. Kopycińskiego [25] podczas krystalizacji warstwy zewnętrznej na granicy rozdziału faza  $\zeta$ /ciekły cynk rozpoczyna się proces heterogenicznego zarodkowania kryształów cynku. Powstające zarodki charakteryzują się wzrostem dendrytycznym. Efekt ten występuje pomimo tego, że na powierzchni ciekłej jeszcze warstwy zewnętrznej jest niższa temperatura. W obszarach pomiędzy dendrytami

The microstructure and surface distribution of elements on the cross-section of the coating obtained in the Zn-AlNiBiSn bath allowed to state that Bi and Sn form precipitations in the coating on the surface of the outer layer (Fig. 9a), but also in the diffusion layer of the coating (Fig. 9b). However, no precipitation was found in the cross-section of the outer coating layer. EDS microanalysis of the precipitation on the surface of the coating (Fig. 9a) confirmed the presence of precipitates containing both Sn and Bi. At the same time, the lack of precipitates on the cross-section of the outer layer of the coating may indicate that Sn and Bi, or rather Sn-Bi alloy, are being pushed out of the zinc solution during the crystallization of the outer layer. The melting point of Bi is 271.4°C, while Sn: 231.9°C. Bi and Sn form a simple equilibrium system with eutectic at 139°C [20, 23]. Assuming that the formed precipitates are an Sn-Bi alloy, their melting point is much lower than the melting point of bismuth, tin and also zinc (419.5°C) [17, 21, 22, 24]. Thus, during the crystallization of the outer zinc layer, the precipitates are still in a liquid state until the zinc layer is completely solidified. According to D. Kopyciński [25], the process of heterogeneous nucleation of zinc crystals begins during the crystallization of the outer layer at the  $\zeta$  phase/liquid zinc interface. The resulting nucleation seeds are characterized by dendritic growth. This effect occurs even though the surface temperature of the outer layer, which is still liquid, is lower. In the areas between the dendrites, an unrestricted



Rys. 9. Mikrostruktura (SEM) przekroju poprzecznego powłoki otrzymanej w kąpeli Zn-AlNiBiSn: a) warstwa zewnętrzna powłoki oraz widma EDS w charakterystycznych mikroobszarach, b) warstwa przejściowa fazy  $\zeta$  oraz rozkład powierzchniowy pierwiastków

Fig. 9. The microstructure (SEM) of the cross-section of the coating obtained in the bath Zn-AlNiBiSn: a) the outer layer of the coating and EDS spectra in characteristic micro-areas, b) the  $\zeta$  phase transition layer and the surface distribution of elements

nadal możliwy jest nieograniczony przepływ ciepła w kierunku powierzchni, a przechłodzenie w tych obszarach jest wyższe, co sprzyja wzrostowi kryształów cynku. Na tej podstawie można przypuszczać, że front krystalizacji warstwy zewnętrznej przesuwa się od powierzchni warstwy dyfuzyjnej na zewnątrz, co ze względu na nierozpuszczalność w stanie stałym będzie sprzyjało wypychaniu Sn i Bi do fazy ciekłej w kierunku powierzchni i ostatecznemu ich wydzieleniu się z roztworu Zn na powierzchni powłoki po zakończeniu procesu krystalizacji warstwy zewnętrznej. W obszarze warstwy przejściowej nie stwierdzono również zawartości Bi ani Sn, co może świadczyć o nierozpuszczalności tych metali w fazach międzymetalicznych układu Fe-Zn. Zaobserwowano jednak występowanie wydzielań stopu Sn-Bi na granicach ziaren fazy  $\zeta$  (rys. 9b).

### 3.4. Odporność korozyjna

#### 3.4.1. Badania w obojętnej mgłę solnej

Ocenę odporności korozyjnej powłok otrzymanych w kąpielach zawierających dodatki Pb, Bi i BiSn przeprowadzono na podstawie wyglądu zmian korozyjnych na powierzchni po zakończeniu ekspozycji w komorze solnej oraz na podstawie jednostkowych zmian masy w czasie trwania testu w odniesieniu do powłok otrzymanych w kąpeli Zn-AlNi bez dodatków stopowych Pb, Bi i Sn. Wygląd po-

flow of heat towards the surface is still possible, and subcooling in these areas is higher, which promotes the growth of zinc crystals. On this basis, it can be assumed that the crystallization front of the outer layer moves from the surface of the diffusion layer to the outside, which, due to the lack of solubility in the solid state, will favor the pushing of Sn and Bi into the liquid phase towards the surface and its final separation from the solution on the surface of the coating after completion of the crystallization process of the outer layer. In the area of the transition layer, the content of Bi and Sn was also not found, which may indicate the lack of solubility of these metals in the intermetallic phases of the Fe-Zn system. However, the precipitation of the Sn-Bi alloy was observed at the grain boundaries of the  $\zeta$  phase (Fig. 9b).

### 3.4. Corrosion resistance

#### 3.4.1. Tests in neutral salt spray

The corrosion resistance of coatings obtained in baths containing Pb, Bi and BiSn additives was assessed on the basis of the appearance of corrosion changes on the surface after the end of exposure in the salt spray chamber and on the basis of unit weight changes during the test in relation to coatings obtained in the Zn-AlNi bath without additives Pb, Bi and Sn alloys. The appearance of the sur-

wierzchni powłok otrzymanych w kąpielach zawierających dodatki Pb (rys. 10b), Bi (rys. 10c) oraz BiSn (rys. 10d) po 1000 h badań wskazuje na znaczny udział produktów korozji czerwonej, identyfikowanych jako produkty korozji żelaza [26]. Powłoki otrzymane w kąpeli Zn-AlNi wykazują mniejszy udział produktów korozji czerwonej i mają mniej intensywny kolor (rys. 10a). Większy udział produktów korozji białej, identyfikowanych jako produkty korozji cynku [27], świadczy o tym, że proces korozji tej powłoki jest mniej zaawansowany i zachodzi jeszcze w dużej mierze w warstwie zewnętrznej powłoki  $\eta$ . Większy udział produktów korozji czerwonej na powierzchni powłoki jest charakterystyczny dla korozji faz międzymetalicznych układu Fe-Zn [26]. Dodatkowo na powierzchni powłok otrzymanych w kąpielach zawierających dodatki Pb, Bi oraz BiSn stwierdzono występowanie punktowych przebić powłok do podłoża (oznaczone na czerwono na rys. 10b, c, d).

Badane powłoki miały porównywalną grubość (rys. 2), zatem większy udział produktów korozji czerwonej oraz lokalna utrata ciągłości świadczą o tym, że korozja powłok otrzymanych w kąpielach zawierających dodatki Pb, Bi oraz BiSn przebiegała znacznie szybciej niż w wypadku powłoki otrzymanej w kąpeli Zn-AlNi.

Zmianę jednostkowej masy badanych powłok w czasie ekspozycji w obojętnej mgie solnej przedstawiono na rys. 11. W czasie testu korozyjnego wszystkie powłoki wykazywały przyrost masy, który po 1000 h ekspozycji osiągnął wartość 157,42 g/m<sup>2</sup> dla powłoki otrzymanej w kąpeli Zn-AlNiPb, 140,34 g/m<sup>2</sup> dla powłoki otrzymanej w kąpeli Zn-AlNiBi oraz 170,38 g/m<sup>2</sup> dla powłoki otrzymanej w kąpeli Zn-AlNiBiSn. Porównawcza powłoka Zn-AlNi wykazała w tym czasie jednostkowy przyrost masy wynoszący 96,09 g/m<sup>2</sup>.

#### 3.4.2. Badania w wilgotnej atmosferze zawierającej związki siarki

Wygląd powierzchni badanych powłok po zakończeniu testu korozyjnego w wilgotnej atmosferze zawierającej SO<sub>2</sub> przedstawiono na rys. 12. Po 30 cyklach badań powłoki były szare i matowe oraz nie wykazywały przebić do podłoża. Na powierzchni powłok otrzymanych w kąpielach Zn-AlNiPb, Zn-AlNiBi i Zn-AlNiBiSn widać duży kwiat cynkowniczy (rys. 12b, c, d), który jest typowy w wypadku kąpeli zawierających Pb, Bi i Sn. Na powierzchni powłoki otrzymanej w kąpeli Zn oraz Zn-AlNi ujawniły się natomiast drobne ziarna Zn w postaci jaśniejszych i ciemniejszych obszarów (rys. 12a). Świadczy to o tym, że we wszystkich badanych powłokach, niezależnie od składu kąpeli, proces korozji przebiegał w warstwie zewnętrznej  $\eta$ .

Jednostkowe zmiany masy powłok w trakcie ekspozycji w agresywnym, wilgotnym środowisku zawierającym SO<sub>2</sub> przedstawiono na rys. 13. Badane powłoki charakteryzowały się ciągłym ubytkiem masy podczas trwania testu korozyjnego. Największy ubytek masy w porównaniu z powłoką Zn-AlNi wykazała powłoka otrzymana w kąpeli Zn-AlNiBiSn, z tendencją do zwiększania z czasem różnicy ubytku masy. Po zakończeniu testu korozyjnego jednostkowa masa powłoki Zn-AlNiBiSn zmniejszyła się o 27,46 g/m<sup>2</sup>, podczas gdy masa powłoki Zn-AlNi obniżyła się o 15,56 g/m<sup>2</sup>. Jednostkowy ubytek masy powłoki otrzymanej w kąpeli Zn-AlNiPb wynosił 21,56 g/m<sup>2</sup>, natomiast powłoki otrzymanej w kąpeli Zn-AlNiBi: 24,34 g/m<sup>2</sup>. Na podstawie przeprowadzonego testu korozyjnego można zatem stwierdzić, że warstwa zewnętrzna powłok otrzymanych w kąpielach z dodatkami Pb, Bi i BiSn w wilgotnym środowisku zawierającym SO<sub>2</sub> ulega intensywniejszemu rozpuszczaniu niż warstwa zewnętrzna powłoki otrzymanej w kąpeli Zn bez dodatków stopowych oraz kąpeli Zn-AlNi.

#### 3.4.3. Badania potencjodynamiczne

Krzywe polaryzacji badanych powłok w roztworze 3,5% NaCl przedstawiono na rys. 14. Wartości gęstości prądu korozji ( $j_{corr}$ ) określono przez ekstrapolację katodowych i anodowych linii Tafel-

face of the coatings obtained in the baths containing the additives Pb (Fig. 10b), Bi (Fig. 10c) and BiSn (Fig. 10d) after 1000 hours of research indicates a significant share of red corrosion products identified as corrosion products of iron on the surface [26]. The coatings obtained in the Zn-AlNi bath show a lower proportion of red corrosion products and their color is less intense (Fig. 10a). A greater share of white corrosion products identified as zinc corrosion products [27] indicates that the corrosion process of this coating is less advanced and still takes place to a large extent in the outer layer  $\eta$ . A greater share of red corrosion products on the coating surface is characteristic of the corrosion of intermetallic phases of the Fe-Zn system [26]. In addition, on the surface of the coatings obtained in the baths containing the Pb, Bi and BiSn additives, the occurrence of point penetrations of the coating to the substrate was found (marked in red in Fig. 10b, c, d).

Taking into account that the tested coatings had a comparable thickness (Fig. 2), the greater share of red corrosion products and the local loss of continuity indicate that the corrosion of coatings obtained in baths containing Pb, Bi and BiSn additives proceeded at a much faster rate compared to coating obtained in the Zn-AlNi bath.

The change in the unit weight of the tested coatings during exposure to neutral salt spray is shown in Fig. 11. During the corrosion test, all coatings showed an increase in weight, which after 1000 hours of exposure, it reached the values of 157.42 g/m<sup>2</sup> for the coating obtained in the Zn-AlNiPb bath, 140.34 g/m<sup>2</sup> for the coating obtained in the Zn-AlNiBi bath and 170.38 g/m<sup>2</sup> for the coating obtained in the Zn-AlNiBiSn bath, respectively. The comparative Zn-AlNi coating showed a unit weight of 96.09 g/m<sup>2</sup> at that time.

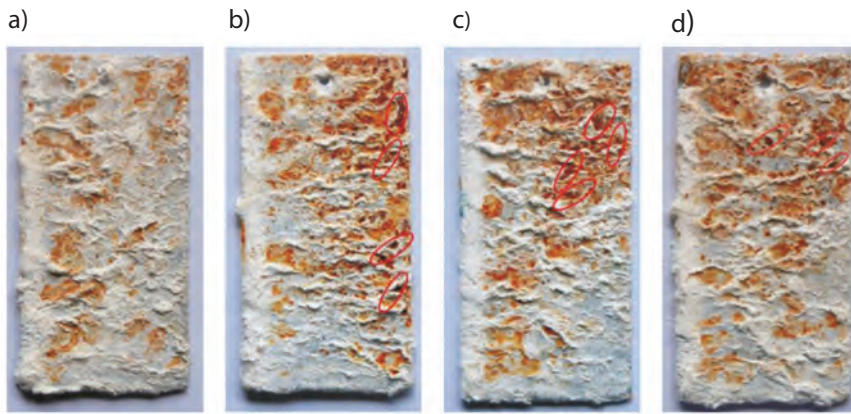
#### 3.4.2. Tests in a humid atmosphere containing sulfur compounds

The surface appearance of the tested coatings after completion of the corrosion test in a humid SO<sub>2</sub>-containing atmosphere is shown in Fig. 12. After 30 test cycles, the appearance of the coatings is gray and matt and they do not show any breakthroughs to the substrate. On the surface of the coatings obtained in the Zn-AlNiPb, Zn-AlNiBi and Zn-AlNiBiSn baths, a large galvanizing flower can be seen (Fig. 12b, c, d), which is typical for baths containing Pb, Bi and Sn. On the other hand, on the surface of the coating obtained in the Zn and Zn-AlNi baths, fine zinc grains appeared in the form of lighter and darker areas (Fig. 12a). This proves that in all tested coatings, regardless of the bath composition, the corrosion process took place in the outer layer  $\eta$ .

The dependence of unit weight changes of coatings during exposure to an aggressive, humid SO<sub>2</sub>-containing environment is shown in Fig. 13. The tested coatings are characterized by a continuous loss of mass during the corrosion test. The greatest weight loss was demonstrated by the coating obtained in the Zn-AlNiBiSn bath, with a tendency to increase the difference in weight loss with time compared to the Zn-AlNi coating. After completion of the corrosion test, the unit weight of the Zn-AlNiBiSn coating decreased by 27.46 g/m<sup>2</sup>, while the weight of the Zn-AlNi coating decreased by 15.56 g/m<sup>2</sup>. The unit weight loss of the coating obtained in the Zn-AlNiPb bath was 21.56 g/m<sup>2</sup>, while the coating obtained in the Zn-AlNiBi bath was 24.34 g/m<sup>2</sup>. Based on the corrosion test, it can be concluded that the outer layer of the coatings obtained in baths containing Pb, Bi and BiSn additives in a humid environment containing SO<sub>2</sub> dissolves more intensively compared to the outer layer of the coating obtained in the Zn bath without alloying additives and the Zn-AlNi bath.

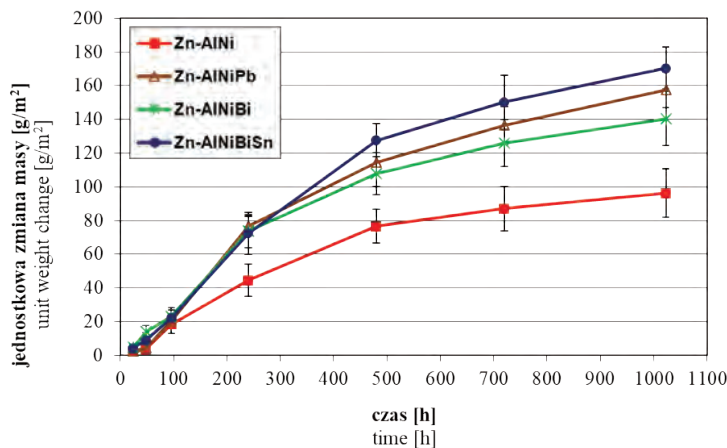
#### 3.4.3. Potentiodynamic research

Polarization curves of the tested coatings in a 3.5% NaCl solution are shown in Fig. 14. The values of the corrosion current density ( $j_{corr}$ ) were determined by extrapolating the Tafel cathode



Rys. 10. Powierzchnia powłok otrzymanych w kąpielach: a) Zn-AlNi, b) Zn-AlNiPb, c) Zn-AlNiBi, d) Zn-AlNiBiSn po 1000 h ekspozycji w obojętnej mgle solnej [13–15]

Fig. 10. The surface appearance of coatings obtained in the bath: a) Zn-AlNi, b) Zn-AlNiPb, c) Zn-AlNiBi, d) Zn-AlNiBiSn after 1000 hours exposure to neutral salt spray [13–15]



Rys. 11. Jednostkowa zmiana masy powłok otrzymanych w badanych kąpielach podczas ekspozycji w obojętnej mgle solnej [13–15]

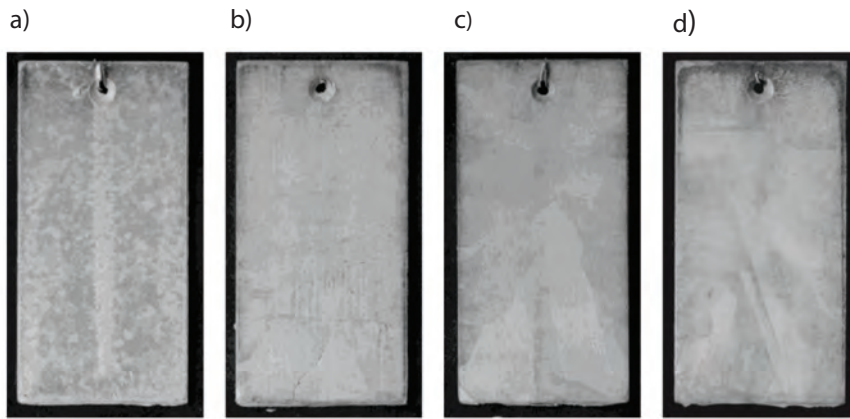
Fig. 11. Dependence of the unit weight change of coatings obtained in the tested baths during exposure to neutral salt spray [13–15]

la do potencjału korozji ( $E_{corr}$ ) [19]. Krzywe polaryzacji wszystkich badanych powłok mają podobny kształt. Można jednak zauważyć przesunięcie zarówno katodowej, jak i anodowej gałęzi krzywej polaryzacji powłok otrzymanych w kąpielach zawierających Pb, Bi i BiSn w kierunku wyższych wartości gęstości prądu oraz nieznaczne przesunięcie potencjału korozyjnego ( $E_{corr}$ ) w kierunku bardziej ujemnych wartości. Potencjały korozyjne powłok otrzymanych w kąpielach zawierających dodatki Pb, Bi i BiSn wynoszą odpowiednio:  $-777,08$  mV,  $-779,67$  oraz  $-781,29$  mV (wzgl. NHE), powłoki te zapewniają więc ochronę protektorową stali. Nieznacznie niższy potencjał tych powłok może jednak wskazywać na wyższą tendencję do korozji w porównaniu z powłoką otrzymaną w kąpeli Zn-AlNi. Powłoki otrzymane w kąpielach zawierających dodatki Pb, Bi i BiSn charakteryzują się również wyższą wartością gęstości prądu korozji ( $j_{corr}$ ). Określone wartości  $j_{corr}$  wynoszą odpowiednio:  $17,90$   $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  dla powłoki otrzymanej w kąpeli Zn-AlNiPb,  $14,26$   $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  dla powłoki otrzymanej w kąpeli Zn-AlNiBi i  $18,84$   $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  dla powłoki otrzymanej w kąpeli Zn-AlNiBiSn. Mniejsze wartości prądu korozji wykazują powłoki otrzymane w kąpeli Zn-AlNi ( $6,24$   $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ; tabela 3). Gęstość prądu korozji ( $j_{corr}$ ) charakteryzuje wielkość ubytku masy zgodnie z prawem Faradaya [28], zatem jego wyższa wartość świadczy o obniżeniu odporności korozyjnej.

Podwyższenie wartości gęstości prądu korozji ( $j_{corr}$ ) powłok może być spowodowane występowaniem na powierzchni powłoki wydzielań zawierających Pb, Bi oraz BiSn. Obecność tych wydzielań ma ogromne znaczenie dla działania korozyjnego, ponieważ Pb, Bi, jak również Sn są bardziej katodowe w stosunku do Zn ( $E^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0,1262$  V,  $E^\circ(\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}) = 0,308$  V,  $E^\circ(\text{Bi}^+/ \text{Bi}) = 0,5$  V,  $E^\circ(\text{Sn}^{+2}/\text{Sn}) = -0,1375$  V,  $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,7618$  V; wzgl. SHE [29]). Korozja elektrochemiczna zachodzi przy zetknięciu dwóch metali różniących się potencjałem elektrodowym i znajdujących się w środowisku

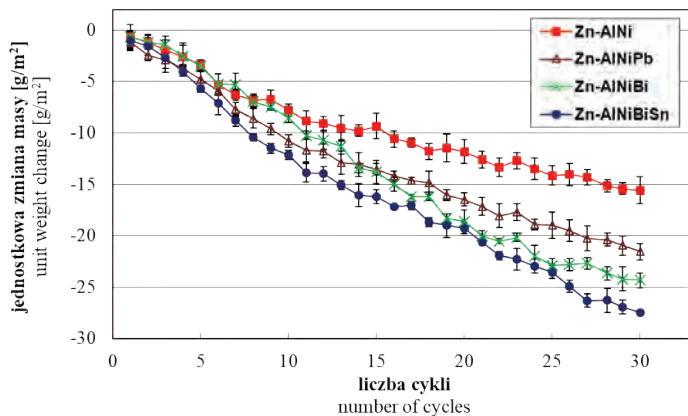
and anode lines to the corrosion potential ( $E_{corr}$ ) [19]. The shape of the polarization curves for all tested coatings shows slight differences. However, it can be seen a shift of both the cathodic and anodic branches of the polarization curve of the coatings obtained in the baths containing Pb, Bi and BiSn towards higher current density values and a slight shift of the corrosion potential ( $E_{corr}$ ) towards more negative values. The corrosion potential of the coatings obtained in the baths containing Pb, Bi and BiSn additives are respectively  $-777.08$  mV,  $-779.67$  and  $-781.29$  mV (vs. NHE) indicating that these coatings provide sacrificial protection for the steel. The slightly lower potential of these coatings, however, may indicate a higher corrosion tendency compared to the coating obtained in the Zn-AlNi bath. The coatings obtained in the baths containing the Pb, Bi and BiSn additives also show a higher value of the corrosion current density ( $j_{corr}$ ). The determined values  $j_{corr}$  are respectively  $17.90$   $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  for the coating obtained in the Zn-AlNiPb bath,  $14.26$   $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  for the coating obtained in the Zn-AlNiBi bath and  $18.84$   $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  for the coating obtained in the Zn-AlNiBiSn bath. Coatings obtained in the Zn-AlNi bath show lower corrosion current values ( $6.24$   $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ; Table 3). The corrosion current density ( $j_{corr}$ ) characterizes the amount of weight loss according to Faraday's law [28]. Therefore, its higher value indicates a reduction in corrosion resistance.

Increasing the value of the corrosion current density ( $j_{corr}$ ) of coatings may be caused by the presence of precipitates containing Pb, Bi and BiSn on the coating surface. The presence of these precipitates is of great importance for the corrosive action, because Pb, Bi as well as Sn are more cathodic to Zn ( $E^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0.1262$  V,  $E^\circ(\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}) = 0.308$  V,  $E^\circ(\text{Bi}^+/ \text{Bi}) = 0.5$  V,  $E^\circ(\text{Sn}^{+2}/\text{Sn}) = -0.1375$  V,  $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.7618$  V; vs. SHE [29]). Electrochemical corrosion occurs when two metals, differing in electrode potential, come into contact with those in the electrolyte environment. This leads to the



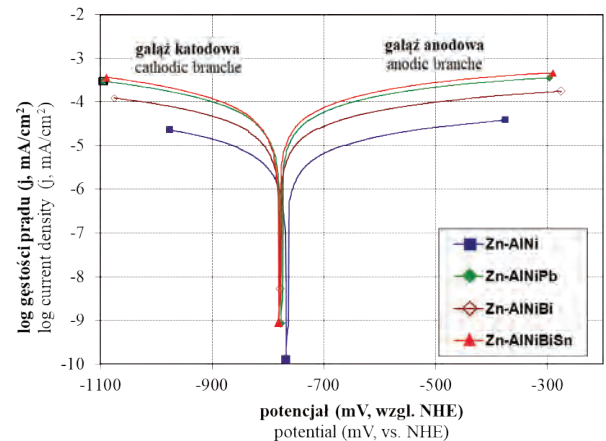
Rys. 12. Powierzchnia powłok otrzymanych w kąpielach: a) Zn-AlNi, b) Zn-AlNiPb, c) Zn-AlNiBi, d) Zn-AlNiBiSn po 30 cyklach ekspozycji w wilgotnej atmosferze zawierającej związku siarki [13–15]

Fig. 12. The appearance of the surface of the coatings obtained in the bath: a) Zn-AlNi, b) Zn-AlNiPb, c) Zn-AlNiBi, d) Zn-AlNiBiSn after 30 cycles of exposure to a humid atmosphere containing sulfur compounds [13–15]



Rys. 13. Jednostkowa zmiana masy powłok otrzymanych w badanych kąpielach podczas ekspozycji w wilgotnej atmosferze zawierającej związku siarki [13–15]

Fig. 13. Dependence of the unit weight change of coatings obtained in the tested baths during exposure to a humid atmosphere containing sulfur compounds [13–15]



Rys. 14. Krzywe polaryzacji anodowej i katodowej badanych powłok w 3,5% roztworze NaCl [13–15]

Fig. 14. Curves of anodic and cathodic polarization of tested coatings in 3.5% NaCl solution [13–15]

Tabela 3. Parametry elektrochemiczne korozji badanych powłok w 3,5% roztworze NaCl [13–15]

Table 3. Electrochemical parameters of corrosion of the tested coatings in a 3.5% NaCl solution [13–15]

Rodzaj powłoki/Type of coating	$E_{corr}$ (mV, wzgl. NHE)/ $E_{corr}$ (mV, vs. NHE)	$j_{corr}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )
Zn-AlNi	-768,37	6,24
Zn-AlNiPb	-777,08	17,90
Zn-AlNiBi	-779,67	14,26
Zn-AlNiBiSn	-781,29	18,84

elektrolitu. Prowadzi to do powstawania ogniw korozyjnych, w których Zn jest anodą, ulegając rozpuszczaniu, natomiast wydzielenia zawierające Pb, Bi oraz BiSn, będąc katodą, znajdują się w stanie raczej pasywnym [30]. W konsekwencji Zn jest zużywany do ochrony protektorowej wydzielen zamiast ochrony podłoża stalowego. Z przeprowadzonych obserwacji można zatem wnioskować, że obecność wydzielen na powierzchni powłok przyspiesza procesy korozyjne już w początkowym okresie eksploatacji.

Wartość potencjału elektrodowego może również tłumaczyć gorszą odporność korozyjną powłok otrzymanych w kąpielach zawierających dodatki Pb, Bi i BiSn w obojętnej mgie solnej oraz w wilgotnej atmosferze zawierającej  $\text{SO}_2$  niż powłok otrzymanych w kąpeli Zn-AlNi bez dodatków stopowych tych metali.

#### 4. Podsumowanie

Przeprowadzone badania pozwalają na określenie synergicznego wpływu dodatków Al, Ni, Pb, Bi i Sn do kąpeli cynkowej na mikrostruk-

formation of corrosion cells in which Zn is the anode and dissolves, while the precipitates containing Pb, Bi and BiSn, being a cathode, are in a rather passive state [30]. Consequently, the zinc is used to protect the precipitates rather than to protect the steel substrate. Therefore, it can be concluded from the observations that the presence of precipitates on the surface of the coatings will accelerate the corrosion processes already in the initial period of their operation.

The value of the electrode potential may also explain the worse corrosion resistance of coatings obtained in baths containing Pb, Bi and BiSn additives in neutral salt spray and in a humid atmosphere containing  $\text{SO}_2$  compared to the corrosion resistance of coatings obtained in Zn-AlNi bath without alloying additives of these metals.

#### 4. Conclusion

Results obtained showed the synergistic effect of Al, Ni, Pb, Bi and Sn additives in the zinc bath on the microstructure and corrosion



turę i odporność korozyjną powłok. Powłoki otrzymane w kąpielach zawierających dodatki Pb, Bi i BiSn charakteryzowały się gorszą odpornością korozyjną w porównaniu z powłoką otrzymaną w kąpeli Zn-AlNi niezawierającej tych dodatków stopowych. W przeprowadzonych testach korozyjnych w obojętnej mgie solnej oraz wilgotnej atmosferze zawierającej SO<sub>2</sub> powłoki te wykazały większe jednostkowe zmiany masy. Po zakończeniu badań w komorze solnej stwierdzono punktowe przebicia powłok do podłoża, mimo że miały zbliżoną grubość do powłoki otrzymanej w kąpeli Zn-AlNi. Badania potencjodynamiczne powłok otrzymanych w kąpielach zawierających dodatki Pb, Bi i BiSn wykazały wyższą wartość prądu korozji oraz przesunięcie potencjału korozji do bardziej elektrojennych wartości.

W strukturze powłok otrzymanych w kąpielach zawierających dodatki Pb, Bi i BiSn stwierdzono występowanie wydzielań tych metali, zlokalizowanych na powierzchni w warstwie zewnętrznej powłoki oraz w warstwie fazy międzymetalicznej ζ. Obecność wydzielań Pb, Bi oraz BiSn może powodować powstawanie lokalnych ogniw korozyjnych, co jest przyczyną obniżenia odporności korozyjnej powłok.

#### Podziękowania

Badania zostały wykonane w ramach projektu Czech Technical University: SGS22/156/OHK2/3T/12 – Wpływ obróbki powierzchni na jakość technologii produkcji.

resistance of the coatings. The coatings obtained in the baths containing the Pb, Bi and BiSn additives showed worse corrosion resistance compared to the coating obtained in the Zn-AlNi bath without these alloying additives. In the conducted corrosion tests in neutral salt spray and humid atmosphere containing SO<sub>2</sub>, these coatings showed greater unit weight changes. After completing the tests in the salt spray chamber, point breakthroughs of the coating to the substrate were found, despite the fact that they had a thickness similar to the coating obtained in the Zn-AlNi bath. Potentiodynamic tests of coatings obtained in baths containing Pb, Bi and BiSn additives showed a higher value of the corrosion current and a shift of the corrosion potential to more electronegative values.

In the structure of the coatings obtained in the baths containing Pb, Bi and BiSn additives, the occurrence of precipitates of these metals located on the surface in the outer layer of the coating and in the intermetallic phase layer ζ was found. The presence of Pb, Bi and BiSn precipitates may cause the formation of local corrosion cells, which reduces the corrosion resistance of the coatings.

#### Acknowledgements

Research was supported by Czech Technical University project: SGS22/156/OHK2/3T/12 – Influence of surface treatments on the quality of production technologies.

#### BIBLIOGRAPHY

- 1] F.C. Porter. 1991. *Zinc Handbook: Properties Processing and Use in Design*. New York: Marcel Dekker.
- 2] D. Jędrzejczyk, W. Skotnicki. 2021. "Comparison of the Tribological Properties of the Thermal Diffusion Zinc Coating to the Classic and Heat Treated Hot-Dip Zinc Coatings". *Materials* 14 (7): 1655. DOI: 10.3390/ma14071655.
- 3] D. Jędrzejczyk. 2012. "Effect of High Temperature Oxidation on Structure and Corrosion Resistance of the Zinc Coating Deposited on Cast Iron". *Archives of Metallurgy and Materials* 57: 145–154. DOI: 10.2478/v10172-012-0003-x.
- 4] M. Suliga, R. Wartacz. 2019. "The Influence of the Angle of Working Part of Die on the Zinc Coating Thickness and Mechanical Properties of Medium Carbon Steel Wires". *Archives of Metallurgy and Materials* 64 (4): 1295–1299. DOI: 10.24425/amm.2019.130093.
- 5] H. Kania, P. Liberski. 2014. "The Structure and Growth Kinetics of Zinc Coatings on Link Chains Produced of the 23MnNiCrMo5-2 Steel". *Solid State Phenomena* 212: 145–150. DOI: 10.4028/www.scientific.net/SSP.212.145.
- 6] International Lead and Zinc Study Group (ILZSG). <http://www.ilzsg.org/static/enduses.aspx?from=1> (dostęp: 31.01.2020).
- 7] H. Kania, J. Mendala, J. Kozuba, M. Saternus. 2020. "Development of Bath Chemical Composition for Batch Hot-Dip Galvanizing – A Review". *Materials* 13 (18): 4168. DOI:10.3390/ma13184168.
- 8] N.-Y. Tang. 1995. "Alternative Description of Dross Formation when Galvanizing Steels in Zinc-Nickel Baths". *Journal of Phase Equilibria* 16 (2): 110–112.
- 9] R.P. Krepski. 1985. "The Influence of Lead in After-Fabrication Hot Dip Galvanizing". *Proceedings of 14th International Galvanizing Conference*. Munich: Zinc Development Association: 6/6–6/12.
- 10] M. Gagné. 1999. "Hot-Dip Galvanizing with Zinc-Bismuth Alloys". *Metall* 53 (5): 269–271.
- 11] A. Marek. 2022. "Hot Dip Zn-5Al Coatings with Improved Corrosion Resistance of Reinforcement Steel". *Metalurgija* 61 (2): 389–391.
- 12] J. Mendala. 2011. "Influence of the Cooling Method on the Structure of 55AlZn Coatings". *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* 22 (1): 012004. DOI: 10.1088/1757-899X/22/1/012004.
- 13] H. Kania, M. Saternus, J. Kudláček. 2020. "Impact of Bi and Sn on Microstructure and Corrosion Resistance of Zinc Coatings Obtained in Zn-AlNi Bath". *Materials* 13 (17): 3788. DOI: 10.3390/ma13173788.
- 14] H. Kania, M. Saternus, J. Kudláček. 2020. "Structural Aspects of Decreasing the Corrosion Resistance of Zinc Coating Obtained in Baths with Al, Ni, and Pb Additives". *Materials* 13 (2): 385. DOI: 10.3390/ma13020385.
- 15] H. Kania, M. Saternus, J. Kudláček, J. Svoboda. 2020. "Microstructure Characterization and Corrosion Resistance of Zinc Coating Obtained in a Zn-AlNiBi Galvanizing Bath". *Coatings* 10 (8): 758. DOI: 10.3390/coatings10080758.
- 16] Z. Moser, L. Zabdyy, W. Gašior, J. Salawa, W. Zakulski. 1994. "The Pb-Zn (Lead-Zinc) System". *Journal of Phase Equilibria* 15 (6): 643–649. DOI: 10.1007/BF02647640.
- 17] T.B. Massalski. 1990. *Binary Alloy Phase Diagrams*. Materials Park, Ohio: ASM International.
- 18] J. Vizdal, M.H. Braga, A. Kroupa, K.W. Richter, D. Soares, L.F. Malheiros, J. Ferreira. 2007. "Thermodynamic Assessment of the Bi-Sn-Zn System". *Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry* 31: 438–448. DOI: 10.1016/j.calphad.2007.05.002.
- 19] R.G. Kelly, J.R. Scully, D.W. Shoesmith, R.G. Buchheit. 2003. *Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering*. New York: Marcel Dekker.
- 20] B.J. Lee, C.S. Oh, J.H. Shim. 1996. "Thermodynamic Assessment of the Sn-In and Sn-Bi Systems". *Journal of Electronic Materials* 25 (6): 983–991. DOI: 10.1007/BF02666734.
- 21] S.G. Fries, H.L. Lukas. 1998. *System Sn-Zn*. In: I. Ansara, A.T. Dinsdale, M.H. Rand (eds.). *Cost 507: Thermochemical Database for Light Metal Alloys* 2: 288.
- 22] H. Ohtani, M. Miyashita, K. Ishida. 1999. "Thermodynamic Study of Phase Equilibria in the Sn-Ag-Zn System". *Journal of the Japan Institute of Metals and Materials* 63 (6): 685–694. DOI: 10.2320/jinstmet1952.63.6\_685.
- 23] H. Okamoto. 2010. "Bi-Sn (Bismuth-Tin)". *Journal of Phase Equilibria and Diffusion* 31 (2): 205. DOI: 10.1007/s11669-010-9659-y.
- 24] D.V. Malakhov. 2000. "Thermodynamic Assessment of the Bi-Zn System". *Calphad* 24 (1): 1–14.
- 25] D. Kopyciński. 2010. "The Shaping of Zinc Coating on Surface Steels and Ductile Iron Casting". *Archives of Foundry Engineering* 10 (1): 463–468.
- 26] H. Kania, J. Sipa. 2019. "Microstructure Characterization and Corrosion Resistance of Zinc Coating Obtained on High-Strength Grade 10.9 Bolts Using a New Thermal Diffusion Process". *Materials* 12 (9): 14000. DOI:10.3390/ma12091400.
- 27] X.G. Zhang. 2013. *Corrosion and Electrochemistry of Zinc*. New York: Springer-Verlag.
- 28] M. Kutz (ed.). 2005. *Handbook of Environmental Degradation of Materials*. Oxford: William Andrew Publishing.
- 29] D.R. Lide (ed.). 2010. *CRC Handbook of Chemistry and Physics: 90th Edition*. Boca Raton, Florida: Taylor and Francis Group.
- 30] J.O'M. Bockris, A.K.N. Reddy. 1998. *Modern Electrochemistry*. New York: Kluwer Academic-Plenum Publishers.



**BARTOSZ KOPYCIŃSKI**

ORCID: 0000-0002-8317-0552

Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Inżynierii Materiałów Polymerowych i Barwników,  
Centrum Farb i Tworzyw, Gliwice**ALICJA DUDA**

ORCID: 0000-0003-4873-9122

Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Metali Nieżelaznych,  
Centrum Materiałów Proszkowych i Kompozytowych, Gliwice

DOI: 10.15199/40.2022.7.2

# Anthocyanins – corrosion inhibitors straight from nature

## Antocyjany – inhibitory korozji prosto z natury

*The growing environmental awareness is also reflected in the area of corrosion protection. Due to their full renewable nature and environmentally friendly profile, anthocyanins are undoubtedly a group of compounds that perfectly fit into the current trends related to the search for new, green corrosion inhibitors. In this article, the state of the art in the use of anthocyanin-rich plant extracts as corrosion inhibitors was briefly reviewed. Based on the results of works published in the past decade, the most important information about the protection of metal materials with the use of these compounds has been presented. The key results of analyzes enabling the monitoring of corrosion processes were described. The mechanism of inhibition of corrosive destruction, identical for anthocyanins, has been explained in an accessible way. Because of the specificity of their chemical structure, anthocyanins have the ability to strongly adsorb on the metal surface. Bonded to the substrate, they form a protective layer with a barrier effect. Anthocyanins play the role of mixed inhibitors, simultaneously inhibiting anode and cathode processes with an efficiency of up to 90%.*

**Keywords:** corrosion, corrosion inhibitors, anthocyanins, green chemistry

*Rosnąca świadomość ekologiczna znajduje odbicie również w sektorze ochrony przed korozją. Z uwagi na pełną odnawialność oraz przyjazny dla środowiska profil grupą związków doskonale wpisujących się w aktualne trendy związane z poszukiwaniem nowych, zielonych inhibitorów korozji są bez wątpienia antocyjany. W niniejszym artykule dokonano krótkiego przeglądu aktualnego stanu wiedzy w zakresie stosowania ekstraktów roślinnych bogatych w antocyjany w charakterze inhibitorów korozji. Korzystając z wyników prac opublikowanych w ostatniej dekadzie, przybliżono najważniejsze informacje dotyczące ochrony materiałów metalowych z wykorzystaniem tych związków. Przedstawiono kluczowe wyniki analiz umożliwiających monitorowanie procesów korozyjnych. W przystępny sposób wyjaśniono właściwy dla antocyjanów mechanizm inhibicji niszczenia korozyjnego. Ze względu na swoistość struktury chemicznej antocyjany wykazują zdolność do silnej adsorpcji na powierzchni metalu. Związane z podłożem, tworzą warstwę ochronną o działaniu barierowym. Antocyjany pełnią funkcję inhibitorów mieszanych, hamując równocześnie procesy anodowe i katodowe z wydajnością sięgającą nawet 90%.*

**Słowa kluczowe:** korozja, inhibitory korozji, antocyjany, zielona chemia

### 1. Introduction

Despite the dynamic development of technical sciences, the phenomenon of corrosion is still a real problem that both specialists and household users have to struggle with. There are many methods of corrosive processes prevention. They mainly concern metal materials which, due to their specificity, are most easily oxidized and damaged by corrosion. A commonly used form

of corrosion protection is zinc cathodic protection. In industrial practice, not only galvanization is distinguished (i.a. in hot dip or electro processes) [1], but also the application of epoxy paint coatings rich in zinc dust [2]. In order to increase the efficiency of such coating systems, they are increasingly enriched with additives of nanometric carbon materials, such as carbon nanotubes or graphene and its oxide [3]. Sometimes the matrix is modified by the addition of conductive polymers, e.g. polyaniline

**Mgr inż. Bartosz Kopyciński** – absolwent inżynierii materiałowej na Wydziale Mechanicznym Technologicznym Politechniki Śląskiej w Gliwicach. Zatrudniony w Centrum Farb i Tworzyw Łukasiewicz – IMPiB. Członek Grupy Badawczej Farb i Tworzyw. Zajmuje się wytwarzaniem i badaniem wyrobów lakierowych oraz kompozytów polimerowych.

**M.Sc. Eng. Bartosz Kopyciński** – a graduate of materials engineering at the Faculty of Mechanical Engineering of the Silesian University of Technology in Gliwice. Employed at the Paints and Plastics Center at Łukasiewicz – IMPiB. Member of the Paints and Plastics Research Group. He is involved in the manufacturing and testing of paints, varnishes and polymer composites.

**Mgr inż. Alicja Duda** – absolwentka technologii chemicznej na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej w Gliwicach. Pracuje w Centrum Materiałów Proszkowych i Kompozytowych Łukasiewicz – IMN. Należy do Grupy Badawczej Mikro- i Nanoproszków, w której zajmuje się wytwarzaniem i badaniem własności fizykochemicznych kompozytowych materiałów proszkowych.

**M.Sc. Eng. Alicja Duda** – a graduate of chemical technology at the Faculty of Chemistry of the Silesian University of Technology in Gliwice. Working at the Powder and Composite Materials Center at Łukasiewicz – IMN. Belonging to the Micro- and Nanopowders Research Group, where she deals with the manufacturing and testing physicochemical properties of composite powder materials.

■ Otrzymano / Received: 1.06.2022. Przyjęto / Accepted: 5.07.2022

materials protection  
 natural dyes anhtocyanins  
 corrosion inhibitors  
 green chemistry  
 materials engineering plants extracts  
 corrosion

Fig. 1. Anthocyanins as a corrosion inhibitors – keywords cloud

Rys. 1. Antocyjany jako inhibitory korozji – chmura słów kluczowych

or polypyrrole [4]. However, due to the confirmed harmfulness of zinc and the doubts arising from the use of materials in the nanoscale, solutions that are more environmentally- and user-friendly are being sought [5, 6]. The use of materials based on natural resources, especially those derived from renewable sources, is promoted. One of the intensively developed areas of corrosion protection is the so-called 'green corrosion inhibitors'. This concept focuses on the use of materials of biological origin, primarily plant extracts, as inhibitors of corrosive processes. In recent years, the use of substances including anthocyanins has been proposed for this purpose. Due to their low price, easy availability and complete renewal of raw materials, anthocyanin-rich extracts can be an interesting alternative to traditionally used corrosion inhibitors, worth attention and further research [7].

This review presents the current state of the art of anthocyanin-rich extracts application as corrosion inhibitors. Scientific publications from less than a past decade were discussed. The literature overview was performed based on widely known and available research databases such as ScienceDirect and Google Scholar with the use of carefully selected main keywords. The cloud containing words connected with the use of anthocyanins for corrosion protection is shown in Fig. 1.

## 2. Methods of corrosive processes monitoring

Among the known methods for monitoring the processes of corrosion destruction, in the context of the use of corrosion inhibitors, three methods are worth mentioning [8].

First of them, weight loss method (WL), records the change in weight of the samples when they are immersed in the test solution. The use of this method does not require large financial outlays, it is simple and widely used by researchers. It allows to determine the efficiency of corrosion inhibition  $IE$  and corrosion rate  $CR$  according to the formulas below:

$$CR = \frac{W \cdot K}{\rho \cdot A \cdot t} , \quad (1)$$

where:

$W$  – weight loss of the specimen in the test solution,

$K$  – constant defines the units for the  $CR$ ,

$\rho$  – alloy density,

$A$  – exposed area,

$t$  – exposure time;

$$IE_{WL} = \frac{W^* - W}{W^*} \cdot 100 , \quad (2)$$

where:

$W^*$  – weight loss of the specimen in the blank solution,

$W$  – weight loss of the specimen in the inhibited solution.

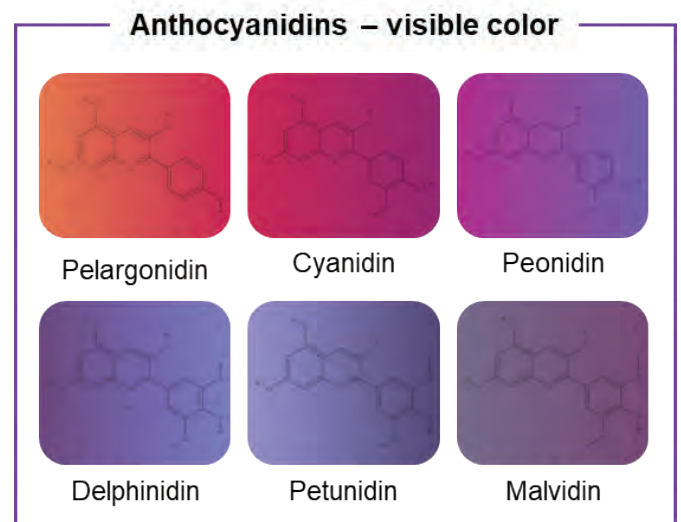


Fig. 2. Visible color of chosen anthocyanidins

Rys. 2. Widzialny kolor wybranych antocyjanidynów

The next two methods – electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and potentiodynamic polarization (PDP) – are classified as electrochemical tests, which require the use of specialized hardware and software as well as an appropriate electrode system. Their use also makes possible to determine i.a. efficiency of corrosion inhibition  $IE$ , according to the formulas:

$$IE_{EIS} = \frac{R_{ct} - R_{ct}^*}{R_{ct}} \cdot 100 , \quad (3)$$

where:

$R_{ct}^*$  – charge transfer resistance of the blank solution,

$R_{ct}$  – charge transfer resistance of the inhibited solution;

$$IE_{PDP} = \frac{I_{corr}^* - I_{corr}}{I_{corr}^*} \cdot 100 , \quad (4)$$

where:

$I_{corr}^*$  – corrosion current density of the blank solution,

$I_{corr}$  – corrosion current density of the inhibited solution.

## 3. What is known about anthocyanins?

Some fruits, vegetables and flowers appear in the pink-purple-navy-blue-orange-red spectrum, but why is that so? This is due to the presence of anthocyanins in the vacuoles of plant tissues. Anthocyanins are plant dyes that are included in the group of flavonoids. As glycosides, they consist of a sugar residue combined with a non-sugar part, the so-called aglycone, in this case – an anthocyanidin – which is responsible for the color of the entire compound. The best known and described are anthocyanidins which carbon skeleton is substituted with glycosidic linkage at positions 3 and 5 [9]. Examples of the mentioned compounds are presented in Fig. 2 [10]. The visible color that anthocyanin-rich plants acquire depends on the type of substitution of the molecule, including, especially, the number and the type of sugar component as well as the presence of hydroxyl or aromatic and aliphatic carboxyl groups [11]. Anthocyanins are chemical compounds with strong antioxidant properties. They are well soluble in water and undergo discoloration at high temperatures. So far, depending on the source of information, the occurrence of 500 to 700 types of anthocyanins has been confirmed [10, 12]. Apart from the decorative function and attracting pollinators, the role of anthocyanins is primarily to protect the plant against the damaging effects of sunlight [13].

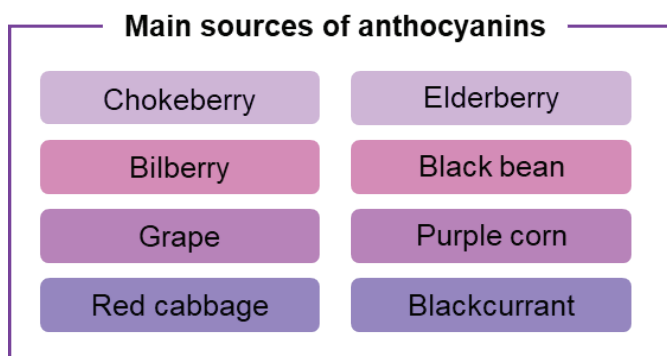


Fig. 3. Examples of anthocyanin-rich plants

Rys. 3. Przykłady roślin bogatych w antocyjany

The list of most important fruits and vegetables rich in anthocyanins is shown in Fig. 3 [14].

Anthocyanins have many applications in various fields of science and industry. On an industrial scale, they are most often used as food colorants [15]. Due to their ability to change color in environments with different pH, they are recently applied for monitoring the freshness of packaged food. Anthocyanins are encapsulated in the films predominantly made from biodegradable polymers, which are cut and placed on the lids of containers, e.g. with raw meat. The change in the color of the indicator informs about the level of food suitability for consumption [16]. In addition, the beneficial health effects of anthocyanins, especially anticancer, -obesity, -diabetes or cardio- and neuroprotective are emphasized by the scientific community [17].

#### 4. Anthocyanins as green corrosion inhibitors

The use of compounds of natural origin in the inhibition of corrosive processes is widely known and discussed in the literature. Plant extracts [18] and amino acids [19] are intensively studied. Recently, the application of drugs [20] and even partially zoonotic secretions, e.g. propolis [21] is under discussion. Nevertheless, the use of anthocyanins as corrosion inhibitors is a rather new phenomenon. The following part of the article presents the most important publications on this subject, which appeared in the past decade.

To fully understand the validity of using anthocyanins as corrosion inhibitors, an explanation of their possible mechanism of action should be given. In his research, Sing suggests that the ability of anthocyanins to inhibit corrosive processes is the result of the adsorption of their molecules on the metal surface [22]. This thesis was confirmed by the research conducted by Abiola, who believes that with an increase in the concentration of anthocyanins, the number of their particles deposited on the metal surface is also higher, which makes access of the corrosive medium to the substrate difficult and impedes the metal destruction process [23].

Hadisaputra in his research attempts a theoretical explanation of the phenomenon of corrosion inhibition by anthocyanins, and tries to indicate which of the most popular anthocyanins is most effective. The author explains that anthocyanins show the ability to bond on the metal surface by the interaction of oxygen heteroatoms and  $\pi$ - $\pi$  bonds because they have  $\pi$ -electron in multiple bonds and electronegative functional in their structures. Their structure favors the arising of inhibitor-metal complexes, which, in the processes of chemical or physical adsorption, form a protective layer with a barrier effect. Moreover, anthocyanins act

as mixed inhibitors that inhibit at the same time cathodic and anodic electrode processes. They are able to being both electron donors and acceptors. According to the results of the above studies, delphinidin is the most effective corrosion inhibitor [24].

The results of selected studies on the use of anthocyanins as corrosion inhibitors are presented below, along with their division into the source of occurrence in nature.

##### *Red cabbage*

Al-Moubaraki has presented studies on the corrosion inhibition ability of extracts obtained from red cabbage leaves. WL, EIS and PDP measurements were conducted on mild steel, with the composition of Fe 98.81%, C 0.25%, Mn 0.48%, Si 0.30%, Ni 0.04%, Cr 0.06%, Mo 0.02%, S 0.021%, P 0.019% in test solutions containing 1 M HCl or 0.33 M  $H_3PO_4$  with the addition of different concentrations (1 ÷ 12.5%) of red cabbage leaves extracts. WL analysis was carried out in test solutions at 30°C in different immersion times (30, 60, 90, 120 and 150 min). The steel specimen's area was 0.795 cm<sup>2</sup>. On the basis of the measurements, it was shown that the corrosion resistance of mild steel was higher with the increase in the concentration of the extract. For the solutions containing 12.5% of red cabbage extract, the maximum value of corrosion inhibition efficiency was stated at 87 and 80% for HCl and  $H_3PO_4$ , respectively. It is suggested that the high corrosion inhibition efficiency of red cabbage leaves extract in HCl solution is due to the so-called joint adsorption between the anthocyanin cations and Cl<sup>-</sup> ions. As a result, the cationic species of anthocyanins act as a protection of the steel surface from being attacked by corrosive agents [25].

##### *Grape*

Furtado reported a research on the anti-corrosive activity of grape peel extracts obtained from the waste from the wine industry. The efficiency of steel corrosion inhibition was assessed in test solutions containing extracts at a concentration of 0.6, 1.0, 2.0 and 4.0 g/L in a 1 M HCl environment. Carbon steel specimens with the chemical composition of Fe 98.1%, C 0.280%, Mn 1.220%, Si 0.280%, P 0.016%, S 0.002%, Ni 0.010%, Mo 0.110% and an area of 5.85 cm<sup>2</sup> were used. For test solutions containing various concentrations of extracts, WL measurements lasting 24 hours at 30°C were carried out. Here, the maximum efficiency of corrosion inhibition was stated at the level of up to 84%. It was also shown that with the increase of the reaction temperature to 60°C, the inhibition efficiency decreased to 69%. In the next step, on the basis of the WL analyses, the effect of the addition of KI at a concentration of 10, 15, 20 mM to the grape extract on the corrosion inhibition efficiency of carbon steel was assessed. It has been shown that the addition of 20 mM KI to 4.0 g/L of the extract results in an increase of corrosion inhibition to 95% at 50°C. Based on these measurements, the system showing the best performance was selected and subjected to additional analysis by means of electrochemical techniques EIS and PDP, which showed a corrosion inhibition efficiency of 90 and 79%, respectively. Based on the authors' conclusions, the mechanism of action of inhibitors in the form of anthocyanin-rich grape extracts and their combinations with KI is based on the presence of physical adsorption and electrostatic interactions on the surface of the tested steel [26].

##### *Garcinia indica*

In his research, Thomas focused on assessing the effectiveness of the 10% water extract of *Garcinia indica* Choisy fruit as a mild steel corrosion inhibitor in the HCl environment. The extract was obtained from the dried and powdered peel of *Garcinia indica* fruit rich in i.a. cyanidin 3-sambubioside, cyanidin 3-glucoside, garcinol, polyisoprenylated benzophenone and hydroxycitric acid. The tests were carried out on steel with a chemical composition of Fe

98.75%, C 0.20%, Mn 1.0%, P 0.03% and S 0.02%, in acidic solutions containing from 1 to 4% of the extract. Specimen's area was 3.6 cm<sup>2</sup> for WL and 1 cm<sup>2</sup> for EIS and PDP methods. Based on the methods of weight loss (lasting from 24 to 96 hours) and electrochemical methods, it was shown that *Garcinia indica* extract has an inhibition efficiency of corrosion processes of 93% in 0.5 M and 87% in 1 M HCl at 30°C. The temperature increase to 60°C resulted in a decrease of the inhibition efficiency to 80% for 1 M HCl. The author suggests that, in line with the Langmuir isotherm, the action of the *Garcinia indica* aqueous extract is based on the adsorption of the inhibitor

molecules in the form of oxonium ion on the mild steel substrate and the formation of barrier protection through electron donation and acceptance, which is favored by the presence of free –OH groups and bonds type  $\pi$ . The decrease in the corrosion inhibition efficiency observed during the extension of the WL test time may result in the desorption of the protective layer of the extract [27].

The above studies were continued and their modification included enrichment of *Garcinia indica* extract with the addition of KI in the amount of 50, 100 and 200 ppm. The research methodology remained the same. WL, EIS and PDP analyzes were carried

**Table 1. Best results of corrosion processes measurements obtained by WL, EIS and PDP methods for the reviewed research**

**Tabela 1. Najlepsze rezultaty pomiarów procesów korozyjnych uzyskane z użyciem metod WL, EIS oraz PDP w omawianych pracach**

Plant	Substrate	Solution	CR	IE <sub>WL</sub>	IE <sub>EIS</sub>	IE <sub>PDP</sub>	Ref.
Red cabbage	mild steel	1 M HCl	0.126 g/cm <sup>2</sup> ·min C <sub>ext.</sub> = 12.5% t = 2.5 h T = 30°C	84.56% C <sub>ext.</sub> = 12.5% t = 2.5 h T = 30°C	87.34% C <sub>ext.</sub> = 12.5% T = 30°C	85.19% C <sub>ext.</sub> = 12.5% T = 30°C	[25]
Red cabbage	mild steel	0.33 M H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0.097 g/cm <sup>2</sup> ·min C <sub>ext.</sub> = 12.5% t = 2.5 h T = 30°C	76.51% C <sub>ext.</sub> = 12.5% t = 2.5 h T = 30°C	80.33% C <sub>ext.</sub> = 12.5% T = 30°C	77.24% C <sub>ext.</sub> = 12.5% T = 30°C	[25]
Grape	medium carbon steel	1 M HCl	1.21 mm/year C <sub>ext.</sub> = 4 g/L t = 24 h T = 30°C	83.81% C <sub>ext.</sub> = 4 g/L t = 24 h T = 30°C	66.19% C <sub>ext.</sub> = 4 g/L T = 50°C	59.95% C <sub>ext.</sub> = 4 g/L T = 50°C	[26]
Grape	medium carbon steel	1 M HCl	N/A	N/A	89.97% C <sub>ext.</sub> = 4 g/L 20 mM KI T = 50°C	79.01% C <sub>ext.</sub> = 4 g/L 20 mM KI T = 50°C	[26]
<i>Garcinia indica</i> Choisy	mild steel	1 M HCl	0.3472 mg/cm <sup>2</sup> ·h C <sub>ext.</sub> = 4% t = 48 h T = N/A	97.33% C <sub>ext.</sub> = 3% t = 24 h T = N/A	87.42% C <sub>ext.</sub> = 4% T = 30°C	89.40% C <sub>ext.</sub> = 4% T = 30°C	[27]
<i>Garcinia indica</i> Choisy	mild steel	1 M HCl	0.4074 mg/cm <sup>2</sup> ·h C <sub>ext.</sub> = 3% 200 ppm KI t = 24 h T = RT	96.08% C <sub>ext.</sub> = 3% 200 ppm KI t = 24 h T = RT	89.05% C <sub>ext.</sub> = 4% 200 ppm KI T = 30°C	90.32% C <sub>ext.</sub> = 4% 200 ppm KI T = 30°C	[28]
Cherry	mild steel	1 M HCl	0.42 mg/cm <sup>2</sup> ·h C <sub>ext.</sub> = 800 mg/L t = 48 h T = 25°C	94.44% C <sub>ext.</sub> = 800 mg/L t = 48 h T = 25°C	93.76% C <sub>ext.</sub> = 800 mg/L T = 25°C	94.94% C <sub>ext.</sub> = 800 mg/L T = 25°C	[29]
Purple rice	mild steel	1 M HCl	25.10 mm/year C <sub>ext.</sub> = 200 mg/L t = 72 h T = 28°C	88.17% C <sub>ext.</sub> = 200 mg/L t = 72 h T = 28°C	90.64% C <sub>ext.</sub> = 200 mg/L T = N/A	89.12% C <sub>ext.</sub> = 200 mg/L T = N/A	[30]
Purple rice	mild steel	0.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	26.35 mm/year C <sub>ext.</sub> = 200 mg/L t = 72 h T = 28°C	87.73% C <sub>ext.</sub> = 200 mg/L t = 72 h T = 28°C	89.66% C <sub>ext.</sub> = 200 mg/L T = N/A	88.86% C <sub>ext.</sub> = 200 mg/L T = N/A	[30]
<i>Tradescantia spathacea</i> Sw.	mild steel	1 M HCl	0.00412 g/cm <sup>2</sup> ·h C <sub>ext.</sub> = 40 ppm t = 6 h T = 50°C	97.4% C <sub>ext.</sub> = 40 ppm t = 6 h T = 50°C	98.6% C <sub>ext.</sub> = 40 ppm T = 50°C	98.2% C <sub>ext.</sub> = 40 ppm T = 50°C	[32]

out in a 1 M HCl solution. It was shown that adding 200 ppm KI to 4% *Garcinia indica* extract contributes to the corrosion inhibition efficiency reaching 90% at 30°C and 81% at 60°C. The obtained results confirm the synergistic action of the applied system of mixed inhibitors through charge transfer and – to a large extent – physical adsorption of the inhibitor on a metal substrate [28].

#### Cherry

Another study on plant extracts rich in anthocyanins and their potential application as corrosion inhibitors was reported by Teng. The author has proposed the use of cherries extracts as a factor preventing corrosion of tested steel in a 1 M HCl environment. In the above studies, the corrosivity of mild steel in an inhibitor environment of acidified ethanol cherry extract was analyzed. Chemical composition of metal substrate was Fe 99.757%, C 0.068%, Mo 0.066%, Cr 0.045%, Mn 0.039%, P 0.024%, S 0.001%. The anthocyanins content in the test solutions was 200, 400, 600 and 800 mg/L, respectively. Samples with dimensions  $2.0 \times 1.0 \times 0.2$  cm and 1.0 cm were subjected to the WL, EIS and PDP standard tests. It was shown that the inhibition efficiency of corrosion processes was maintained at the level of approximately 70% for 200 mg/L extract to even 94% for 800 mg/L extract at 25°C. It was confirmed that the cherry extract acts as a mixed corrosion inhibitor which particles, based on the donor-acceptor mechanism, strongly and densely adhere to the steel surface creating barrier protection [29].

#### Purple rice

Pal presented studies on the behavior of purple rice bran extracts as corrosion inhibitors for boiler quality steel ASTM A-537 grade B with a chemical composition of Fe 97.06%, C 0.24%, S 0.025%, Cu 0.38%, Si 0.55%, Mn 1.72%, P 0.025% in acidic environments. 1 M HCl and 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> with the addition of extracts at a concentration of 50, 100, 150 and 200 mg/L were used as test solutions. Measurements of the WL carried for 72 h at room temperature, as well as EIS and PDP, were carried out. Conducted experiments have shown that purple rice bran extracts are able to effectively reduce the corrosion of the tested steel samples in both solutions of HCl and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and that inhibition efficiency was rising with an increasing concentration of extracts. On the basis of the above-mentioned methods, corrosion inhibition efficiency for purple rice bran extract was 91% and 90% in HCl and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> environments. The results have indicated that purple rice bran extracts are efficient in reducing the susceptibility to corrosion of the boiler quality steel in acidic environments [30].

#### Ornamental plants

In addition to vegetables and fruits, flowers are another source of anthocyanins. Apart from anthocyanins, they also contain carotenoids that determine their color. As with the examples discussed previously, the flower extracts also act as mixed corrosion inhibitors. The above-mentioned subject was summarized in a short review [31]. This work, discusses the results of several dozen studies dedicated to corrosion tests of steel and aluminum alloys conducted with the use of flower extracts, e.g. from *Rosa × damascena* Mill. or *Gloriosa superba* L. in the HCl or H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> environment. Here, the efficiency of corrosion inhibition up to 90% was noted.

Interesting research with the use of freeze-dried water extract of *Tradescantia spathacea* Sw. leaves was carried out by Mukhopadhyay [32]. As in the previous works, using the WL, EIS and PDP methods, the inhibition efficiency of corrosive processes in a 1 M HCl solution for mild steel (C 0.07%) containing alloying additives such as Cu 0.115%, Mn 0.46%, P 0.06%, Ni 0.038%, Cr 0.034%, Mo 0.007%, Co 0.005%, V 0.004%, Al 0.002%, Ti 0.002% and Nb 0.0001%. The best results were obtained with the concen-

tration of the extract at the level of 40 ppm at the temperature of 50°C, i.e. IE of about 97%. The mixed mechanism of inhibition of the above extract, the particles of which are chemically and physically adsorbed on the metal surface, was confirmed again.

The results of corrosion measurements reported in the above-mentioned works are summarized in Table 1. The best results obtained during the tests with the WL, EIS and PDP methods are presented.

## 5. Summary and perspectives

The trend of looking for environmentally friendly industrial solutions is still alive. This can be seen especially in areas bordering on chemistry and materials science. New methods of processing/syntheses enabling the use of plant raw materials to obtain ecological fillers, plasticizers, oligomers or thickening agents are constantly sought. Both industry and science representatives are committed to the maximum replacement of fossil sources in the petrochemical industry. The same applies to looking for inhibitors of corrosion processes coming straight from nature.

According to the information provided in earlier parts of this article, anthocyanins may be natural corrosion inhibitors. These compounds, included in the group of flavonoids, show the effectiveness of inhibiting corrosion processes reaching even 90%. As mixed inhibitors, they simultaneously inhibit cathode and anode processes. Satisfactory results obtained during the study of anthocyanins by WL, EIS and PDP methods suggest that anthocyanins may be a real alternative to traditionally used mixed inhibitors such as amines, nitriles, thiols, sulfides or thiocarbamides. Moreover, they are widely available, non-toxic and fully renewable.

The search for new green corrosion inhibitors in the coming years should take two directions. The first one involves the use of invasive plants. This solution has a double benefit – it guarantees the high availability of raw materials and regulates the negative impact of expansive species on the functioning of endangered ecosystems. The second solution is to use the waste from the food industry or only plants that cannot be consumed by humans and animals for various reasons. How will the fate of plant corrosion inhibitors go? We do not know this, but the growing number of publications on the application of plant compounds in protection against corrosion allows us to believe that this topic will be constantly developed. After all, nature can still be a source of inspiration – that should be remembered.

## BIBLIOGRAPHY

- [1] Zhen Yu, Jiming Hu, Huimin Meng. 2020. "A Review of Recent Developments in Coating Systems for Hot-Dip Galvanized Steel". *Frontiers in Materials* 7: 74. DOI: 10.3389/fmats.2020.00074.
- [2] M. Zubielewicz, E. Langer, A. Królikowska, L. Komorowski, M. Wanner, K. Krawczyk, L. Aktas, M. Hilt. 2021. "Concepts of Steel Protection by Coatings with a Reduced Content of Zinc Pigments". *Progress in Organic Coatings* 161: 106471. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2021.106471.
- [3] Hai Hu, Yi He, Zhihang Long, Yingqing Zhan. 2017. "Synergistic Effect of Functional Carbon Nanotubes and Graphene Oxide on the Anti-Corrosion Performance of Epoxy Coating". *Polymers for Advanced Technologies* 28 (6): 754–762. DOI: 10.1002/pat.3977.
- [4] E. Armelin, R. Pla, F. Liesa, X. Ramis, J.I. Iribarren, C. Alemán. 2008. "Corrosion Protection with Polyaniline and Polypyrrole as Anticorrosive Additives for Epoxy Paint". *Corrosion Science* 50 (3): 721–728. DOI: 10.1016/j.corsci.2007.10.006.
- [5] R.G. Cooper. 2008. "Zinc Toxicology Following Particulate Inhalation". *Indian Journal of Occupational and Environmental Medicine* 12 (1): 10–13. DOI: 10.4103/0019-5278.40809.
- [6] Ming Chen, Shuang Zhou, Yi Zhu, Yingzhu Sun, Guangming Zeng, Chungping Yang, Piao Xu, Ming Yan, Zhifeng Liu, Wei Zhang. 2018. "Toxicity of Carbon Nanomaterials to Plants, Animals and Microbes: Recent

- Progress from 2015–Present". *Chemosphere* 206: 255–264. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2018.05.020.
- [7] Ch. Verma, E. Ebenso, I. Bahadur, M.A. Quraishi. 2018. "An Overview on Plant Extracts as Environmental Sustainable and Green Corrosion Inhibitors for Metals and Alloys in Aggressive Corrosive Media". *Journal of Molecular Liquids* 266: 577–590. DOI: 10.1016/j.molliq.2018.06.110.
- [8] L. Yang (ed.). 2020. *Techniques for Corrosion Monitoring*. Cambridge, United Kingdom: Woodhead Publishing.
- [9] B. Salehi, J. Sharifi-Rad, F. Cappellini, Ž. Reiner, D. Zorzan, M. Imran, B. Sener, M. Kilic, M. El-Shazly, N.M. Fahmy, E. Al-Sayed, M. Martorell, Ch. Tonelli, K. Petroni, A.O. Docea, D. Calina, A. Maroyi. 2020. "The Therapeutic Potential of Anthocyanins: Current Approaches Based on Their Molecular Mechanism of Action". *Frontiers in Pharmacology* 11: 1300. DOI: 10.3389/fphar.2020.01300.
- [10] A. Castañeda-Ovando, P.H. Ma. de Lourdes Pacheco-Hernández, Ma. Elena Páez-Hernández, J.A. Rodríguez, C.A. Galán-Vidal. 2009. "Chemical Studies of Anthocyanins: A Review". *Food Chemistry* 113 (4): 859–871. DOI: 10.1016/j.foodchem.2008.09.001.
- [11] Jin-Ming Kong, Lian-Sai Chia, Ngoh-Khang Goh, Tet-Fatt Chia, R. Brouillard. 2003. "Analysis and Biological Activities of Anthocyanins". *Phytochemistry* 64 (5): 923–933. DOI: 10.1016/S0031-9422(03)00438-2.
- [12] T.C. Wallace, M.M. Giusti. 2015. "Anthocyanins". *Advances in Nutrition* 6 (5): 620–622. DOI: 10.3945/an.115.009233.
- [13] A. Samanta, G. Das, S.K. Das. 2011. "Roles of Flavonoids in Plants". *International Journal of Pharmaceutical Science and Technology* 6 (1): 12–35.
- [14] M. Horbowicz, R. Kosson, A. Grzesiuk, H. Dębski. 2008. "Anthocyanins of Fruits and Vegetables – Their Occurrence, Analysis and Role in Human Nutrition". *Vegetable Crops Research Bulletin* 68 (1): 5–22. DOI: 10.2478/v10032-008-0001-8.
- [15] G.T. Sigurdson, P. Tang, M.M. Giusti. 2017. "Natural Colorants: Food Colorants from Natural Sources". *Annual Review of Food Science and Technology* 8 (1): 261–280. DOI: 10.1146/annurev-food-030216-025923.
- [16] S. Roy, J.-W. Rhim. 2021. "Anthocyanin Food Colorant and Its Application in pH-Responsive Color Change Indicator Films". *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* 61 (14): 2297–2325. DOI: 10.1080/10408398.2020.1776211.
- [17] H. Speer, N.M. D'Cunha, N.I. Alexopoulos, A.J. McKune, N. Naumovski. 2020. "Anthocyanins and Human Health – A Focus on Oxidative Stress, Inflammation and Disease". *Antioxidants* 9 (5): 366. DOI: 10.3390/antiox9050366.
- [18] A. Miralrio, A.E. Vázquez. 2020. "Plant Extracts as Green Corrosion Inhibitors for Different Metal Surfaces and Corrosive Media: A Review". *Processes* 8 (8): 942. DOI: 10.3390/pr8080942.
- [19] L. Hamadi, S. Mansouri, K. Oulmi, A. Kareche. 2018. "The Use of Amino Acids as Corrosion Inhibitors for Metals: A Review". *Egyptian Journal of Petroleum* 27 (4): 1157–1165. DOI: 10.1016/j.ejpe.2018.04.004.
- [20] N. Vaszilcsin, V. Ordodi, A. Borza. 2012. "Corrosion Inhibitors from Expired Drugs". *International Journal of Pharmaceutics* 431 (1–2): 241–244. DOI: 10.1016/j.ijpharm.2012.04.015.
- [21] R.S. Peres, A.V. Zmozinski, F.R. Brust, A.J. Macedo, E. Armelin, C. Alemán, C.A. Ferreira. 2018. "Multifunctional Coatings Based on Silicone Matrix and Propolis Extract". *Progress in Organic Coatings* 123: 223–231. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2018.07.015.
- [22] A.K. Singh, M.A. Quraishi. 2009. "Effect of 2,2' benzothiazolyl disulfide on the corrosion of mild steel in acid media". *Corrosion Science* 51 (11): 2752–2760. DOI: 10.1016/j.corsci.2009.07.011.
- [23] O.K. Abiola, A.O. James. 2010. "The Effects of Aloe Vera Extract on Corrosion and Kinetics of Corrosion Process of Zinc in HCl Solution". *Corrosion Science* 52 (2): 661–664. DOI: 10.1016/j.corsci.2009.10.026.
- [24] S. Hadisaputra, A.A. Purwoko, S. Hamdiani, N. Nuryono. 2019. "Which Anthocyanin Is the Best Corrosion Inhibitor?". *IOP Conference Series Materials Science and Engineering* 509 (1): 012129. DOI: 10.1088/1757-899X/509/1/012129.
- [25] A.H. Al-Moubaraki. 2015. "Corrosion Protection of Mild Steel in Acid Solutions Using Red Cabbage Dye". *Chemical Engineering Communications* 202 (8): 1069–1080. DOI: 10.1080/00986445.2014.907565.
- [26] L.B. Furtado, J.C. Rocha, J.A.C.P. Gomes, R.C. Nascimento, P.R. Seidl, M.J.O.C. Guimarães, R.V. Tonon, L.M.C. Cabral, G.N. Mattos. 2020. "Storage Time Evaluation of a Residue from Wine Industry as a Microencapsulated Corrosion Inhibitor for 1 M HCl". *Materials Chemistry and Physics* 256: 123739. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2020.123739.
- [27] A. Thomas, M. Prajila, K.M. Shainy, A. Joseph. 2020. "A Green Approach to Corrosion Inhibition of Mild Steel in Hydrochloric Acid Using Fruit Rind Extract of *Garcinia indica* (Binda)". *Journal of Molecular Liquids* 312 (1): 113369. DOI: 10.1016/j.molliq.2020.113369.
- [28] A. Thomas, Jeeja Rani AT, A. Joseph. 2021. "Extended Protection of Mild Steel in Molar HCl Using the *Garcinia indica* Fruit Rind Extract (GIW) and Iodide Ions; Electrochemical, Thermodynamic and Kinetic studies". *Journal of the Indian Chemical Society* 98(10): 100167. DOI: 10.1016/j.jics.2021.100167.
- [29] Yidi Teng, Weiwei Zhang, Meifang Wang, Chenhui Yu, Yulong Ma, Jiuwei Bian, Xifeng Yang, Debao Zhang. 2021. "Anthocyanin as Sustainable and Non-Toxic Corrosion Inhibitor for Mild Steel in HCl Media: Electrochemical, Surface Morphology and Theoretical Investigations". *Journal of Molecular Liquids* 344: 117721. DOI: 10.1016/j.molliq.2021.117721.
- [30] A. Pal, Ch. Das. 2022. "New Eco-Friendly Anti-Corrosion Inhibitor of Purple Rice Bran Extract for Boiler Quality Steel: Experimental and Theoretical Investigations". *Journal of Molecular Structure* 1251: 131988. DOI: 10.1016/j.molstruc.2021.131988.
- [31] S. Rajendran, A. Suriya Prabha, N. Vijaya, T. Umasankareswari, A. Krishnaveni, J. Jeyasundari, K. Kavitha, H. Benita Sherine, N. Renuga Devi. 2020. "Corrosion Inhibition by Flower Extracts – At a Glance". *Journal of Chemical Science and Chemical Engineering* 1 (1): 29–36. DOI: 10.47890/JCSCE/SRAJENDRAN/2020/10082115.
- [32] Sh. Mukhopadhyay, S. Dasgupta, S. Roy, A. Mondal, D. Sukul, S. Ghosal, U. Adhikari. 2021. "Corrosion Inhibition of Mild Steel by Aqueous Leaf Extract of Purple Hedge Plant: Experimental and Theoretical Investigation". *Journal of Bio- and Tribo-Corrosion* 7: 139. DOI: 10.1007/s40735-021-00577-6.

**KATARZYNA POJNAR**<sup>1,2</sup>

ORCID: 0000-0001-9877-7448

**BARBARA PILCH-PITERA**<sup>1</sup>

ORCID: 0000-0002-2412-2219

**DOMINIKA CZACHOR-JADACKA**<sup>1</sup>

ORCID: 0000-0001-5176-9459

**ŁUKASZ FLORCZAK**<sup>3</sup>

ORCID: 0000-0003-3368-275X

<sup>1</sup> Politechnika Rzeszowska, Wydział Chemiczny, Katedra Polimerów i Biopolimerów, al. Powstańców Warszawy 6, 35-959 Rzeszów<sup>2</sup> Szkoła Doktorska Nauk Inżynierjno-Technicznych, Politechnika Rzeszowska, al. Powstańców Warszawy 12, 35-959 Rzeszów, e-mail: d521@stud.prz.edu.pl<sup>3</sup> Politechnika Rzeszowska, Wydział Chemiczny, Katedra Chemii Fizycznej, al. Powstańców Warszawy 6, 35-959 Rzeszów

DOI: 10.15199/40.2022.7.3

# Właściwości ochronne niskotemperaturowych poliuretanowych lakierów proszkowych na bazie żywic akrylowych

## Protective properties of low temperature polyurethane powder coatings based on acrylic resins

Opracowano niskotemperaturowe powłoki proszkowe na bazie żywicy akrylowej, którą zsyntezowano przy użyciu metakrylanu 2-hydroksyetylu (HEMA), metakrylanu metylu (MMA) i akrylanu n-butyłu (BA). Jako środków sieciujących do otrzymania niskotemperaturowych lakierów proszkowych utwardzalnych w temperaturze 160°C użyto poliizocyanianów blokowanych oksydem butanonu (MEKO). Oceniono wpływ struktury chemicznej żywicy akrylowej na właściwości fizyko-mechaniczne usieciowanych powłok oraz porównano otrzymane parametry z wynikami badań próbek wytworzonych na bazie komercyjnej żywicy poliestrowej Siraless PE 6110. Zbadano właściwości powłok, takie jak: chropowatość, połysk, przyczepność do podłoża stalowego, twardość, odporność na zarysowanie, kąt zwilżania oraz odporność na ciecz. W celu zbadania odporności na media korozyjne wykonano testy zanurzeniowe w 3,5% roztworze NaCl oraz pomiary metodą elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (EIS). Powłoki wytworzone na bazie żywicy akrylowej charakteryzowały się lepszą odpornością na wodę, uszkodzenia mechaniczne i media korozyjne niż powstałe z wykorzystaniem komercyjnej żywicy poliestrowej.

**Keywords:** żywice akrylowe, niskotemperaturowe lakiery proszkowe, właściwości ochronne

In this study, low temperature powder coatings based on acrylic resin were developed. Acrylic resins were synthesized using 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA), methyl methacrylate (MMA) and n-butyl acrylate (BA). Butanone oxime (MEKO) blocked polyisocyanates was chosen as crosslinking agents. The coatings were cured at 160°C. The influence of the acrylic resin structure on the physical-mechanical properties such as roughness, gloss, adhesion to steel surface, hardness, scratch resistance, contact angle and liquid resistance was investigated. These results were compared with the polyurethane powder coatings based on polyester resin Siraless PE 6110 was investigated. The protective properties of polyurethane powder coatings based on acrylic resin were tested by the immersion in a 3.5% NaCl solution and by the electrochemical impedance spectroscopy (EIS) method. The coatings manufactured based on the acrylic resin had better resistance to water, mechanical damage and corrosive media than those produced using commercial polyester resin.

**Słowa kluczowe:** acrylic resins, low-temperature powder coatings, protective properties

**Mgr inż. Katarzyna Pojnar** w 2020 r. ukończyła studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Rzeszowskiej. Jest doktorantką w Katedrze Polimerów i Biopolimerów tej uczelni. Tematyka badań: badania nad syntezą żywic akrylowych do lakierów proszkowych.

**Katarzyna Pojnar**, M.Sc. graduated from the Faculty of Chemistry, Rzeszow University of Technology in 2020. She is a PhD student in the Department of Polymers and Biopolymers of this university. Research topics: research on the powder coatings based on acrylic resins.

E-mail: d521@stud.prz.edu.pl

**Dr hab. Barbara Pilch-Pitera**, prof. PRZ, jest pracownikiem Katedry Polimerów i Biopolimerów Wydziału Chemicznego Politechniki Rzeszowskiej. Tematyka badań: polimery, tworzywa sztuczne, farby, lakiery, powłoki polimerowe.

**Barbara Pilch-Pitera**, PhD, DSc, Professor at the Rzeszow University of Technology, is an employee of the Department of Polymers and Biopolymers of the Faculty of Chemistry. Research topic: polymers, plastics, paints, lacquer, polymer coatings.

E-mail: barbpi@prz.edu.pl

**Mgr inż. Dominika Czachor-Jadacka** w 2018 r. ukończyła studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Rzeszowskiej. Jest doktorantką w Katedrze Polimerów i Biopolimerów tej uczelni. Tematyka badań: niskotemperaturowe lakiery proszkowe.

**Dominika Czachor-Jadacka**, M.Sc. graduated from the Faculty of Chemistry, Rzeszow University of Technology in 2018. She is a PhD student at the Department of Polymers and Biopolymers of this university. Research topic: low-temperature powder coatings.

E-mail: d440@stud.prz.edu.pl

**Dr inż. Łukasz Florczak** w 2012 r. ukończył studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Rzeszowskiej. W 2018 r. uzyskał stopień doktora nauk chemicznych na tym samym wydziale. Obecnie pracuje w Katedrze Chemii Fizycznej na Wydziale Chemicznym Politechniki Rzeszowskiej. Specjalność: elektrochemia stosowana.

**Dr. Eng. Łukasz Florczak** graduated from the Faculty of Chemistry at the Rzeszow University of Technology in 2012. In 2018, he obtained a PhD in chemical sciences at the same faculty. Currently, he works at the Department of Physical Chemistry at the Faculty of Chemistry of the Rzeszow University of Technology. Specialty: applied electrochemistry.

E-mail: l.florczak@prz.edu.pl

■ Otrzymano / Received: 30.05.2022. Przyjęto / Accepted: 15.06.2022



## 1. Wprowadzenie

Rynek farb i lakierów stoi przed wyzwaniem konieczności opracowywania nowych materiałów powłokotwórczych, spełniających nie tylko coraz większe wymagania klientów, ale także obecnie obowiązujące normy, wymagania techniczne, zgodnych z regulacjami prawnymi i dyrektywami. Jedną z nich jest Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2004/42/WE z dnia 21 kwietnia 2004 r. dotycząca ograniczeń emisji lotnych związków organicznych w wyniku stosowania rozpuszczalników organicznych w niektórych farbach i lakierach (lotne związki organiczne – LZO, ang. *volatile organic compounds* – VOC) [1]. Lakiery proszkowe ze względu na wchodzące w ich skład wyłącznie wysokowrzące związki stałe (o temperaturze wrzenia powyżej 250°C) nie emitują lotnych związków organicznych [2]. Nie wymagają ponadto zabezpieczenia przed rozwojem mikroorganizmów w opakowaniach przez dodawanie substancji biobójczych (tzw. biocydów *in can*), co jest konieczne w przypadku wyrobów wodorozcieńczalnych. Biocydy mogą migrować na powierzchnię powłok, a wyplukiwane przez wodę przedostają się do środowiska, zatrzymując wody. Ochrona wód jest objęta Dyrektywą Parlamentu Europejskiego i Rady 2000/60/WE [3]. Spełnianie przez lakiery proszkowe wymagań ujętych w obecnych regulacjach prawnych i dyrektywach, a także wymagań technicznych związanych z konkretnymi zastosowaniami przyczynia się do coraz szybszego rozwoju w tym zakresie oraz poszerzenia możliwości zastosowania tam, gdzie dotychczas stosowano wyłącznie wyroby ciekłe.

Pierwsze termoutwardzalne powłoki proszkowe, stosowane w celu ochrony metali przed korozją, były oparte na żywicach epoksydowych [4]. Oprócz bardzo dobrej adhezji do podłoża wykazywały one jednak słabą odporność na światło, co ogranicza ich zastosowanie do miejsc o małym dostępie światła, np. wewnątrz pomieszczeń [5]. Powłoki proszkowe oparte na żywicach poliestrowych sieciowane za pomocą izocyjanuranu triglicydyłu (TGIC), pomimo że wykazywały znakomite właściwości mechaniczne, wysoką stabilność termiczną oraz bardzo dobrą odporność na czynniki atmosferyczne, zostały wycofane w Europie, Japonii i USA ze względu na dużą toksyczność TGIC [3, 6]. Z tego powodu coraz więcej badań prowadzonych jest w celu opracowywania nowych, nietoksycznych środków sieciujących do wyrobów na bazie żywic poliestrowych [7]. Oprócz opracowanych już środków sieciujących, zawierających grupy epoksydowe czy hydroksylowe, jednym z rozwiązań są blokowane poliizocyjaniany. Ich istotną zaletą jest możliwość sieciowania powłok w temperaturze poniżej 160°C, co pozwala na zastosowanie tego typu powłok na materiałach o słabszej odporności termicznej, takich jak tworzywa sztuczne, płyty MDF czy kompozyty. W zależności od struktury chemicznej środka blokującego poliizocyjanian proces odblokowania może przebiegać w temperaturze od 130 do 200°C [8–9]. Typowe wyroby proszkowe sieciowane za pomocą blokowanych poliizocyjanianów mogą zawierać żywicę poliestrową lub akrylową z grupami hydroksylowymi. Podczas utwardzania powłoki pod wpływem ogrzewania następuje odblokowanie poliizocyjanianu i zachodzi reakcja sieciowania pomiędzy grupami izocyjanianowymi poliizocyjanianu i hydroksylowymi pochodzącymi od żywicy, w wyniku której tworzą się wiązania uretanowe (–NH–CO–O–). Od powstających uretanowych wiązań sieciujących pochodzi nazwa tego typu lakierów. Poliuretanowe lakiery proszkowe charakteryzują się dobrymi właściwościami użytkowymi: dobrą elastycznością, przyczepnością do różnego typu powierzchni, odpornością na ścieranie i zarysowanie, a także doskonałą odpornością na promieniowanie UV [8]. Żywice akrylowe, w odróżnieniu od poliestrowych, mają grupy funkcyjne rozmieszczone na całej długości łańcucha, a nie tylko na jego końcach, co w konsekwencji prowadzi do uzyskania powłok o większej gęsto-

ści usieciowania [10]. Ze względu na brak wiązań podatnych na hydrolizę są bardziej odporne na wodę oraz kwasy i zasady niż żywice poliestrowe. Poliuretanowe powłoki proszkowe na bazie żywic akrylowych charakteryzują się wysoką odpornością na warunki atmosferyczne oraz dobrymi właściwościami mechanicznymi. Estetyczny wygląd, wysoka odporność na zarysowanie oraz uderzenia piasku i kamieni sprawiają, że są one stosowane jako bezbarwne lakiery samochodowe (jako transparentna warstwa nawierzchniowa) oraz do zabezpieczania zewnętrznych konstrukcji architektonicznych [11].

Powłoki poliuretanowo-akrylowe mają również pewne wady, które wynikają ze stosunkowo dużej sztywności żywic akrylowych. Odpowiednia modyfikacja żywic może przyczynić się do zwiększenia elastyczności powłok, a także polepszenia innych właściwości, takich jak: odporność na czynniki atmosferyczne i wodę, stabilność termiczna czy ochrona przed korozją. Jednym z rozwiązań jest wbudowanie w strukturę powłoki segmentów łańcucha zawierających atomy krzemu, np. polisiloksanowych. Wyższa energia wiązań Si–O (452 kJ/mol) w porównaniu z energią innych wiązań występujących w strukturze akrylanów: C–C (347 kJ/mol), C–H (415 kJ/mol) i C–O (360 kJ/mol) przyczynia się do zwiększenia odporności termicznej, wytrzymałości mechanicznej i odporności na czynniki atmosferyczne [12]. Modyfikatory zawierające krzem charakteryzują się niską wartością swobodnej energii powierzchniowej (SEP), mieszczącej się w zakresie 21–22 mJ/m<sup>2</sup>, w porównaniu z poliuretanami, w wypadku których SEP przyjmuje wartość 40–42 mJ/m<sup>2</sup> [11–13]. Im wartość SEP modyfikatora jest niższa, tym silniejszy jest wzrost hydrofobowości powłoki.

W celu polepszenia właściwości powłok powstałych w wyniku usieciowania niskotemperaturowych lakierów proszkowych na bazie żywic poliestrowych w ramach wcześniejszych badań autorskich opracowano środki sieciujące zawierające wbudowane segmenty polisiloksanowe [14]. Niemniej jednak nie tylko środki sieciujące mają decydujący wpływ na właściwości ochronne powłok. Istotny jest także dobór odpowiedniej żywicy. Celem badań przeprowadzonych w ramach prezentowanej pracy było opracowanie niskotemperaturowych lakierów proszkowych na bazie żywicy akrylowej zawierającej grupy hydroksylowe, które ulegają usieciowaniu za pomocą blokowanych poliizocyjanianów. Właściwości ochronne powłok oceniono, wykonując pomiary parametrów fizyko-mechanicznych, badania odporności na cieple i zanurzenie w 3,5% roztworze NaCl oraz metodą elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (EIS). W celu porównania właściwości ochronnych niskotemperaturowych powłok poliuretanowych na bazie żywicy akrylowej z wytworzonymi z udziałem żywicy poliestrowej jako środków sieciujących do badań użyto blokowanych poliizocyjanianów o takiej samej strukturze chemicznej.

## 2. Charakterystyka surowców i metodyka prowadzenia badań

### 2.1. Surowce

Surowcami użytymi do syntezy żywicy akrylowej były: metakrylan 2-hydroksyetylu (HEMA; Merck, Niemcy), metakrylan metylu (MMA; Sigma Aldrich, Niemcy), akrylan n-butylu (BA; Sigma Aldrich, Niemcy) oraz azobisisobutyronitryl (AIBN; Sigma Aldrich, Niemcy). Do syntezy blokowanych poliizocyjanianów użyto następujących surowców: diizocyjanianu izoforonu (IPDI; Evonik Industries, Niemcy), dilaurynianu dibutylocyny (Sigma Aldrich, Szwajcaria), gliceryny (Chempur, Polska), glikolu polioksyetylenowego o Mn = 300g/mol (Avantor Performance Materials Poland, Polska),  $\alpha,\omega$ -bis(hydroksyetylenooksypropyleno)polidimetylosiloksanu (KF-6000) o  $L_{OH}$  = 120 mg KOH/g (Shin-Etsu, Japonia), środka blokującego – oksymu butanonu (MEKO; TCI, Japonia). Zastosowano także: blokowany poliizocyjanian Vestagon B 1530 (Evonik Industries, Niemcy), żywicę poliestrową Siraless PE 6110 ( $L_k$ : 4–8 mg KOH/g,

$L_{OH}$ : 30–45 mg KOH/g; Sir Industriale, Włochy), środek zwiększający rozlewność Resiflow PV 88 (Worlee Chemie GmbH, Niemcy), benzoinę jako środek ułatwiający odgazowanie (Sigma Aldrich, Szwajcaria).

## 2.2. Metodyka prowadzenia syntez żywic akrylowych

Reakcję prowadzono w kolbie trój szyjnej o pojemności 250 ml, wyposażonej w chłodnicę zwrotną, termometr, mieszadło magnetyczne z ogrzewaniem oraz rurkę z wlotem azotu (reakcja jest wrażliwa na inhibicję tlenową). Do syntezy żywicy akrylowej użyto: 1 mola metakrylanu 2-hydroksyetylu, 5 moli metakrylanu metylu (MMA), 2 moli akrylanu n-butylu (BA) oraz azoisobutyronitrylu (AIBN) jako inicjatora reakcji polimeryzacji rodnikowej w ilości 0,14 mola. Mieszaninę reakcyjną intensywnie mieszano i utrzymywano w temperaturze 80°C przez godzinę. Po tym czasie zaobserwowano gwałtowny wzrost lepkości, świadczący o przebiegu reakcji polimeryzacji. Lepką mieszaninę wylano do formy teflonowej, szczelnie zamknięto i umieszczono w piecu w temperaturze 80°C w celu zakończenia procesu polimeryzacji. Czas polimeryzacji w formie wynosił 1 h. Następnie formę schłodzono, wyjęto zestaloną żywicę i zmielono. Żywicę oznaczono symbolem HEMA/5MMA/2BA, którego poszczególne człony pochodzą od nazw i zawartości monomerów użytych do jej syntezy.

## 2.3. Skład chemiczny blokowanych poliizocyjanianów

Jako środków sieciujących użyto poliizocyjanianów zablokowanych oksydem butanonu (PIC). Metodykę ich syntezy opisano we wcześniejszej pracy [13]. Poliizocyjaniany oznaczono symbolami IGGE lub IGKF, utworzonymi od pierwszych liter nazw substratów wchodzących w ich skład: „I” od IPDI, „G” od gliceryny, „GE” od glikolu polioksyetylenowego, zaś „KF” od  $\alpha,\omega$ -bis(hydroksyetylenooksypropyleno)polidimetylosiloksanu (KF-6000). Jakościowo-ilościowy skład blokowanych poliizocyjanianów przedstawiono w tabeli 1.

## 2.4. Wytworzenie lakierów proszkowych i powłok

Do wytworzenia lakierów proszkowych użyto: zsyntezowanej żywicy akrylowej ( $L_{OH} = 40$  mg KOH/g) HEMA/5MMA/2BA lub komercyjnej żywicy poliestrowej Sirales PE 6110 i blokowanych poliizocyjanianów jako środków sieciujących, których skład opisano w podrozdziale 2.3, oraz standardowego, wysokotemperaturowego poliizocyjanianu Vestagon B 1530. Użyto dodatkowo środka zwiększającego rozlewność Resiflow PV 88 oraz benzoiny jako środka ułatwiającego odgazowanie. Ilość użytych środków sieciujących obliczono na podstawie wartości  $L_{OH}$  żywicy akrylowej lub poliestrowej tak, aby stosunek molowy grup –NCO do grup –OH wynosił 1 : 1. Wszystkie składniki zmieszano i wstępnie zmielono, a następnie wytłaczano za pomocą dwusławkowej wytłaczarki współbieżnej EHP 2 x 12 Sline firmy Zamak (Polska). Temperatura poszczególnych stref w wytłaczarce była następująca: strefa I: 95°C, strefa II: 110°C, strefa III: 120°C, łącznik: 125°C. Prędkość obrotowa ślimaków wynosiła 100 obr./min. Po wytłaczaniu mieszaninę schłodzono, zmielono i przesiano przez sito o średnicy oczek 100  $\mu$ m. Powierzchnię metalowych płytek oczyszczono, odfuszczone i poddano konwersji fosforanowo-cykonowej w 1,5% roztworze Eskaphor Z 2000 C. Wytworzone lakiery proszkowe nanoszono na wysuszone płytki stalowe metodą elektrostatyczną Corona przy użyciu pistoletu PEM X1 firmy Wagner (Alstatten, Szwajcaria). Parametry napyłania były następujące: napięcie na elektrodzie wynosiło 60 kV, a natężenie prądu – 30  $\mu$ A. Powłoki utwardzono w temperaturze 160°C przez

**Tabela 1. Skład chemiczny blokowanych poliizocyjanianów**  
**Table 1. Chemical composition of blocked polyisocyanates**

Symbol blokowanego poliizocyjanianu	Surowiec				
	IPDI [mol]	gliceryna [mol]	KF-6000 [mol]	glikol polioksyetylenowy (Mn = 300g/mol) [mol]	oksym butanonu [mol]
IGGE	0,25	0,0767	-	0,01	0,29
IGKF	0,25	0,0767	0,01	-	0,27

20 min. Wytworzone lakiery proszkowe oznaczono symbolami rozpoczynającymi się od litery „L”, natomiast ich kolejne człony pochodzą od symbolu środka sieciującego (IGGE lub IGKF) oraz rodzaju użytej żywicy: akrylowej (HEMA/5MMA/2BA) lub poliestrowej (Sirales PE 6110).

## 2.5. Charakterystyka otrzymanych lakierów i powłok lakierniczych

### Test polimeryzacji

Test polegał na lekkim pocieraniu powłok wacikiem nasączonym ketonem metylowo-etylowym (MEK): tam i z powrotem po 30 razy w każdym kierunku. Powłoki oceniano na podstawie wytycznych zawartych w wymaganiach technicznych znaku jakości Qualisteelcoat [15]. Po 30 minutach od wykonania potarć dokonano oceny próbek, które sklasyfikowano według następujących kryteriów:

1. powłoka jest matowa i miękka,
2. powłoka jest matowa i daje się zarysować paznokciem,
3. niewielka utrata połysku,
4. brak zauważalnych zmian.

Test polimeryzacji przeprowadzono dwukrotnie dla każdej z powłok.

### Rozlewność

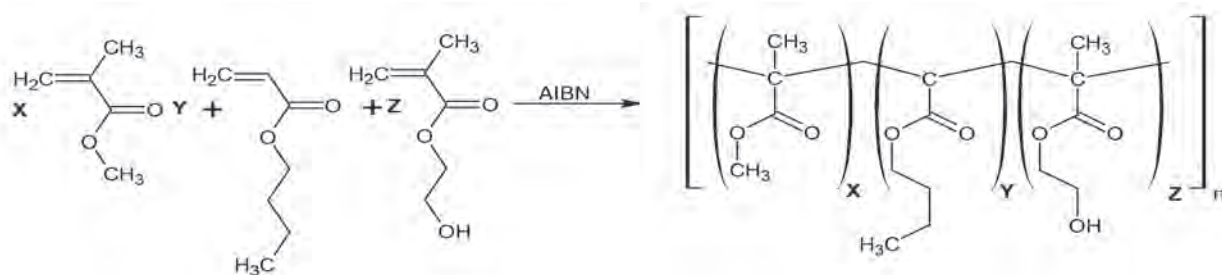
Zgodnie z normą PN-EN ISO 8130-11 w stalowych płytkach testowych wytłoczono wgłębienia o głębokości 6,5 mm i średnicy 25 mm. Próbkę lakieru proszkowego o masie 0,5 g umieszczono w zagłębieniu. Płytki testowe z próbkami lakierów trzymano przez 20 min w piecu w temperaturze 160°C pod kątem 60° od poziomu. Po schłodzeniu określono rozlewność lakierów jako odległość pomiędzy dolną krawędzią otworu a najdalej położonym punktem, do którego dopłynął stopiony lakier proszkowy.

### Chropowatość

Badanie przeprowadzono metodą profilową za pomocą miernika Mar SurfPS1 firmy Mahr GmbH Göttingen, zgodnie z normą PN-EN ISO 12085. Pomiary wykonano w temperaturze  $21 \pm 0,1^\circ\text{C}$ ,  $L_f = 5600$  mm,  $L_c = 0,800 \times 5N$ . Za pomocą głowicy przesuwającej się po powierzchni powłoki mierzono dwa podstawowe parametry chropowatości:  $R_a$  (średnie arytmetyczne odchylenie od linii bazowej, wyrażone w  $\mu$ m) oraz  $R_z$  (średnią arytmetyczną pięciu najwyższych wzniesień profilu pomniejszoną o średnią arytmetyczną pięciu najniższych głębokości profilu, wyrażoną w  $\mu$ m). Pomiary przeprowadzono w dziesięciu różnych miejscach na powierzchni tej samej powłoki. Wynik końcowy stanowił średnią arytmetyczną tych pomiarów.

### Połysk

Pomiaru połysku dokonano przy użyciu połyskomierza micro-Tri-gloss- $\mu$  firmy BYK-Gardner, zgodnie z wytycznymi normy PN-EN ISO 2813. Pod uwagę wzięto pomiary intensywności odbitego od powłoki światła padającego pod kątem 60°. Dla każdej próbki wykonano po dziesięć pomiarów. Za wynik końcowy przyjęto średnią arytmetyczną uzyskanych wyników.



Rys. 1. Schemat reakcji polimeryzacji żywicy akrylowej

Fig. 1. Schematic of the acrylic resin polymerization reaction

### Odporność na zarysowanie

Próbki powłok poddano próbie zarysowania obciążoną stalową igłą za pomocą manualnego testera Clemena firmy Elcometer, zgodnie z normą PN-EN ISO 1518. Badanie polegało na przesuwaniu próbki igłą na stoliku pomiarowym pod stalową igłą. Podczas przesuwania próbki igła poruszała się po jej powierzchni ze stałym naciskiem. Gdy igła nie pozostawiła śladu zarysowania na powłoce, zwiększano jej obciążenie o 50 g i powtarzano badanie aż do momentu zarysowania powłoki. Za wynik końcowy przyjęto najmniejsze obciążenie igły, przy którym nastąpiło zarysowanie powłoki. Pomiaru dokonano na trzech próbkach każdego rodzaju. Jeśli wyniki dla tych trzech próbek się nie różniły, przyjmowano uzyskaną wartość jako wynik końcowy.

### Przyczepność do podłoża stalowego

Badanie przyczepności do podłoża stalowego przeprowadzono metodą siatki nacięć, zgodnie z normą PN-EN ISO 2409. Nacięcia wykonywano prostopadle do siebie specjalnym nożem wyposażonym w sześć okrągłych ostrzy o rozstawie 2 mm, tak aby utworzyły siatkę kwadratów. Powierzchnię oczyszczono szczotką w celu usunięcia drobnych odłamków powstałych podczas wykonywania nacięć. Następnie przyklejono taśmę samoprzylepną o szerokości 50 mm i znormalizowanej sile odrywania. Po 5 min zrywano taśmę i oceniano wygląd siatki, który klasyfikowano w skali od 0 do 5, gdzie 0 oznaczało brak śladów innych niż ślady noża, natomiast 5 – prawie całkowite lub zupełne oderwanie powłoki. Test powtórzono dwukrotnie dla każdego rodzaju powłoki.

### Twardość

Twardość powłok badano za pomocą wahadła Königa firmy BYK-Gardner, zgodnie z wytycznymi normy PN-EN ISO 1522. Obliczają ją na podstawie czasu zaniku oscylacji wahadła umieszczonego na badanej próbce w odniesieniu do stałej szklanej, zgodnie ze wzorem:

$$X = \frac{\text{czas zaniku oscylacji wahadła dla badanej próbki}}{\text{stała szklana}} \quad (1)$$

Stała szklana wynosiła 171 s. Dla każdej serii powłok wykonano po trzy pomiary. Za wynik końcowy przyjęto średnią arytmetyczną uzyskanych wyników.

### Kąt zwilżania

Kąt zwilżania jest to kąt utworzony pomiędzy powierzchnią badanej powłoki a styczną do powierzchni kropli pomiarowej osadzonej na powłoce, w miejscu styku trzech faz: stałej, ciekłej i gazowej. Kąt zwilżania zmierzono przy użyciu goniometru optycznego OCA 15 wyposażonego w moduł do automatycznego dozowania kropli firmy Data Physics, zgodnie z normą PN-EN 828. Pomiary przeprowadzono w temperaturze pokojowej. Kontury kropli i kąt zwilżania wy-

znaczono przy użyciu oprogramowania komputerowego SCA20U. Dla każdej badanej powłoki wykonano po dziesięć pomiarów. Jako wynik końcowy przyjęto średnią arytmetyczną tych pomiarów.

### Odporność na ciecz

Za pomocą pipety naniesiono na pomalowane płytki krople następujących cieczy: oleju napędowego, biodiesla, etanolu, izopropanolu, 5% roztworu wodorotlenku sodu oraz 10% roztworu kwasu siarkowego (VI). Po naniesieniu kropli cieczy badane próbki przykryto szalkami Petriego. Po upływie 10 min krople wytarto do sucha ręcznikiem papierowym, zgodnie z normą PN-EN ISO 2812-4. Oceniono wizualnie różnice pomiędzy obszarem nieeksponowanym i narażonym na działanie cieczy.

### Odporność na zanurzenie w roztworze NaCl

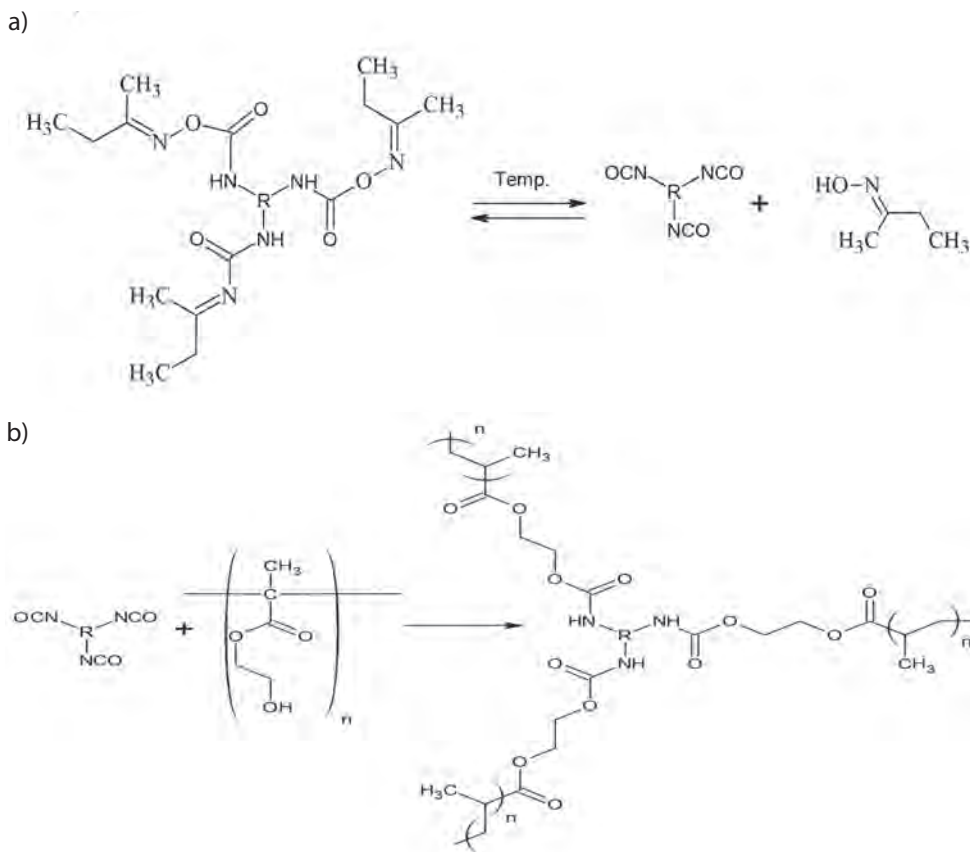
Na badanych powłokach, zgodnie z normą PN-EN ISO 17872, wykonano nacięcia w kształcie litery X przez powłokę aż do metalu przy użyciu specjalnego noża, tak aby końce nacięć znajdowały się 20 mm od krawędzi płytki. Następnie próbki umieszczano w 3,5% roztworze NaCl na 720 h, zgodnie z wytycznymi normy PN-EN ISO 2812-1. Oceny zniszczeń po ekspozycji na roztwór NaCl dokonano według normy PN-EN ISO 4428 1-10.

### Elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna (EIS)

Badania elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (EIS) prowadzono w roztworze 3,5% wag. NaCl, w temperaturze pokojowej przez siedem dni. Elektrode roboczą (WE) stanowił wyizolowany fragment powierzchni próbki o średnicy 35 mm (pow. 9,62 cm<sup>2</sup>), elektrodę odniesienia (RE) – nasycona elektroda chlorosrebrowa (Ag|AgCl|KCl(nas.), +0,197 V wzgl. NEW), a elektrodę pomocniczą (CE) – siatkę platynową o pow. 20 cm<sup>2</sup>. Stosowano napięciowy sygnał wzbudzenia o amplitudzie 10 mV (rms) i częstotliwości w zakresie od 100 kHz do 100 mHz. Dopasowanie układu zastępczego do otrzymanych danych pomiarowych wykonano w programie ZSimp Win 3.21 (Echem Software, USA).

## 3. Wyniki przeprowadzonych badań i dyskusja

Celem badań było opracowanie syntezy żywicy akrylowej i wytworzenie z jej udziałem niskotemperaturowych lakierów proszkowych. Jako środków sieciujących użyto poliizocyanianów, które zostały zablokowane oksymem butanonu (MEKO). W celu porównania wpływu struktury żywicy akrylowej na właściwości ochronne wytworzonych powłok wykonano lakiery proszkowe na bazie komercyjnej żywicy poliestrowej o takiej samej zawartości grup hydroksylowych. Lakiery napyłono na blaszki testowe i utwardzono w temperaturze 160°C. Dokonano oceny właściwości lakierów oraz parametrów fizyko-mechanicznych powłok, takich jak: rozlewność, kąt zwilżania, odporność na wybrane cieczy oraz zdolność ochrony przed korozją.



Rys. 2. Schemat reakcji zachodzących podczas procesu sieciowania powłok: a) etap I – odblokowanie poliizocyjanianu z utworzeniem poliizocyjanianu zawierającego wolne grupy izocyjanianowe, b) etap II – reakcja odblokowanych grup izocyjanianowych z grupami hydroksylowymi żywicy akrylowej

Fig. 2. Scheme of reactions occurring during crosslinking of coatings: a) stage I – deblocking of the polyisocyanate with the formation of a polyisocyanate containing free isocyanate groups, b) stage II – reaction of the unblocked isocyanate groups with hydroxyl groups of acrylic resin

Żywice akrylowe otrzymano w reakcji polimeryzacji wybranych monomerów akrylowych. Jako składnika podstawowego użyto metakrylanu 2-hydroksyetylu (HEMA), który był źródłem grup hydroksylowych. Podczas procesu utwardzania grupy hydroksylowe reagowały z grupami izocyjanianowymi środka sieciującego, tworząc usieciowaną strukturę powłoki. Liczba hydroksylowa komercyjnych żywic akrylowych lub poliestrowych stosowanych do poliuretanowych farb proszkowych mieści się w zakresie 30–70 mg KOH/g [16, 17]. Ilość HEMA dobrano tak, aby liczba hydroksylowa żywicy wynosiła 40 mg KOH/g. Do badań porównawczych wytypowano żywicę poliestrową Sirales PE 6110 o liczbie hydroksylowej mieszczącej się w zakresie 30–45 mg KOH/g, w którym zawierała się także wartość liczby hydroksylowej żywicy akrylowej. W celu zapewnienia odpowiedniej elastyczności żywicy jako jeden z monomerów do syntezy zastosowano akrylan n-butyłu (BA). Odpowiednią sztywność żywicy uzyskano dzięki obecności grup metylowych w łańcuchu głównym, pochodzących od metakrylanu metylu (MMA). Schemat reakcji zachodzącej podczas syntezy żywicy akrylowej przedstawiono na rys. 1.

W kolejnym etapie na bazie zsyntezowanej żywicy akrylowej HEMA/5MMA/2BA lub poliestrowej Sirales PE 6110 i poliizocyjanianowych środków sieciujących (IGGE lub IGKF) wykonano proszkowe kompozycje lakiernicze. W skład blokowanych poliizocyjanianów wchodziły: cykloalifatyczny diizocyjanian izoformonu (IPDI), gliceryna oraz glikol polioksyetylenowy lub polisiloksan KF6000. Powłoki usieciowane poliizocyjanianami na bazie IPDI mają mniejszą tendencję do żółknięcia pod wpływem światła niż wytworzone z udziałem diizocyjanianów aromatycznych, w związku z tym mogą być stosowane na zewnątrz, przy bezpośredniej ekspozycji na warunki atmosferyczne. W celu zwiększenia funkcyjności poliizocyjanianów użyto gliceryny. Polisiloksan KF-6000 pełnił funkcję modyfikatora wpływającego na poprawę właściwości fizyko-chemicznych powłok. Jako środek blokujący PIC zastosowano oksym butanonu (MEKO), który podczas pierwszego etapu utwardzania powłoki w temperaturze

160°C ulegał odblokowaniu, zgodnie z reakcją przedstawioną na rys. 2a (etap I). Po odblokowaniu grupy hydroksylowe żywicy reagowały z grupami izocyjanianowymi (–NCO) powstałymi w wyniku odblokowania poliizocyjanianu (rys. 2b, etap II).

W przypadku standardowych poliuretanowych lakierów proszkowych wytworzonych z udziałem komercyjnych poliizocyjanianów jako środków sieciujących, temperatura utwardzania powłoki mieści się w zakresie od 170 do 210°C, natomiast czas utwardzania wynosi od 5 do 25 min w zależności od struktury chemicznej poliizocyjanianu i środka blokującego (tabela 2) [18, 19].

Tabela 2. Temperatura i czas utwardzania przy zastosowaniu komercyjnych środków sieciujących

Table 2. Temperature and curing time using commercial crosslinking agents

Środek sieciujący	Temperatura utwardzania [°C]	Czas utwardzania [min]
Vestagon B 1530	180	20
	200	10
Vestagon B 1400	170	25
	210	6
Vestagon BF 1320	170	20
	210	5
Vestagon BF 1540	170	25
	210	8

W podobnych warunkach utwardzają się powłoki usieciowane poliizocyjanianami otrzymanymi w wyniku biuretyzacji IPDI zablokowane ε-kaprolaktamem (czas utwardzania: 15–20 min, temperatura utwardzania: 180–200°C), opracowane w ramach wcześniejszych prac autorskich [20, 21]. Zastosowanie oksymu acetonu lub oksymu 2-butanonu jako środków blokujących skutkuje obniżeniem temperatury odblokowania poliizocyjanianów [13, 22].

**Tabela 3. Zestawienie parametrów fizyko-mechanicznych wytworzonych powłok**  
**Table 3. Summary of physical-mechanical parameters of the powder coatings**

Parametr fizyko-mechaniczny	Powłoka				
	L_B1530/SIRALES <sup>a</sup>	L_IGGE/SIRALES	L_IGGE/HEMA/5MMA/2BA	L_IGKF/SIRALES	L_IGKF/HEMA/5MMA/2BA
Rozlewność [mm]	7,0	0	0	10	15
Chropowatość: $R_a$ i $R_z$	0,20	2,19	2,01	0,43	0,63
	1,06	8,29	8,09	2,21	3,92
Połysk 60° [GU]	88,2	47,5	50,2	90,5	74,1
Przyczepność do podłoża [0 – dobra, 5 – zła]	0	1	1	0	0
Liczba oscylacji i twardość względna	150	43	89	140	150
	0,88	0,25	0,52	0,82	0,88
Odporność na zarysowanie [g]	350	400	450	450	500
Kąt zwilżania [stopnie]	82,9	85,9	83,8	97,8	102,35

<sup>a</sup> Wyniki uzyskane w ramach wcześniejszych badań [9].



Rys. 3. Próbkę lakierów po przeprowadzeniu testu rozlewności

Fig. 3. Powder clear coatings samples after flowability test

W wypadku stosowania oksymu acetonu lub oksymu 2-butanonu jako środków blokujących powłoka utwardza się w temperaturze odpowiednio 150 lub 160°C w czasie 20 min. Lakiery, których temperatura utwardzania nie przekracza 160°C, kwalifikowane są jako niskotemperaturowe – można nimi zabezpieczać materiały wrażliwe na działanie wysokiej temperatury, takie jak płyty MDF czy tworzywa sztuczne [20–23].

W wyniku stopienia i usieciowania lakierów otrzymano przezroczyste powłoki, które sezonowano przez 24 h, a następnie zbadano ich parametry fizyko-mechaniczne. W tabeli 3 zestawiono uzyskane wyniki. W celu oceny stopnia usieciowania powłoki przeprowadzono test polimeryzacji, zgodnie z wymaganiami technicznymi Quali-steelcoat [14]. Nie wykazano zauważalnych zmian po przetarciu próbek tam i z powrotem po 30 razy w każdym kierunku wacikiem nasączonym ketonem metylo-etylowym (MEK), co świadczy o całkowitym usieciowaniu wszystkich próbek.

Najniższe parametry  $R_a$  i  $R_z$  chropowatości oraz najwyższe wartości połysku (90 GU) uzyskano w wypadku powłoki L\_IGKF/SIRALES. Lakiery zawierające glikol polioksyetylenowy w strukturze poliizocyjanianu mają słabą rozlewność, co doprowadziło do uzyskania powłok o wyższej chropowatości. Ze wzrostem chropowatości maleje połysk, co skutkuje otrzymaniem powłok charakteryzujących się półpołyskiem o drobnej strukturze. Mniejsza rozlewność

lakierów zawierających poliizocyjaniany zsyntezowane z udziałem glikolu polioksyetylenowego jest konsekwencją większej lepkości tych poliizocyjanianów w porównaniu z otrzymanymi z dodatkiem polisiloksanu KF-6000. Używając jako środka sieciującego IGKF, otrzymano gładkie powłoki o wysokim połysku. Wyniki badania rozlewności lakierów przedstawiono na rys. 3.

Wykonując badania przyczepności powłok do podłoża stalowego, na powierzchni próbek L\_IGGE/HEMA/5MMA/2BA i L\_IGGE/SIRALES zaobserwowano niewielkie odprysnięcia powłoki na krawędziach siatki nacięć, jednak całkowita powierzchnia uszkodzeń nie była większa niż 5%, co pozwoliło przypisać im stopień  $G_t = 1$  w skali od 0–5. Powłoki usieciowane poliizocyjanianem Vestagon B1530 oraz zawierającym polisiloksan KF-6000 charakteryzowały się bardzo dobrą przyczepnością do podłoża stalowego ( $G_t = 0$ ). Słabsza przyczepność powłok usieciowanych poliizocyjanianami zawierającymi glikol polioksyetylenowy była skutkiem ich większej lepkości, która utrudniała penetrację i zakotwiczenie farby w mikronierównościach powierzchni podłoża, co w konsekwencji doprowadziło do zmniejszenia sił oddziaływań między powłoką i podłożem. Powłoki wytworzone z udziałem żywicy akrylowej charakteryzowały się wyższą twardością i odpornością na zarysowanie niż te zawierające żywicę poliestrową ze względu na usztywniające działanie grup metylowych pochodzących od metakrylanu

Tabela 4. Charakterystyka powłok po ekspozycji na ciecze  
Table 4. Characteristics powder coatings after exposure to liquids

Rodzaj cieczy	Powłoka				
	L_B1530/SIRALES	L_IGGE/SIRALES	L_IGGE/HEMA/5MMA/2BA	L_IGKF/SIRALES	L_IGKF/HEMA/5MMA/2BA
Olej napędowy	+	+	+	+	+
Biodiesel	+	+	+	+	+
Etanol	+	+	-	+	-
Izopropanol	+	+	-	+	-
5% roztwór NaOH	+	+	+	+	+
10% roztwór H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	+	+	+	+	+

Objaśnienia: – brak odporności, + brak śladów.



Rys. 4. Wygląd powłok po 720 h testu zanurzeniowego w 3,5% roztworze NaCl  
Fig. 4. Appearance of coatings after 720 h immersion test in 3.5% NaCl solution

metylu (MMA). Taka sama twardość powłok L\_B1530/SIRALES i L\_IGKF/HEMA/5MMA/2BA może być konsekwencją innej struktury chemicznej środka sieciującego Vestagon B1530, użytego do usieciowania lakieru wysokotemperaturowego. Zgodnie z wymaganiami technicznymi znaku jakości Qualisteelcoat dla powłok proszkowych [14] liczba oscylacji wahadła nie powinna być mniejsza niż 80. Warunku tego nie spełnia powłoka L\_IGGE/SIRALES. Próbkę usieciowaną poliizocyanianem IGKF charakteryzują się większą odpornością na zarysowanie ze względu na obecność w ich strukturze wiązań Si-O o większej energii (452 kJ/mol) w porównaniu z energią innych wiązań występujących w powłokach L\_IGGE/SIRALES i L\_IGGE/SIRALES: C-C (347 kJ/mol), C-H (415 kJ/mol) i C-O (360 kJ/mol). Miarą hydrofobowości powłok jest kąt zwilżania wodą. Im kąt pomiędzy kroplą wody a powłoką jest większy, tym większa jest hydrofobowość materiału. Powłoki usieciowane poliizocyanianem IGKF charakteryzowały się większą hydrofobowością niż próbki wytworzone z użyciem IGGE oraz Vestagonu B1530. Powłoki na bazie żywicy poliestrowej wykazywały niższe wartości kąta zwilżania wodą niż powłoki wytworzone z udziałem żywicy akrylowej. Wyższa hydrofobowość powłok wynikała z obecności hydrofobowych grup metylowych obecnych w łańcuchu żywicy akrylowej oraz polisiloksanu KF 6000 – rozmieszczone wzdłuż łańcucha głównego, osłaniają one ugrupowania o charakterze hydrofilowym, co korzystnie wpływa na zwiększenie kąta zwilżania wodą [24].

Oprócz właściwości fizyko-mechanicznych zbadano odporność powłok na wybrane ciecze. Ocenę powierzchni powłok po ekspozycji na poszczególne ciecze scharakteryzowano zgodnie z wytycznymi normy PN-EN ISO 4628-1. Oceny dokonano, porównując miejsce, z którego została usunięta ciecz, z obszarem powłoki nieekspozycjonowanym na jej działanie. Uzyskane wyniki zamieszczono w tabeli 4.

Jako cieczy do badań użyto: oleju napędowego, biodiesla, etanolu, izopropanolu, 5% roztworu NaOH i 10% roztworu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Powłoki, w których skład wchodziła żywica akrylowa, charakteryzowały się słabą odpornością na alkohole (etanol i izopropanol). W wyniku ekspozycji na krople etanolu i izopropanolu na powłokach zawierających żywice akrylowe pojawiło się zmatowienie powierzchni. Zmian takich nie zauważono w przypadku powłok wytworzonych na bazie komercyjnej żywicy poliestrowej Siraes PE 6110.

W celu oceny zdolności ochronnych powłok w środowisku silnie korozyjnym wykonano badania zanurzeniowe w 3,5% roztworze NaCl. Po 720 h ekspozycji w roztworze NaCl próbki dokładnie spłukano wodą zdemineralizowaną i usunięto odwarstwowaną powłokę wokół rysy. Obliczono stopień odwarstwienia (wzór 2) i skorodowania wokół rysy (wzór 3):

$$d = \frac{d_1 - w}{2}, \quad (2)$$

gdzie:

$d_1$  – średnia szerokość strefy odwarstwienia [mm],

$w$  – pierwotna szerokość rysy [mm];

$$c = \frac{w_1 - w}{2}, \quad (3)$$

gdzie:

$w_1$  – średnia szerokość strefy korozji [mm],

$w$  – pierwotna szerokość rysy [mm].

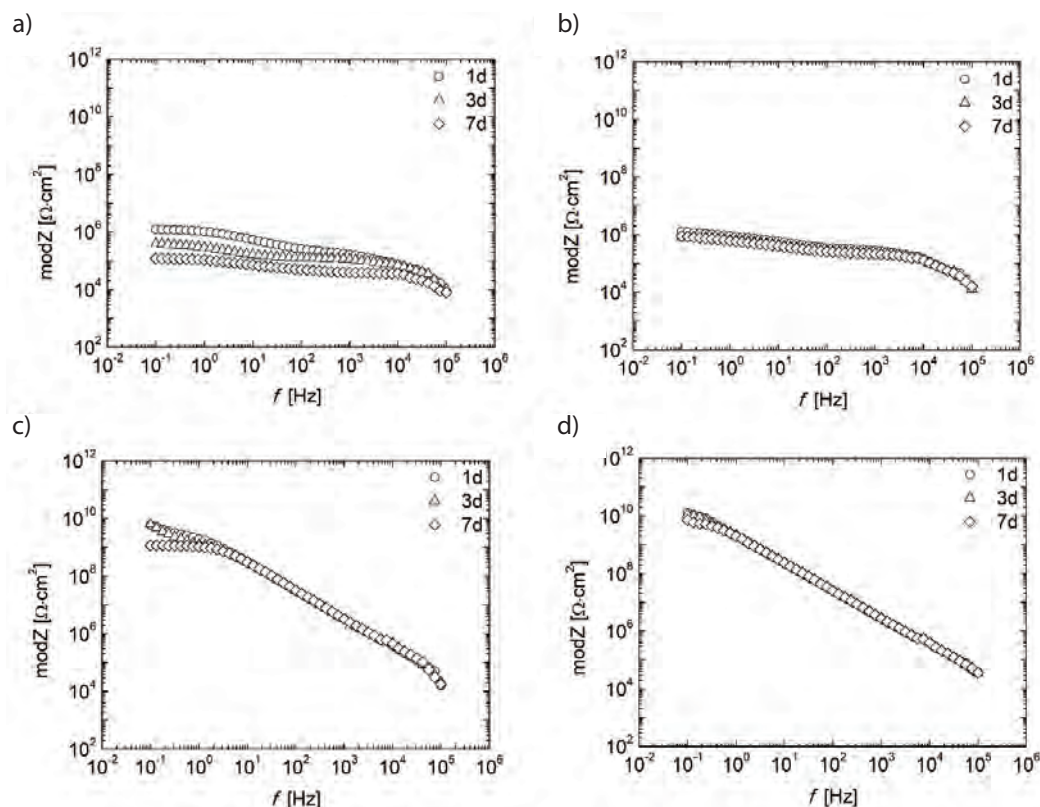
Uzyskane wyniki zestawiono w tabeli 4. Wygląd powłok po wykonaniu testu zanurzeniowego w roztworze NaCl przedstawiono na rys. 4.

Powłoki na bazie żywicy akrylowej w porównaniu z powłokami wytworzonymi z użyciem żywicy poliestrowej charakteryzują się

Tabela 5. Zestawienie informacji dotyczących zniszczeń powstałych w wyniku działania 3,5% roztworu NaCl  
Table 5. Summary of damage caused by 3.5% NaCl solution

Rodzaj zniszczenia	Powłoka				
	L_B1530/SIRALES <sup>a</sup>	L_IGGE/SIRALES	L_IGGE/HEMA/5MMA/2BA	L_IGKF/SIRALES	L_IGKF/HEMA/5MMA/2BA
Stopień odwarstwienia wokół rysy (PN-EN ISO 4628-8)	17,60	5,50	4,90	2,85	1,80
Stopień skorodowania wokół rysy (PN-EN ISO 4628-8)	1,0	1,1	0,6	brak korozji	brak korozji

<sup>a</sup> Wyniki uzyskane we wcześniejszych badaniach [9].



Rys. 5. Wykresy Bodego dla powłok: a) L\_IGGE/SIRALES, b) L\_IGGE/HEMA/5MMA/2BA, c) L\_IGKF/SIRALES, d) L\_IGKF/HEMA/5MMA/2BA w czasie ekspozycji w 3,5% wag. NaCl

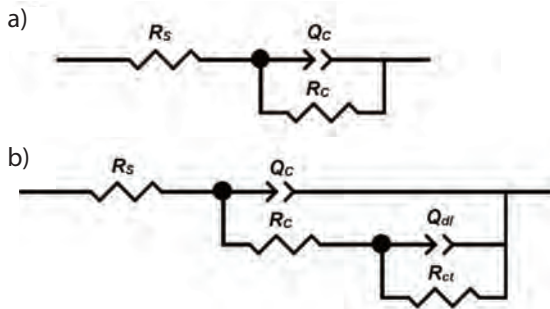
Fig. 5. Bode plots for coatings: a) L\_IGGE/SIRALES, b) L\_IGGE/HEMA/5MMA/2BA, c) L\_IGKF/SIRALES, d) L\_IGKF/HEMA/5MMA/2BA coating when exposed in 3.5% wt. NaCl

mniejszym stopniem skorodowania i odwarstwienia wokół rysy. Gorsze właściwości ochronne powłok uretanowo-poliestrowych są skutkiem obecności w żywicy podatnych na hydrolizę grup estrowych. Z danych zawartych w tabeli 5 wynika, że mniejsze skorodowanie wokół rysy wykazują powłoki usieciowane poliizocyanianem zawierającym polisiloksan KF-6000. Korzystny wpływ na ochronę podłoża przed obciążeniem korozyjnym ma w tym przypadku obecność hydrofobowych grup metylowych rozmieszczonych wzdłuż łańcucha polisiloksanu KF-6000. Najsłabszą zdolnością ochronną charakteryzuje się powłoka wysokotemperaturowa wytworzona wyłącznie na bazie surowców komercyjnych. Niemniej jednak na żadnej z badanych powłok nie zaobserwowano innego rodzaju uszkodzeń, takich jak: spęczenie, zardzewienie, złuszczenie czy korozja nitkowa, ocenianych zgodnie z normą PN-EN ISO 4628 1-10.

W celu opracowania pełniejszej charakterystyki zdolności ochrony antykorozyjnej powłok wykonano badania techniką elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (EIS). Wyniki pomiarów EIS w postaci wykresów Bodego (modułu impedancji w funkcji częstotliwości) przedstawiono na rys. 5. Na ich podstawie można stwierdzić, że powłoki wytworzone na podłożu stalowym, w których skład wchodził polisiloksan KF-6000, wykazywały znacznie większą impedancję niż powłoki zawierające w strukturze glikol polioksyetylenowy. Po jednym dniu od zanurzenia

wartości impedancji przy niskich częstotliwościach ( $\text{mod}|Z|_{0,1 \text{ Hz}}$ ) dla powłok zawierających w strukturze środek sieciujący IGGE były rzędu  $10^9 \text{ } [\Omega \cdot \text{cm}^2]$ , zaś dla powłok na bazie IGKF wynosiły  $10^8 \text{ } [\Omega \cdot \text{cm}^2]$ . W porównaniu z powłokami na bazie żywicy poliestrowej powłoki poliuretanowe na bazie żywicy akrylowej charakteryzowały się ponadto większą odpornością na medium korozyjne, o czym świadczą mniejsze zmiany w wartościach impedancji. Największą odpornością korozyjną odznaczała się powłoka L\_IGKF/HEMA/5MMA/2BA, która jako jedyna zachowała charakter czysto pojemnościowy (jedna stała czasowa) przez trzy dni od zanurzenia w roztworze chlorku sodu. Po tym czasie na widmie w zakresie niskich częstotliwości można zaobserwować występowanie drugiej stałej czasowej, związanej z zachodzącymi procesami korozji podłoża. W przypadku pozostałych powłok już po jednym dniu od zanurzenia próbek w medium korozyjnym na widmach impedancyjnych widoczne były dwie stałe czasowe.

Wartości rezystancji powłok ( $R_c$ ) w badanych układach wyznaczono na podstawie serii symulacji opartych na powszechnie stosowanych w tym celu układach zastępczych opisujących zachodzące procesy (rys. 6). Pierwszy z układów zastępczych złożony był z elementu opisującego rezystancję elektrolitu ( $R_s$ ) oraz rezystancję i pojemność powłoki organicznej ( $R_c, Q_c$ ). Drugi dodatkowo zawierał element opisujący opór przeniesienia ładunku pomiędzy metalem a elektrolitem ( $R_{ct}$ ) oraz pojemność warstwy podwójnej ( $Q_{dl}$ ) [25].



Rys. 6. Schematy zastępcze opisujące badane układy powłoka organiczna-metal: a) z jedną stałą czasową, b) z dwoma stałymi czasowymi

Fig. 6. Equivalent diagrams which describe organic coating-metal systems: a) with one time constant, b) with two time constants

W celu lepszego dopasowania wyników symulacji do danych doświadczalnych do opisu elementów pojemnościowych w dobranych układach zastępczych zastosowano elementy stałofazowe ( $Q$ ), których impedancję można wyrazić wzorem:

$$Z_Q = \frac{1}{Y_0(j\omega)^n}, \quad (4)$$

gdzie:

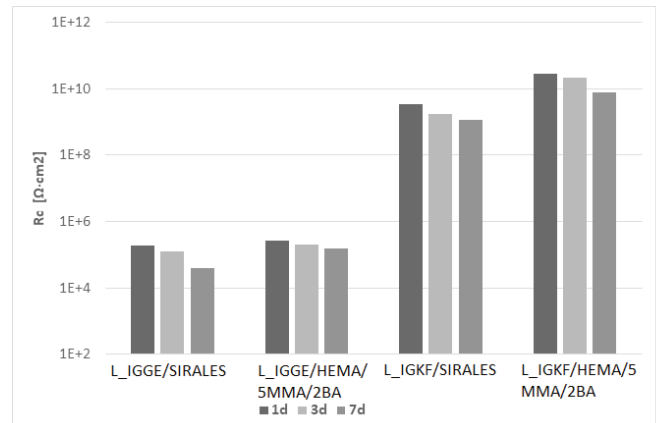
- $Y_0$  – stała admityncja,
- $j$  – liczba urojona ( $\sqrt{-1}$ ),
- $\omega$  – częstotliwość kątowna ( $\omega = 2\pi f$ ),
- $f$  – częstotliwość [Hz],
- $n$  – wykładnik  $Q$  (w zakresie  $0 \div 1$ ) [18].

Wyznaczone wartości rezystancji powłok w funkcji czasu dla badanych próbek zaprezentowano na rys. 7. We wszystkich przypadkach pojemność powłok malała z czasem ekspozycji w medium korozyjnym. Po siedmiu dniach od zanurzenia w 3,5% wag. NaCl wartości  $R_c$  powłok wytworzonych z dodatkiem polisiloksanu KF-6000 wynosiły 7,5 i 1,2  $M\Omega \cdot \text{cm}^2$ , odpowiednio dla próbek wytworzonych na bazie żywicy akrylowej (L\_IGKF/HEMA/5MMA/2BA) i poliestrowej (L\_IGKF/SIRALES). Analogiczną zależność zaobserwowano w przypadku powłok zawierających glikol polioksyetylenowy zamiast polisiloksanu w środku sieciującym. Powłoki poliuretanowe zawierające żywicę akrylową wykazały większą rezystancję niż wytworzone z udziałem żywicy poliestrowej ( $R_c$  wynosiło odpowiednio 151 i 40  $k\Omega \cdot \text{cm}^2$ ).

Zdjęcia próbek po zakończeniu testu zanurzeniowego przedstawiono na rys. 8. Na ich podstawie można stwierdzić występowanie widocznych śladów korozji na powłokach, w skład których wchodziły IGGE jako środek sieciujący oraz żywica poliestrowa. W przypadku powłok zawierających polisiloksan nie zaobserwowano żadnych widocznych śladów korozji, co świadczy o ich długotrwałych właściwościach ochronnych.

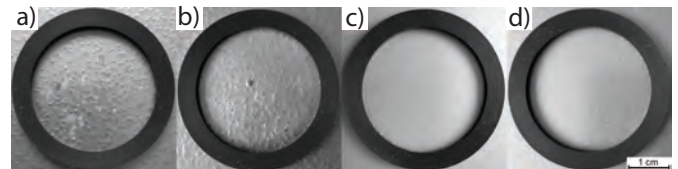
### 3. Podsumowanie

W wyniku przeprowadzonych badań oceniono właściwości ochronne powłok utworzonych z niskotemperaturowych lakierów proszkowych wytworzonych na bazie żywicy akrylowej zawierającej grupy hydroksylowe i blokowanych poliizocyjanianów. W celu porównania ich właściwości ochronnych z właściwościami innych powłok proszkowych utwardzalnych w niskiej temperaturze wytworzono lakiery z udziałem komercyjnej żywicy poliestrowej, używając jako środków sieciujących poliizocyjanianów o takiej samej strukturze chemicznej oraz komercyjnego poliizocyjanianu wysokotemperaturowego. Właściwości fizyko-mechaniczne powłok oceniano na podstawie norm oraz wytycznych zawar-



Rys. 7. Rezystancja badanych powłok ( $R_c$ ) w czasie ekspozycji próbek w 3,5% wag. NaCl

Fig. 7. Resistance of the tested coatings ( $R_c$ ) during exposure of the samples in 3.5% wt. NaCl



Rys. 8. Wygląd próbek po siedmiodniowej ekspozycji w 3,5% wag. NaCl: a) L\_IGGE/SIRALES, b) L\_IGGE/HEMA/5MMA/2BA, c) L\_IGKF/SIRALES, d) L\_IGKF/HEMA/5MMA/2BA

Fig. 8. Appearance for coatings samples after seven days exposure in 3.5% wt. NaCl: a) L\_IGGE/SIRALES, b) L\_IGGE/HEMA/5MMA/2BA, c) L\_IGKF/SIRALES, d) L\_IGKF/HEMA/5MMA/2BA

tych w wymaganiach technicznych znaku jakości Qualisteel-coat [14]. Powłoki z lakierów proszkowych wytworzone na bazie żywicy akrylowej i blokowanych poliizocyjanianów charakteryzują się lepszą odpornością na wodę, uszkodzenia mechaniczne i media korozyjne, jednak ich powierzchnia łatwiej ulega uszkodzeniu w wyniku kontaktu z rozpuszczalnikami organicznymi w porównaniu z powłokami zawierającymi komercyjną żywicę poliestrową Sirales PE 6110.

Odporność na media korozyjne oceniono przez wykonanie testu zanurzeniowego w 3,5% roztworze NaCl oraz metodą elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (EIS) podczas obciążenia korozyjnego roztworem NaCl o takim samym stężeniu. Technika EIS pozwoliła na bardziej precyzyjną charakterystykę przebiegu procesów korozyjnych na badanych powłokach. Podczas gdy w przypadku testu zanurzeniowego w 3,5% roztworze NaCl po 720 h oznaki korozji były niewidoczne lub niewielkie, to w przypadku metody EIS różnice można było zarejestrować już po kilku dniach. Prostota metody zanurzeniowej, pomimo że wymagany jest dłuższy czas ekspozycji, aby ocenić właściwości ochronne powłoki, może jednak okazać się atutem w przypadku braku dostępu do zaawansowanego sprzętu.

Niskotemperaturowe poliuretanowe lakiery proszkowe na bazie żywic akrylowych usieciowane poliizocyjanianami zawierającymi segmenty polisiloksanowe zapewniają lepszą ochronę antykorozyjną stali eksploatowanej w środowisku silnie korozyjnym niż powłoki na bazie poliuretanów. Niemniej jednak w porównaniu z systemami komercyjnymi stosowanymi do ochrony przed korozją ich właściwości ochronne mogą być niewystarczające. Komercyjne systemy powłokowe zazwyczaj składają się z powłoki podkładowej, najczęściej epoksydowej, zawierającej inhibitory korozji, oraz nawierzchniowej o wysokiej odporności na



uszkodzenia mechaniczne i promieniowanie UV [26–27]. Lakiery opracowane w ramach prezentowanych badań z uwagi na dużą odporność na wodę, zarysowanie oraz promieniowanie UV mogą zostać wykorzystane do opracowania niskotemperaturowych farb nawierzchniowych do dwupowłokowych systemów antykorozyjnych, które w przypadku długotrwałej eksploatacji w środowisku silnie korozyjnym mogą wymagać dodania elektrochemicznych inhibitorów korozji do warstwy podkładowej. Ich atutem jest także niższa temperatura utwardzania (160°C) w porównaniu ze standardowymi zabezpieczeniami proszkowymi (180–200°C), co pozwala zaoszczędzić energię podczas tego procesu, a także uniknąć zmian geometrii malowanych elementów i niekontrolowanych procesów utleniania podczas zabezpieczania metali bardziej podatnych na działanie wysokiej temperatury, np. stopów magnezu [26].

Badane lakiery na bazie żywicy akrylowej sieciowanej poliizocyanianem zawierającym segmenty polisiloksanowe mogą ponadto zostać wykorzystane do opracowania niskotemperaturowych farb przeznaczonych do malowania części samochodów, o podobnych właściwościach jak dostępne na rynku produkty wysokotemperaturowe na bazie żywicy akrylowej GA-003 [28]. Oprócz tego, że są utwardzane w procesie energooszczędnym, ich dodatkową zaletą jest wysoka hydrofobowość, co ułatwia usuwanie zanieczyszczeń z powierzchni powłok oraz zapewnia lepszą ochronę podłoża przed wilgocią i przyczynia się do wydłużenia okresu użytkowania zabezpieczonego detalu.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] Dyrektywa 2004/42/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 21 kwietnia 2004 r. w sprawie ograniczeń emisji lotnych związków organicznych w wyniku stosowania rozpuszczalników organicznych w niektórych farbach i lakierach oraz produktach do odnawiania pojazdów, a także zmieniająca dyrektywę 1999/13/WE.
- [2] C.X. Wang, Y.Y. Han, W. Wang, J. Liu, N. Wang, B.R. Hou. 2021. "Polyvinyl Chloride/Epoxy Double Layer Powder Coating Enhances Coating Adhesion and Anticorrosion Protection of Substrate". *Progress in Organic Coatings* 158: 106335. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2021.106335.
- [3] Dyrektywa 2000/60/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 23 października 2000 r. ustanawiająca ramy wspólnotowego działania w dziedzinie polityki wodnej.
- [4] C. Danick. 1998. "Low Temperature Crosslinking for Powder Coatings". *FSCT International Coatings Conference*. <http://danickspecialties.com/LXLink.pdf> (dostęp: czerwiec 2022).
- [5] H. Zarganezhad, E. Asselin, D. Wong, C.N.C. Lam. 2022. "Water Transport through Epoxy-Based Powder Pipeline Coatings". *Progress in Organic Coatings* 168: 106874. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2022.106874.
- [6] D. Willcocks, L. Onyon, C. Jenkins, B. Diver. 1998. "Triglycidyl Isocyanurate". *World Health Organization and International Programme on Chemical Safety*. <https://apps.who.int/iris/handle/10665/42077> (dostęp: czerwiec 2022).
- [7] K. Okada, K. Yamaguchi, H. Takeda. 1998. "Acrylic/Polyester Hybrid Powder Coating System Having Excellent Weather Durability". *Progress in Organic Coatings* 34: 169–174. DOI: 10.1016/S0300-9440(98)00004-6.
- [8] X. Tassel, D. Barbry, L. Tighzert. 2000. "A New Blocking Agent of Isocyanates". *European Polymer Journal* 36: 1745–1751. DOI: 10.1016/S0014-3057(99)00271-2.
- [9] B. Pilch-Pitera. 2014. "Polyurethane Powder Coatings Containing Polysiloxane". *Progress in Organic Coatings* 77: 1653–1662. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2014.05.021.
- [10] B. Pilch-Pitera. 2015. *Farby i lakiery proszkowe: otrzymywanie, formowanie, nanoszenie i ocena właściwości*. Rzeszów: Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej.
- [11] Z. Zhou, W. Xu, J. Fan, F. Ren, C. Xu. 2008. "Synthesis and Characterization of Carboxyl Group-Containing Acrylic Resin for Powder Coatings". *Progress in Organic Coatings* 62: 179–182. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2007.10.007.
- [12] E. Yilgor, I. Yilgor. 2014. "Silicone Containing Copolymers: Synthesis, Properties and Applications". *Progress in Polymer Science* 39: 1165–1195. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2013.11.003.
- [13] P. Król, J.B. Lechowicz, B. Król. 2011. "Modelling the Surface Free Energy Parameters of Polyurethane Coats – Part 1: Solvent-Based Coats Obtained from Linear Polyurethane Elastomers". *Colloid and Polymer Science* 291: 1031–1047. DOI: 10.1007/s00396-012-2826-4.
- [14] D. Czachor-Jadacka, B. Pilch-Pitera, Ł. Florczak. 2021. „Właściwości ochronne niskotemperaturowych poliuretanowych lakierów proszkowych o zwiększonej hydrofobowości”. *Ochrona przed Korozją* 64: 326–332. DOI: 10.15199/40.2021.11.2
- [15] Wymagania techniczne znaku jakości Qualisteelcoat. 2022. Zurich.
- [16] Uralac® Powder Coating Resins Hydroxylated. 2014. DSM Coating Resins. <https://www.dsm.com/content/dam/dsm/paint/PaintV2/Documents/dsm-powder-hydroxyl-brochure.PDF> (dostęp: maj 2022).
- [17] PA003 Hydroxyl Acrylic Resin. 2022. Human Chemicals Co., Ltd. <https://www.ulprospector.com/en/na/Coatings/Detail/6433/214720/PA003-Hydroxyl-Acrylic-Resin> (dostęp: maj 2022).
- [18] <https://crosslinkers.evonik.com/en/products/vestagon/Product-Listing> (dostęp: maj 2022).
- [19] N. Farshchi, M. Gedan-Smolka. 2020. "Polyurethane Powder Coatings: A Review of Composition and Characterization". *Industrial and Engineering Chemistry Research* 59: 15121–15132. DOI: 10.1021/acs.iecr.0c02320.1.
- [20] B. Pilch-Pitera, Ł. Byczyński, B. Myśliwiec. 2017. "Study on the Synthesis of New Blocked Polyisocyanates as Crosslinking Agents for Hydrophobic Polyurethane Powder Clear Coatings". *Progress in Organic Coatings* 113: 82–89. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2017.08.011.
- [21] B. Pilch-Pitera, Ł. Byczyński. 2016. "Study on the Thermal Behavior of New Blocked Polyisocyanates for Polyurethane Powder Coatings". *Progress in Organic Coatings* 101: 240–244. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2016.08.013.
- [22] D. Czachor-Jadacka, B. Pilch-Pitera, Ł. Byczyński, M. Kisiel, A. Ziolo. 2021. "Hydrophobic Polyurethane Powder Clear Coatings with Lower Curing Temperature: Study on the Synthesis of New Blocked Polyisocyanates". *Progress in Organic Coatings* 59: 106402. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2021.106402.
- [23] G. Merfeld, C. Molaison, R. Koeniger, A. Ersin-Acara, S. Mordhorst, J. Suriano, P. Irwin, R. Singh Warner, K. Gray, M. Smith, K. Kovaleski, G. Garrett, S. Finley, D. Meredith, M. Spicer, T. Naguy. 2005. "Acid/Epoxy Reaction Catalyst Screening for Low Temperature (120°C) Powder Coatings". *Progress in Organic Coatings* 52: 98–109. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2004.09.004.
- [24] I.S. Ochrimienko, W.W. Wierchołanecw. 1982. *Chemia i technologia substancji błonotwórczych*. Warszawa: Wydawnictwa Naukowo-Techniczne.
- [25] D.V. Riberio, J.C.C. Abrantes. 2016. "Application of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) to Monitor the Corrosion of Reinforced Concrete: A New Approach". *Construction and Building Materials* 111: 98–104. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2016.02.047.
- [26] J.Huang, M. Yang, W. Zhu, K. Tang, H. Zhang, J. Chen, J.J. Noël, I. Barker, H. Zhang, J. Zhu. 2022. "Extrusion-Free Fabrication of Zinc-Rich Powder Coatings: Press Bonding". *Chemical Engineering Journal* 442 (p. 2): 135925. DOI: 10.1016/j.cej.2022.135925.
- [27] A. Braig, H.S. Laver. 1996. "Corrosion Inhibitors in Powder Coatings". DE19623268A1.
- [28] <https://www.ulprospector.com/en/eu/Coatings/Detail/101672/1313957/Acrylic-Resin-GA-003?st=1&sl=139900376&crit=a2V5d29yZDpbR0EtMDAZXQ%3d%3d&ss=2&k=GA-003&t=GA-003> (dostęp: czerwiec 2022).



MACIEJ UMIŃSKI

## Michał Sędziwój – król alchemików i pierwszy wielki polski chemik

*Opisano życie i działalność naukową Michała Sędziwoja, polskiego alchemika z przełomu XVI i XVII wieku. Michał Sędziwój był uważany za jednego z największych europejskich alchemików. Jego teoria empiryczna w dużym stopniu wpłynęła na rozwój współczesnej chemii i można go uznać za odkrywcę tlenu i jego roli w przyrodzie oraz jednego z twórców galwanicznego szeregu metali.*

*The life and the scientific activities of Michał Sędziwój, the Polish alchemist from the turn of sixteenth and seventeenth centuries, are described. Michał Sędziwój was considered one of the greatest European alchemists. His empirical theory influenced to a great extent the development of modern chemistry and he may be considered the discoverer of oxygen and its role in nature as well as one of the founders of the galvanic series of metals.*

### Wstęp

Michał Sędziwój, działający na przełomie szesnastego i siedemnastego wieku, jest uważany za jednego z najsłynniejszych europejskich alchemików. Siedemnastowieczni badacze przypisywali uczonemu Polakowi nie tylko umiejętność wytwarzania eliksiru filozoficznego służącego do przemiany metali nieszlachetnych w złoto, lecz również rozległą wiedzę chemiczną, medyczną, filozoficzną, geologiczną i metalurgiczną. Udana transmutacja metali, czyli przemiana mniej szlachetnego metalu w złoto, była spowodowana składem eliksiru – zawierał on najprawdopodobniej związku rtęci i pochodną kwasu chlorozłotowego, która podczas procesu przemieniała się w złoto. W 1867 r. Jan Matejko namalował obraz przedstawiający Sędziwoja trzymającego w ręku złotą monetę otrzymaną podobno na drodze transmutacji.

Michael Maier w książce *Symbolae aureae mensae duodecim nationum*, wydanej we Frankfurcie w 1617 r., zaliczył Sędziwoja do grona najwybitniejszych badaczy natury, obok Demokryta, Alberta Magnusa, Awicenny, Arnolda de Villanovy, Tomasza z Akwinu i Rogera Bacona. Podobnie uczynił Daniel Stolcius w dziele *Viridianum chymicum*, wydanym w 1624 r., również we Frankfurcie. Sędziwój był także cenionym dyplomatą, doradcą i wysłannikiem do zadań specjalnych na dworach króla Zygmunta III Wazy, cesarza Rudolfa II oraz cesarza Ferdynanda II. Nie to jednak było największym osiągnięciem tego alchemika – dzięki pracom Romana Bugaja [1–3] i Zbigniewa Szydły [4] można twierdzić, że był odkrywcą tlenu, twórcą teorii oddychania i jednym z odkrywców szeregu napięciowego metali.

Postać i działalność Sędziwoja budziły duże zainteresowanie oraz emocje w dawniejszych czasach, budzą je również wśród współczesnych badaczy historii chemii [5–11]. Był on także bohaterem przygodowych i popularno-naukowych książek i artykułów [12–16].



Michał Sędziwój 1556-1636

### Życie Michała Sędziwoja

Michał Sędziwój, którego ród używał zarówno nazwiska Sędziwój, jak i Sędzimir, urodził się w 1566 r. w Łukawicy w okolicach Sącza. Co do jego nazwiska są pewne wątpliwości [10], lecz większość badaczy je odrzuca. Młodość spędził w Krakowie i początkowo uczył się w jednej ze szkół klasztornej – jego ojciec Jakub pragnął, by syn został duchownym. Po ukończeniu szkoły rozpoczął studia filozoficzne i teologiczne w Akademii Krakowskiej. Tam zainteresował się medycyną oraz naukami przyrodniczymi. Również w Krakowie zetknął się z alchemią: zafascynowały go pisma średniowiecznego alchemika Arnolda de Villanovy. Według Karola Estreichera [5] ogromny wpływ na rozwój naukowy Sędziwoja miały wydane przez Adama Schrötera w 1569 r. w Krakowie dwa traktaty słynnego lekarza i alchemika Paracelsusa: *De praeparationibus* i *Archidoxae libri X*. Nawiasem mówiąc, dzieła te wywołały burzliwą dyskusję wśród profesorów i lekarzy w Polsce i wywarły duży wpływ choćby na działalność doktora Józefa Strusia czy Wojciecha Oczki [17].

W trakcie studiów w Akademii Krakowskiej Sędziwój zaprzyjaźnił się z późniejszym marszałkiem Mikołajem Wolskim, żywo interesującym się alchemią. Wydaje się, że ten kontakt pomógł mu w kontynuacji studiów przyrodniczych w najlepiej rozwiniętych ośrodkach naukowych Europy. Studiował w Wiedniu, Lipsku i Altdorfie. W Lipsku poznał Johanna Thöldego, członka bractwa różokrzyżowców, który pod pseudonimem Basilius Valentinus opublikował kilka pism hermetycznych (filozoficzno-teologiczno-alchemicznych). Tam też zetknął się z Joachimem Tanckem, wydawcą pism średniowiecznego alchemika Bernarda z Treviso.

Z kolei w Altdorfie Sędziwój zaprzyjaźnił się ze wspomnianym Michaeliem Maierem. Najprawdopodobniej odwiedził także ośrodki uniwersyteckie w Cambridge, Frankfurcie, Rostocku, Wittenberdze, Ingolstadt, Padwie, Rzymie, Neapolu i Wenecji. Przez pewien czas przebywał w Konstantynopolu i w Grecji, gdzie udostępniono mu wiele cennych dzieł alchemicznych. Liczne podróże pomogły mu nawiązać znajomości z innymi uczonymi i umożliwiły poznanie w stosunkowo krótkim czasie literatury alchemicznej, medycznej i filozoficznej.



*Alchemik Sędziwój* – obraz Jana Matejki z 1867, przedstawiający scenę przemiany monety w złoto przez alchemika Michała Sędziwoja.

Od 1939 obraz znajduje się w zbiorach Muzeum Sztuki w Łodzi.

We Włoszech Sędziwój poznał studiującego tam Teodora Lacciego – jednego z najznamienitszych rycerzy i późniejszego bohatera bitwy pod Kircholmem (obecnie Salaspils na Łotwie). Młodzi ludzie zaprzyjaźnili się i przez wiele miesięcy pracowali razem w laboratorium. Owocem pobytu Sędziwoja w Italii był jego pierwszy traktat *Preparowanie eliksiru filozoficznego...*, napisany około 1586 r. Zachowała się kopia dzieła sporządzona przez Hieronima Pinocciego. Był to pierwszy traktat alchemiczny napisany po polsku, choć z licznymi wtrętami łacińskimi.

W 1593 r. Sędziwój z żoną Weroniką Stiberin, pochodzącą z Frankonii, przybyli do Pragi na dwór cesarza Rudolfa II. Cesarzowi został już kilka lat wcześniej przedstawiony przez marszałka Wolskiego. Praga podczas 36 lat panowania Rudolfa II była europejską stolicą alchemii, w hradczańskich laboratoriach pracowało ponad stu jej adeptów. Sam cesarz bardzo interesował się sztuką tajemną, zanedbując często sprawy polityczne. Zdarzyło się nawet, że Rudolf II podczas prowadzenia doświadczeń poparzył sobie dotkliwie twarz. Pomimo tego wypadku monarcha nie zraził się do alchemii i nadal był bardzo życzliwy dla alchemików.

Polski uczyony szybko zdobył uznanie cesarza, został też jego doradcą i dworzaninem. W 1595 r. był także sekretarzem króla Zygmunta III Wazy i prawdopodobnie prowadził rokowania między Czechami a Polską. Również w tym okresie odwiedzał uniwersytet w Altdorfie, gdzie studiował filozofię. Bywając w Krakowie, spotykał się i prowadził doświadczenia z Mikołajem Wolskim, w czasie których doszło do pożaru na Wawelu. Być może przyspieszyło to decyzję króla Zygmunta III o przeniesieniu w 1596 r. stolicy do Warszawy. Sędziwój był w Pradze ważną osobą, przyjaźnił się z najśłynniejszym czeskim alchemikiem Bavorem Rodovskim oraz ze Zbyskiem Zajcem. Zasłynął też jako medyk, ratując syna znanego lekarza Mikołaja Lva z Löwenštejna. Najprawdopodobniej w Pradze wstąpił do bractwa różokrzyżowców, istnieją też informacje o jego przynależności do bractwa Złotego Krzyża.

Poeci i pisarze dedykowali mu swe utwory. Georgius Carolides z Karlsperka poświęcił synowi Sędziwoja zbiór wierszy, w którym pisał o świetności rodu i opiewał uczyoność i osiągnięcia jego ojca. Bartosz Paprocki zadedykował „wolnemu baronowi z Korsa i Łukowicy” trzeci tom Ogrodu królewskiego oraz kilka wierszy.

W październiku 1599 r. podczas zarazy zmarła w Pradze żona Sędziwoja i dwójka z ich czworga dzieci. Jego przyjaciel profesor Jan Chorinsky napisał wówczas elegię, w której wyraził swoje współczucie. Rok 1599 był bardzo trudny dla Sędziwoja, a w Pradze nie brakowało mu wrogów. Rodzina jego znajomego, Koralka, który również interesował się alchemią, wytoczyła Sędziwojowi proces o spowodowanie jego śmierci, na szczęście Sędziwój został niewinny. W 1600 r. wyjechał z rodziną do Polski. Wkrótce wrócił jednak do Pragi jako polski dyplomata, by rozmawiać z Rudolfem II w tzw. sprawie mołdawskiej – chodziło o dostęp Polski do Morza Czarnego. Podczas kilku kolejnych lat często przebywał w Pradze i w 1604 r. dokonał na Hradczanach w obecności cesarza Rudolfa udanej transmutacji, czyli przemiany mniej szlachetnego metalu w złoto. Cesarz upamiętnił to wydarzenie, polecając wmurować w ścianę komnaty marmurową tablicę z napisem: *Faciat hoc quispiam alius quod fecit Sendivogius Polonus* (Niech ktokolwiek inny uczyni to, co uczynił Polak Sędziwój).

W 1603 r. Sędziwój odwiedził Drezno. Panujący tam elektor Chrystian uwięził szkockiego alchemika Setona, chcąc zmusić Szkota do wyjawienia tajemnicy wytwarzania złota. Sędziwój potajemnie uwolnił go i wywiózł do Krakowa. Tam w 1604 r., wycieńczony torturami, Seton zmarł. Z powodu niedostatecznej ilości informacji niektórzy badacze odrzucają jednak taką wersję wydarzeń.

W 1606 r. Sędziwój, bawiąc w Stuttgarcie na zaproszenie księcia Fryderyka, przeżył niemiłą przygodę. Intryga przeprowadzona przez księcia i jego nadwornego alchemika Mühlenfelsa doprowadziła do aresztowania i ograbienia Polaka, który musiał ratować się ucieczką z zamkowego więzienia. W odpowiedzi na noty protestacyjne wysłane przez króla Zygmunta III Wazę i cesarza Rudolfa II Mühlenfels został aresztowany i stracony w czerwcu 1607 r. na pozłacanej szubienicy. Fryderyk, będący inicjatorem tego zajścia, nie poniósł jednak kary. Po powrocie do Polski Sędziwój pracował dużo w laboratorium i spotykał się tam z marszałkiem Wolskim. Również w 1607 r. pojedynkował się na szable ze Stanisławem Zawadzkiem, który krytykował znaczenie alchemii i prac Paracelsusa, ale jednocześnie był zwolennikiem medycyny praktycznej, opartej na badaniach. Na szczęście obeszło się bez ofiar: podobno Zawadzki został lekko ranny, a kłótnię zakończono.

W 1608 r. Sędziwój wyjechał z misją dyplomatyczną do Moskwy w sprawie Dymitra Samozwańca II, lecz szczegóły przedsięwzięcia nie są znane. Po powrocie do kraju nadzorował budowę kopalni, hut, zakładów metalurgicznych i rozwinął te gałęzie przemysłu. Zajmował się także leczeniem i pracą doświadczalną w zamku Wolskiego w Krzepicach, gdzie przez pewien czas mieszkał. W 1616 r. opuścił Polskę. W Marburgu odwiedził jatrochemika Jana Hartmanna, spotkał się też z landgrafem Maurycym, który założył katedrę chemii na miejscowym uniwersytecie. Tam również odnowił kontakty z poznanym wcześniej Michaeliem Maierem, który był nadwornym lekarzem landgrafa Maurycyego. Następnie przybył do Wiednia, gdzie został doradcą cesarza Ferdynanda II, któremu pomagał w budowie kopalni ołowiu na Śląsku. Problemem, wynikającym prawdopodobnie ze skutków wojny trzydziestoletniej, była bardzo nieregularnie wypłacana przez cesarza pensja.

W 1623 lub 1624 r. Sędziwój wyruszył do Włoch. Przez pewien czas pracował na uniwersytecie w Padwie, gdzie spotkał wielu uczonych, m.in. polskiego astronoma, matematyka i medyka Jana Brozka. Po powrocie z Włoch mieszkał w Krakowie, w 1630 r. osiadł w Krawarzu, podarowanym mu razem z Kątami w Ołomuńcu przez cesarza Ferdynanda II. Podarunek był jednak obciążony długami poprzedniego właściciela i dużo sił kosztowało Sędziwoja uwolnienie się od niesprawiedliwie nałożonych zobowiązań – pomocny okazał się cesarz Ferdynand. Alchemik zmarł w Krawarzu latem 1636 r. i został pochowany w kościele św. Ducha w Opawie. Majątek krawarski został przekazany córce Sędziwoja Marii Weronice von Eichendorff, która w sierpniu 1636 r. upomniła się u cesarza o załatwienie wypłaty pensji ojca w wysokości 4000 florenów [19].

### Dorobek Michała Sędziwoja

W czasach Michała Sędziwoja dzieła alchemiczne i chemiczne były pisane zawiłym językiem, tak by niewtajemniczeni w arkana nauki mieli problem ze zrozumieniem tekstu. Traktaty jego autorstwa również nie były łatwe do zrozumienia – posługiwał się często skomplikowanymi przenośniami i alegoriami. Jednak w porównaniu z pracami innych alchemików w jego pismach przeważały treści chemiczne i poza traktatami typowo filozoficzno-chemicznymi znajdowały się w nich liczne opisy przeprowadzonych doświadczeń. Publikował prace nie tylko pod swoim nazwiskiem, używał też kilku pseudonimów, będących często anagramami jego łacińskiego imienia i nazwiska. Ze znanych można wymienić: *Divi genus Leschi amo* (kocham ród boskiego Lecha), *Angelus doce mihi ius* (aniole, ucz mnie prawa), *Cosmopolita*, *Ioachimus d'Estinguel*. Zdarzało się, że traktaty Sędziwoja były wydawane pod nazwiskami innych badaczy natury.

Jak wspomniano, pierwszym dziełem Sędziwoja było *Preparowanie eliksiru filozoficznego...*, odnalezione przez Romana Bugaja i opublikowane przez niego w 1965 r. [20]. Oryginał dzieła nie jest znany, zachowała się jedynie kopia sporządzona przez Hieronima Pinocciego. Jest to jedyny traktat Sędziwoja napisany po polsku. Dzieło to stawia alchemika w wyjątkowo korzystnym świetle. Autor przedstawia się czytelnikom jako człowiek odczytany, znający filozofię i literaturę starożytną, interesujący się przyrodą i jej tajemnicami. Dwudziestoletni wówczas, Sędziwój doskonale orientuje się w literaturze alchemicznej, w swojej pracy cytuje wielu autorów, z których dzisiaj tylko część możemy zidentyfikować. Czytając trak-

tat, można dostrzec wielkie umiejętności eksperymentalne Sędziwoja, jego upór i wytrwałość w dążeniu do celu. Na uwagę zasługuje otwartość autora, który jak przystało na prawdziwego uczonego, potrafi przyznać się do błędów i porażek, pocieszając się słowami Arystotelesa: *nie może dojść do prawdy ktoś, kto przedtem nie pozna fałszu*.

Istotnym dziełem polskiego alchemika był *Traktat o soli centralnej*, napisany prawdopodobnie w 1598 r., a wydany w 1682 r. przez Johanna J. Bechera w zbiorze *Chymischer Glücks-Hafen*. Traktat stanowi laboratoryjny opis otrzymywania kamienia filozoficznego, który zawierał w sobie związki złota, co sprawiało, że alchemik mógł uwierzyć w udaną transmutację. Dzieło to jest bardzo interesujące z punktu widzenia chemii praktycznej i pokazuje świetnie opanowanie procesów laboratoryjnych przez Sędziwoja.

W 1604 r. Sędziwój wydał swoje najśłynniejsze dzieło *Dwanaście traktatów o kamieniu filozofów, wyprowadzonych ze źródła natury i doświadczenia ręcznego*, znane też jako *Nowe światło chemiczne*. Można powiedzieć, że jest to jedno z przełomowych dzieł nie tylko w chemii, lecz we wszystkich naukach przyrodniczych. W siedemnastym i osiemnastym wieku doczekało się ponad 50 wydań. Szesnaście lat wcześniej niż Francis Bacon Sędziwój wypowiedział jakże prawdziwe i wciąż aktualne słowa: *doświadczenie jest jedynym i jedynym nauczycielem prawdy*. W swoim traktacie przedstawił teorię chemiczną, w której główną rolę odgrywał azotan potasu i powstający z niego w trakcie ogrzewania tlen. Zasługą alchemika było nie tylko wydzielenie tlenu, dzięki czemu może być uważany za jego odkrywcę, lecz także zidentyfikowanie go z niezbędnym do życia składnikiem powietrza. *Człowiek jest stworzony z ziemi, żyje zaś z powietrza. W powietrzu jest bowiem ukryty pokarm życia...* – tak pisał o tlenie w swoim traktacie. W przeciwieństwie do Francisa Bacona i Jana van Helmonta prawidłowo rozumiał proces spalania, doceniał również rolę tlenu w procesach biologicznych. Poruszył też zagadnienia związane z elektrochemią i korozją, w swym dziele przedstawił szereg wypierania metali z roztworów, obejmujący (od najmniej szlachetnych do szlachetnych): żelazo, ołów, cynę, miedź, rtęć, srebro i złoto, i wraz z Lazarusem Erckerem może być traktowany jako odkrywca szeregu napięciowego metali, wprowadzonego szeroko do nauki przez Alessandra Voltę w drugiej połowie osiemnastego wieku.

W 1607 r. została wydana w Kolonii *Rozmowa Merkuriusza, alchemika i natury*, w której Sędziwój, w pełnym werwy stylu, ośmiesza pseudonaukowe odkrycia szarlatanów, dążących, nawet za cenę oszustwa, do zdobycia majątku i sławy. Również w tym krótkim traktacie Sędziwój pisze o otrzymywaniu tlenu z azotanu potasu, a także zastanawia się nad koncepcją atomistyczną, dzieląc kropelki rtęci na coraz mniejsze cząstki. Chociaż nie wyciąga ze swoich rozważań bardziej ogólnych wniosków, to jednak razem z Davidem van Goorlem należy do tych, którzy na początku siedemnastego wieku przypomnieli Europie teorię Demokryta.

W wydanym po raz pierwszy prawdopodobnie w 1613 r. w Kolonii *Traktacie o siarce* Sędziwój przedstawił ogólne poglądy na przyrodę i rozwinął swoją teorię, czyniąc, wyjątkowo trafnie, krew przenośnikiem tlenu w organizmie. Dzieło stanowi ciąg dalszy rozprawy *Dwanaście traktatów o kamieniu filozoficznym*. Autor omawia obieg wody na ziemi, opisuje proces parowania wody i jej destylacji, wspomina o biegunie północnym i południowym. Zajmuje się rolą powietrza i zawartego w nim tlenu w procesach przyrodniczych,

a także rolę siarki w procesach alchemicznych, teorii Paracelsusa i, co dzisiaj może śmieszyć, znaczeniem siarki w przygotowywaniu kamienia filozoficznego.

W 1618 r. została wydana *Harmonia*, zwana też *Traktatem o prawdziwej soli filozofów*, będąca najpoważniejszym i najobszerniejszym dziełem filozoficzno-chemicznym Sędziwoja, w którym zgłębia on rolę pokarmu życia (tlenu) w przyrodzie oraz soli filozoficznej, czyli azotanu potasu, w procesach przyrodniczych. Dzieło to było wcześniej przypisywane Jacques'owi de Nuysent i dopiero prace Bugaja oraz Szydły wykazały, że prawdziwym autorem był Sędziwój.

Już po śmierci Sędziwoja, w 1656 r. został wydany w Amsterdamie *Traktat o soli*, zawierający obok treści filozoficznych opisy rozkładu termicznego azotanu potasu i tlenku ołowiu  $Pb_3O_4$  przebiegające z wydzieleniem czystego tlenu. Opisana została teoria centralnej nitry (saletry potasowej) i podkreślona rola tlenu jako niezbędnego do życia składnika powietrza.

W 1659 r. opublikowano *List filozoficzny*, znany z wydania francuskiego z 1920 r., będący listem otwartym do Towarzystwa Nieznanych Filozofów, o którym można przeczytać w wydrukowanych w 1691 r. *Statutach nieznanych filozofów*. Ta praca Sędziwoja jest zbiorem zasad stowarzyszenia, którego celem jest otrzymanie kamienia filozoficznego, samodoskonalenie oraz pomoc innym i ich poszanowanie. Być może stowarzyszenie zapoczątkowało powstanie bractwa różokrzyżowców lub było jego odłamem. Ciekawe były warunki członkostwa – dopuszczano udział ludzi z różnych warstw społecznych i różnych religii chrześcijańskich, zabroniony był wstęp władcom, politykom i zakonnym członkom Kościoła. Podkreślano znaczenie otwartego umysłu, uczciwości i milczenia. Z uwagi na swoje doświadczenia życiowe Sędziwój potrafił współpracować z innymi, jednocześnie był tolerancyjny i uważał, że badać przyrodę może każdy bez względu na pochodzenie etniczne, religijne czy też warunki socjalne. Decydujące było nastawienie psychiczne kandydata, wiara w Boga i we własne siły. Uważał, że wszelkie badania muszą być bezstronne i oparte na doświadczeniu.

Zapewne ostatnim dziełem Sędziwoja było *Pięćdziesiąt pięć listów filozoficznych*, pisanych prawdopodobnie pomiędzy 1616 a 1636 r., a więc w schyłkowym okresie życia autora. Rozwija w nim swoje teorie zawarte we wcześniejszych pracach.

Jak podaje Zbigniew Szydło, Sędziwój może być również autorem dwóch innych dzieł, o tytułach: *Wyjaśniony kamień filozofów...* oraz *Traktat o materii i ogniu filozofów*.

### Znaczenie dzieł Sędziwoja dla rozwoju chemii i nauk przyrodniczych

Dzieła Michała Sędziwoja doczekały się około stu wydań i przedruków w najważniejszych językach europejskich: łacińskim, francuskim, angielskim i niemieckim. Jego prace można podzielić na „bardziej praktyczne”, takie jak: *Preparowanie eliksiru filozoficznego*, *Traktat o soli centralnej*, *Dwanaście traktatów o kamieniu filozofów*, *Traktat o soli* i do pewnego stopnia *Harmonia*, w której autor omawia rolę powietrza w przyrodzie, oraz dzieła zawierające ogólne poglądy Sędziwoja na przyrodę: *Traktat o sierce*, *Pięćdziesiąt pięć listów filozoficznych*, *Rozmowa Merkuriusza*, *Alchemika i Natury* oraz *List filozoficzny*. Odrębną pozycją są *Statuty nieznanych filozofów*, opisujące tworzenie stowarzyszenia naukowego, zasad jego działania i komunikacji między członkami tej grupy. Przedstawione podziały

są umowne, ponieważ bardzo często treści praktyczne mieszają się z rozważaniami natury filozoficznej i mistycznej. Dodatkowo język, którym posługiwał się autor, jest często zawiły i pełen alegorii.

Sędziwój, jak prawdziwy uczony Renesansu, interesował się chemią, medycyną, fizyką, geologią, teologią i filozofią. Jego prace nad wydzieleniem tlenu i jego rolą w przyrodzie oraz procesami spalania były przełomem w alchemii i zapoczątkowały rozwój nowoczesnej chemii. Teoria saletrano-tlenowa Sędziwoja była szeroko znana w Europie i przez ponad dwa wieki inspirowała badaczy medycyny, alchemii i chemii. Przykładami mogą być: teoria cząstek nitro-powietrznych Johna Mayowa z 1664 r., zastosowanie tlenu w łodzi podwodnej Cornelisa Drebbela (1621) czy też prace nad wydzieleniem tlenu prowadzone w latach 70. XVIII w. przez Josepha Priestleya, Carla Schelle i Antoin'a Lavoisiera. Zdumiewa warsztat chemiczny Sędziwoja, jego podejście do eksperymentów, stosowanie miar i wag oraz dokładne opisy procesów chemicznych (otrzymywanie saletry, wody królewskiej, tlenu) i fizyko-chemicznych (destylacja, krystalizacja, sublimacja, rozpuszczanie metali). Warto też wspomnieć, że jako pierwszy wydzielił i badał dwutlenek azotu, był jednym z odkrywców szeregu napięciowego metali, prowadził ilościowe badania reakcji chemicznych oraz doświadczenia kalorymetryczne prawie dwa wieki przed rozwojem nowoczesnej chemii i jej warsztatu poznawczego. Bez wątpienia dorobek naukowy Sędziwoja czyni go nie tylko „królem alchemii”, lecz także wybitnym badaczem i jednym z pierwszych nowoczesnych chemików.

### BIBLIOGRAFIA

- [1] Bugaj R. 1957. *W poszukiwaniu kamienia filozoficznego. O Michale Sędziwoju najśłynniejszym alchemiku polskim*. Warszawa: Wiedza Powszechna.
- [2] Bugaj R. 1968. *Michał Sędziwój (1566–1636). Życie i pisma*. Wrocław: Ossolineum.
- [3] Bugaj R. 1971. *Komentarz do książki: Michał Sędziwój „Traktat o kamieniu filozoficznym”*. Biblioteka Problemów, t. 164. Warszawa: PWN.
- [4] Szydło Z. 1997. *Woda, która nie moczy rąk. Alchemia Michała Sędziwoja*. Warszawa: Wydawnictwa Naukowo-Techniczne.
- [5] Estreicher K. 1929. *Bibliografia polska*, t. XXVII. Kraków: 276.
- [6] Hubicki W. 1962. *Michael Sendivogius Theory: Its Origin and Significance in the Theory of Chemistry*. Paris: Ithaca.
- [7] Hubicki W. 1967. *Zapomniana teoria* (w: Hurwic J. (red.). *Wkład Polaków do nauki*. Biblioteka Problemów, t. 101. Warszawa: PWN.
- [8] Lubiński K. 1964. *Michał Sędziwój, najśłynniejszy polski alchemik, jako poszukiwacz kamienia filozoficznego*. Praca doktorska. AM Gdańsk.
- [9] Umiński M. 1980. „Michał Sędziwój – najśłynniejszy polski alchemik”, *Wiadomości Chemiczne* 34: 243–248.
- [10] Prinke R.T. 2012. „Michał Sędziwój – początki kariery”, *Kwartalnik Historii Nauki i Techniki* 57: 89–129.
- [11] Prinke R.T. 2018. „Medycyna w działalności i pismach Michała Sędziwoja”, *Medycyna Nowożytna* 24 (3/supl.): 33–55.
- [12] Smolarski M. 1963. *Poszukiwacz złota*. Warszawa: Nasza Księgarnia.
- [13] Zwoźniak Z. 1978. *Alchemia*. Warszawa: KAW.
- [14] Umiński M. 1977. „Sendivogius Polonus”. *Kierunki* 19 (1090).
- [15] Umiński M. 1978. „Michał Sędziwój”. *Wiedza i Życie* 536: 68–71.
- [16] Umiński M. 1979. „Czasy alchemii”. *Młody Technik* 377: 42–47.
- [17] Łyskanowski M. 1977. *Gwiazda doktora Oczki*. Warszawa: Czytelnik.
- [18] Sędziwój M. 1971. *Traktat o kamieniu filozoficznym*. Biblioteka Problemów, t. 164. Warszawa: PWN.
- [19] Zukał J. 1909. „Alchemista Michał Sendivoj”. *Knihy Snesení* 4: 7.
- [20] Bugaj R. 1965. „Nieznany polski traktat Michała Sędziwoja”. *Przegląd Historyczny* 56 (2): 284–295.

## XV Konferencja Polskiego Stowarzyszenia Korozyjnego PRAKTIKOR STAL-BETON'2022

**W dniach 1–3 czerwca 2022 r. w Hotelu Holiday Inn w Józefowie pod Warszawą, odbyła się XV Konferencja Polskiego Stowarzyszenia Korozyjnego „PRAKTIKOR STAL-BETON'2022”.**

Sponsorami tegorocznej konferencji były firmy: Sika, Graco, Jotun i PPG. Patronat medialny objęły czasopisma: „Ochrona przed Korozją”, „Lakiernictwo Przemysłowe”, „Mosty”.

Po otwarciu spotkania minutą ciszy członkowie PSK uczcili pamięć zmarłych: w grudniu 2021 Wioletty Białach i w kwietniu 2022 roku Wiesława Pieniążka. Następnie, tradycyjnie już wręczono Odznaki Wielkiego Korozjonisty, nadawane przez PSK osobom, które w swoim życiu zawodowym poświęciły się problematyce korozyjnej i w tym zakresie w znaczący sposób wsparły działalność stowarzyszenia. Laureatami za rok 2021 zostali Jerzy Kosior z firmy Jotun i Marek Dardzikowski – emerytowany pracownik firmy Mostostal Słupca SA (obecnie Mostostal Wechta). Odznaki przyznawane są przez Kapitułę, składającą się z wszystkich laureatów tego wyróżnienia z lat ubiegłych.

W **sesji plenarnej**, którą prowadzili Agnieszka Królikowska i Sławomir Piłat, wygłoszono 4 referaty:

**Kiedy zachodzi korozja atmosferyczna? Wpływ wilgotności względnej i filmu wodnego na powierzchni na rozwój korozji** – T. Prošek (Wyższa Szkoła Chemiczno-Technologiczna w Pradze)



Tomáš Prošek przedstawia swój referat

**Zmagania z korozją galwaniczną – historia znacząca błędami** – A. Królikowski

**Projekty międzynarodowe prowadzone przez PSK** – M. Zubiłowicz (Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Materiałów Polimerowych i Barwników)

**Makroekonomiczne otoczenie branży zabezpieczeń przed korozją – stan bieżący i perspektywy - 2022** – A. Białecka (ZINKPOWER Szczecin Sp. z o.o.).

Po sesji plenarnej i przerwie odbył się pierwszy z paneli dyskusyjnych – nowej formy spotkania zaproponowanej przez PSK w tym

roku (omówienie obok). Po zakończeniu dyskusji przed hotelem odbył się pokaz czyszczenia powierzchni zorganizowany przez firmę WEMAA.



Pokaz firmy WEMAA

Drugiego dnia konferencji w sesji **Korozja i ochrona żelbetu** prowadzonej przez K. Saramowicza i T. Mioduszewskiego przedstawiono referaty:

**Wymagania materiałowe w klasach ekspozycji konstrukcji żelbetowych** – M. Lenart, M. Gruszczyński (Politechnika Krakowska)

**Eksploatacja konstrukcji w warunkach ekspozycji na chlorki** – G. Adamczewski, J. Kuziak, P. Woyciechowski, P. Łukowski (Politechnika Warszawska)

**Zastosowanie włókien węglowych w remontach morskich** – A. Wawrzyńska, T. Mioduszewski (Biuro Projektowe AQUAPROJEKT Sp. z o.o.)

**Uszkodzenia termiczne betonowych ustrojów niosących mostów** – T. Kordjak (Diagnostyka i Naprawa Konstrukcji Sp. z o.o.)

Sesja **Powłoki ochronne na stali** odbyła się w 2 częściach, a prowadzili ją Agnieszka Królikowska, Andrzej Królikowski i Łukasz Augustyński. Wygłoszono referaty:

**Inspekcje stanu powłok i planowanie remontów malarskich na platformach wydobywczych w oparciu o obserwacje inspektorskie** – A. Kordalski (Arkadiusz Kordalski Sa3)

**Wymagania techniczne dotyczące zabezpieczenia antykorozyjnego mostów w Danii i Norwegii** – Ł. Augustyński (ROSA Ł. Augustyński)

**Zabezpieczenie antykorozyjne mostów według standardów szwedzkich** – E. Nowicka (Polwar S.A.)

**Rozbieżności w wytycznych projektowych systemów przeciwkorozyjnych na przykładzie konstrukcji z blach falistych** – E. Kościńska (ViaCon Sp. z o.o.)

cd. str. 238

## PANEL DYSKUSYJNY

PROBLEMY WYKONAWCZE  
ZABEZPIECZEŃ ANTYKOROZYJNYCH

Po raz pierwszy na XV Konferencji Naukowo-Technicznej PSK Praktikor Stal-Beton'2022 pojawiła się nowa forma przekazywania wiedzy i dyskusji o problemach w szeroko pojętej branży korozyjnej, a mianowicie Panele Dyskusyjne. Pierwszy z nich dotyczył problemów wykonawczych, z jakimi mogą spotkać się firmy z branży antykorozyjnej w zakresie realizacji remontów i pracy z zabezpieczeniami antykorozyjnymi w zderzeniu z realiami technicznymi i prawem obowiązującym w Polsce.

W panelu zaprezentowali się prelegenci przedstawiający trzy prezentacje będące przyczynkiem do dyskusji. Prelegenci przedstawili problemy, z jakimi spotkały się ich firmy przy realizacji prac antykorozyjnych, a także mieli okazję zapoznać uczestników z rezultatami swojej pracy wykonanej pomimo napotkanych trudności.

Panel rozpoczął się od prezentacji wstępnej wygłoszonej przez przedstawiciela Zespołu Zabezpieczeń Antykorozyjnych Mostów, Zakładu Mostów z Instytutu Badawczego Dróg i Mostów Leszka Komorowskiego, który był jednocześnie jedną z trzech osób moderujących ten panel wraz z Anną Białecką oraz Łukaszem Augustyńskim.

Pierwszym wystąpieniem była prezentacja Ewy Nowickiej i Łukasza Nosanowicza z firmy Polwar S.A. pt. **Realizacja zabezpieczeń antykorozyjnych mostów zabytkowych z nitami oraz z pakietami blach**. Prelegenci wskazali na problemy związane z zapisami w Specyfikacji Technicznej, gdzie przewidziano naprawę starego mostu z pakietami blach oraz nitami bez weryfikacji, czy możliwe jest prawidłowe zabezpieczenie tych elementów. Drugim aspektem prezentacji były zapisy specyfikacji przewidujące metalizowanie cynkiem obiektu z pakietami blach i miejscami trudnodostępnymi, których nie można było oczyścić strumieniowo-ściernie. Prezentacja wywołała burzliwą dyskusję na temat potocznego sformułowania, że system metalizacyjno-malarski jest najtrwalszym i najlepszym rodzajem zabezpieczenia antykorozyjnego. Podnoszono problem, czy tego typu zabezpieczenie może być zawsze stosowane bez krytycznego podejścia do możliwości technicznych jego wykonania.

Drugim wystąpieniem była prezentacja Sławomira Piłata z firmy Euro-Darmal Sp. z o.o. pt. **Modernizacja Mostu im. Józefa Piłsudskiego w Toruniu**, która dotyczyła również renowacji starego obiektu, gdzie przewidziano podział tego obiektu na pięć stref w zależności od uszkodzeń korozyjnych. Powierzchnie zostały oczyszczone praktycznie wszystkimi metodami przewidzianymi w normie PN-EN ISO 12944-4 i nakładano na nie różne systemy malarskie, w zależności od zagrożeń korozyjnych w danej strefie. Prelegent wskazał, że mimo rozbudowanej specyfikacji nie przewidziano problemów wykonawczych pracy pod ruchem, gdy okazało się, że przeprawa tymczasowa nie powstanie. Taki obrót rzeczy zmusił wykonawcę do działań, które umożliwiły przeprowadzenie prac w terminie mimo zdecydowanie trudniejszych warunków pracy.



Panel I „Problemy wykonawcze zabezpieczeń antykorozyjnych”

Ta prezentacja również wywołała dyskusję na temat specyfikacji technicznych oraz odpowiedzialności za zmiany i odpowiedzialności finansowej za zmianę zakresu pracy.

Trzecią prezentację pt. **Problemy z odbiorami powłok lakierowniczych w odniesieniu do zapisów dokumentacji projektowej** przedstawił Bartłomiej Hyży z firmy Tecpoles Sp. z o.o. Dotyczyła ona problemów z odbiorem latarni ulicznych zabezpieczonych systemem duplex, to jest powłoką cynkową i malarską. Problem dotyczył zapisów specyfikacji przewidującej uzyskanie powłoki cynkowej znacznie grubszej niż zapisano w normie PN-EN ISO 1461 dla tej grubości blachy, z jakiej wykonano latarnię, szczególnie, że następnie zastosowano mechaniczne przygotowanie tego podłoża pod powłoki malarskie, co spowodowało zmniejszenie grubości powłoki cynkowej. Wykonawca miał problem z odbiorem grubości całego systemu, gdyż okazało się, że trakcie czyszczenia podłoża cynkowego usunięto kilka procent grubości wyjściowej powłoki cynkowej, a z kolei uzyskiwanie bardzo grubych powłok cynkowych po to, aby je potem usunąć w trakcie przygotowania podłoża naraża wykonawcę na straty finansowe oraz powoduje zagrożenia techniczne w postaci nawodorowania stali oraz kruchości powłok cynkowych.

Wszystkie prezentacje wywołały falę dyskusji, którą musiano przerwać ze względów na ograniczenie czasowe Panelu. Zainteresowanie uczestników wskazuje na konieczność kontynuacji Paneli Dyskusyjnych na następnych konferencjach organizowanych przez Polskie Stowarzyszenie Korozyjne. Dalsza część dyskusji przeniosła się do kularów.

Leszek Komorowski



We protect and  
beautify the world™

**Doskonałe powłoki  
antykorozyjne i ogniochronne**

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

## PANEL DYSKUSYJNY

## ZABEZPIECZENIA OGNIOPHONNE

Panel dyskusyjny poświęcony biernym zabezpieczeniom ogniopronnym stali pt. **Zrozumieć zabezpieczenia ogniopronne. Po której stronie leży odpowiedzialność?** odbył się drugiego dnia konferencji.

Do udziału w dyskusji zostali zaproszeni:

Dr inż. Dariusz Kowalski – Politechnika Gdańska

Mgr inż. Mateusz Niewiadomski – PKBI Sp. z oo. Sp. k.

Mgr inż. Marcin Andrzejewski – Budimex S.A.

Mgr inż. Piotr Mędrak – PPG

Prowadząca Aneta Kletkiewicz (Baltic Investment TTK) wraz z zaproszonymi gośćmi, przedstawicielami procesu budowlanego w gorącej i merytorycznej dyskusji analizowała rolę inwestora oraz problemy napotymane przez projektanta, inspektora nadzoru, wykonawców a także dostawców farb pęczniących w realizacji konstrukcji stalowych wraz z powłokami ogniopronnymi.



Panel II „Zabezpieczenia ogniopronne”

Konkluzją dyskusji stały się słowa zawarte w dokumencie brytyjskiego stowarzyszenia ASFP Yellow Book, wydanie piąte :

„Jeżeli jesteś zaangażowany w zapewnienie ochrony przeciwogniowej na jakimkolwiek poziomie, wówczas dzielisz odpowiedzialność za jej przydatność i działanie w razie wystąpienia pożaru i ta odpowiedzialność pozostaje w przypadku ewentualnego postępowania przed sądem. Jeżeli jesteś odpowiedzialny za specyfikację użytych materiałów lub/i wskazanie wykonawcy zabezpieczenia, to jesteś również odpowiedzialny za znajomość przedmiotu i kompetencje wybranej firmy. To nie jest zwyczajne zachowanie należytej staranności lub kwestia dobrej woli – to prawny obowiązek.

Czego oczekuje się ode mnie?

W przypadku pożaru ze skutkiem śmiertelnym sąd zechce się dowiedzieć, jak system ogniopronny został wybrany; zechce poznać podstawy wyboru wykonawcy; czy instalacja odbyła się w odpowiednim czasie i czy zapewniona była odpowiednia komunikacja pomiędzy podmiotami w celu zapewnienia prawidłowości zabezpieczenia.

Miej świadomość – czas na uwzględnienie tego jest przed ewentualnym zdarzeniem, nie po nim!”

Aneta Kletkiewicz

cd. ze str. 236

**Spotkanie Startowe – Pre-Job Conference** M. Konieczny (Baril Coatings Polska TTK Sp. z o.o. Sp.k.)

**Wpływ dodatków stopowych bizmutu i ołowiu na odporność korozyjną powłok cynkowych zanurzeniowych – w zestawieniu z praktycznymi procesami korozyjnymi w infrastrukturze drogowej** – L. Komorowski (Instytut Badawczy Dróg i Mostów)

**Jak określić czas trwałości barwy powłoki nawierzchniowej?** – D. Wojda (Instytut Badawczy Dróg i Mostów)

**Wyroby lakierowe utwardzane promieniowaniem UV na podłoża stalowe** – E. Langer (SBŁ – Instytut Materiałów Polimerowych i Barwników)

**Badania kwalifikacyjne dla ochronnych systemów malarskich na konstrukcje morskie (offshore) wg PN-EN ISO 12944-9** – I. Kunce (Instytut Badawczy Dróg i Mostów)

**Parametry farby proszkowej wpływające na jej użytkowanie w lakierni proszkowej** – M. Adamowicz (EKO-BHL TUSZKO Sp. z o.o.)

Ostatnią sesję **Powłoki ogniopronne** prowadziła Iwona Gajeczka. Wygłoszono referaty:

**Zastosowanie modelu CFD do oceny nośności ogniowej elementów chronionych powłokami pęczniącymi** – R. Havriliv, Ł. Radościński, W. Opoka (Novasell Sp. z o.o.)

**Problematyka i kierunki rozwoju zabezpieczeń ogniopronnych na podstawie konferencji FIRECORR** – I. Gajeczka (PSK)



Sala obrad

Po przerwie odbył się drugi panel dyskusyjny (omówienie obok).

Trzeciego dnia odbyła się dyskusja „Okrągłego Stołu” i Walne Zebranie członków PSK. Podsumowano działalność PSK w okresie od ostatniego walnego zebrania, nakreślono tematykę kolejnej konferencji oraz poruszono bieżące sprawy PSK.

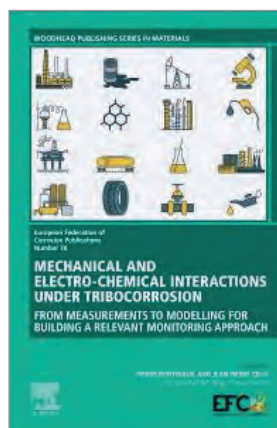
Prezentacje konferencyjne są dostępne dla członków PSK, po zalogowaniu, na stronie [www.psk.org.pl](http://www.psk.org.pl)

Kolejna konferencja planowana jest w dniach 19–21 kwietnia 2023 roku.

Małgorzata Śmieszek-Glanc



## Nowa publikacja Europejskiej Federacji Korozyjnej (EFC)



**Redakcja:**  
Pierre Ponthiaux i Jean-Pierre Celis

### **Mechanical and Electro-chemical Interactions under Tribocorrosion** **From Measurements to Modelling for Building a Relevant Monitoring Approach**

**Wydawca: Woodhead Publishing, 2021**  
**Liczba stron: 278**  
**ISBN: 9780128237656 (twarda okładka)**  
**ISBN: 9780128237663 (e-book)**

W kolejnej publikacji EFC omówiono postęp w dziedzinie tribokorozji. Publikacja jest wynikiem prac zebranych w ramach działalności Grupy Roboczej Nr 18 „Tribokorozja”. W 2012 r. wydano podręcznik „Testing Tribocorrosion of Passivating Materials Supporting Research and Industrial Innovation”; w niniejszej publikacji zaprezentowano najnowsze, uznane i potwierdzone eksperymentalnie, podejścia naukowe do tribokorozji. Omówiono multidyscyplinarne podstawy tribokorozji, nowatorskie podejście do eksperymentów, zaawansowane techniki modelowania tribokorozji oraz przeanalizowano wpływ wyników na rozwój monitorowania tribokorozji. Końcowe rozdziały zawierają strategię kontroli i/lub przedłużenia żywotności konstrukcji w sytuacji sprzężenia wieloprocessowego oraz dogłębny opis aktualnego stanu wiedzy w zakresie podejść do modelowania tribokorozji. Książka skierowana jest do pracowników badawczych i inżynierskich w dziedzinie fizykochemii i elektromechaniki oraz do studentów studiów podyplomowych.

Książka składa się z 9 rozdziałów, w których przedstawiono m.in.: wpływ naprężeń na aktywność elektrochemiczną, przegląd przemysłowych studiów przypadku, techniki charakteryzowania in situ i ex situ do badania sprzężenia mechanicznego i chemicznego, badania laboratoryjne: od powtarzalności do wiarygodności wyników, wykorzystanie współczynników korelacji Pearsona do identyfikacji mechaniczno-fizyczno-chemicznych parametrów sterujących tribokorozją stopów metali, modelowanie zużycia ciernego, analizę harmoniczną tribokorozji typu pin-on-disc oraz modelowanie erozji i korozji w metalach.

O autorach:

Pierre Ponthiaux uzyskał tytuł doktora nauk o materiałach w 1990 roku w szkole doktorskiej Ecole Centrale Paris. W 1997 r. uzyskał kwalifikacje akademickie do prowadzenia badań, a w 2009 r. został profesorem zwyczajnym. W lipcu 2010 r. nadano mu tytuł doktora honoris causa Uniwersytetu „Dunarea de Jos” w Galati (Ro). Od listopada 2015 r. jest profesorem honorowym Uniwersytetu Paris-Saclay (Francja). Jest również sekretarzem Komitetu Nau-

kowo-Technicznego CEFRACOR, założycielem i wiceprzewodniczącym Grupy Roboczej EFC (WP18) ds. Tribokorozji oraz członkiem Rad Naukowych „Journal of Bio- and Tribo-Corrosion” i „The Annals of Dunarea de Jos”.

Jean-Pierre Celis jest emerytowanym profesorem na KU Leuven, a w latach 2015–2016 był także profesorem wizytującym na Uniwersytecie w Kioto. Jego praca koncentruje się na technologii powierzchni, degradacji materiałów, materiałach dla mikroelektroniki, inżynierii powierzchni i trybologii. Ponadto pełni funkcję koordynatora naukowego grupy badawczej ds. inżynierii powierzchni i trybologii, KU Leuven. Jest członkiem zarządu i dyrektorem ds. badań i rozwoju firmy spin-off Falex Tribology N.V. oraz członkiem Rad Naukowych czasopism „Industrial Lubrication and Tribology”, „International Journal of Surface Science and Engineering”, „Tribocorrosion” i „Metallurgical Research and Technologies”. Dr Celis jest założycielem i przewodniczącym Grupy Roboczej (WP18) ds. Tribokorozji.

Zapraszamy do zapisania się  
na nasz newsletter:

[www.ochronapzedkorozja.pl](http://www.ochronapzedkorozja.pl)

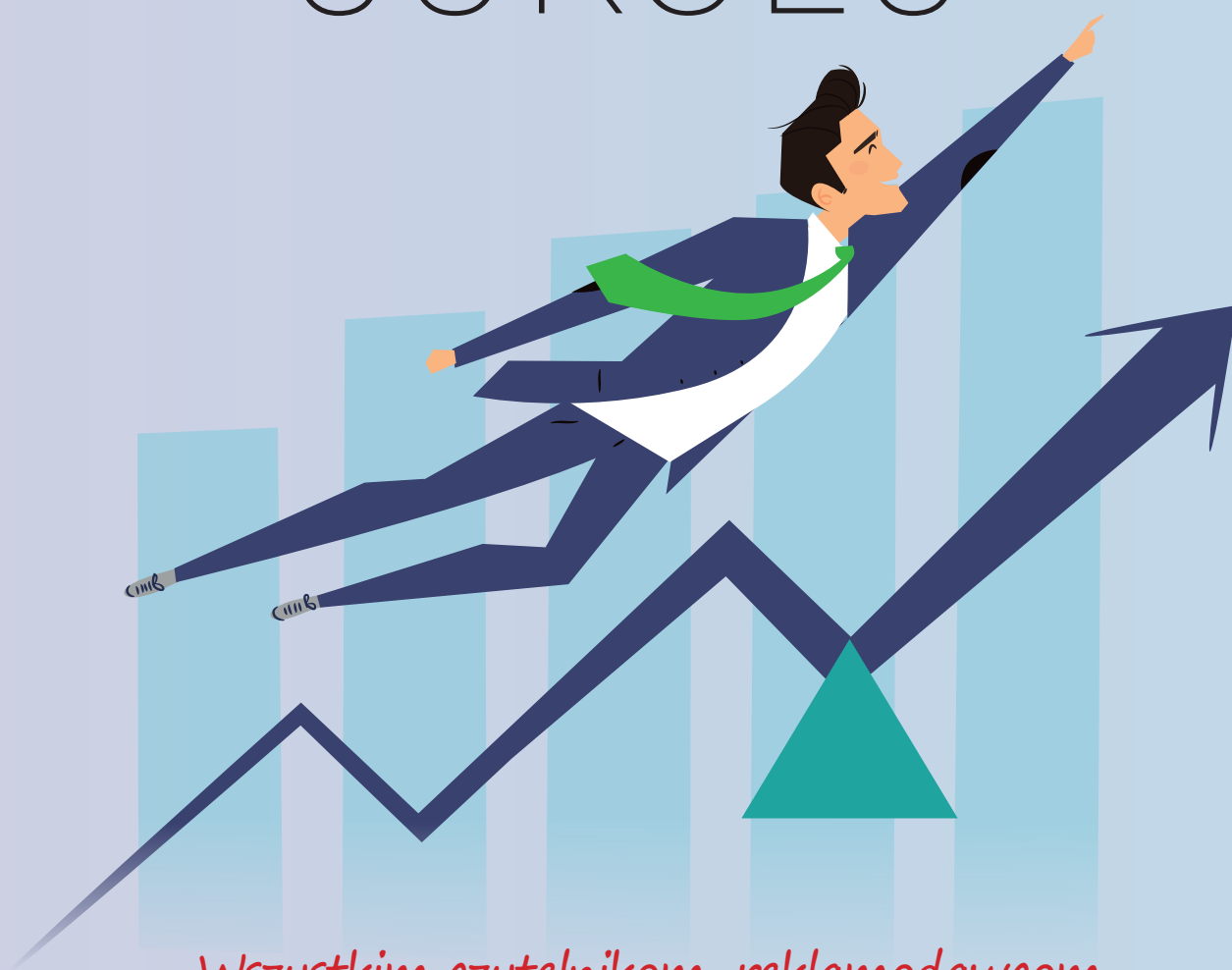


We protect and  
beautify the world™

**Piękno, trwałość,  
bezpieczeństwo**

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

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



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

