

tom 64
10•2021
październik

PL ISSN 0473-7733
e-ISSN 2449-9501

cena 44 zł (w tym 8% VAT)

MIESIĘCZNIK

ochrona przed korozją

**Corrosion
Protection**



WYDAWNICTWO
SIGMA-NOT



GALVANO
PARTNERS

III
GENERACJA
pasywacji
cynku
ogniowego

Nowa ochrona
przed korozją!

HYDROSEAL

Zalety:

- o **udoskonalony polimer - jeszcze trwalsza powłoka ochronna!!!**
- o eliminuje ryzyko powstawania białej korozji
- o opóźnia proces „starzenia” cynku
- o **podwyższa odporność korozyjną** w neutralnej mgie solnej oraz testach klimatycznych
- o **utrzymuje połysk** nałożonej warstwy cynkowej przez okres **do 3 lat** (pasywacja po czasie sublimuje)
- o stanowi doskonałą bazę pod bezpośrednie nakładanie farb
- o **system „triplex” = cynk + pasywacja + farba**
- o łatwy do naprawiania miejscowego, również po czasie
- o jeszcze bardziej odporny na bakterie i grzyby

Doskonałe powierzchnie to nasza pasja

☎ **42 250 82 30**

www.galvanopartners.pl
biuro@galvanopartners.pl



PRENUMERATA

2022

Sprawdź
PAKIET!

www.ochronaprzedkorozja.pl

WYDAWNICTWO SIGMA-NOT 

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

REDAKCJA/EDITORIAL OFFICE:

ul. Chopina 6, pok 202, 44-100 Gliwice, tel.: 32 231 02 24

e-mail: redakcja@ochronaprzekoroza.pl

www.ochronaprzekoroza.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*Redaktor językowy:* mgr Jacek Leszczyński – jęz. pol.*Redaktor językowy:* mgr Grzegorz Sosna – jęz. ang.*Redaktor statystyczny:* mgr inż. Anna Trams**RADA NAUKOWA/SCIENTIFIC COUNCIL:**prof. dr hab. inż. Witold Gnot, *Polska*prof. dr hab. Henryk Bala, *Polska*prof. Idalina Vieira Aoki, *Brazylia*dr inż. Adam Baryłka, *Polska*mgr inż. Magdalena Borek-Daruk, *Polska*prof. Pier Luigi Bonora, *Włochy*dr Henrikas Cesiulis, *Litwa*prof. dr. rer. nat. Ahmed Abd El-Aziz, *Egipt*prof. Lorenzo Fedrizzi, *Włochy*prof. João Salvador Fernandes, *Portugalia*prof. dr. Damien Féron, *Francja*prof. dr hab. inż. Janusz Flis, *Polska*dr Daniel de la Fuente, *Hiszpania*prof. Andréa Kalendová, *Czechy*prof. dr hab. inż. Jacek Kijeński, *Polska*prof. Niki Kouloumbi, *Grecja*dr Olga Kulikova, *Rosja*mgr inż. Józef Koziel, *Polska*dr inż. Agnieszka Królikowska, *Polska*dr inż. Andrzej Królikowski, *Polska*prof. Vesna B. Mišković-Stanković, *Serbia*prof. Roman Nowak, *Finlandia*dr hab. inż. Hanna Pokhmurska, *Niemcy*dr inż. Tomáš Prošek, *Czechy*dr Thadeus Schauer, *Niemcy*dr inż. Wojciech 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 20 punktów zgodnie z komunikatem Ministra Edukacji i Nauki z dnia 9 lutego 2021 r. w sprawie wykazu czasopism naukowych i recenzowanych materiałów z konferencji międzynarodowych.

Wersja papierowa czasopisma jest wersją pierwotną (referencyjną).



Czasopismo wydawane we współpracy z Polskim Stowarzyszeniem Korozyjnym

Czasopismo jest na liście czasopism Europejskiej Federacji Korozyjnej (EFC)

WYDAWNICTWO
SIGMA-NOT

WYDAWCA: Wydawnictwo Czasopism i Książek Technicznych SIGMA-NOT

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

PRENUMERATA: tel. 22 840 30 86, e-mail: prenumerata@sigma-not.pl

Wskazówki dla Autorów: www.ochronaprzekoroza.pl

OGŁOSZENIA przyjmują:

• Redakcja: tel./fax 32 231 02 24, e-mail: redakcja@ochronaprzekoroza.pl

• Ewa Sadowska: e-mail: ochronaprzekoroza-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.

WYWIAD

Przemysł cynkowniczy wczoraj i dziś 318

ARTYKUŁY NAUKOWE / RESEARCH ARTICLES

Ocena właściwości antykorozyjnych powłok konwersyjnych wytworzonych na magnezie i jego stopach w procesie elektrolitycznego utleniania plazmowego – przegląd

Assessment of anti-corrosion properties of conversion coatings produced on magnesium and its alloys in the process of plasma electrolytic oxidation – review

— Ł. Florczak 320

Wybrane przypadki wad systemów żywicznych: na izolacji nawierzchni i posadzce

Selected resin system defects cases: on sidewalk coating and flooring

— U. Paszek 332

OCHRONA PRZED KOROZJĄ W PRAKTYCE / CORROSION PROTECTION IN PRACTICE

Historyczny zarys ochrony przed korozją. Cz. 2. Powłoki metalizacyjne, ochrona katodowa

— M. Jaczewski 338

ARTYKUŁY PROMOCYJNE / SPONSORED CONTENT

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

..... 342

Nowa powłoka ZMspin® 343

Cynkowanie ogniowe. Rozwiązania holistyczne 344

WYDARZENIA

VII Międzynarodowe Sympozjum Cynkownicze „Najlepsze technologie cynkowania ogniowego” 345

Najbliższe wydarzenia 347

Z PRASY TECHNICZNEJ

..... 349

O powłokach metalowych publikowaliśmy 353

WYDAWNICTWA

Droga dojścia do renomowanej publikacji naukowej – Holistyczne spojrzenie na proces twórczy dla inżynierów i nie tylko 351

Czasopisma związane z tematyką korozji (cz. 6) 352

MATERIAŁY • URZĄDZENIA • TECHNOLOGIE

Wynalazki III okł.



We protect and beautify the world™

Przyjazne środowisku

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

Przemysł cynkowniczy wczoraj i dziś

rozmawiamy z Profesorem Piotrem Liberskim

Ochrona przed Korozją:

Panie Profesorze, z jakimi problemami spotykał się polski przemysł cynkowniczy w Polsce do lat 90. ub. wieku? Jak przebiegała wtedy współpraca z ośrodkami badawczymi, jak można ocenić zapotrzebowanie w tamtych latach na usługi cynkownicze?

Profesor dr inż. Piotr Liberski:

Proces metalizacji zanurzeniowej, a głównie technologia cynkowania wyrobów przeznaczona do ich ochrony przed oddziaływaniem korozji, tradycyjnie nazywana cynkowaniem ogniowym (niezgodnie z PN 1461) istnieje od prawie 200 lat. W Polsce dzięki zasobom cynku na Śląsku i Małopolsce, które można określić naszym dobrem narodowym, przemysł wytwarzania powłok cynkowych, od wynalezienia tej metody, miał korzystne warunki rozwoju.

Przed II Wojną Światową oraz po niej na terenach Polski pracowało szereg cynkowni wyrobów zwartych oraz blach i drutu (wg. metody ciągłej). W okresie powojennym do lat 70. ubiegłego wieku cynkownie były zazwyczaj wydziałami zakładów produkujących wyroby wymagające takiego sposobu zabezpieczenia powierzchni przed korozją. Usługi cynkowania stanowiły niewielki ułamek produkcji wyrobów cynkowanych. Należy podkreślić, że technologia cynkowania do lat 60. nie spełniałaby dzisiejszych oczekiwań jakościowych, bazowała bowiem na cynku hutniczym, w którym normy dopuszczają 1,5% dodatków i zanieczyszczeń. Jednocześnie niemalże powszechnie stosowano jednostki piecowe (wanny cynkownicze) opalane paliwami stałymi, co utrudniało lub wręcz uniemożliwiało właściwą regulację temperatury kąpeli. Powłoki otrzymane w takich warunkach wykazywały mało atrakcyjny wygląd oraz niską jakość. O poziomie technologii w tym okresie może świadczyć podawany jako najwyższy wskaźnik zużycia cynku 94,45 kg/t. wyrobów ocynkowanych [1]. Koniec lat 60. i lata 70. zaowocowały powstawaniem nowych zakładów cynkowania metodą jednostkową oraz ciągłą dla drutów i blachy. Projektowało je głównie biuro projektowe Biprowumet w Krakowie oraz jego oddział w Bytomiu. Projekty te obejmowały również technologię cynkowania. Głównym ośrodkiem badawczym opisywanego przemysłu był Instytut Metali Nieżelaznych w Gliwicach. Te dwa ośrodki modyfikowały technologie cynkowania poprzez stosowanie nowych rozwiązań technicznych, wprowadzaniu cynku rektyfikowanego, dodatków do kąpeli oraz właściwych parametrów technologicznych procesu.

W Instytucie Mechaniki Precyzyjnej w Warszawie i na Politechnice Śląskiej w Instytucie Inżynierii Materiałowej prowadzono w tym czasie badania nad procesem aluminiowania zanurzeniowego metodą jednostkową, którą to technologię w tym czasie powszechnie uważano jako przyszłość w technologii metalizacji zanurzeniowej. Koniec lat 80. ubiegłego stulecia to także początek



dynamicznego rozwoju ocynkowni w Polsce. W tym okresie zmienił się charakter pracy cynkowni, w których coraz większą część produkcji stanowią usługi. Wymuszało to szereg zmian zarówno w procesie technologicznym jak i w organizacji produkcji. Należy także wspomnieć, że pod koniec lat 80. w środowisku cynkowników powołano Sekcję Naukowo Techniczną SIMP Metalizacja Zanurzeniowa, której kontynuacją jest Polskie Towarzystwo Cynkownicze.

Opk: Co przyniosły kolejne 20 lat, czy było zapotrzebowanie na nowe rozwiązania, jaką rolę odegrała uczelnia?

P.L.: W latach 1990–2010 nastąpił dalszy dynamiczny rozwój branży cynkowania zanurzeniowego. Powstawały nowe zakłady, zmieniał się status właścicielski cynkowni oraz otwierano zakłady prywatnych właścicieli i znanych grup cynkowniczych z krajów europejskich. Technologię cynkowania w nowopowstających cynkowniach wprowadzono według oferowanych projektów technologicznych, czyli wprowadzano gotowe rozwiązania. Współpraca środowiska naukowego z cynkowniami sprowadzała się najczęściej do rozwiązywania ich bieżących problemów technologicznych. W tym czasie kontynuowano proces modernizacji technologii cynkowania we wszystkich aspektach. Przykładowo: w zakresie materiałów do cynkowania rozpoczęto eliminowanie w procesie cynkowania stali z tzw. zakresu Sandelina i jednocześnie uzupełniano skład kąpeli o dodatek niklu w celu zapobiegania powstawania niekorzystnej struktury i właściwości powłok. Optymalizowano zawartość dodatków stopowych w kąpeli cynkowej takich jak aluminium, ołów, cyna. Powszechnie już używano do procesu cynku rafinowanego lub elektrolitycznego. Wprowadzano w miejsce ołowiu dodatek bizmutu. Optymalizowano skład stali na wanny do cynkowania. Doskonalenie systemów grzania wanień oraz dokładna regulacja temperatury kąpeli pozwoliła na wielokrotne wydłużenie czasu ich eksploatacji. Można stwierdzić, że problem awarii wanień cynkowniczych ograniczony jest jedynie do incydentów. Wydaje się, że wymienię najważniejsze, choć nie wszystkie podejmowane działania.

W opisywanym okresie w Instytucie Metali Nieżelaznych w Gliwicach, opracowany został w 2002 roku i wdrożony w krajowym przemyśle cynkowym stop WEGAL, a ściślej typoszereg nowych stopów cynku do cynkowania zanurzeniowego metodą ciągłą i jednostkową [2, 3]. Prace nad tym stopem finansowane były w ramach grantów ministerialnych. Partnerem przemysłowym wymienionego kilkuletniego procesu badawczego i jednocześnie producentem stopów od tego czasu były Zakłady Górniczo-Hutnicze Bolesław SA w Bukowni. Należy uznać, że jest to najbardziej znaczące osiągnięcie w dziedzinie owych rozwiązań.

Podkreślić trzeba dużą troskę cynkowni o ochronę środowiska i bezpieczeństwo pracy oraz dokonany postęp w tym zakresie.

W Instytucie Inżynierii Materiałowej Politechniki Śląskiej w tym okresie kontynuowano prace nad technologiami metalizacji zanurzeniowej, zwłaszcza w cynku i jego stopach z aluminium, teoretycznymi podstawami procesów oraz wpływem poszczególnych pierwiastków na odporność korozyjną powłok. Większość tych prac było finansowanych z grantów ministerialnych. Wyniki badań, np.: wpływ pierwiastków w kąpeli cynkowej na odporność korozyjną powłok, publikowano w czasopismach fachowych, zwłaszcza w „Ochronie przed Korozją” oraz przedstawiano na dorocznych seminariach PTC. Wyniki były przyjmowane z powszechnym zainteresowaniem, bowiem z założenia relacjonowano je w sposób pozwalający odnieść je bezpośrednio do praktyki przemysłowej.

Podstawową funkcję uczelni wyższej, czyli kształcenie w odniesieniu do procesów metalizacji realizowano na moim Wydziale w ramach specjalności Inżynieria Powierzchni. Prowadzono je w ramach wykładu „Metalizacja zanurzeniowa”, który stanowił solidne przygotowanie do pracy w cynkowni. Doskonalenie w tym kierunku umożliwiała także podjęcie tematu badawczego w ramach prac dyplomowych. Na Wydziale zrealizowano ponadto 3 prace habilitacyjne oraz 7 prac doktorskich ściśle związanych z teorią i technologią metalizacji zanurzeniowej. Z moich informacji wynika, że pomimo solidnego wykształcenia w tej dziedzinie tylko nieliczni z naszych absolwentów znaleźli zatrudnienie w ocynkowniach krajowych.

W konkluzji można stwierdzić, że w tym okresie nastąpił dynamiczny rozwój branży cynkowania zarówno w zakresie wprowadzania innowacyjnych metod produkcji, wielkości produkcji, jak i ochrony środowiska. Rozwój technologii cynkowania zanurzeniowego to wynik powszechnego uznania metody cynkowania zanurzeniowego za jedną z podstawowych, a jednocześnie najskuteczniejszy sposób ochrony stali przed korozją.

OpK: Nad jakimi technologiami prowadzone były i są obecnie prace naukowe, co z powodzeniem jest już stosowane, co rysuje się jako kolejne wyzwania dla nauki i przemysłu?

P.L.: Z danych PTC wynika, że od roku 2000 odnotowano istotny wzrost liczby zakładów zabezpieczeń antykorozyjnych zanurzeniową powłoką cynkową z około 40 do około 80 w bieżącym roku. Ciągłe buduje się nowe cynkownie. W opisywanym okresie produkcja wzrosła z około 450 tys. t do około 800 tys. t. Tylko dwa kraje w Europie, Niemcy i Wielka Brytania produkują więcej wyrobów ocynkowanych metodą jednostkową niż Polska. Typowe wanny w Polsce pozwalają na cynkowanie elementów o wymiarach

12,5 x 2 x 3 m. Są też ocynkownie specjalistyczne, gdzie można ocynkować elementy wielkogabarytowe o długości do 21 m, szerokości do 2,8 m i wadze do 16 ton. Stanowi to znaczący i liczący się potencjał wytwórczy [4].

Na podstawie analizy dostępnych informacji technicznych można stwierdzić, że w obecnym czasie prowadzone są prace badawcze nad poprawą już i tak doskonałych właściwości antykorozyjnych powłok cynkowych. Realizuje się to poprzez „duże” dodatki aluminium od (3 do 25%) i magnezu (do 3%) do cynku. Dotychczas wprowadzono do praktyki przemysłowej wymienione stopy do wytwarzania drutów i blach cynkowanych metodą ciągłą. Pozwala to ograniczyć grubość powłok przy zachowaniu ich dotychczasowej odporności korozyjnej. Jest to droga do oszczędności materiałów i obniżki kosztów wytwarzania powłok. Opracowano także i zastosowano w przemyśle samochodowym wysokoaluminowe stopy cynku do cynkowania pojedynczych wyrobów. Technologia ta nie jest dostosowana jednak do powszechnego stosowania i wymaga dalszych prac. Producenci cynku i jego stopów pracują nad wytworzeniem uniwersalnej, czyli spełniającej wszystkie wymagania wytwórców, powłoki.

Na podstawie swojego doświadczenia uważam, że koniecznym jest kontynuowanie prac nad powłokami ZnAlMg dla wyrobów ciągłych i jednostkowych. Dogłębnego wyjaśnienia wymaga także wpływ wodoru na proces cynkowania, jego źródła i oddziaływanie na jakość powłok. Uważam ponadto, że w zakładach produkcyjnych w procesie cynkowania koniecznym jest bieżąca, a nie wrywkowa, jak dotychczas, kontrola składu chemicznego kąpeli i mediów do przygotowania powierzchni. Są to wielkości bardzo istotne z punktu widzenia procesu cynkowania, tak jak i obiektywne określenie optymalnej wartości jej lepkości.

Ta wypowiedź jest z założenia fragmentaryczna, nie zawiera wielu istotnych informacji. Podsumowując, należy stwierdzić, że powłoki cynkowe pełnią bardzo istotną rolę w walce z korozją, a jednocześnie, że przemysł wytwarzania zanurzeniowych powłok cynkowych w Polsce jest trzecim producentem w Europie, członkiem EGGA, krajem, w którym dokonał się ogromny postęp w tej dziedzinie.

OpK: Dziękujemy za rozmowę.

Powołane źródła literaturowe

- [1] Materiały Pokonferencyjne Krajowej Konferencji Naukowo-Technicznej Metalizacja Zanurzeniowa'89, Inowrocław, maj 1989.
- [2] Wesołowski J., Ciura L., Głuchowski W.: Uruchomienie nowej produkcji wieloskładnikowych stopów cynkowniczych oraz innych stopów cynku (odlewniczych). Projekt badawczy celowy nr 7 T08B 176 99C/4346, raport końcowy nr 2422/C.T08-7/99, 2002 (niepubl.).
- [3] Wesołowski J., Ciura L., Głuchowski W.: Wdrożenie technologii jednostkowego cynkowania ogniowego wyrobów stalowych z zastosowaniem nowej, uniwersalnej, oszczędnościowej kąpeli cynkowniczej. Projekt badawczy celowy nr 6 T08B 2003C/6034, raport końcowy nr 3355/C.T08-6/03, 2005 (niepubl.).
- [4] Informacja własna: Jacek Zasada, Prezes PTC.

ŁUKASZ FLORCZAK

ORCID: 0000-0003-3368-275X

Politechnika Rzeszowska, Wydział Chemiczny

DOI: 10.15199/40.2021.10.1

Ocena właściwości antykorozyjnych powłok konwersyjnych wytworzonych na magnezie i jego stopach w procesie elektrolitycznego utleniania plazmowego – przegląd

Assessment of anti-corrosion properties of conversion coatings produced on magnesium and its alloys in the process of plasma electrolytic oxidation – review

W pracy wskazano na wciąż duże zainteresowanie magnezem i jego stopami z Al, Zn, Mn, Zr oraz pierwiastkami ziem rzadkich oraz krótko opisano kierunki aktualnych badań dotyczących metody elektrolitycznego utleniania plazmowego (PEO) jako metody zwiększającej odporność antykorozyjną stopów magnezu. Zaprezentowano metody pomiarowe służące do oceny właściwości antykorozyjnych powłok konwersyjnych wytworzonych w procesie PEO na magnezie i jego stopach. Opisano zalety i wady metod nieelektrochemicznych i elektrochemicznych, w tym: test w komorze solnej, test zanurzeniowy (ocena wyglądu, ubytek masy, zbieranie wodoru) oraz pomiary potencjału obwodu otwartego (OCP), polaryzacji potencjodynamicznej (PDP), analizę Motta-Schottky'ego oraz elektrochemiczną spektroskopię impedancyjną (EIS). Wykazano przewagę techniki EIS nad niszczącymi pomiarami elektrochemicznymi, która pozwala na prowadzenie nieniszczących pomiarów długoterminowych wytworzonych powłok ochronnych. Dokonano przeglądu roztworów korozyjnych, najczęściej stosowanych do oceny właściwości antykorozyjnych powłok konwersyjnych oraz wskazano rozcieńczony roztwór Harrisona (DHS), jako odpowiednie medium do badań cienkich powłok (~10 μm) wytworzonych metodą PEO na stopach magnezu przeznaczonych do zastosowań w warunkach przemysłowych. Zwrócono uwagę na konieczność właściwego doboru czasu trwania pomiarów korozyjnych w zależności od właściwości powłoki oraz jej potencjalnego zastosowania.

Słowa kluczowe: stopy magnezu, PEO, właściwości antykorozyjne, EIS, DHS

The paper shows the unfailing interest in magnesium and its alloys with Al, Zn, Mn, Zr and rare earth elements, and briefly describes the directions of current research on the method of plasma electrolytic oxidation (PEO) as a method of increasing the corrosion resistance of magnesium alloys. The measurement methods for the assessment of anti-corrosion properties of conversion coatings produced in the

PEO process on magnesium and its alloys are presented. Described are the advantages and disadvantages of non-electrochemical and electrochemical methods, including: salt spray test, immersion test (assessment of appearance, weight loss, hydrogen collection) and measurements of the open circuit potential (OCP), potentiodynamic polarization (PDP), Motta-Schottky analysis and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The advantage of the EIS technique over destructive electrochemical measurements has been demonstrated, which allows for non-destructive long-term measurements of the produced protective coatings. The most common corrosive solutions used to assess the anti-corrosive properties of conversion coatings were reviewed and the diluted Harrison solution (DHS) was indicated as a suitable medium for testing thin coatings (~10 μm) produced by the PEO method on magnesium alloys intended for use in industrial conditions. The necessity of proper selection of the duration of corrosion measurements depending on the properties of the coating and its potential application has been pointed out.

Keywords: magnesium alloy, PEO, anti-corrosion properties, EIS, DHS

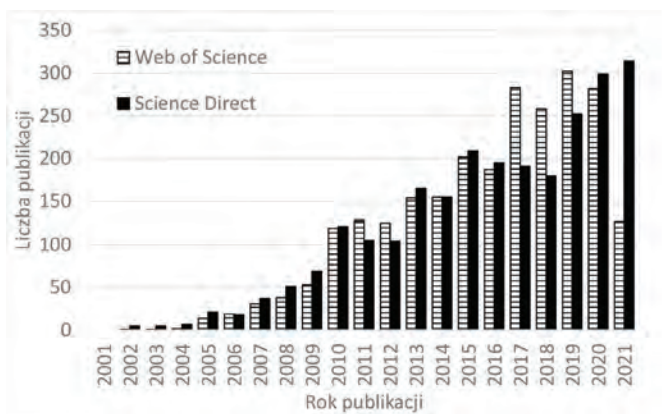
1. Wstęp

Magnez jest jednym z najlżejszych materiałów konstrukcyjnych (1,74 g/cm³), będąc o 35% lżejszym od aluminium i aż o 75% od żelaza. W przemyśle stosowany jest prawie wyłącznie w postaci stopów z innymi metalami, co wpływa na poprawę m.in. stabilności wymiarowej, rozlewności i odporności na ciepło, zapewniając wciąż doskonały stosunek wytrzymałości do masy (gęstość popularnych stopów nie przekracza 1,9 g/cm³) [1]. Najczęściej stosowanymi dodatkami stopowymi są Al, Zn, Mn i Zr (np. stopy AZ91, AM50, ZK60) oraz w zastosowaniach specjalistycznych pierwiastki ziem rzadkich takie jak Ce, La, Nd i Gd (np. stopy ZE41, WE43, Elektron 21) [2]. Stopy magnezu są coraz powszechniej wykorzystywane w: przemyśle samochodowym (obrace kołowe, rami drzwi, korpusy przyrząd-

Dr inż. Łukasz Florczak w roku 2012 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.

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

■ Otrzymano / Received: 16.08.2021. Przyjęto / Accepted: 21.09.2021



Rys. 1. Liczba znalezionych publikacji dotycząca fraz „plasma electrolytic oxidation magnesium” i „micro arc oxidation magnesium” z dnia 31.07.2021r.

Fig. 1. The number of publications found regarding the phrases „plasma electrolytic oxidation magnesium” and „micro arc oxidation magnesium” as of July 31, 2021.

dów kontrolnych), lotniczym (siedzenia, elementy skrzydeł, drzwi, obudowy elementów silnika), sportach wyczynowych (rowery, łuki) oraz elektronice użytkowej (obudowy laptopów, aparatów fotograficznych, telefonów komórkowych) [3]. Z kolei biouzgodność magnezu umożliwia jego zastosowanie w biomedycynie m.in. jako implanty kostne oraz stenty naczyniowe, które mają ulec samodegradacji w organizmie człowieka [4, 5].

Wprowadzenie dodatków stopowych nie ogranicza jednak w wystarczający sposób aktywności magnezu, związanej z jego niskim potencjałem elektrochemicznym ($E^0_{\text{Mg/Mg}^{2+}} = -2,37 \text{ V}$), a więc wysokiej podatności na korozję [6]. W związku z tym, istnieje konieczność wytwarzania na jego powierzchni powłok ochronnych [7-11]. Ważną grupę stanowią tu powłoki konwersyjne, które powstają w wyniku chemicznej lub elektrochemicznej obróbki powierzchni metalu, w czasie której wytwarzane są warstwy powierzchniowe złożone z metalu podłoża w postaci tlenków, chromianów, fosforanów lub innych związków chemicznych [8]. Powłoki te charakteryzuje duża adhezja do podłoża, ale również wysoka porowatość, która osłabia właściwości barierowe tych warstw. W przypadku powłok konwersyjnych powstających na skutek przyłożonego napięcia w procesie anodowania, grubość jak i porowatość powłok rośnie wraz ze wzrostem wartości natężenia prądu. Wpływa to na konieczność optymalizacji elektrycznych parametrów wytwarzania, w celu uzyskania warstw o jak najlepszych właściwościach antykorozyjnych.

Do najczęściej do tej pory stosowanych w przemyśle powłok na stopach magnezu można zaliczyć konwersyjne powłoki chromiowe, które cechuje doskonała przyczepność i odporność na korozję. Jednak toksyczne i rakotwórcze właściwości związków chromu (VI) spowodowały wprowadzenie rygorystycznych ograniczeń w użyciu tego rodzaju kąpeli m.in. przez Unię Europejską [12], co z kolei wpłynęło na intensyfikację prac nad szeregiem alternatywnych metod, pozwalających uzyskiwać powłoki konwersyjne przy zastosowaniu roztworów przyjaznych dla środowiska.

Metoda elektrolitycznego utleniania plazmowego (ang. Plasma Electrolytic Oxidation; PEO) określana również utlenianiem mikrołukowym (ang. Micro Arc Oxidation; MAO) jest wysokonapięciową metodą anodowania, która umożliwia wytworzenie ochronnej warstwy konwersyjnej na magnezie i jego stopach [13-15]. O ciągłym wzroście zainteresowania tą techniką świadczy liczba publikacji znajdująca się w bazach Web of Science [16] oraz Science Direct [17] wyszukanych na podstawie fraz „plasma electrolytic oxidation magnesium” i „micro arc oxidation magnesium” (rys. 1).

W ciągu ostatnich 15 lat nastąpił wzrost zainteresowania techniką PEO w kontekście ochrony magnezu i jego stopów. Większość publikacji z tego okresu dotyczyła badań nad wpływem warunków prądowych oraz składu kąpeli elektrolitycznej na właściwości mechaniczne i elektrochemiczne (antykorozyjne) wytwarzanych powłok konwersyjnych. Ocenie poddane zostały m.in. rodzaj stosowanego prądu zasilania (stały, zmienny, impulsowy mono/bipolarny, symetryczny/asymetryczny) [18, 19] oraz wartości: gęstości prądu [20], częstotliwości sygnału [21], stopnia wypełnienia impulsu [22] i napięcia końcowego procesu [23, 24]. W przeciągu ostatniej dekady trwały również intensywne prace związane ze znalezieniem optymalnego składu i stężenia kąpeli elektrolitycznej. Wykazano, iż poza wspomnianymi warunkami prądowymi, skład elektrolitu miał równie krytyczne znaczenie w syntezie PEO, nie tylko wpływając na przewodność i pH samej kąpeli, ale również determinując skład wytworzonej warstwy ochronnej. Najczęściej stosowanymi roztworami były zasadowe kąpeli krzemianowe oraz fosforanowe, z różnego rodzaju dodatkami mającymi poprawiać odporność korozyjną wytwarzanych powłok. Poza rozpuszczalnymi dodatkami takimi jak fluorki [25] i borany [26], wykazano pozytywny wpływ szeregu nanocząsteczek (m.in. SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2) [27, 28].

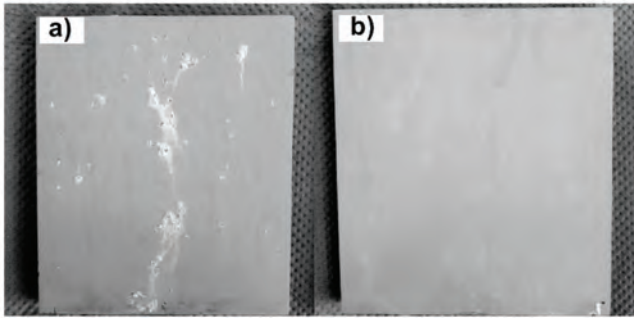
Kolejnym z podejmowanych w ostatnim czasie tematów było uszczelnianie wytworzonych porowatych warstw konwersyjnych [29, 30]. Przeprowadzono liczne badania wykorzystujące w tym celu m.in. konwersję chemiczną [31], metodę zol-żel [32], osadzanie elektroforetyczne [33] czy metodą zanurzeniową [34], które pozwoliły na wytworzenie różnego rodzaju warstw uszczelniających zarówno organicznych jak i nieorganicznych. Należy również wspomnieć o badaniach dotyczących zastosowania w syntezie powłok inhibitorów korozji mających działanie samouszczelniające wytworzonych warstw [35]. Aplikacje medyczne spowodowały prace nad funkcjonalizacją powłok PEO zwiększających ich biouzgodność [36]. Z kolei przewidywane zastosowania przemysłowe uzasadniły prace nad całymi systemami powłokowymi uwzględniającymi tzw. warstwy superhydrofobowe [37].

Wszystkie wymienione powyżej kierunki badań, dotyczące powłok konwersyjnych wytwarzanych na magnezie i jego stopach w procesie elektrolitycznego utleniania plazmowego, poza koniecznością oceny mikroskopowej, właściwości mechanicznych czy składu chemicznego, wymagają rzetelnej analizy właściwości antykorozyjnych. W oparciu o obszerny przegląd literatury, zebrano informacje na temat metod i warunków stosowanych przy ocenie właściwości antykorozyjnych rozpatrywanych powłok.

2. Metody badań korozyjnych

2.1. Pomiary nieelektrochemiczne

Do grupy tej zaliczyć można przede wszystkim standaryzowane pomiary w obojętnej mgle solnej według normy ASTM B117, która jest przewidziana do oceny właściwości antykorozyjnych twardej powłoki anodowej na magnezie (ASTM B893). Definiuje ona m.in. stężenie roztworu korozyjnego (5% wag. NaCl), pH środowiska (6,5–7,2), temperaturę ($35 \pm 2^\circ \text{C}$), ilość rozpylanego medium (1–2 ml/godz.) czy ułożenie próbek w komorze (kąt 15° – 30° od pionu). Po zakończeniu testu, powłoki poddaje się ocenie wizualnej. Gdy na powierzchni badanej próbki nie obserwuje się żadnych śladów korozji, test można uznać za zaliczony (podając ilość godzin przebywania w komorze). Często firmy komercyjne w ten sposób definiują jakość swoich technologii np. firma Keronite, lider zajmujący się wytwarzaniem powłok metodą PEO podaje, że ich produkt wytrzyma 2000 godzin w komorze solnej wg ASTM B117 [38]. W przypadku prowadzenia badań naukowych, częściej dokonuje się względnej oceny pomiędzy powłokami wytworzonymi w różnych warunkach po określonym czasie ekspozycji (zwykle 1–2 tygodnie). W pracy [39] na podstawie testu w warunkach obo-



Rys. 2. Zdjęcie powłok konwersyjnych wytworzonych na stopie AZ91 w procesie PEO w zasadowym elektrolicie krzemianowym: a) bez, b) z dodatkiem jonów fluorkowych do kąpeli elektrolitycznej, po 10 dniach kondycjonowania w komorze solnej według normy ASTM B117.

Fig. 2. Photo of conversion coatings produced on the AZ91 alloy in the PEO process in an alkaline silicate electrolyte: a) without, b) with the addition of fluoride ions to the electrolyte bath, after 10 days of conditioning in a salt spray chamber according to the ASTM B117 standard.

jętnej mgły solnej, trwającego 336 godzin określono, że powłoka wytworzona przy najwyższym z rozpatrywanych stopni wypełnienia prądowego monopolarnego sygnału impulsowego (15/25/35 %), skorodowała w największym stopniu. Z kolei w pracach [40] i [41] w oparciu o wyniki 200 godzinowego testu w komorze solnej potwierdzono pozytywny wpływ na właściwości antykorozyjne, dodatku odpowiednio KF i KMnO_4 do kąpeli elektrolitycznej wykorzystanych w syntezie PEO. Zdjęcia przykładowych powłok po 10 dniowym teście w komorze solnej według normy ASTM B117 przedstawiono na rys. 2.

W przypadku jednoczesnej oceny kilku powłok przydatnym staje się ich kwantyfikowalne porównanie, oparte na procencie powierzchni próbki zajmowanym przez produkty korozji. Przykładem może być tu praca [42], gdzie w oparciu o normę ASTM D1654, kategoryzującą powłoki w zakresie od 10 do 0 (patrz tabela 1) określono, że spośród rozpatrywanych metod uszczelniania bezfluorkowych powłok PEO, warstwy z kwasem oktaacylofosfonowym oraz $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ wykazały najlepsze działanie zaporowe dla medium korozyjnego (wynik 8, w porównaniu do 6 dla powłok nieuszczelnianych).

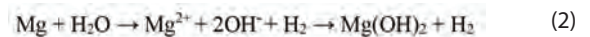
Zaletą pomiarów w komorze solnej jest ich uniwersalność. Badania te posiadają jednak pewne ograniczenia, gdyż wymagają specjalistycznego sprzętu, a same pomiary są długotrwałe. Dodatkowo, w przypadku specjalistycznych zastosowań powłok (np. w biomedycynie) standardowy roztwór solanki nie wydaje się być właściwie dobranym medium korozyjnym.

Kolejną nieelektrochemiczną metodą oceny właściwości antykorozyjnych powłok konwersyjnych wytworzonych w procesie PEO na stopach magnezu są badania zanurzeniowe. W tym przypadku istnieje większa możliwość wyboru rodzaju roztworu korozyjnego, który można dopasować pod względem późniejszego planowanego zastosowania badanych powłok. Podczas prowadzenia badań zaleca się stosowanie reguł określonych w normie

ASTM G31, która definiuje m.in. minimalną objętość roztworu korozyjnego względem powierzchni poddawanej korozji (20 ml/cm²). Podobnie jak w przypadku testu w komorze solnej, próbki można porównywać w oparciu o ich stan wizualny np. ilości powstałych wżerów [24], jednak bez wątpleni bardziej miarodajna jest ocena grawimetryczna. Po zakończeniu testu zanurzeniowego (bądź w jego trakcie, dysponując wieloma próbkami wykonanymi w danych warunkach i przerywając test po określonym czasie), na podstawie zmiany masy próbki przed i po procesie korozji, dokonuje się ilościowego szacowania intensywności procesów korozji [43, 44]. Pomiary te wymagają wcześniejszego usunięcia stałych produktów korozji. W przypadku niepokrytego magnezu i jego stopów można posiłkować się w tym zakresie normą ASTM G1 podającą np. mieszaninę 200 g/l CrO_3 i 10 g/l AgNO_3 . Jednak podczas badania powłok konwersyjnych istnieje niebezpieczeństwo częściowego wytrawienia pozostałej powłoki ochronnej podczas usuwania produktów korozji, dlatego w tym przypadku konieczne jest indywidualne dobieranie warunków wytrawiania (stężenia, temperatury i czasu). Uzyskane wyniki z pomiarów grawimetrycznych często prezentowane są bezpośrednio w postaci ubytku masy próbki przypadającym na jednostkową powierzchnię poddaną ekspozycji w medium korozyjnym przez określony czas (Δm). W celu porównania uzyskanych wartości tą metodą z wynikami np. z pomiarów elektrochemicznych wielkości te są również przeliczane na wartości szybkości korozji (CR_m) w mm/rok, wykorzystując równanie wyznaczone dla niepokrytego powłoką czystego magnezu [45]:

$$CR_m \left[\frac{\text{mm}}{\text{rok}} \right] = 2,10 \cdot \Delta m \left[\frac{\text{mg}}{\text{cm}^2 \cdot \text{dzień}} \right] \quad (1)$$

W oparciu o ogólny mechanizm korozji magnezu można zauważyć, że rozpuszczaniu metalu towarzyszy wydzielanie wodoru oraz alkalizacja środowiska [46]:



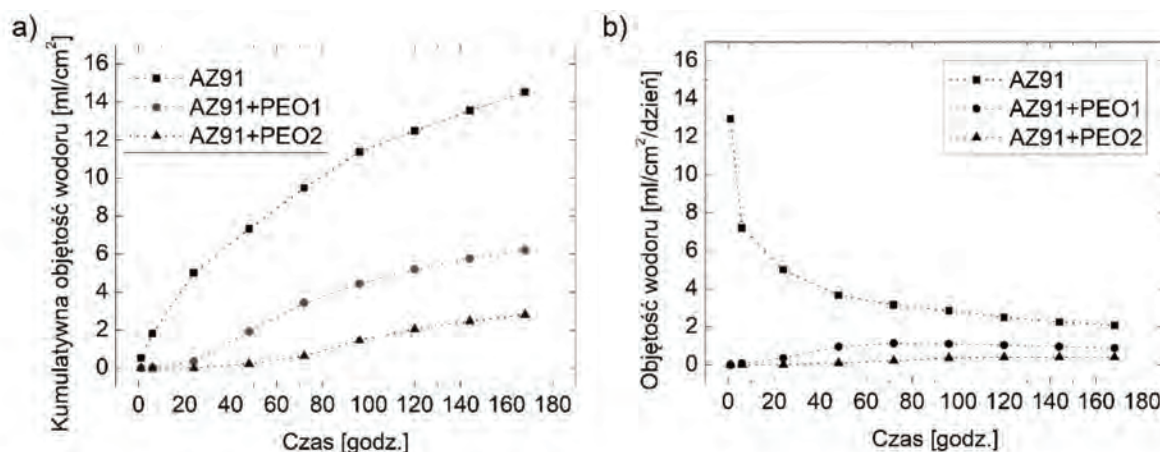
Na tej podstawie obok pomiarów grawimetrycznych, w celu określenia intensywności zachodzenia procesów korozji próbek magnezowych pokrytych powłokami konwersyjnymi, wykonuje się pomiary objętości powstającego wodoru oraz obserwuje się zmiany wartości pH roztworu korozyjnego [43, 47, 48]. Najczęściej realizowane są pomiary względne, obejmujące powłoki zsyntezowane w różnych warunkach. Im mniejsza objętość wydzielonego wodoru i mniejszy wzrost wartości pH, tym lepsze właściwości antykorozyjne wytworzonych warstw ochronnych. Jednak w przypadku korozji próbek magnezowych w medium mającym symulować płyny ustrojowe, często podczas procesu korozji nie dopuszcza się do zmiany wartości pH, wymieniając roztwór korozyjny na nowy (np. co 2 dni) [49]. Przykładowe wyniki pomiarów objętości zbieranego wodoru podczas korozji w rozcieńczonym roztworze Harrisona (DHS: 0,35% wag. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ + 0,05% wag. NaCl), niepokrytego stopu magnezu (AZ91) oraz próbek z powłokami konwersyjnymi wytworzonymi w procesie PEO w zasadowym elektrolicie krzemianowym bez (PEO1) i z (PEO2) dodatkiem jonów fluorkowych do kąpeli elektrolitycznej przedstawiono na rys. 3.

Analogicznie jak w przypadku pomiarów grawimetrycznych, na podstawie objętości powstałego wodoru (V_{H_2}), możliwe jest przeli-

Tabela 1. Klasyfikacja odporności korozyjnej powłok ochronnych wg normy ASTM D1654

Table 1. Classification of corrosion resistance of protective coatings according to ASTM D1654 standard

Obszar objęty korozją [%]	brak	0 - 1	2 - 3	4 - 6	7 - 10	11 - 20	21 - 30	31 - 40	41 - 55	56 - 75	> 75
Wynik badania	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0



Rys. 3. Wyniki badania zbierania wodoru w czasie korozji próbek w roztworze DHS: a) objętość kumulatywna, b) objętość w przeliczeniu na czas trwania badania.

Fig. 3. Results of the hydrogen collection test during corrosion of samples in DHS solution: a) cumulative volume, b) volume per test duration.

czenie otrzymanych bezpośrednio wyników na wartości szybkości korozji (CR_{H_2}), wykorzystując w tym celu pewną stałą (k):

$$CR_{H_2} \left[\frac{mm}{rok} \right] = k \cdot V_{H_2} \left[\frac{ml}{cm^2 \cdot dzień} \right] \quad (3)$$

Jednak w tym przypadku nie ma zgodności w danych literaturowych co do wartości stałej k . W pracy [50], na podstawie zależności wiążącej ubytek masy magnezu z ilością wydzielonego wodoru ($\Delta m = 1,085 \cdot V_{H_2}$) [45], podano wartość 2,279. Z kolei w pracy [51] użyto stałej 2,088, a w pracy [52] powiązано ją z gęstością czystego magnezu ($d = 1,74 \text{ g/cm}^3$):

$$k = \frac{365[\text{dni}]}{d \left[\frac{g}{cm^3} \right] \cdot 1[\text{rok}]} \cdot \frac{1[\text{g}]}{1000[\text{mg}]} \cdot \frac{10[\text{mm}]}{1[\text{cm}]} = 2,098 \quad (4)$$

Charakterystyka pod kątem właściwości antykorozyjnych powłok konwersyjnych wytworzonych na magnezie i jego stopach, oparta na pomiarach zanurzeniowych (pomiarów grawimetryczne, wydzielanie wodoru), najczęściej realizowana jest na podstawie porównywania obliczonych wartości szybkości korozji (CR). Wspomniana wartość wyraża ubytek przekroju próbki, określanej w milimetrach w odniesieniu do jednostki czasu i jest powszechnie wykorzystywana do oceny odporności na korozję metali np. według normy Polskiego Komitetu Normalizacji PN-H-04608. W tym miejscu należy podkreślić, że zastosowanie tej wielkości do oceny intensywności procesów korozji powłok konwersyjnych jest obciążone dużym błędem. Pomija się tu fakt istnienia warstwy ochronnej oraz obecność pierwiastków stopowych w materiale podłoża i wykorzystuje się równania określające tempo korozji czystego magnezu [53]. Ponadto w metodzie tej zakłada się zachodzenie korozji ogólnej, równomiernej tzn. liniowej, co w przypadku korozji podłoża magnezowego i wytworzonych na nim powłok konwersyjnych jest zazwyczaj nieosiągalne. Zatem obliczone wartości szybkości korozji są jedynie wartościami średnimi, uzyskanymi na podstawie pomiarów w początkowym etapie korozji (najczęściej kilku dni), dlatego w ocenie właściwości antykorozyjnych nie można opierać się na bezwzględnych wartościach CR wyrażonych w mm/rok, a jedynie porównywać względnie wyniki dla próbek uzyskanych z jednej serii pomiarowej zakładając, że powstałe błędy są systematyczne (jednakowe dla wszystkich badanych próbek).

Zaletą testów zanurzeniowych jest ich prostota, brak konieczności posiadania specjalistycznego sprzętu oraz możliwość względnego porównania badanych powłok. Do wad można zaliczyć niszczący charakter pomiarów oraz małą dokładność (zazwyczaj 0,1 ml objętości gazu i 0,1 mg pomiaru masy próbki), co ma zwłaszcza

znaczenie w początkowym okresie pomiarów. Podczas zbierania wodoru istnieje możliwość niedoszacowania wyników na skutek częściowego rozpuszczania cząsteczek gazu w roztworze korozyjnym oraz jego absorpcji na powierzchni magnezu. Przy ocenie grawimetrycznej błędnie dobrane parametry wytrawiania produktów korozji mogą zniekształcać uzyskane wyniki.

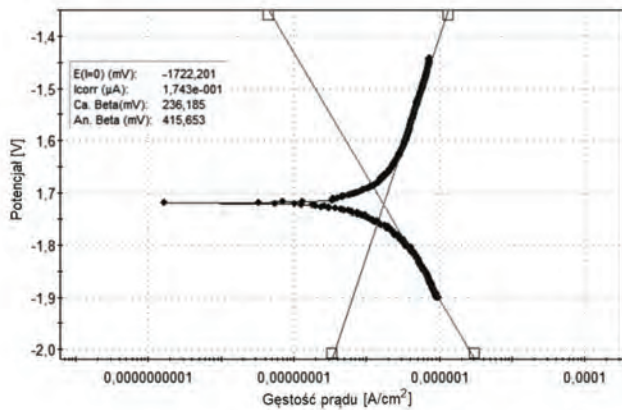
2.2. Pomiar elektrochemiczne

Drugą grupę metod pomiarowych służącą do określania właściwości antykorozyjnych powłok konwersyjnych wytworzonych na magnezie i jego stopach w procesie elektrolitycznego utleniania plazmowego stanowią badania elektrochemiczne, w tym pomiary:

- potencjału obwodu otwartego (ang. Open Circuit Potential; OCP),
- polaryzacji potencjodynamicznej (ang. Potentiodynamic Polarization; PDP),
- Mott-Schottky'ego,
- elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (ang. Electrochemical Impedance Spectroscopy; EIS),

W trakcie elektrochemicznych badań korozyjnych układ badany powinien zachowywać stacjonarność (pseudo stacjonarność), aby umożliwić wykonanie wiarygodnego pomiaru. W celu oceny stabilności układu najczęściej wykorzystuje się obserwację zmiany potencjału swobodnie korodującej próbki. Przyjmuje się, że mniejsze wahania OCP wskazują na większą stabilność próbki badanej i zachodzących na niej procesów korozyjnych, z kolei duże fluktuacje świadczą o uszkodzeniu warstwy ochronnej [54, 55]. Niekiedy interpretowana jest również względna wartość potencjału, zakładając, że im jest ona większa (mniej ujemna), tym mniejsza podatność powłoki na korozję [56, 57]. Najczęściej jednak autorzy prac ograniczają się do komentarza o uzyskaniu pewnej, stabilnej wartości OCP, umożliwiającej wykonanie późniejszych pomiarów elektrochemicznych. Należy podkreślić, że określenie „stabilności potencjału” poza nielicznymi wyjątkami [58] nie jest transparentnie definiowane przez autorów, ale w oparciu o konieczność uzyskania stacjonarności układu w trakcie trwania pojedynczego pomiaru można ją szacować na nie więcej niż +/- 5 mV w ciągu 10 min.

Na podstawie przeprowadzonego przeglądu literaturowego można stwierdzić, że najpowszechniej wykorzystywaną elektrochemiczną metodą pomiarową służącą do oceny właściwości antykorozyjnych powłok konwersyjnych wytworzonych w procesie elektrolitycznego utleniania plazmowego na magnezie i jego stopach jest technika polaryzacji potencjodynamicznej. W oparciu o metodę ekstrapolacji prostych Tafela [59], powstałych na skutek silnej polaryzacji układu badanego względem potencjału



Rys. 4. Przykład analizy Tafela.

Fig. 4. Example of Tafel-type analysis.

stacjonarnego (ok. +/- 250 mV), obliczyć można wartość gęstości prądu korozji (j_{kor}) – punkt przecięcia prostych (rys. 4). Katodowe i anodowe równania Tafela w postaci nadpotencjału (η) w funkcji logarytmu gęstości prądu (j) zaprezentowano odpowiednio na równaniach 5 i 6.

$$\eta_c = \frac{R \cdot T}{\alpha \cdot z \cdot F} \cdot \ln(j_0) - \frac{R \cdot T}{\alpha \cdot z \cdot F} \cdot \ln(j_c) \quad (5)$$

$$\eta_a = \frac{R \cdot T}{(1-\alpha) \cdot z \cdot F} \cdot \ln(j_0) + \frac{R \cdot T}{(1-\alpha) \cdot z \cdot F} \cdot \ln(j_a) \quad (6)$$

gdzie: R – stała gazowa, T – temperatura, F – stała Faradaya, α – współczynnik przejścia, z – liczba elektronów

Z kolei na podstawie równania Sterna-Garey'a [60] możliwe jest określenie wartości oporu polaryzacji (R_p):

$$R_p = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2,3 \cdot (\beta_a + \beta_c) \cdot j_{kor}} \quad (7)$$

gdzie: β_a – współczynnik nachylenia anodowej prostej Tafela, β_c – współczynnik nachylenia katodowej prostej Tafela, j_{kor} – gęstość prądu korozji

Im mniejsza wartość gęstości prądu korozji i większa oporu polaryzacji tym lepsze właściwości antykorozyjne wytworzonych powłok. W tym miejscu należy wspomnieć, że opisane metody wyznaczenia j_{kor} i R_p opierają się na równaniu Butlera-Volmera, które charakteryzuje kinetykę elektrodowych procesów korozji kontrolowanych aktywnie przez wymianę ładunku na granicy faz metal-elektrolit i zakłada brak oporów dyfuzyjnych (transportu masy) oraz omowego spadku potencjału.

Wartości gęstości prądu korozji często są przeliczane na szybkość korozji (CR_i) zgodnie z poniższym równaniem:

$$CR_i \left[\frac{mm}{rok} \right] = 3,27 \cdot 10^{-3} \frac{j_{kor} \left[\frac{\mu A}{cm^2} \right] \cdot EW}{d \left[\frac{g}{cm^3} \right]} \quad (8)$$

Zależność ta opiera się na prawie Faradaya i można ją znaleźć w normie ASTM G59 i G102. Korozję stopu magnezu, zamiast czystego metalu można w tym przypadku uwzględnić w wartości gęstości materiału podłoża (d) i ekwiwalencji molowym (EW) [61]. Jednak analogicznie jak w przypadku badań nieelektrochemicznych, podczas obliczania wartości szybkości korozji na podstawie wyników pomiarów potencjodynamicznych (CR_i) zakłada się zachodzenie równomiernej korozji ogólnej oraz pomija się fakt istnienia powłoki konwersyjnej, co wpływa na powstawanie dużych błędów w wyznaczonych wartościach.

Wartości oporu polaryzacji wyznaczone na podstawie pomiarów potencjodynamicznych wykorzystywane są niekiedy do określenia względnego stopnia porowatości (P) powłok [43, 61, 62]:

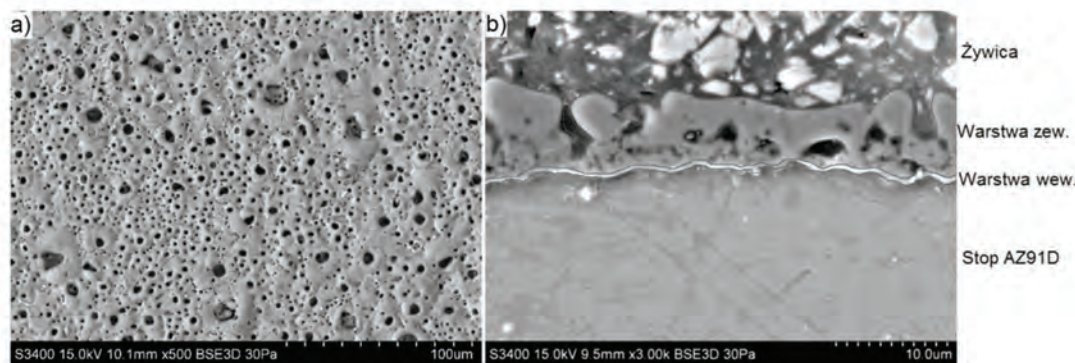
$$P = \frac{R_{PS}}{R_{PC}} \cdot 10^{-\left(\frac{|\Delta E_{kor}|}{\beta_A}\right)} \quad (9)$$

gdzie: R_{PS} – opór polaryzacji niepokrytego powłoką podłoża, R_{PC} – opór polaryzacji próbki pokrytej powłoką, ΔE_{kor} – różnica pomiędzy potencjałami korozyjnymi próbki bez i z powłoką ochronną, β_A – anodowy współczynnik przeniesienia ładunku niepokrytego powłoką podłoża

W celu scharakteryzowania odporności na korozję wżerową wytworzonych powłok konwersyjnych wykonuje się polaryzację w rozszerzonym zakresie anodowym (często do uzyskania pewnej stałej wartości gęstości prądu np. 0,1 mA/cm² [54]). Pozwala to na określenie potencjału korozji wżerowej [63], nazywanego również potencjałem przebicia [64, 65]. Bardziej dodatnie wartości potencjału, przy którym następuje gwałtowny wzrost gęstości prądu, świadczą o lepszych właściwościach ochronnych powłoki. W pracy [25] zastosowano polaryzację cykliczną, zawracając kierunek skanowania przy stałej dla wszystkich powłok wartości potencjału i oceniano wielkość utworzonych pętli polaryzacji – mniejszy obszar pomiędzy liniami oznaczał lepszą odporność na korozję wżerową.

Wyznaczone wartości gęstości prądu korozji (j_{kor}), oporu polaryzacji (R_p) i szybkości korozji (CR) wykorzystywane są niekiedy podczas porównania właściwości antykorozyjnych powłok przebadanych w różnych pracach [43, 66]. Ważne, aby w tym przypadku brać pod uwagę czas, po którym został wykonany pomiar. Badania potencjodynamiczne zakładają zachodzenie korozji ogólnej i wykonywane są po uzyskaniu stacjonarności układu, którego to osiągnięcie jest definiowane w bardzo szerokim zakresie, począwszy od kilku, kilkunastu minut (5 min [67], 10 min [68]), a kończąc na kilku godzinach (3 godz.[56], 4 godz. [69]). Uzależnione jest to zarówno od jakości powłoki, użytego roztworu korozyjnego, ale też praktyki eksperymentatora. Wyznaczone wartości definiują chwilową szybkość korozji, a ze względu na niszczący charakter pomiaru, związany z dużą polaryzacją mogącą wywoływać zmiany na powierzchni próbki badanej, koniecznym warunkiem jest posiadanie wielu tożsamyh próbek pozwalających na wykonanie kolejnych analiz. Ponadto na wynik pomiarów potencjodynamicznych wpływ ma szybkość zmiany potencjału, zakres polaryzacji oraz sama metodyka wyznaczania zakresów Tafelowskich [70]. Choć istnieją wytyczne mówiące o analizie „z dala” (od ok. 30–50 mV) od potencjału stacjonarnego, to subiektywnie dobrze dobrane zakresy liniowe mogą powodować różnice we współczynnikach nachylenia β_a oraz β_c . Będzie to skutkowało zmianami w wyznaczanych wartościach j_{kor} i R_p . Ważnym aspektem uwiarygodniającym otrzymywane wyniki jest wykonywanie kilku powtórzeń [52].

W przypadku określania intensywności procesu korozji niepokrytego magnezu i jego stopów wykazano dużą korelację pomiędzy wynikami otrzymanymi metodą: potencjodynamiczną, grawimetryczną i opartą na objętości powstającego wodoru [46, 71]. Należy jednak pamiętać, że w przypadku badań powłok konwersyjnych wytworzonych w procesie PEO na stopach magnezu, wyznaczone wartości są wielkościami średnimi, wynikającymi z korozji zarówno podłoża jak i powłoki. Na uzyskane wyniki wpływ ma aktywność materiału podłoża [46] oraz procesy korozji samej warstwy ochronnej [36]. Dlatego też, wyniki pomiarów potencjodynamicznych powinny być zawsze przedstawiane względnie, ponieważ pokazują one jedynie stopień zaawansowania korozji w danym układzie metal-powłoka-elektrolit. Takie zestawienie właściwości antykorozyjnych powłok wytworzonych w różnych warunkach zaprezentowano w pracy [13], gdzie powłoki oceniono pod kątem względnej zmiany wyznaczonego w danej pracy parametru (j_{kor} , R_p), opisującego chwilową szybkość procesu korozji w porównaniu do warstw



Rys. 5. Obrazy SEM powłoki konwersyjnej wytworzonej na stopie AZ91 w procesie PEO w zasadowym elektrolicie krzemianowym: a) powierzchnia, b) przekrój poprzeczny.

Fig. 5. SEM images of conversion coating produced on the AZ91 alloy in the PEO process in an alkaline silicate electrolyte: a) surface, b) cross-section.

wytworzonych w elektrolicie podstawowym lub w odniesieniu do niepokrytego powłoką ochronną podłoża.

Zupełnie innym sposobem oceny właściwości zaporowych konwersyjnych powłok tlenkowych wytworzonych w procesie PEO na stopach magnezu jest wykorzystanie zależności Mott-Schottky'ego [23, 72]:

$$C_{SC}^{-2} = \left(\frac{2}{e \cdot \epsilon_0 \cdot e \cdot N_D \cdot s^2} \right) \cdot \left(E - E_{fb} - \frac{k \cdot T}{e} \right) \quad (10)$$

gdzie: C_{SC} – pojemność ładunku przestrzennego, e – ładunek elektronu, ϵ – względna przenikalność półprzewodnika, ϵ_0 – przenikalność elektryczna próżni, N_D – stężenie nośników ładunku, E – potencjał przyłożony do elektrody wskaźnikowej, E_{fb} – potencjał pasma płaskiego, T – temperatura w K, k – stała Boltzmanna, s – powierzchnia elektrody.

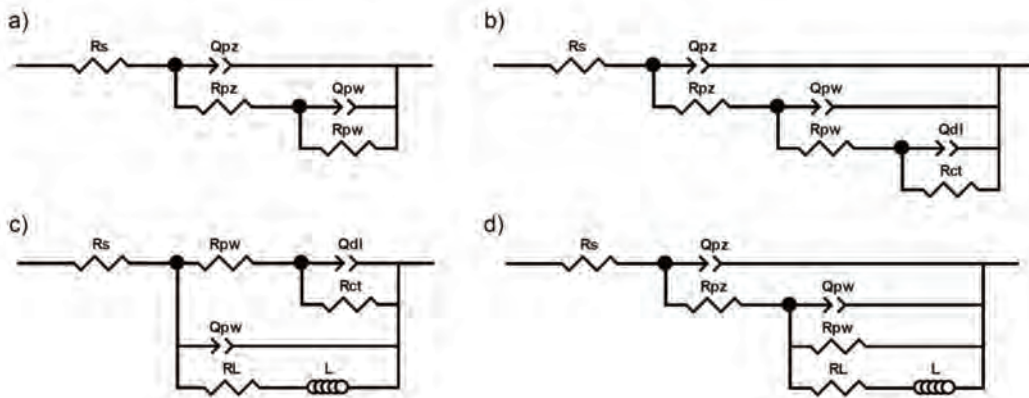
W tej metodzie pomiarowej zakłada się, że po zanurzeniu próbki badanej w medium korozyjnym, na rejestrowany spadek potencjału w największym stopniu wpływają właściwości półprzewodnikowe warstwy ochronnej (co wynika z małej gęstości nośników ładunku, powodującej duży spadek potencjału w tzn. warstwie Debye'a), a pojemność warstwy Helmholtza jest dużo większa od pojemności ładunku przestrzennego. W oparciu o współczynnik nachylenia zależności $C_{SC}^{-2}=f(E)$, można określić stężenie nośników ładunku (N_D), zaś na podstawie punktu przecięcia z osią OX (przy pominięciu członu kT/e (ok. 25 mV w $T_{pok.}$)), odczytać potencjał pasma płaskiego (E_{fb}). W przypadku omawianych powłok tlenkowych na podłożu magnezowym przyłożenie rosnącego napięcia powoduje spadek pojemności (dodatni współczynnik nachylenia zależności $C_{SC}^{-2}=f(E)$). Świadczy to o tym, że badane powłoki są półprzewodnikami typu n, a więc parametr N_D odpowiada stężeniu donorów. Im mniejsza wartość N_D , a więc mniejsza liczba defektów i ubytków w powłoce, tym reakcje korozyjne zachodzą z większą trudnością. Wyższe stężenie donorów wskazuje na wyższą aktywność podłoża, a więc w tym przypadku właściwości ochronne powłoki będą słabsze [72].

Analiza Mott-Schottky'ego nie jest zbyt często wykorzystywana do określania właściwości antykorozyjnych powłok wytworzonych w procesie PEO na magnezie i jego stopach. Z uwagi na polaryzację próbki, podobnie jak w przypadku poprzednich metod pomiarowych jest techniką niszczącą, a uzyskane wyniki silnie zależą od zastosowanej częstotliwości [73].

Pośród elektrochemicznych metod pomiarowych wykorzystywanych do analizy właściwości antykorozyjnych powłok konwersyjnych wytworzonych na magnezie i jego stopach na szczególną uwagę zasługuje elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna (EIS). Polega ona na polaryzacji układu sinusoidalnym sygnałem

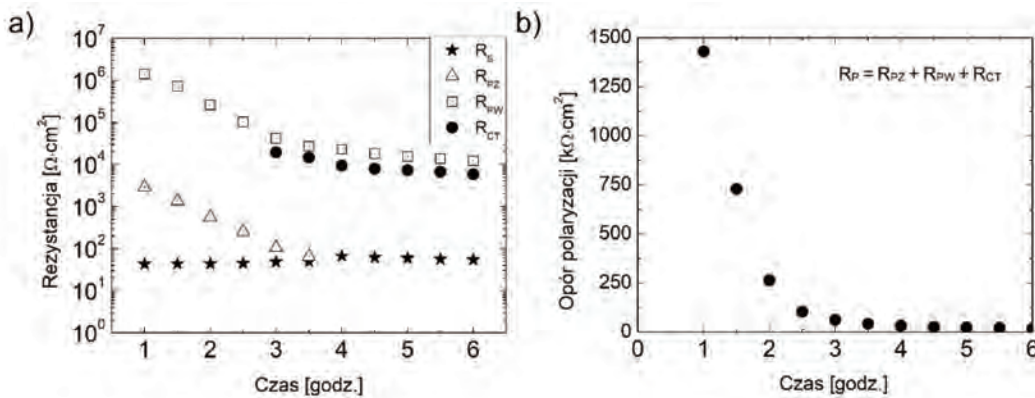
napięciowym w szerokim zakresie częstotliwości i rejestrowaniu wartości przepływającego prądu. W przypadku badania omawianych powłok najczęściej wykorzystuje się sygnał wzbudzenia o amplitudzie 5-20 mV (pik-pik) w zakresie częstotliwości od 100 kHz do 10 mHz. Uzyskane dane z pomiarów impedancyjnych prezentowane są w postaci wykresów Bodego (logarytm z modułu impedancji oraz wartość kąta przesunięcia fazowego w funkcji logarytmu z częstotliwości: $\log|Z|=f(\log f)$, $\theta=f(\log f)$) i Nyquista (urojona część impedancji w funkcji rzeczywistej części impedancji: $Z''=f(Z')$). Najprostszym stosowanym sposobem interpretacji właściwości antykorozyjnych w oparciu o pomiary impedancyjne jest porównywanie wartości modułu impedancji zmierzonych przy niskich częstotliwościach (zwykle 10 mHz [33, 74] lub 100 mHz [57, 75]) – wyższa wartość oznacza lepsze właściwości antykorozyjne. Jednak w większości przypadków wykorzystywana jest analiza pełnych widm. Polega ona na przeprowadzeniu serii symulacji, dobierając zastępczy układ elektryczny, złożony z elementów R, L, C oraz Q (elementu stałofazowego) łącząc je w taki sposób, aby odwzorować rzeczywistą odpowiedź układu badanego. Najczęściej, gdy na uzyskanym widmie Nyquista widoczne są dwie stałe czasowe w jego interpretacji uwzględnia się charakterystyczną budowę powłoki konwersyjnej wytworzonej metodą PEO na stopach magnezu (rys. 5). Wysokoczęstotliwościową odpowiedź układu wiąże się z impedancją zewnętrzną warstwy porowatej, a tę o niższej częstotliwości z sygnałem związanym ze zwartą warstwą wewnętrzną [40, 43, 51, 54].

W przypadku badań długoterminowych na widmach impedancyjnych często rejestrowane są pętle pojemnościowe w obrębie niskich częstotliwości (poniżej 1 Hz), przypisywane procesom elektrochemicznym zachodzącym na powierzchni materiału podłoża. Do układu zastępczego dodawane są wtedy najczęściej elementy odwzorowujące opór przeniesienia ładunku i pojemność warstwy podwójnej [49, 76]. Niektóre badania ujawniają również odpowiedź indukcyjną (zwykle poniżej 0,1 Hz), co tłumaczone jest najczęściej tworzeniem nierozpuszczalnych produktów korozji. W układ zastępczy włączane są wtedy elementy opisujące indukcyjność (L) i opór indukcyjny (R_L) [56, 72]. Schematy najczęściej stosowanych układów zastępczych przedstawiono na rys. 6. Złożone są one z takich elementów jak: opór elektrolitu (R_s), opór i element stałofazowy warstwy zewnętrznej (R_{pz} , Q_{pz}), opór i element stałofazowy warstwy wewnętrznej (R_{pw} , Q_{pw}), opór przeniesienia ładunku (R_{CT}), element stałofazowy warstwy podwójnej (Q_{DL}) oraz elementy opisujące indukcyjność powstających stałych produktów korozji (R_L , L). Impedancję elementów stałofazowych (Q) można wyrazić jako:



Rys. 6. Schematy układów zastępczych stosowanych zazwyczaj w opisie korozji powłok konwersyjnych wytworzonych w procesie PEO na stopach magnezu (R_s – opór elektrolitu, R_{pz} – opór powłoki zewnętrznej, R_{pw} – opór powłoki wewnętrznej, R_{ct} – opór przeniesienia ładunku, R_L – opór indukcyjny, Q_{pz} – element stałofazowy powłoki zewnętrznej, Q_{pw} – element stałofazowy powłoki wewnętrznej, Q_{dl} – element stałofazowy warstwy podwójnej, L – indukcyjność).

Fig. 6. Equivalent circuits usually used in the description of corrosion of conversion coatings produced in the PEO process on magnesium alloys (R_s – electrolyte resistance, R_{pz} – outer coating resistance, R_{pw} – inner coating resistance, R_{ct} – charge transfer resistance, R_L – inductive resistance, Q_{pz} – constant phase element of the outer coating, Q_{pw} – constant phase element of the inner coating, Q_{dl} – constant phase element of the double layer element, L – inductance).



Rys. 7. Zmiana wartości poszczególnych rezystancji, w trakcie procesu korozji w roztworze DHS powłoki konwersyjnej wytworzonej na stopie AZ91 w procesie PEO w zasadowym elektrolicie krzemianowym (R_s – opór elektrolitu, R_{pz} – opór powłoki zewnętrznej, R_{pw} – opór powłoki wewnętrznej, R_{ct} – opór przeniesienia ładunku, R_p – opór polaryzacji).

Fig. 7. Change in the values of individual resistances during the corrosion process in the DHS solution of the conversion coating produced on the AZ91 alloy in the PEO process in an alkaline silicate electrolyte (R_s – electrolyte resistance, R_{pz} – outer coating resistance, R_{pw} – inner coating resistance, R_{ct} – charge transfer resistance, R_p – polarization resistance).

$$Z_Q = \frac{1}{Y_0(j\omega)^n} \quad (11)$$

gdzie: Y_0 – stała admitancja, j – liczba urojona ($\sqrt{-1}$), ω – częstotliwość kątowna ($\omega = 2\pi f$), f – częstotliwość wyrażona w Hz, n – wykładnik Q (w zakresie $-1 \div 1$)

Ze względu na dynamikę procesów zachodzących na powierzchni badanych próbek, często w trakcie prowadzonych analiz modyfikuje się układy zastępcze, dodając bądź usuwając jego elementy [52, 77]. Dzięki temu możliwe jest zadawalające dopasowanie wyników symulacji do danych doświadczalnych podczas pomiarów długoterminowych, co jest szczególnie istotne w przypadku badań powłok wykazujących właściwości samoleczące [76]. Umożliwia to śledzenie zmian poszczególnych elementów układu np. oporu powłoki wewnętrznej czy oporu przeniesienia ładunku, w czasie [20, 49, 76, 77]. Znając wartości liczbowe poszczególnych elementów zastępczych możliwe jest obliczenie wartości oporu polaryzacji (R_p), który lepiej niż pojedyncza wartość modułu impedancji zmierzona przy niskiej częstotliwości reprezentuje właściwości zaporowe badanych powłok [72, 78, 79].

$$R_p = |Z|_{f \rightarrow 0} - |Z|_{f \rightarrow \infty} \quad (12)$$

Wartości modułu impedancji układu dla częstotliwości dążącej do zera, można przyrównać jedynie z elementami opornościowymi ($Z_R = R$), ponieważ w tym przypadku wartości elementów pojemnościowych i indukcyjnych dążą odpowiednio do nieskończoności i zera ($Z_C = \infty$, $Z_L = 0$). Odpowiednie dodanie do siebie wartości rezystancji, zależne od ich połączenia w układzie zastępczym, pozwala wyznaczyć opór polaryzacji. Przykładowe wyniki analizy impedancyjnej powłoki konwersyjnej wytworzonej na stopie magnezu AZ91 metodą PEO w elektrolicie krzemianowym, uzyskane w trakcie 6 godzinowego procesu korozji w rozcieńczonym roztworze Harrisona przedstawiono na rys. 7.

Badania powłok konwersyjnych na magnezie i jego stopach wskazują na dużą intensywność zachodzących procesów korozji, co wymusza wykonywanie niezbyt długich pomiarów. Aby pojedyncza analiza impedancyjna nie trwała zbyt długo, często skracą się dolny zakres częstotliwości z 10 do 100 mHz. Przy zagęszczeniu 10 punktów pomiarowych na dekadę częstotliwości, skracają to czas pomiaru z 11 do 2 min. Rozwiązanie takie niesie jednak za sobą niebezpieczeństwo pominięcia istotnej części odpowiedzi układu. W pracy [78], gdzie porównano metodę impedancyjną, grawimetryczną oraz opartą o objętość wydzielanego

wodoru wykazano, że pominięcie niskoczęstotliwościowej części widma impedancyjnego powoduje niedoszacowanie wyznaczonej szybkości procesu korozji magnezu. Uwzględnienie odpowiedzi indukcyjnej obserwowanej poniżej 0,1 Hz dało bardzo dobrą zgodność z wynikami uzyskanymi metodami nieelektrochemicznymi. Drugim ze stosowanych rozwiązań pozwalającym na skrócenie pojedynczego pomiaru jest zmniejszenie liczby punktów pomiarowych przy niskich częstotliwościach (poniżej 1 Hz) [20, 77]. Zmiana zagęszczenia punktów pomiarowych z 10 do 4 na dekadę częstotliwości w zakresie od 1 Hz do 10 mHz skraca czas pomiaru o ponad połowę. Zbyt małe zagęszczenie punktów pomiarowych może jednak wpływać negatywnie na jakość wykonywanych symulacji. Jednym z rozwiązań jest zastosowanie techniki dynamicznej spektroskopii impedancyjnej (DEIS) [80]. W metodzie tej próbka badana zostaje wzbudzona sygnałem multisinusoidalnym, co skraca pomiar do czasu trwania analizy przy najniższej częstotliwości. Rozwiązanie to wymaga jednak posiadania specjalistycznej aparatury, która umożliwi wygenerowanie złożonego sygnału oraz późniejszą dekonwolucję odpowiedzi prądowej.

Podczas prowadzenia badań impedancyjnych ważnym aspektem jest weryfikacja otrzymanych wyników. Zmiany wartości impedancji zachodzące w trakcie pomiaru mogą powodować zniekształcenie uzyskiwanych widm, co w konsekwencji może wpływać na błędy interpretacyjne. Do oceny jakości uzyskanych danych impedancyjnych stosuje się relację Kramersa-Kroniga, która wiąże ze sobą część rzeczywistą (Z') i urojoną (Z'') funkcji zmiennej zespolonej i pozwala na ich wzajemne przeliczanie [81]:

$$Z'(\omega) = Z'(\infty) + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{xZ''(x) - \omega Z''(\omega)}{x^2 - \omega^2} dx \quad (13)$$

$$Z''(\omega) = -\left(\frac{2\omega}{\pi}\right) \int_0^{\infty} \frac{Z'(x) - Z'(\omega)}{x^2 - \omega^2} dx \quad (14)$$

gdzie: Z' – część rzeczywista impedancji, Z'' – część urojona impedancji, ω – częstotliwość kątowna, x – zmienna integralna (0 - ∞)

Najczęściej porównanie wyników doświadczalnych z wartościami przeliczonymi prezentowane jest w sposób graficzny oraz w postaci wartości uzyskanych błędów procentowych. Dobre pokrycie danych świadczy o zachowaniu wymaganych w pomiarach impedancyjnych warunków: przyczynowości, stabilności, liniowości i skończoności. Zazwyczaj największe różnice występują przy niskich częstotliwościach i wynikają z braku stabilności w procesach relaksacji lub obecności szumów podczas pomiarów impedancyjnych. Warto zaznaczyć, że w przypadku badań powłok konwersyjnych wytworzonych na stopach magnezu metodą PEO analiza ta jest rzadko raportowana [56, 82, 83].

Elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna dzięki zastosowaniu niewielkiego sygnału zaburzającego równowagę układu badanego jest metodą nieniszczącą. Pozwala to na śledzenie zachodzących procesów korozyjnych w czasie na jednej próbce badanej. Dzięki dopasowaniu właściwego układu zastępczego możliwym jest rozróżnienie poszczególnych składowych wpływających na impedancję całego układu – w tym rozdzielanie rezystancji elektrolitu, powłoki ochronnej, oporu przeniesienia ładunku czy procesu dyfuzji. W oparciu o analizę potencjodynamiczną i równanie Sterna-Garey'a możliwe jest przeliczanie wartości oporu polaryzacji uzyskanej metodą impedancyjną na gęstości prądu korozji. Zastosowanie spektroskopii impedancyjnej wymaga jednak posiadania specjalistycznego sprzętu bazującego najczęściej na metodzie analizy odpowiedzi w dziedzinie częstotliwości (ang. Frequency Response Analysis; FRA). Z uwagi na fakt, że do jednego zestawu danych impedancyjnych można dopasować kilka układów zastępczych, dużą trudność stanowi jego prawidłowy wybór. Dobór układu powinien być poparty komple-

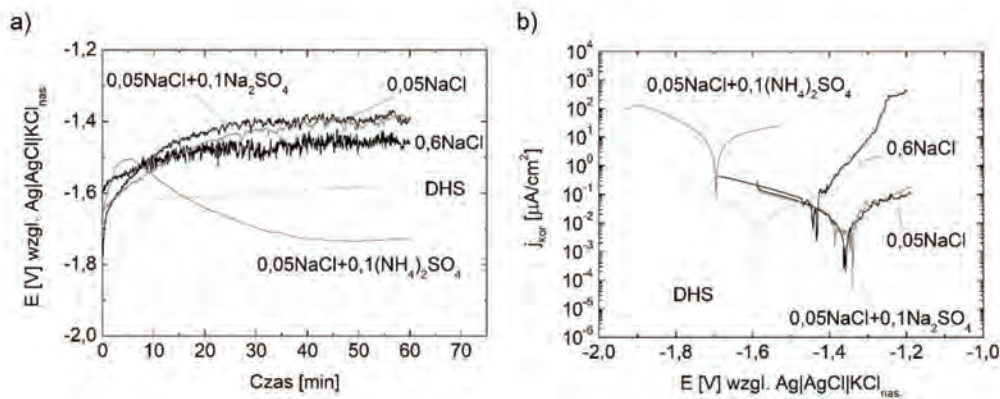
mentarnymi badaniami, które pozwolą przewidzieć zachodzące procesy, a także ich kolejność i umiejscowienie.

3. Roztwory korozyjne

Do oceny właściwości antykorozyjnych powłok wytworzonych na magnezie i jego stopach w procesie PEO stosowanych jest szereg roztworów korozyjnych. W badaniach laboratoryjnych bez wątplenia najczęściej wykorzystywanym jest obojętny roztwór chlorku sodu o stężeniu 3,5% wag., w którym intensywność procesu korozji wielu metali jest największa. Roztwór ten, symulujący wodę morską, wykorzystywany jest m.in. w badaniach naprzemiennego zanurzenia i suszenia przy ocenie właściwości antykorozyjnych stopów aluminium (ASTM G44). Z uwagi na fakt, iż standardowe badania w komorze solnej przeznaczone do magnezu i jego stopów wykonywane są w 5% wag. NaCl (ASTM B117), również to stężenie jest wybierane do analizy w warunkach laboratoryjnych [51, 84]. W przypadku badań elektrochemicznych używanie tak wysokiego stężenia chlorków powoduje problemy w uzyskaniu stacjonarności (pseudo stacjonarności) układu podczas pojedynczego pomiaru, co wynika z zachodzącej w tych warunkach korozji wżerowej. W pracy [85] przebadano wpływ stężenia jonów chlorkowych, w zakresie od 5,0 do 0,1% wag. (tj. około 0,856 – 0,017 M), na proces korozji powłoki wytworzonej w procesie PEO na stopie magnezu AZ91D. Zaobserwowano zanik występowania korozji wżerowej (obecność metastabilnych wżerów i zachodzenie korozji ogólnej) przy stężeniu soli równym lub mniejszym niż 0,5% wag. (~0,086 M). Analogiczne rezultaty uzyskano podczas badań powłok wytworzonych na stopie AM50, gdzie analizie poddano stężenia NaCl w zakresie od 1,0 do 0,01 M. Potwierdzono wyraźnie większą stabilność układu w roztworach o stężeniu równym lub niższym 0,1 M [86]. Powłoka konwersyjna wytworzona w procesie PEO zbudowana jest głównie z MgO. W środowisku wodnym jest on hydratowany do postaci trudno rozpuszczalnego $Mg(OH)_2$, którego obecność spowalnia zachodzące procesy korozji, częściowo uszczelniając pory powłoki konwersyjnej [87]. Wodorotlenek magnezu jest również produktem korozji podłoża magnezowego. Agresywność jonów chlorkowych polega na przekształcaniu $Mg(OH)_2$ w lepiej rozpuszczalny $MgCl_2$. Ponadto jony chlorkowe mogą reagować bezpośrednio z metalicznym magnezem [88]. W związku z tak agresywnym działaniem jonów chlorkowych, coraz częściej prace badawcze prowadzone są w roztworach o niższym stężeniu Cl^- np. 0,5% wag. [20, 42, 77, 89].

W przypadku oceny właściwości antykorozyjnych powłok przeznaczonych do pracy w warunkach przemysłowych, wskazane jest wprowadzanie dodatkowo do składu medium korozyjnego jonów siarczanowych. Przykładami takich roztworów, wykorzystywanych w badaniach powłok PEO na stopach magnezu są elektrolity złożone z: 0,1 M Na_2SO_4 i 0,05 M NaCl [90, 91] lub 0,35% wag. $(NH_4)_2SO_4$ i 0,05% wag. NaCl (tzn. rozcieńczony roztwór Harrisona; DHS) [92, 93]. Roztwór DHS wykorzystywany jest również w teście prohezji [94] (ASTM G85). Obecność w roztworze jonów NH_4^+ zwiększa tempo procesu korozji magnezu poprzez rozpuszczanie stałych produktów korozji i promowanie reakcji katodowego wydzielania wodoru [95]. Wykresy OCP i PDP zarejestrowane podczas kondycjonowania cienkich (~10 μm) powłok konwersyjnych wytworzonych w procesie PEO na stopie magnezu AZ91D, w różnych mediach korozyjnych zaprezentowano na rys. 8.

Obniżenie stężenia chlorków z 0,6 M do 0,05 M powoduje przesunięcie potencjału korozyjnego oraz zmniejszenie intensywności procesu korozji powłoki, ale nie prowadzi do wystarczającej poprawy stabilności próbki o czym świadczą silne wahania potencjału obwodu otwartego. Dodatek Na_2SO_4 w ilości 0,1 M do roztworu zawierającego chlorki (0,05 M) nie wpływa znacząco na uzyskiwane wyniki. Z kolei, zamiana kationu w siarczenie na jon amonowy



Rys. 8. Wyniki pomiarów w różnych roztworach korozyjnych a) potencjału obwodu otwartego w funkcji czasu zanurzenia, b) krzywych polaryzacji uzyskanych po 60 min zanurzenia, powłoki konwersyjnej wytworzonej na stopie AZ91 w procesie PEO w zasadowym elektrolicie krzemianowym.

Fig. 8. Results of measurements in various corrosive solutions a) open circuit potential versus immersion time, b) polarization curves obtained after 60 minutes of immersion, conversion coating produced on AZ91 alloy in the PEO process in an alkaline silicate electrolyte.

(0,1 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) wyraźnie zmienia charakter rejestrowanych krzywych. Następuje redukcja szumów w pomiarach OCP oraz widoczne jest przesunięcie potencjału w kierunku wartości bardziej ujemnym, co może świadczyć o rozpuszczaniu stałych produktów korozji ($\text{Mg}(\text{OH})_2$). Zmniejszenie stężenia $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ do 0,026 M i NaCl do 0,009 M (zastosowanie roztworu DHS) powoduje zmniejszenie intensywności procesu korozji z jednoczesnym utrzymaniem stabilności całego układu. Powyższe wyniki sugerują, że roztwór DHS może być wykorzystany jako środowisko korozyjne dla cienkich powłok konwersyjnych wytworzonych w procesie PEO na stopach magnezu, ponieważ zapewnia wystarczającą stabilność w trakcie kondycjonowania, a jego skład jest adekwatny do oceny właściwości antykorozyjnych powłok przeznaczonych do zastosowania w warunkach przemysłowych.

Wzrost zainteresowania magnezem w kontekście zastosowań biomedycznych [4, 5] wpłynął na rozszerzenie stosowanych roztworów korozyjnych o te symulujące płyny ustrojowe. Do najczęściej wykorzystywanych w badaniach powłok konwersyjnych wytworzonych metodą PEO, można zaliczyć zrównoważony roztwór soli Hanka (ang. Hank's Balanced Salt Solution; HBSS) [96] oraz roztwór symulowanego płynu ustrojowego (ang. Simulated Body Fluid; SBF) [97].

Powłoki wytwarzane w procesie PEO, z uwagi na swoją porowatą strukturę i gęstość zbliżoną do kości, polepszają biogodność implantów magnezowych, ale również wydłużają czas ich przebywania w organizmie poprzez spowolnienie zachodzących procesów korozji. Przyjmuje się, że materiały biodegradowalne muszą ulegać degradacji w takim samym tempie jak tempo rozwoju nowej tkanki kostnej (około 12 tygodni) [5]. W związku z tym, coraz częściej prowadzone są długoterminowe badania biodegradacji powłok wytworzonych na stopach magnezu np.: 22 dni [48], 28 dni [98], 12 tygodni w SBF [99], czy 36 dni [100], 48 dni [101] oraz 12 tygodni [52] w roztworze Hanka (HBSS).

W przypadku charakterystyki właściwości antykorozyjnych omawianych powłok w prostych roztworach NaCl, długość badania najczęściej nie przekracza kilku dni. Wynika to z prowadzenia obserwacji mających na celu ocenę tempa przebiegu procesu korozji powłok konwersyjnych wytworzonych na podłożu magnezowym, które po tym czasie w roztworach z chlorkami ulegają całkowitej degradacji. Nie ma więc sensu dalszego prowadzenia pomiarów. Wyjątek stanowią tu badania powłok z dodatkami inhibitującymi korozję i wykazującymi właściwości samouszczelniające (14 dni

w 0,5% wag. NaCl [35], 16 dni w 3,5% wag. NaCl [72]) oraz ocena działania całych systemów powłokowych, w których jedynie podwarstwę stanowi warstwa konwersyjna wytworzona w procesie PEO. Z uwagi na dużo lepsze właściwości antykorozyjne takich wielowarstwowych systemów powłokowych, wydłużenie czasu badania jest uzasadnione (15 dni w 3,5% wag. NaCl [102], 28 dni [74] w 0,5% wag. NaCl, 77 dni w 5% wag. NaCl [103]).

4. Podsumowanie

Elektrolityczne utlenianie plazmowe to jedna z dostępnych technik pozwalających na wytworzenie powłok ochronnych na magnezie i jego stopach. Proces ten ze względu na rosnące zainteresowanie stopami magnezu w wielu gałęziach przemysłu, jest wciąż intensywnie rozwijany. Jedną z kluczowych kwestii jest wiarygodna ocena właściwości antykorozyjnych, która jest niezbędna przy ocenie nowo syntezowanych powłok. Wyróżnić można dwie główne grupy badań: nieelektrochemiczne i elektrochemiczne.

Standaryzowane testy w komorze solnej, z uwagi na dokładne sprecyzowanie warunków pomiarowych zgodnie z obowiązującymi normami np. ASTM, zapewniają uniwersalność otrzymanych wyników. Jednak specjalistyczna, certyfikowana aparatura mocno ogranicza szerokie wykorzystanie tej techniki w pracach badawczych. Alternatywą są badania zanurzeniowe, które pozwalają w prosty metodycznie sposób ocenić właściwości antykorozyjne badanych powłok. Poza wizualną oceną próbek po zakończeniu testu, dostępne są również kwantyfikowalne metody porównawcze, ściśle związane z kinetyką korozji magnezu – pomiar ubytku masy oraz objętości powstającego wodoru. Wyniki tych badań można przeliczać na bezwzględne wartości szybkości korozji. Procedury te oparte są jednak na równaniach dostosowanych do charakterystyki korozji czystego magnezu, a wyniki uzyskane w początkowym etapie procesu korozji są obciążone błędami. Dlatego to wciąż najbardziej wiarygodnym wydaje się być względne porównywanie próbek poddawanych procesowi korozji w danych warunkach.

Elektrochemiczne badania intensywności procesu korozji wymagają uzyskania stacjonarności układu w trakcie trwania pomiaru. W tym celu najczęściej dokonuje się obserwacji potencjału obwodu otwartego, a po uzyskaniu względnie stałej wartości wykonuje się inne pomiary. Wśród nich, do najpowszechniej wykorzystywanych należą pomiary polaryzacji potencjodynamicznej na podstawie których, można wyznaczyć takie parametry jak gęstość prądu

korozji, opór polaryzacji czy potencjał korozji wżerowej, które definiują właściwości antykorozyjne badanego układu. W przypadku badania powłok konwersyjnych na stopach magnezu, należy pamiętać, że wyznaczone wartości są wielkościami średnimi, wynikającymi z korozji zarówno powłoki jak i podłoża. Z tego względu nie powinno się bezkrytycznie porównywać otrzymanych wartości liczbowych w różnych eksperymentach. Bardzo duże znaczenie mają tu warunki w jakich zostały wykonane pomiary (czas kondycjonowania, zakres potencjałów, szybkość zmiany potencjału). Ze względu na silną polaryzację badanego układu pomiary potencjodynamiczne są badaniami niszczącymi, co bywa szczególnie uciążliwe w przypadku prowadzenia badań długoterminowych. Inną, niekiedy stosowaną do oceny właściwości zaporowych metodą pomiarową jest analiza Mott-Schottky'ego polegająca na określeniu liczby nośników ładunku w warstwie półprzewodnikowego tlenku. Nieniszczącą metodą pomiarową, szeroko stosowaną w badaniach właściwości antykorozyjnych powłok konwersyjnych na magnezie i jego stopach jest elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna (EIS). Technika ta nadaje się do śledzenia kinetyki korozji w badaniach długoterminowych na pojedynczych próbkach. Na podstawie pomiarów EIS możliwa jest identyfikacja poszczególnych składowych mających wpływ na całkowitą impedancję układu – w tym rozdzielenie części pochodzącej od powłoki, procesów korozji czy dyfuzji. Metoda ta wymaga jednak posiadania specjalistycznego sprzętu oraz zachowanie szczególnej ostrożności przy doborze układu zastępczego opisującego rzeczywistość zachodzące procesy w badanym układzie. Duża reaktywność w roztworach wodnych powłok konwersyjnych wytworzonych na stopach magnezu, wpływa na częste problemy w uzyskaniu stanu stacjonarnego w trakcie trwania pomiaru. Dlatego też, zarejestrowane wyniki impedancyjne zawsze powinny być poddawane sprawdzeniu pod kątem przyczynności, stabilności, liniowości i skończoności – w tym analizie Kramersa-Kroniga.

Do badań właściwości antykorozyjnych powłok wytworzonych w procesie PEO wykorzystuje się szereg standardowych roztworów korozyjnych. Począwszy od najbardziej popularnych roztworów chlorku sodu o różnym stężeniu, a kończąc na elektrolitach mających imitować płyny ustrojowe (SBF, HBSS). W przypadku badań powłok przeznaczonych do zastosowań przemysłowych uzasadnionym rozwiązaniem, choć wciąż sporadycznie stosowanym, wydaje się być prowadzenie badań korozyjnych w rozcieńczonym roztworze Harrisona (DHS), który zapewnia szybsze, ale i stabilniejsze zachodzenie procesów korozji w porównaniu do klasycznych roztworów NaCl. Medium korozyjne powinno być dobrane pod kątem późniejszych zastosowań powłoki oraz zapewniać wykonanie wysokojakościowych pomiarów elektrochemicznych. W przypadku analizy procesu biodegradacji, inhibicji, czy badania systemów powłokowych, wskazane jest prowadzenie badań długoterminowych również w roztworach chlorków. Doświadczenie takie pozwala na ocenę intensywności procesu korozji powłoki i materiału podłoża, na różnym etapie degradacji.

Na podstawie przeglądu i analizy stosowanych technik pomiarowych służących do oceny właściwości antykorozyjnych powłok konwersyjnych wytworzonych na magnezie i jego stopach można stwierdzić, że dobór optymalnych metod badawczych pozwalających na uzyskanie miarodajnych wyników jest zadaniem wyjątkowo trudnym. Wpływa na to zarówno aktywność materiału podłoża, jak i obecność porowatej powłoki konwersyjnej. Uzyskane wyniki badań laboratoryjnych, zarówno z testów nieelektrochemicznych jak i elektrochemicznych obciążone są dużymi błędami wynikającymi ze stosowanych założeń. Badany układ w standardowych roztworach chlorkowych (3,5 i 5% wag.) często ulega korozji wżerowej co powoduje, że przyjęte założenia korozji ogólnej i równomiernej (liniowej) są błędne. Do oceny odporności wytworzonych warstw konwersyjnych uzasadnione, choć nie często realizowane

są badania polaryzacji cyklicznej, pozwalające na określenie potencjału korozji wżerowej (potencjału przebicia) podczas polaryzacji anodowej oraz potencjału repasywacji podczas skanu powrotnego. W długoterminowych badaniach elektrochemicznych najkorzystniejszą techniką wydaje się być elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna. Prowadzenie pomiarów w środowiskach o obniżonym stężeniu chlorków umożliwia uzyskanie wysokojakościowych i powtarzalnych wyników. W oparciu o analizę widm impedancyjnych możliwe jest odseparowanie odpowiedzi układu pochodzącej od elektrolitu, powłoki ochronnej, procesów korozji czy oporów dyfuzyjnych i śledzenie zachodzących w czasie zmian, co pozwala na lepszą charakterystykę przebiegających procesów. Zalecane jest prowadzenie pomiarów względnych, pozwalających ocenić wprowadzoną modyfikację (zmianę warunków prądowych, wprowadzenie dodatku do kąpielii podstawowej). Opieranie się na bezwzględnych wartościach szybkości korozji wyrażonych np. w mm/rok nie pozwala na miarodajną ocenę właściwości antykorozyjnych. Uzupelnieniem testów elektrochemicznych powinny być zawsze standaryzowane testy nieelektrochemiczne przeprowadzone w odpowiednim do przyszłych zastosowań medium korozyjnym. Wszystkie wykonywane testy powinny być realizowane w kilku powtórzeniach.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Sameer Kumar, D., *Magnesium and Its Alloys in Automotive Applications – A Review*. American Journal of Materials Science and Technology, 2015. **4**: 12-30.
- [2] Dziubińska, A., Gontarz, A., Dziubański, M., Barszcz, M., *The forming of magnesium alloy forgings for aircraft and automotive applications*. Advances in Science and Technology Research Journal, 2016. **10**(31): 158-168.
- [3] Chalisgaonkar, R., *Insight in applications, manufacturing and corrosion behaviour of magnesium and its alloys – A review*. Materials Today: Proceedings, 2020. **26**: 1060-1071.
- [4] Sezer, N., Evis, Z., Koç, M., *Additive manufacturing of biodegradable magnesium implants and scaffolds: Review of the recent advances and research trends*. Journal of Magnesium and Alloys, 2021. **9**(2): 392-415.
- [5] Ali, M., Hussein, M.A., Al-Aqeeli, N., *Magnesium-based composites and alloys for medical applications: A review of mechanical and corrosion properties*. Journal of Alloys and Compounds, 2019. **792**: 1162-1190.
- [6] Zeng, R.C., Zhang, J., Huang, W.J., Dietzel, W., Kainer, K.U., Blatwert, C., Ke, W., *Review of studies on corrosion of magnesium alloys*. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2006. **16**: 763-771.
- [7] Gray, J.E., Luan, B., *Protective coatings on magnesium and its alloys – a critical review*. Journal of Alloys and Compounds, 2002. **336**(1): 88-113.
- [8] Wu, C.Y., Zhang, J., *State-of-art on corrosion and protection of magnesium alloys based on patent literatures*. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2011. **21**(4): 892-902.
- [9] Yin, Z.Z., Qi, W.C., Zeng R.C., Chen X.B., Gu, C.D., Guan, S.K., Zheng, Y.F., *Advances in coatings on biodegradable magnesium alloys*. Journal of Magnesium and Alloys, 2020. **8**(1): 42-65.
- [10] Heimann, R.B., *Magnesium alloys for biomedical application: Advanced corrosion control through surface coating*. Surface and Coatings Technology, 2021. **405**: 126521, 1-15.
- [11] Predko, P., Rajnovic, D., Grilli, M.L., Postolnyi, B.O., Zemcenkovs, V., Rijkuris, G., Pole, E., Lisnanskis, M., *Promising Methods for Corrosion Protection of Magnesium Alloys in the Case of Mg-Al, Mg-Mn-Ce and Mg-Zn-Zr: A Recent Progress Review*. Metals, 2021. **11**(7): 1133, 1-37.
- [12] *Rozporządzenie nr 895/2014 UE i REACH*.
- [13] Barati Darband, G., Aliofkhaezrai, M., Hamghalam, P., Valizade, N., *Plasma electrolytic oxidation of magnesium and its alloys: Mechanism, properties and applications*. Journal of Magnesium and Alloys, 2017. **5**(1): 74-132.
- [14] Florczak, Ł., Nawrat, G., Kwolek, P., Sieniawski, J., Sobkowiak, A., *Plazmowe utlenianie elektrolityczne jako metoda ochrony przed korozją magnezu i jego stopów*. Przemysł Chemiczny, 2018. **97**(12): 2145-2153.
- [15] Sampatirao, H., Radhakrishnapillai, S., Dondapati, S., Parfenov, E., Nagumothu, R., *Developments in plasma electrolytic oxidation (PEO) coatings for biodegradable magnesium alloys*. Materials Today: Proceedings, 2021. **46**: 1407-1415.

- [16] www.webofscience.com (31.07.2021).
- [17] www.sciencedirect.com (31.07.2021).
- [18] Chen, M., Ma, Y., Hao, Y., *Local arc discharge mechanism and requirements of power supply in micro-arc oxidation of magnesium alloy*. *Frontiers of Mechanical Engineering in China*, 2010. **5**(1): 98-105.
- [19] Hussein, R.O., Northwood, D.O., Nie, X., *The influence of pulse timing and current mode on the microstructure and corrosion behaviour of a plasma electrolytic oxidation (PEO) coated AM60B magnesium alloy*. *Journal of Alloys and Compounds*, 2012. **541**: 41-48.
- [20] Rapheal, G., Kumar, S., Scharnagl, N., Blawert, C., *Effect of current density on the microstructure and corrosion properties of plasma electrolytic oxidation (PEO) coatings on AM50 Mg alloy produced in an electrolyte containing clay additives*. *Surface and Coatings Technology*, 2016. **289**: 150-164.
- [21] Zou, B., Lu, G.H., Zhang, G.L., Tian, Y.Y., *Effect of current frequency on properties of coating formed by microarc oxidation on AZ91D magnesium alloy*. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2015. **25**(5): 1500-1505.
- [22] Dehnavi, V., Luan, B.L., Shoosmith, D.W., Liu, X.Y., Rohani, S., *Effect of duty cycle and applied current frequency on plasma electrolytic oxidation (PEO) coating growth behavior*. *Surface and Coatings Technology*, 2013. **226**: 100-107.
- [23] Duan, H., Yan, C., Wang, F., *Growth process of plasma electrolytic oxidation films formed on magnesium alloy AZ91D in silicate solution*. *Electrochimica Acta*, 2007. **52**(15): 5002-5009.
- [24] Zhang, S.F., Hu, G.H., Zhang, R.F., Jia, Z.X., Wang, L.J., Wang, Y.J., Hu, C.Y., He, X.M., *Effects of electric parameters on corrosion resistance of anodic coatings formed on magnesium alloys*. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2010. **20**: 660-664.
- [25] Wang, L., Chen, L., Yan, Z., Wang, H., Peng, J., *Effect of potassium fluoride on structure and corrosion resistance of plasma electrolytic oxidation films formed on AZ31 magnesium alloy*. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009. **480**: 469-474.
- [26] Zhao, L., Cui, C., Wang, Q., Bu, S., *Growth characteristics and corrosion resistance of micro-arc oxidation coating on pure magnesium for biomedical applications*. *Corrosion Science*, 2010. **52**: 2228-2234.
- [27] Fattah-alhosseini, A., Chaharmahali, R., Babaei, K., *Effect of particles addition to solution of plasma electrolytic oxidation (PEO) on the properties of PEO coatings formed on magnesium and its alloys: A review*. *Journal of Magnesium and Alloys*, 2020. **8**: 799-818.
- [28] Molaei, M., Babaei, K., Fattah-Alhosseini, A., *Improving the wear resistance of plasma electrolytic oxidation (PEO) coatings applied on Mg and its alloys under the addition of nano- and micro-sized additives into the electrolytes: A review*. *Journal of Magnesium and Alloys*, 2021. **9**: 1164-1186.
- [29] Toorani, M., Aliofkhaezaei, M., *Review of electrochemical properties of hybrid coating systems on Mg with plasma electrolytic oxidation process as pretreatment*. *Surfaces and Interfaces*, 2019. **14**: 262-295.
- [30] Lu, X., Ma, J., Mohedano, M., Pillado, B., Arrabal, R., Qian, K., Li, Y., Zhang, T., Wang, F., *Ca-based sealing of plasma electrolytic oxidation coatings on AZ91 Mg alloy*. *Surface and Coatings Technology*, 2021. **417**: 127220, 1-12.
- [31] Phuong, N.V., Fazal, B.R., Moon, S., *Cerium- and phosphate-based sealing treatments of PEO coated AZ31 Mg alloy*. *Surface and Coatings Technology*, 2017. **309**: 86-95.
- [32] Ivanou, D.K., Yasakau, K.A., Kallip, S., Lisenkov, A.D., Starykevich, M., Lamaka, S.V., Ferreira, M.G.S., Zheludkevich, M.L., *Active corrosion protection coating for a ZE41 magnesium alloy created by combining PEO and sol-gel techniques*. *RSC Advances*, 2016. **6**(15): 12553-12560.
- [33] Gnedenkova, S.V., Sinebryukhov, S.L., Mashtalyar, D.V., Imshinetskiy, I.M., *Composite fluoropolymer coatings on Mg alloys formed by plasma electrolytic oxidation in combination with electrophoretic deposition*. *Surface and Coatings Technology*, 2015. **283**: 347-352.
- [34] Yang, J., Di, S., Blawert, C., Lamaka, S.L., Wang, L., Fu, B., Jiang, P., Wang, L., Zheludkevich, L., *Enhanced Wear Performance of Hybrid Epoxy-Ceramic Coatings on Magnesium Substrates*. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018. **10**(36): 30741-30751.
- [35] Chen, Y., Lu, X., Lamaka, S.V., Ju, P., Blawert, C., Zhang, T., Wang, F., Zheludkevich, M.L., *Active protection of Mg alloy by composite PEO coating loaded with corrosion inhibitors*. *Applied Surface Science*, 2020. **504**: 144462, 1-10.
- [36] Lin, Z., Wang, T., Yu, X., Sun, X., Yang, H., *Functionalization treatment of micro-arc oxidation coatings on magnesium alloys: a review*. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021. **879**: 160453, 1-9.
- [37] Yeganeh, M., Mohammadi, M., *Superhydrophobic surface of Mg alloys: A review*. *Journal of Magnesium and Alloys*, 2018. **6**: 59-70.
- [38] www.keronite.com (31.07.2021).
- [39] Zhang, R.F., Shan, D.Y., Chen, R.S., Han, E.H., *Effects of electric parameters on properties of anodic coatings formed on magnesium alloys*. *Materials Chemistry and Physics*, 2008. **107**: 356-363.
- [40] Hwang, D.Y., Kim, Y.M., Shin, D.H., *Corrosion Resistance of Plasma-Anodized AZ91 Mg Alloy in the Electrolyte with/without Potassium Fluoride*. *Materials Transactions*, 2009. **50**(3): 671-678.
- [41] Hwang, D.Y., Kim, Y.M., Park, D.Y., Yoo, B.Y., Shin, D.H., *Corrosion resistance of oxide layers formed on AZ91 Mg alloy in KMnO₄ electrolyte by plasma electrolytic oxidation*. *Electrochimica Acta*, 2009. **54**: 5479-5485.
- [42] Mingo, B., Arrabal, R., Mohedano, M., Llamazares, Y., Matykina, E., Yerokhin, A., Pardo, A., *Influence of sealing post-treatments on the corrosion resistance of PEO coated AZ91 magnesium alloy*. *Applied Surface Science*, 2018. **433**: 653-667.
- [43] Bordbar-Khiabani, A., Yarmand, B., Mozafari, M., *Enhanced corrosion resistance and in-vitro biodegradation of plasma electrolytic oxidation coatings prepared on AZ91 Mg alloy using ZnO nanoparticles-incorporated electrolyte*. *Surface and Coatings Technology*, 2019. **360**: 153-171.
- [44] Jiang, J., Zhou, Q., Yu, J., Ma, A., Song, D., Lu, F., Zhang, L., Yang, D., Chen, J., *Comparative analysis for corrosion resistance of micro-arc oxidation coatings on coarse-grained and ultra-fine grained AZ91D Mg alloy*. *Surface and Coatings Technology*, 2013. **216**: 259-266.
- [45] Shi, Z., Atrens, A., *An innovative specimen configuration for the study of Mg corrosion*. *Corrosion Science*, 2011. **53**: 226-246.
- [46] Atrens, A., Dong, G.L., Shi, Z., Soltan, A., Johnston, S., Dargusch, M.S., *Understanding the Corrosion of Mg and Mg Alloys*, w *Encyclopedia of Interfacial Chemistry*, Wandelt K., Editor. 2018, Elsevier: Oxford. 515-534.
- [47] Tang, H., Han, Y., Wu, T., Tao, W., Jina, X., Wu, Y., Xu, F., *Synthesis and properties of hydroxyapatite-containing coating on AZ31 magnesium alloy by micro-arc oxidation*. *Applied Surface Science*, 2017. **400**: 391-404.
- [48] Yu, W., Sun, R., Guo, Z., Wang, Z., He, Y., Lu, G., Chen, P., Chen, K., *Novel fluorinated hydroxyapatite/MAO composite coating on AZ31B magnesium alloy for biomedical application*. *Applied Surface Science*, 2019. **464**: 708-715.
- [49] Yang, J., Lu, X., Blawert, C., Di, S., Zheludkevich, K.L., *Microstructure and corrosion behavior of Ca/P coatings prepared on magnesium by plasma electrolytic oxidation*. *Surface and Coatings Technology*, 2017. **319**: 359-369.
- [50] Zhang, Z.Q., Wang, L., Zeng, M.Q., Zeng, R.C., Lin, C.G., Wang, Z.L., Chen, D.C., Zhang, Q., *Corrosion resistance and superhydrophobicity of one-step polypropylene coating on anodized AZ31 Mg alloy*. *Journal of Magnesium and Alloys*, 2021. **9**: 1443-1457.
- [51] Wang, C., Jiang, B., Liu, M., Ge, Y., *Corrosion characterization of micro-arc oxidation composite electrophoretic coating on AZ31B magnesium alloy*. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015. **621**: 53-61.
- [52] Jang, Y., Tan, Z., Jurey, C., Collins, B., Badve, A., Dong, Z., Park, C., Kim, C.S., Sankar, J., Yun, Y., *Systematic understanding of corrosion behavior of plasma electrolytic oxidation treated AZ31 magnesium alloy using a mouse model of subcutaneous implant*. *Materials Science and Engineering: C*, 2014. **45**: 45-55.
- [53] Song, G., Atrens, A., StJohn D., *An Hydrogen Evolution Method for the Estimation of the Corrosion Rate of Magnesium Alloys*, w *Magnesium Technology 2001*. Hryn J., Editor. 2001, TMS, 255-262.
- [54] Liang, J., Bala Srinivasan, P., Blawert, C., Stormer, M., Dietzel, W., *Electrochemical corrosion behaviour of plasma electrolytic oxidation coatings on AM50 magnesium alloy formed in silicate and phosphate based electrolytes*. *Electrochimica Acta*, 2009. **54**(14): 3842-3850.
- [55] Zhang, Y., Yan, C., Wang, F., Li, W., *Electrochemical behavior of anodized Mg alloy AZ91D in chloride containing aqueous solution*. *Corrosion Science*, 2005. **47**: 2816-2831.
- [56] Gao, Y., Yerokhin, A., Parfenov, E., Matthews, A., *Application of Voltage Pulse Transient Analysis during Plasma Electrolytic Oxidation for Assessment of Characteristics and Corrosion Behaviour of Ca- and P-containing Coatings on Magnesium*. *Electrochimica Acta*, 2014. **149**: 218-230.
- [57] Gnedenkova, A.S., Lamaka, S.V., Sinebryukhov, S.L., Mashtalyar, D.V., Egorkin, V.S., Imshinetskiy, M., Zheludkevich, M.L., Gnedenkova, S.V., *Control of the Mg alloy biodegradation via PEO and polymer-containing coatings*. *Corrosion Science*, 2021. **182**: 109254, 1-19.
- [58] Cui, X.J., Li, M.T., Yang, R.S., Yu, Z.X., *Structure and properties of a duplex coating combining micro-arc oxidation and baking layer on AZ91D Mg alloy*. *Applied Surface Science*, 2016. **363**: 91-100.
- [59] Buchanan, R.A. Stansbury, E.E., *4 - Electrochemical Corrosion*, w *Handbook of Environmental Degradation of Materials (Second Edition)*, Kutz M., Editor. 2012, William Andrew Publishing: Oxford. 87-125.

- [60] Stern, M. Geaby, A.L., *Electrochemical Polarization*. Journal of The Electrochemical Society, 1957. **104**(1): 56-63.
- [61] Gu, Y., Bandopadhyay, S., Chen, C.F., Gui, Y., Ning, C., *Effect of oxidation time on the corrosion behavior of micro-arc oxidation produced AZ31 magnesium alloys in simulated body fluid*. Journal of Alloys and Compounds, 2012. **543**: 109-117.
- [62] Madhan Kumar, A., Kwon, S.H., Jung, H.C., Shin, K.S., *Corrosion protection performance of single and dual Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) coating for aerospace applications*. Materials Chemistry and Physics, 2014. **149-150**: 480-486.
- [63] Barchiche, C.E., Rocca, E., Hazan, J., *Corrosion behaviour of Sn-containing oxide layer on AZ91D alloy formed by plasma electrolytic oxidation*. Surface and Coatings Technology, 2008. **202**: 4145-4152.
- [64] Liang, J., Bala Srinivasan, P., Blawert, C., Dietzel, W., *Comparison of electrochemical corrosion behaviour of MgO and ZrO₂ coatings on AM50 magnesium alloy formed by plasma electrolytic oxidation*. Corrosion Science, 2009. **51**: 2483-2492.
- [65] Durdu, S., Aytacı, A., Usta, M., *Characterization and corrosion behavior of ceramic coating on magnesium by micro-arc oxidation*. Journal of Alloys and Compounds, 2011. **509**: 8601-8606.
- [66] Zhang, Z.Q., Yang, Y.X., Li, J.A., Zeng, R.C., Guan, S.K., *Advances in coatings on magnesium alloys for cardiovascular stents – A review*. Bioactive Materials, 2021. **6**: 4729-4757.
- [67] Moon, S., *Corrosion behavior of PEO-treated AZ31 Mg alloy in chloride solution*. Journal of Solid State Electrochemistry, 2014. **18**: p. 341-346.
- [68] Li, Z., Yuan, Y., Jing, X., *Effect of current density on the structure, composition and corrosion resistance of plasma electrolytic oxidation coatings on Mg–Li alloy*. Journal of Alloys and Compounds, 2012. **541**: 380-391.
- [69] Sampatirao, H., Amruthaluru, S., Chennampalli, P., Lingamaneni, R.K., Nagumoth, R., *Fabrication of ceramic coatings on the biodegradable ZM21 magnesium alloy by PEO coupled EPD followed by laser texturing process*. Journal of Magnesium and Alloys, 2021. **9**: 910-926.
- [70] Kirkland, N., Birbilis, N., Staiger, M., *Assessing the corrosion of biodegradable magnesium implants: A critical review of current methodologies and their limitations*. Acta biomaterialia, 2011. **8**: 925-936.
- [71] Shi, Z., Liu, M., Atrens, A., *Measurement of the corrosion rate of magnesium alloys using Tafel extrapolation*. Corrosion Science, 2010. **52**: 579-588.
- [72] Toorani, M., Aliofkhaezrai, M., Sabour Rouhaghdam, A., *Microstructural, protective, inhibitory and semiconducting properties of PEO coatings containing CeO₂ nanoparticles formed on AZ31 Mg alloy*. Surface and Coatings Technology, 2018. **352**: 561-580.
- [73] Darowicki, K., Krakowiak, S., Ślepski, P., *Selection of measurement frequency in Mott–Schottky analysis of passive layer on nickel*. Electrochimica Acta, 2006. **51**: 2204-2208.
- [74] Toorani, M., Aliofkhaezrai, M., Mahdavian, M., Naderi, R., *Superior corrosion protection and adhesion strength of epoxy coating applied on AZ31 magnesium alloy pre-treated by PEO/Silane with inorganic and organic corrosion inhibitors*. Corrosion Science, 2021. **178**: 109065, 1-16.
- [75] Li, Z., Yuan, Y., Jing, X., *Composite coatings prepared by combined plasma electrolytic oxidation and chemical conversion routes on magnesium-lithium alloy*. Journal of Alloys and Compounds, 2017. **706**: 419-429.
- [76] Mohedano, M., Blawert, C., Zheludkevich, M.L., *Cerium-based sealing of PEO coated AM50 magnesium alloy*. Surface and Coatings Technology, 2015. **269**: 145-154.
- [77] Muhaffel, F., Mert, F., Cimenoglu, H., Hoche, D., Zheludkevich, M.L., Blawert, C., *Characterisation and corrosion behaviour of plasma electrolytic oxidation coatings on high pressure die cast Mg–5Al–0.4Mn–xCe (x=0, 0.5, 1) alloys*. Surface and Coatings Technology, 2015. **269**: 200-211.
- [78] King, A.D., Birbilis, N., Scully, J.R., *Accurate Electrochemical Measurement of Magnesium Corrosion Rates; a Combined Impedance, Mass-Loss and Hydrogen Collection Study*. Electrochimica Acta, 2014. **121**: 394-406.
- [79] Shahri, Z., Allahkaram, S.R., Soltani, R., Jafari, H., *Optimization of plasma electrolyte oxidation process parameters for corrosion resistance of Mg alloy*. Journal of Magnesium and Alloys, 2020. **8**: 431-440.
- [80] Gawet, Ł., Nieużyła, Ł., Nawrat, G., Darowicki, K., Ślepski, P., *Impedance monitoring of corrosion degradation of plasma electrolytic oxidation coatings (PEO) on magnesium alloy*. Journal of Alloys and Compounds, 2017. **722**: 406-413.
- [81] Macdonald, D.D., Sikora, E., Engelhardt, G., *Characterizing electrochemical systems in the frequency domain*. Electrochimica Acta, 1998. **43**(1): 87-107.
- [82] Shahri, Z., Allahkaram, S.R., Soltani, R., Jafari, H., *Study on corrosion behavior of nano-structured coatings developed on biodegradable as cast Mg–Zn–Ca alloy by plasma electrolyte oxidation*. Surface and Coatings Technology, 2018. **347**: 225-234.
- [83] Bordbar-Khiabani, A., Ebrahimi, S., Yarmand, B., *In-vitro corrosion and bioactivity behavior of tailored calcium phosphate-containing zinc oxide coating prepared by plasma electrolytic oxidation*. Corrosion Science, 2020. **173**: 108781, 1-14.
- [84] Cai, Q., Wang, L., Bokang, W., Liu, Q., *Electrochemical performance of microarc oxidation films formed on AZ91D magnesium alloy in silicate and phosphate electrolytes*. Surface and Coatings Technology, 2006. **200**: 3727-3733.
- [85] Guo, H.X., Ma, Y., Wang, J.S., Wang, Y.S., Dong, H.R., Hao, Y., *Corrosion behavior of micro-arc oxidation coating on AZ91D magnesium alloy in NaCl solutions with different concentrations*. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2012. **22**: 1786-1793.
- [86] Liang, J., Bala Srinivasan, P., Blawert, C., Dietzel, W., *Influence of chloride ion concentration on the electrochemical corrosion behaviour of plasma electrolytic oxidation coated AM50 magnesium alloy*. Electrochimica Acta, 2010. **55**: 6802-6811.
- [87] Parichehr, R., Dehghanian, C., Nikbakht, A., *Preparation of PEO/silane composite coating on AZ31 magnesium alloy and investigation of its properties*. Journal of Alloys and Compounds, 2021. **876**: 159995, 1-15.
- [88] Staiger, M.P., Pietak, A.M., Huadmai, J., Dias, G., *Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials: A review*. Biomaterials, 2006. **27**: 1728-1734.
- [89] Atapour, M., Blawert, C., Zheludkevich, M.L., *The wear characteristics of CeO₂ containing nanocomposite coating made by aluminate-based PEO on AM 50 magnesium alloy*. Surface and Coatings Technology, 2019. **357**: 626-637.
- [90] Pezzato, L., Angelini, V., Brunelli, K., Martini, C., Dabala, M., *Tribological and corrosion behavior of PEO coatings with graphite nanoparticles on AZ91 and AZ80 magnesium alloys*. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2018. **28**: 259-272.
- [91] Pezzato, L., Rigon, M., Martucci, A., Brunelli, K., Dabala, M., *Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) as pre-treatment for sol-gel coating on aluminum and magnesium alloys*. Surface and Coatings Technology, 2019. **366**: 114-123.
- [92] Citterio, G., Trasatti, S.P., Trueba, M., Bestetti, M., Da Forno, A., *An electrochemical impedance study of bare and anodized AZ31 Mg alloy in dilute Harrison solution*. Surface and Coatings Technology, 2014. **254**: 217-223.
- [93] Florczak, Ł., Sobkowiak, A., Nawrat, G., *Wpływ heksafluoroantymonianu sodu na właściwości powłok konwersyjnych wytworzonych podczas elektrolitycznego utleniania plazmowego stopu magnezu*. Przemysł Chemiczny, 2016. **95**(7): 1414-1419.
- [94] Harrison, J.B., Tickle, T.C.K., *New Aspects of the Atmospheric Corrosion of Steel and their Implications*. Journal of the Oil & Colour Chemists Association 1962. **45**: 571-597.
- [95] Ge, F., Yin, J., Liu, Y., Leng, W., Wang, X., Cui, Z., *Roles of pH in the NH₄⁺-induced corrosion of AZ31 magnesium alloy in chloride environment*. Journal of Magnesium and Alloys, 2021 (w przygotowaniu).
- [96] Wang, H., Shi, Z.M., Yang, K., *Magnesium and Magnesium Alloys as Degradable Metallic Biomaterials*. Advanced Materials Research, 2008. **32**: 207-210.
- [97] Kokubo, T., Takadama, H., *How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity?* Biomaterials, 2006. **27**: 2907-2915.
- [98] Tian, P., Xu, D., Liu, X., *Mussel-inspired functionalization of PEO/PCL composite coating on a biodegradable AZ31 magnesium alloy*. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2016. **141**: 327-337.
- [99] Gao, Y., Yerokhin, A., Matthews, A., *DC plasma electrolytic oxidation of biodegradable cp-Mg: In-vitro corrosion studies*. Surface and Coatings Technology, 2013. **234**: 132-142.
- [100] Ly, X.N., Yang, S., *Influence of current mode on microstructure and corrosion behavior of micro-arc oxidation (MAO) biodegradable Mg–Zn–Ca alloy in Hank's solution*. Surface and Coatings Technology, 2019. **358**: 331-339.
- [101] Tang, H., Wu, T., Wang, H., Jian, X., Wu, Y., *Corrosion behavior of HA containing ceramic coated magnesium alloy in Hank's solution*. Journal of Alloys and Compounds, 2017. **698**: 643-653.
- [102] Li, Z., Yu, Q., Zhang, C., Liu, Y., Liang, J., Wang, D., *Synergistic effect of hydrophobic film and porous MAO membrane containing alkynol inhibitor for enhanced corrosion resistance of magnesium alloy*. Surface and Coatings Technology, 2019. **357**: 515-525.
- [103] Arrabal, R., Mota, J.M., Criado, A., Pardo, A., Mohedano, M., Matykina, E., *Assessment of duplex coating combining plasma electrolytic oxidation and polymer layer on AZ31 magnesium alloy*. Surface and Coatings Technology, 2012. **206**: 4692-4703.

URSZULA PASZEK

ORCID: 0000-0002-6137-9099

Instytut Badawczy Dróg i Mostów

DOI: 10.15199/40.2021.10.2

Wybrane przypadki wad systemów żywicznych: na izolacyjno-nawierzchni i posadzce

Selected resin system defects cases: on sidewalk coating and flooring

W artykule przedstawiono 2 przypadki wad powstałych na systemach żywicznych zastosowanych na powierzchni betonowej: obniżenie przyczepności powłok wynikające z nieprawidłowego stosunku żywicy i kruszywa oraz miejscowa zmiana koloru wynikająca z niewłaściwego utrzymania obiektu.

Słowa kluczowe: systemy żywiczne, powłoki, beton, problemy z przyczepnością powłok, odporność chemiczna powłok, izolacyjno-nawierzchnie, posadzki, wady powłok, trwałość powłok

In this article, two cases of defects occurring in resin systems applied on a concrete surface are presented: reduction of adhesion of coatings resulting from an incorrect ratio of resin and aggregate and local color change resulting from incorrect maintenance of the object.

Keywords: resin systems, coatings, concrete, coating adhesion problems, chemical resistance of coatings, sidewalk coating systems, flooring, defects of coatings, durability of coatings

1. Wstęp

Od wielu lat w Polsce obserwowany jest bardzo szybki rozwój zarówno infrastruktury drogowej (mosty, wiadukty, estakady, kładki), jak i obiektów użyteczności publicznej (biurowce, galerie handlowe, hotele, muzea, obiekty kulturalne czy stadiony). Na tych obiektach mają zastosowanie systemy powłok żywicznych zwanych izolacyjno-nawierzchniami lub posadzkami. Ponieważ nie ma normy, która reguluje nazewnictwo w tym zakresie, zwyczajowo przyjęło się określać systemy żywiczne do tych zastosowań jako:

- izolacyjno-nawierzchnie – stosowane na obiektach infrastruktury komunikacyjnej,
 - posadzki – stosowane w budownictwie kubaturowym.
- Zarówno jednych, jak i drugich zadaniem jest:
- ochrona przed wnikaniem wody, wilgoci i agresywnych czynników (jak jony chlorkowe – pochodzące z zimowych akcji odśnieżania dróg), powodujących procesy korozyjne, a tym samym obniżenie trwałości obiektu;
 - zapewnienie odpowiedniej odporności na różnego typu ruch (pieszy, kołowy) o zróżnicowanym obciążeniu,



Fot. 1. a, b. Izolacyjno-nawierzchnia na wiadukcie, Warszawa.

Fot. 1. a, b. The sidewalk coating system on viaduct, Warsaw.

Mgr inż. Urszula Paszek jest absolwentką Politechniki Rzeszowskiej, pracuje w Instytucie Badawczym Dróg i Mostów jako specjalista w Zespole Zabezpieczeń Antykorozyjnych Mostów. Zajmuje się zagadnieniami związanymi z materiałami budowlanymi i szeroko rozumianą ochroną konstrukcji betonowych.

E-mail: upaszek@ibdim.edu.pl

■ Otrzymano / Received: 10.08.2021. Przyjęto / Accepted: 20.09.2021

– estetyka obiektu i łatwość jego utrzymania.

Najczęstszym miejscem stosowania ww. systemów żywicznych są:

- chodniki,
- pasy rozdziału,
- wysepki,
- kładki,
- belki podporęczowe,
- parkingi,
- garaże
- hale produkcyjne,
- stadiony.

Najczęściej stosowane systemy żywiczne [1] to systemy epoksydowo-poliuretanowe, ale występują również: epoksydowe, poliuretanowe, z modyfikowanych emulsji asfaltowych, bitumiczno-epoksydowe, metakrylowe i inne. Aby zapewnić odpowiednią grubość systemu, stosuje się zestawy składające się z gruntu (zazwyczaj epoksydowego), międzywarstwy (zazwyczaj poliuretanowej membrany) oraz powłoki nawierzchniowej, która powinna być odporna na działanie promieni UV (zazwyczaj poliuretanowa).

Poszczególne warstwy większości systemów przesypywane są kruszywem kwarcowym prażonym ogniowo, które ma zapewnić nie tylko odpowiednią przyczepność nałożonych warstw, ale również zapewnić szorstkość powierzchni, po której odbywa się ruch i tym samym zmniejszyć ryzyko poślizgu.

Jak przedstawiono w pracach [2-5], powłoki epoksydowe pod wpływem UV ulegają degradacji, co jak wskazują autorzy, skutkuje nie tylko pogorszeniem adhezji, ale również pogorszeniem działania ochronnego powłoki. W pracy [3] dowiedziono, że po 2 latach starzenia klimatycznego następuje 6% ubytek grubości powłoki epoksydowej i 7% obniżenie twardości powłoki, a w pracy [4], pokazano negatywny wpływ oddziaływania środków chemicznych, które w zależności od czasu oddziaływania na powłokę, mogą wprowadzać naprężenia; konsekwencją tego może być pojawianie się pęcherzy, co pokazano w pracy [6].

Proces aplikacji tego typu wyrobów wymaga wiedzy i doświadczenia, ponieważ popełnione błędy mogą wpłynąć zarówno na trwałość zastosowanego systemu, trwałość obiektu, jak i jego estetykę.

Przykładowe błędy zostały przedstawione w opracowaniach „Troubleshooting in floorcoatings. Cause, repair and prevention” firmy Hempel [7] oraz „Epoxy Floor Coating Problem Solving Guide” firmy SIMIRON [8], które są swego rodzaju przewodnikami po wadach systemów żywicznych.

Oprócz błędów wykonawczych, ważnym aspektem, który również wpływa na trwałość jest właściwe utrzymanie obiektu.

Poniżej przedstawiono dwa przypadki, w których niewłaściwa aplikacja i niewłaściwie wykonane mycie powierzchni doprowadziły do znaczących wad systemu żywicznego.

2. Problemy z przyczepnością izolacji-nawierzchni

Stosowane w inżynierii drogowej izolacje-nawierzchnie muszą spełniać szereg wymogów zawartych w Krajowej Ocenie Technicznej wydanej przez Jednostkę Notyfikowaną. Jednym z podstawowych wymogów jest odpowiednia wytrzymałość na odrywanie od podłoża betonowego i stalowego badana metodą „pull-off” [9, 10], która wynosi $\geq 2,5$ MPa [11] zarówno w przypadku betonu, jak i stali – jeśli system jest przeznaczony do obciążenia ruchem ciężkim (pieszym i kołowym).

Jeśli izolacja-nawierzchnia jest przeznaczona do obciążenia ruchem lekkim (pieszym, rowerowym), wówczas wytrzymałość na odrywanie od podłoża betonowego badana metodą „pull-off” [9, 10], powinna wynosić $\geq 1,2$ MPa w przypadku systemu elastycznego i $\geq 2,0$ MPa w przypadku systemu sztywnego oraz $\geq 2,5$ MPa w przypadku systemu zastosowanego na podłożu stalowym [11]. Badanie wytrzymałości na odrywanie izolacji-nawierzchni od podłoża



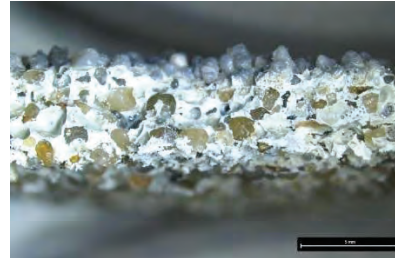
Fot. 2. Próbkę pobraną z miejsca, gdzie stwierdzono obniżoną przyczepność do podłoża.

Fot. 2. View of the sample taken from an area with reduced adhesion to the concrete substrate.



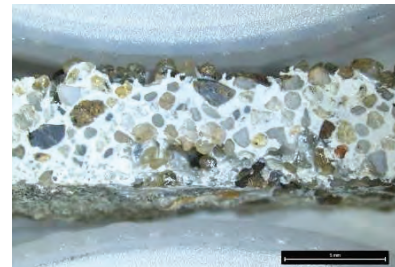
Fot. 3. Próbkę pobraną z miejsca, gdzie stwierdzono prawidłową przyczepność do podłoża.

Fot. 3. View of the sample taken from an area with suitable adhesion to a concrete substrate.



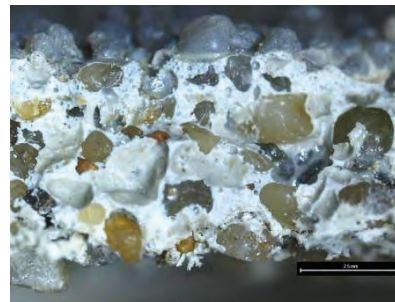
Fot. 4. Widok próbki o obniżonej przyczepności do podłoża - przybliżenie 20-krotne.

Fot. 4. The sample with reduced adhesion to a concrete substrate - a view in a 20-fold approximation.



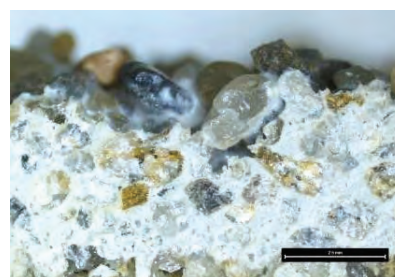
Fot. 5. Widok próbki o odpowiedniej przyczepności do podłoża - przybliżenie 20-krotne.

Fot. 5. The sample with suitable adhesion to a concrete substrate - a view in a 20-fold approximation.



Fot. 6. Widok próbki o obniżonej przyczepności do podłoża - przybliżenie 40-krotne.

Fot. 6. The sample with reduced adhesion to a concrete substrate - a view in a 40-fold approximation.



Fot. 7. Widok próbki o odpowiedniej przyczepności do podłoża - przybliżenie 40-krotne.

Fot. 7. The sample with suitable adhesion to a concrete substrate - a view in a 40-fold approximation.



Fot. 8. Niejednorodny wygląd powierzchni posadzki żywicznej.
Fot. 8. The heterogeneous appearance of the resin flooring surface.

za betonowego wg normy PN-EN 1542 [9] lub Procedury badawczej IBDiM nr PB/TM-1/6:2016 [10], a od podłoża stalowego wg Procedury badawczej IBDiM nr PB/TM-1/6:2016 [10].

Podstawowym czynnikiem wpływającym na wytrzymałość na odrywanie od każdego podłoża jest przygotowania podłoża przed aplikacją powłok. Pominięcie tego procesu może skutkować obniżoną przyczepnością izolacji-nawierzchni do podłoża, a w rezultacie szybkim jej odspojeniem. Zarówno powierzchnia betonu, jak i stali powinna być wolna od luźnych frakcji, pyłów, plam oleju, smarów i innych zanieczyszczeń.

Podłoże betonowe powinno być oczyszczone z mleczka cementowego metodą hydromonitoringu lub śrutowania, natomiast podłoże stalowe powinno być oczyszczone do stopnia Sa 2½ zgodnie z normą PN-EN ISO 8501-1 [12] i mieć odpowiedni profil chropowatości, najczęściej pośredni, wg normy PN-EN ISO 8503-2 [13].

Na przyczepność izolacji-nawierzchni do podłoża może mieć również wpływ rodzaj użytego kruszywa oraz stosunek ilości zastosowanego kruszywa do ilości zastosowanej żywicy jak również grubość zastosowanej powłoki. Kruszywo stosowane w systemach izolacji-nawierzchni powinno być kruszywem kwarcowym suszonym ogniwio i charakteryzować się odpowiednią granulacją. Nie może również być zawilgocone, ponieważ przesypuje się nim świeżo ułożone warstwy żywicy, które w reakcji z wilgocią mogą spowodować powstanie wad powłoki (np. wypacanie amin) oraz obniżenie trwałości systemu.

2.1 Próbkki

Na fot. 2 i 3 przedstawiono próbki izolacji-nawierzchni pobrane na placu budowy obiektu mostowego.

Fotografia 2 przedstawia próbkę pobraną z miejsca, gdzie stwierdzono obniżoną przyczepność systemu do podłoża betonowego, wynoszącą średnio 1,0 MPa, natomiast fot. 3 przedstawia próbkę pobraną z miejsca, gdzie średnia przyczepność wyniosła $\geq 2,5$ MPa.

2.2 Badanie

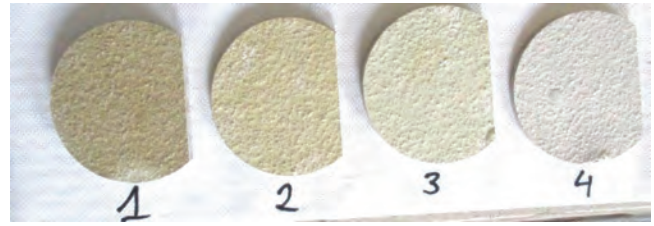
Obie próbki, zarówno o obniżonej, jak i prawidłowej przyczepności do podłoża, poddano analizie przy użyciu mikroskopu cyfrowego Leica DMS1000.

Na fot. 4-7 przedstawiono widok próbek w przybliżeniu, przy czym fot. 4 i 6 przedstawiają próbkę o obniżonej wytrzymałości na odrywanie od podłoża, natomiast fot. 5 i 7 próbkę spełniającą wymagania.

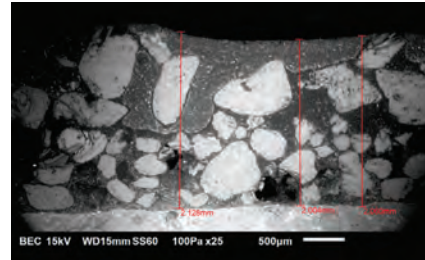
2.3 Analiza wyników

Analizując próbki zaobserwowano różnice w ich wyglądzie.

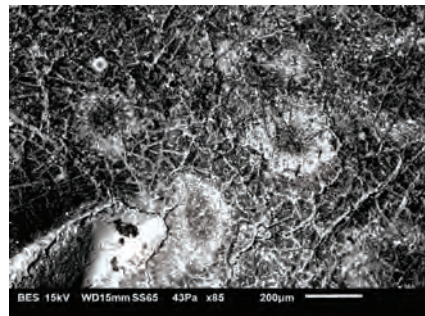
Fot. 4 i 6 pokazują, że ilość żywicy w stosunku do zastosowanego kruszywa jest zbyt mała, w wyniku czego kruszywo nie jest „oble-



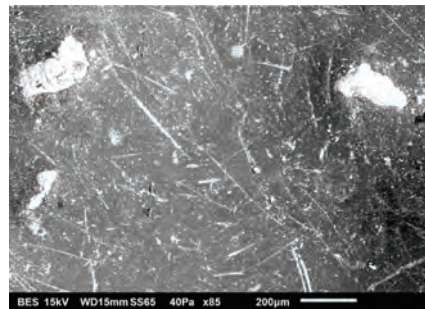
Fot. 9. Widok odwiertów wraz z numerami próbek.
Fot. 9. View of the boreholes with sample numbers.



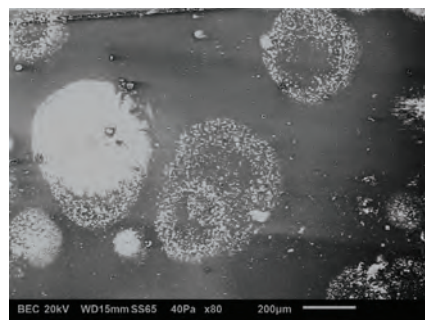
Fot. 10. Grubość posadzki na próbce nr 1 – średnio 2,064 mm.
Fot. 10. Floor thickness on sample no. 1 – average 2.064 mm.



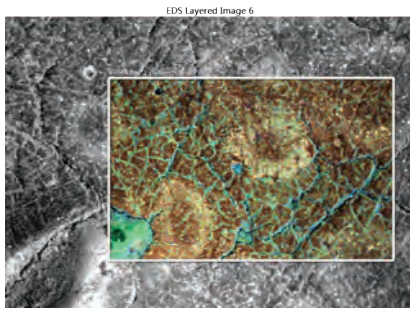
Fot. 11. Widok zdegradowanej powierzchni posadzki żywicznej z odwiertu nr 1.
Fot. 11. View of the degraded resin floor surface from the borehole No. 1.



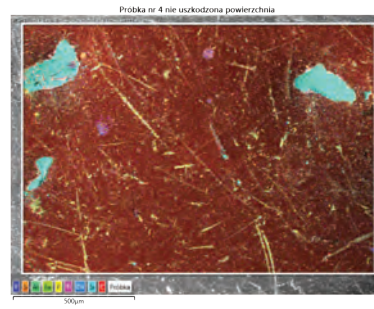
Fot. 12. Widok powierzchni posadzki żywicznej z odwiertu nr 4 (powierzchnia uszkodzona jedynie mechanicznie w związku z użytkowaniem (zarysowania)).
Fot. 12. View of the resin floor surface from the borehole No. 4 (surface damaged only mechanically due to use (scratches)).



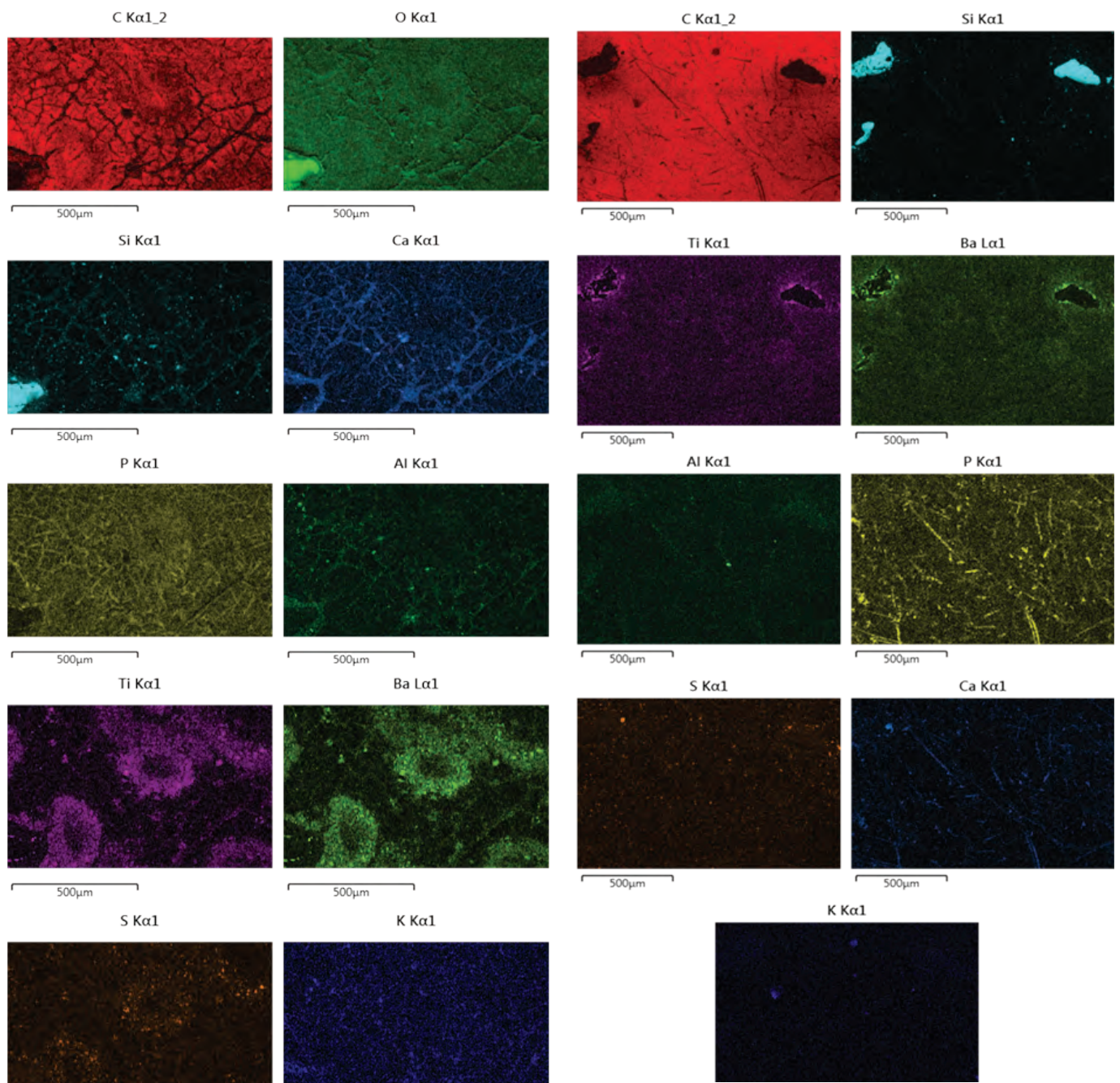
Fot. 13. Widok powierzchni próbki referencyjnej.
Fot. 13. Reference sample surface view.



Fot. 14. Widok analizowanej powierzchni próbki nr 1.
Fot. 14 View of the analyzed surface of sample no. 1.



Fot. 16. Widok analizowanej powierzchni próbki nr 4.
Fot. 16. View of the analyzed surface of sample no. 4.



Fot. 15. Rozkład pierwiastków na analizowanej powierzchni próbki pokazanej na fot. 14.

Fot. 15. Distribution of elements on the analyzed surface of the sample shown in photo 14.

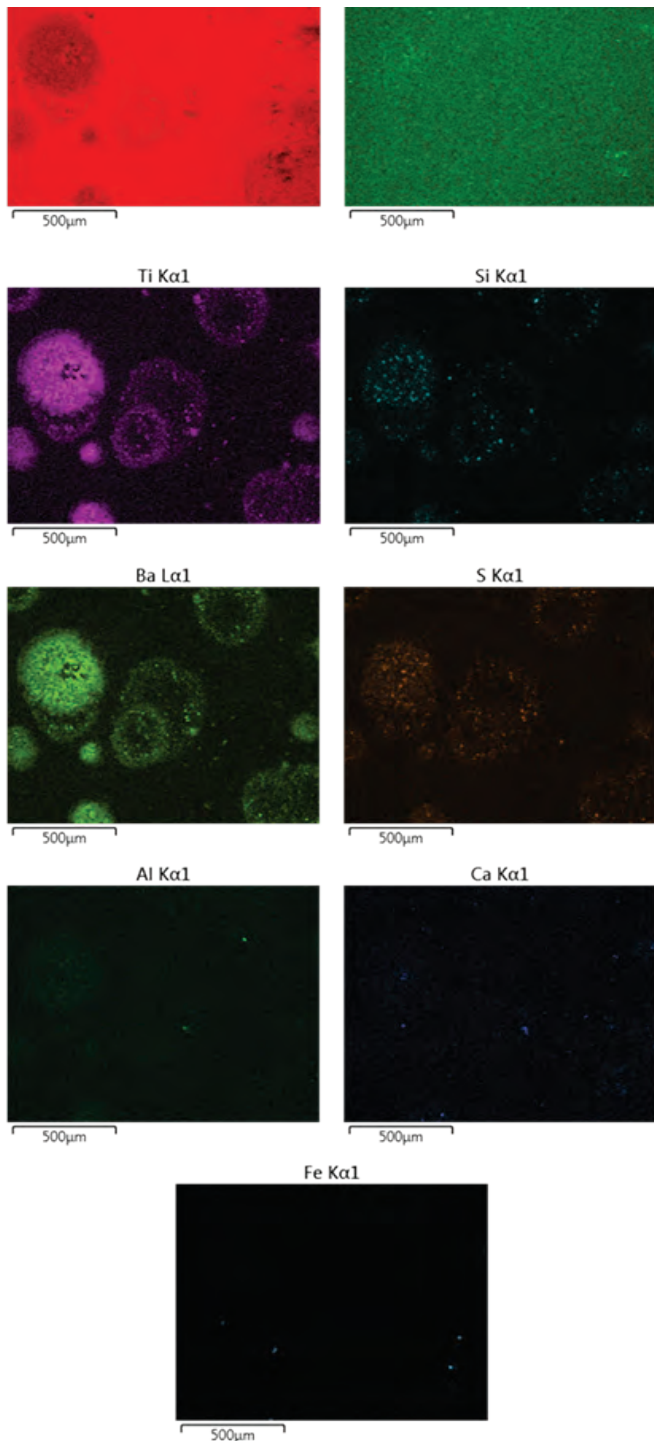
Fot. 17. Rozkład pierwiastków na analizowanej powierzchni próbki pokazanej na fot. 16.

Fot. 17. Distribution of elements on the analyzed surface of the sample shown in photo 16.



Fot. 18. Rozkład pierwiastków na powierzchni próbki referencyjnej.

Fot. 18. Distribution of elements on the analyzed surface of the reference sample.



Fot. 19. Rozkład pierwiastków na analizowanej powierzchni próbki pokazanej na fot. 18.

Fot. 19 Distribution of elements on the analyzed surface of the reference sample shown in photo 18.

zione" żywicą. W konsekwencji tego wytrzymałość na odrywanie od podłoża mierzona metodą pull-off wynosi średnio 1,0 MPa, nie spełniając tym samym podstawowego wymagania.

Fot. 5 i 7 wskazują na prawidłową ilość żywicy w stosunku do kruszywa. Kruszywo jest zatopione w żywicy, dzięki czemu wytrzymałość na odrywanie od podłoża mierzona metodą pull-off, spełnia wymagania.

3. Problemy z utrzymaniem

Bardzo ważne jest prawidłowe utrzymanie wykonanego systemu żywicznego, tak aby mogło ono pełnić swoją funkcję przez wiele lat – zarówno na obiektach inżynierskich, jak i na innych obiektach użyteczności publicznej.

Prawidłowe utrzymanie obiektów drogowych polega na ich dokładnym myciu przy użyciu wody pod ciśnieniem – do kilku razy w roku, a zwłaszcza po okresie zimowym, w trakcie którego prowadzone są akcje odładzania, a jadące samochody powodują powstanie mgły solnej, zawierającej agresywne czynniki, wpływające na procesy korozyjne.

Prawidłowe utrzymanie obiektów użyteczności publicznej, polega na bieżącym myciu izolacji nawierzchni - najczęściej przy użyciu wody z detergentem (codzienne mycie lub kilka razy w miesiącu).

3.1 Próbki

Na fot. 8 przedstawiono niejednorodny wygląd posadzki obiektu użyteczności publicznej, który pojawił się po krótkim okresie użytkowania.

Do badań pobrano 4 odwierty, które różniły się między sobą intensywnością zniszczenia, przy czym odwiert nr 4 jest odwiertem z powierzchni niezniszczonej (próbka ma jedynie normalne uszkodzenia mechaniczne związane z użytkowaniem). Widok odwiertów przedstawiono na fot. 9.

3.2 Badania

Przy użyciu mikroskopu skaningowego JOEL 6010 LV określono grubość systemu oraz wykonano zdjęcia powierzchni próbek i ich analizę.

Grubość systemu wynosiła średnio od ok. 1,8÷2,1 mm. Na fot. 10 przedstawiono wyniki pomiaru grubości systemu z odwiertu nr 1.

Następnie poddano ocenie stan powierzchni odwiertów. Na fot. 11 przedstawiono widok powierzchni posadzki żywicznej z odwiertu nr 1, a dla porównania, na fot. 12 z odwiertu nr 4, a na fot. 13 z próbki referencyjnej.

Wykonano analizy składu chemicznego (mapy rozkładu pierwiastków) powierzchni pobranych próbek oraz przekrojów poprzecznych wykonanych z tych próbek.

Na fot. 14 pokazano wyniki analizy składu chemicznego powierzchni próbki nr 1 (odwiert nr 1), a na fot. 15 barwne mapy rozkładu poszczególnych pierwiastków na tej samej próbce.

Na fot. 16 pokazano wyniki analizy składu chemicznego powierzchni próbki nr 4, a na fot. 17 wyniki analizy składu chemicznego powierzchni tej samej próbki.

Dla porównania, na fot. 18, pokazano barwne mapy rozkładu poszczególnych pierwiastków na próbce referencyjnej, a na fot. 19 wyniki analizy składu chemicznego powierzchni tej samej próbki referencyjnej.


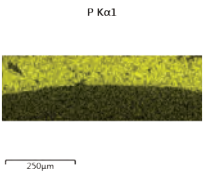

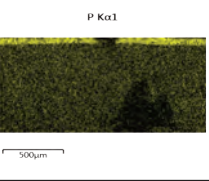

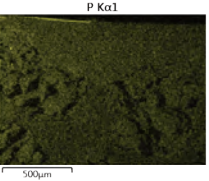

3.3 Analiza wyników

Analiza próbek przy użyciu mikroskopu skaningowego wykazała:

- obecność fosforu na powierzchni próbki każdego odwiertu;
- obecność fosforu na powierzchni próbki wytworzonej w laboratorium IBDiM (próbka poddawana działaniu środka czyszczącego);
- obecność fosforu w przekrojach poprzecznych próbek z odwiertów 1, 2 i 3;

Tablica 1. Wizualne przedstawienie zależności pomiędzy intensywnością zmiany barwy na żółtą, a penetracją fosforu w powłokę.

Table 1. Visual presentation of the relationship between the intensity of the color change to yellow and the penetration of phosphorus into the coating.

Nr próbki	Zdjęcie powierzchni	Obecność fosforu w przekroju poprzecznym powłok (oznaczona jako intensywny kolor jasnożółty)	Głębokość penetracji fosforu w powłokę [μm]
1			125
2			80
3			18
4		Nie stwierdzono	0

- obecność fosforu w środku czyszczącym;
- brak fosforu w strukturze próbki wytworzonej w laboratorium IBDiM (próbka nie poddawana działaniu środka czyszczącego).

Na podstawie analizy mikroskopowej dowiedziono, że w środku czyszczącym znajduje się fosfor. Ten sam pierwiastek znajduje się na powierzchni każdej próbki pobranej z odwiertów oraz na powierzchni próbki wytworzonej w laboratorium IBDiM i poddanej działaniu środka czyszczącego, natomiast nie ma go w wytworzonej w laboratorium IBDiM próbce powłoki, której nie poddano działaniu środka czyszczącego, co stało się podstawą do powiązania wystąpienia niejednorodności powierzchni posadzki w formie żółtych plam ze środkiem czyszczącym.

Długotrwałe oddziaływanie nieodmytego, stężonego środka czyszczącego, spowodowało spękanie powłoki nawierzchniowej i jego penetrację w głąb powłoki.

Na podstawie głębokości penetracji fosforu w posadzkę żywiczną określono głębokość penetracji środka czyszczącego. Wyniki analizy przedstawiono w tablicy 1, opisując również zależność pomiędzy intensywnością zmiany barwy z szarej na żółtą, a głębokością penetracji.

Obserwowana na próbkach od 1 do 3 żółta substancja w rzeczywistości jest zaschniętym środkiem czyszczącym.

4. Wnioski

- Zarówno pierwszy, jak i drugi przykład wskazują na błędy ludzkie – jeden wykonawczy, a drugi utrzymaniowy.

- Zaprezentowany pierwszy przykład, dot. niespełniającej wymagań projektowych wytrzymałości na odrywanie od podłoża betonowego metodą „pull-off”, pokazuje jak ważnym jest zachowanie prawidłowych proporcji ilości kruszywa w stosunku do żywicy.
- Zbyt mała ilość żywicy w jednoznaczny sposób wpływa na pogorszenie właściwości systemu izolacyjno-nawierzchni, brakiem odpowiedniej przyczepności do podłoża, co może w konsekwencji objawić się delaminacją powłoki.
- Nie spełniająca założeń projektowych przyczepność systemu do podłoża skutkuje koniecznością usunięcia izolacyjno-nawierzchni i ponowne, tym razem prawidłowe (zgodne z wytycznymi Producenta i wymaganiami Inwestora) nałożenie systemu.
- Drugi przykład pokazuje, jak ważnym jest prawidłowy dobór odpowiedniego środka czyszczącego oraz przestrzeganie proporcji mieszania z wodą, jeśli występuje on jako koncentrat.
- Nieprawidłowy dobór środka czyszczącego lub nieprawidłowe jego użycie może skutkować destrukcją systemu, poprzez zbyt dużą penetrację środka czyszczącego w głąb powłoki.
- Zbyt głęboka ingerencja może spowodować brak możliwości usunięcia środka, nawet przy użyciu gruntownego mycia, a jedynym wyjściem pozostaje usunięcie uszkodzonej powłoki i nałożenie nowej, a następnie dobranie odpowiedniego środka czyszczącego, przy czym Inwestor powinien zażądać od Producenta / Dostawcy materiałów szczegółowej instrukcji użytkowania, utrzymywania i konserwacji systemu wraz z podaniem dedykowanego środka czyszczącego.

BIBLIOGRAFIA

- Coffetti, D.; Crotti, E.; Gazzaniga, G.; Gottardo, R.; Pastore, T.; Coppola, L. 2001. "Protection of Concrete Structures: Performance Analysis of Different Commercial Products and Systems". *Materials* 14, 3719.
- Haochuan Wang, Pan Feng, Yadong Lv, Zifan Geng, Qi Liu, Xin Liu 2020. "A comparative study on UV degradation of organic coatings for concrete: Structure, adhesion, and protection performance". *Progress in Organic Coatings* 149, 2020, 105892.
- Kotnarowska D., Przerwa M. 2012. „Zmiany topografii powierzchni powłok epoksydowych pod wpływem narażeń eksploatacyjnych”. *TTS Technika Transportu Szynowego* 19 (9), 793-798, CD.
- Kotnarowska D. 1999. "Influence of ultraviolet radiation and aggressive media on epoxy coating degradation". *Progress in Organic Coatings* 37 (3-4) 1999 : 149-159.
- Hamad A. Al-Turaif. 2013. "Surface morphology and chemistry of epoxy-based coatings after exposure to ultraviolet radiation". *Progress in Organic Coatings* 76 (4) 2013 : 677-681.
- Safuiddin, Md. 2017. "Concrete Damage in Field Conditions and Protective Sealer and Coating Systems". *Coatings* 7. 10.3390/coatings7070090.
- Troubleshooting in floorcoatings. Cause, repair and prevention* – przewodnik firmy Hempel
- Epoxy Floor Coating Problem Solving Guide* – przewodnik firmy SIMIRON
- PN-EN 1542:2000 Wyroby i systemy do ochrony i napraw konstrukcji betonowych -- Metody badań -- Pomiar przyczepności przez odrywanie
- Procedury badawczej IBDiM nr PB/TM-1/6:2016 Pomiar przyczepności przez odrywanie
- Wzorce i standardy rekomendowane przez Ministra właściwego ds. transportu - WR-M-71 Katalog typowych elementów i urządzeń wyposażenia drogowych obiektów inżynierskich, wersja 01
- PN-EN ISO 8501-1:2008 Przygotowanie podłoża stalowych przed nakładaniem farb i podobnych produktów -- Wzrokowa ocena czystości powierzchni -- Część 1: Stopnie skorodowania i stopnie przygotowania niepokrytych podłoży stalowych oraz podłoży stalowych po całkowitym usunięciu wcześniej nałożonych powłok
- PN-EN ISO 8503-2:2012 Przygotowanie podłoża stalowych przed nakładaniem farb i podobnych produktów -- Charakterystyki chropowatości powierzchni podłoży stalowych po obróbce strumieniowo-ściernej -- Część 2: Metoda stopniowania profilu powierzchni stalowych po obróbce strumieniowo-ściernej -- Sposób postępowania z użyciem wzorca

MICHAŁ JACZEWSKI

Polskie Stowarzyszenie Korozyjne

Historyczny zarys ochrony przed korozją.

Cz. 2 Powłoki metalizacyjne, ochrona katodowa

Historia ochrony przed korozją była tematem webinaru zorganizowanego przez Polskie Stowarzyszenie Korozyjne z okazji Dnia Świadomości Korozyjnej w kwietniu 2021. Ponieważ prezentacja cieszyła się dużym zainteresowaniem i ciepłym przyjęciem powstał ten artykuł. Omówiono w nim, w ujęciu historycznym, trzy dziedziny, które są fundamentem współczesnej ochrony przed korozją:

- farby;
- powłoki metalizacyjne;
- ochronę katodową.

II. POWŁOKI METALIZACYJNE

Powłoki metalizacyjne, szczególnie w przypadku, gdy metal stanowiący powłokę ma niższy potencjał od metalu pokrytego to też rodzaj ochrony elektrochemicznej. W ujęciu historycznym, szczególnie przed poznaniem mechanizmów zjawisk korozyjnych, nie można jednoznacznie oddzielić ochrony katodowej od metalizacji. W dalszej części artykułu, do metalizacji w jej wczesnym okresie przypisano te działania, w których powłoka metalu pełniła ważną funkcję, przede wszystkim dekoracyjną. Oczywiście głównym tematem będzie cynkowanie ogniowe, ale metalizacja to również powłoki elektrolityczne, a ich historia jest dość odległa.

Omówiono historię trzech metod metalizacji: powłoki nakładane elektrolitycznie, zanurzeniowo (głównie cynkowanie ogniowe) i natryskiwanie ciepłe.

1. Starożytność

W pobliżu Bagdadu w 1936 roku odnaleziono kilka glinianych dzbanów, wewnątrz których zamontowany był miedziany cylinder a w środku przerdzewiały rdzeń żelazny. Dzbany datowane są na III w. p.n.e. Podobne przedmioty odkryto również w ruinach Seleucia na brzegu rzeki Tygrys. Badacze oceniają, że te znaleziska służyły ówczesnym ludziom, jako baterie do połączenia i posrebrzania drobnych przedmiotów metalowych (pierścionków, wisiorków itp.).

Rzymianie pokrywali kadłuby drewnianych okrętów blachami z ołowiu. Blachy pełniły dwie funkcje, wzmacniały poszycie, a przede wszystkim ograniczały agresję szkodnika – świdra krętownca. Blachy mocowano do kadłubów przy pomocy miedzianych gwoździ lub nitów. W ten sposób powstawało silne ogniwo korozyjne, które w otoczeniu świetnie przewodzącej wody morskiej powodowało korozję blachy i wypadanie miedzianych gwoździ.



Fot. 23. Bateria z Bagdadu (kadr z wideo)

Gwóźdź stanowił katodę w stosunku do ołowianego poszycia, które w wyniku reakcji galwanicznej roztwarzało się wokół szlachetniejszego metalu, czyli miedzi. Jak się okazało w trakcie badań archeologicznych, budowniczy rzymacy znaleźli sposób na powlekanie ołowiem łebków gwoździ. To pozwalało na znaczne ograniczenie zjawiska korozji blachy.

W starożytności cynk miał wiele zastosowań. Początkowo służył głównie do produkcji mosiądzu, stosowany był też do leczenia ran. Rzymianie za czasów Cesarza Augusta, topili tlenkowo-węglanową rudę cynku wraz z miedzią, by otrzymać mosiężne przedmioty. Persowie wykorzystywali siarczan cynku do ochrony przed zapaleniem spojówek. Cynk nadawał się do stopu z innymi metalami, dlatego też był wykorzystywany do produkcji monet.

2. Od starożytności do rewolucji przemysłowej

W okresie średniowiecza, o cynku i jego fizyczno-chemicznych właściwościach wiedziano już więcej, sam metal uznano za ósmy pierwiastek naturalnie występujący w skorupie ziemskiej. Do końca XVIII wieku sprowadzany był z Indii, przez co uchodził za wyjątkowo drogi. Cynk stosowano do produkcji mosiądzu, monet i w celach medycznych.

3. Rewolucja przemysłowa

W 1740 r w Wielkiej Brytanii po raz pierwszy uzyskano stal nie przez pracochłonny proces kucia, ale w wyniku odpowiedniego procesu wytapiania. Proces ten był nadal dość pracochłonny, ale ulegał stałemu postępowi, o czym już wspomniano w części poświęconej farbom.

Już w 1742 r Paul Jacques Malouin (fot.24) zaprezentował Królewskiej Akademii metodę zanurzeniowego pokrywania żelaza cynkiem. Przemysłowe zastosowanie metody Malouin'a nie było jednak możliwe, aż do 1836 roku, kiedy wynaleziono metodę czyszczenia powierzchni żelaza przez trawienie. Odkrycie to pozwoliło wykorzystać cynkowanie ogniowe na szerszą skalę. Ówczesny sposób cynkowania niewiele różnił się od stosowanego po dzień dzisiejszy.

Pierwsze ocynkownie, w których zanurzanie niewielkich konstrukcji stalowych opierało się na prostych metodach manualnych, powstały około 1840 roku. Wraz z nimi na światowym rynku usług pojawiły się ocynkowane wyroby z blachy tj. wiadra, konewki, wanny kąpielowe, druty i konstrukcje żelazne. Przyczyniło się to w znacznym stopniu do popularyzacji cynkowania ogniowego wśród poszczególnych odbiorców oraz do rozwoju metody.

Nowożytna historia galwanizacji elektrolitycznej zaczęła się w 1805 r., kiedy włoski chemik, Luigi V. Brugnatelli spróbował połączania srebrnych medali metodą elektrolizy używając do tego celu baterii wynalezionej zaledwie 5 lat wcześniej przez Alessandro Volta. Metoda została skrytykowana przez Napoleona Bonaparte, który zapewne bał się masowych fałszerstw. Cesarz tak się zawziął na wynalazcę, że zabronił publikowania jego artykułów w całym cesarstwie i być może Brugnatelli zostałyby zapomniani, gdyby nie publikacja jego osiągnięć w czasopiśmie belgijskim.

W roku 1837 niemiecki elektrotechnik i fizyk Moritz H. Jacobi zastosował elektrolizę do pokrywania przedmiotów cienkimi warstwami metalowymi, trwale związanymi z podłożem (tzw. galwanostegia), a w 1839 roku do wykonywania metalowych kopii przedmiotów przez nakładanie na powierzchnię modelu stosunkowo grubej warstwy metalu, łatwej do oddzielenia (tzw. galwanoplastyka).

Anglik John Wright odkrył, że do złocenia i srebrzenia przedmiotów jako elektrolitu najlepiej jest użyć cyjanek potasu. W roku 1840 George Richard Elkington i Henri de Ruolz opatentowali metody elektrolitycznego złocenia i srebrzenia. Prawo do eksploatacji ich wynalazku wykupili francuscy jubilerzy, za bajorąską na owe czasy, kwotę 600 tysięcy franków.

W roku 1843 Francuski fizyk i fizykochemik Antoine C. Becquerel zajmował się chromianowaniem elektrolitycznym. W 1843 r. opracował metodę chromowania, która na szerszą skalę zaczęła być stosowana dopiero po roku 1920. Pierwsze przemysłowe wyroby niklowane pojawiły się w roku 1869, ale błyszczące powłoki niklowe są wytwarzane dopiero od roku 1934.

Stosunkowo najmłodszą techniką nanoszenia powłok metalowych jest natryskiwanie cieplne. Pierwsza spawalnicza technologia nanoszenia warstw cynku i jego stopów na stalowe podłoże została opatentowana przez Szwajcara Maxa Ulricha Schoopa w 1909 r. (fot. 25). Pomysł zrodził się podobno z uważnej obserwacji otoczenia. Schoop zwrócił uwagę na mur-kulochwył sportowej strzelnicy pod Paryżem, gdzie intensywnie strzelano ołowianymi pociskami. Zauważył, że pociski silnie deformują się, uderzając w mur i wklinają w jego nierówności, a gdy trafią na wcześniej wbitą w ścianę



Fot. 24. Paul Jacques Malouin

Źródło: https://en.wikipedia.org/wiki/Paul_Jacques_Malouin



Fot. 25. Max Ulrich Schoop demonstruje do jak niskiej temperatury nagrzewa się podłoże podczas metalizacji [11]



Fot. 26. Monitory rzeczne ORP „Wilno” i ORP „Kraków”. Kadłuby takich jednostek były cynkowane metodą metalizacji natryskowej w stoczni w Modlinie.

Źródło: <https://pl.wikipedia.org/>

pocisk – łączą się z nim i nie dają później rozdzielić. Pomogła mu także niewątpliwie znajomość procesu rozpylania ciekłego ołowiu strumieniem powietrza, co praktykowano m.in. w zarządzanej przez jego brata fabryce akumulatorów Oerlikona. Urządzenia do rozpylania ołowiu opatentowano w Niemczech w 1882 r. (patent DRP 24460).

Natryskiwanie łukowe ma również związek z Schoopem. Tę metodę opatentowała w 1918 r. Szwajcarka Frieda Neininger, która w 1929 r. została żoną Schoopa. W literaturze podaje się jednak, że pierwszą głowicę łukową skonstruował osobiście Schoop w 1914 lub 1917 r. W przypadku tej metody źródłem ciepła był łuk elektryczny, jarzący się między końcówkami dwóch drutów, będących materiałem dodatkowym i rozwijanych za pomocą mechanicznego napędu ze szpul. Łuk miał charakter zwarciowy, ale częstotliwość zwarć była tak duża, że proces można uznać za ciągły. Dokładnie w osi punktu stapiania znajdowała się dysza, doprowadzająca sprężone powietrze, które rozpylało stopiony metal i nadawało mu odpowiednią energię kinetyczną.

W Polsce natryskiwanie cieplne budziło zaskakująco duże zainteresowanie. W 1923 r. została założona firma Metalizator – filia Metallizator Gesellschaft Berlin Schoopa, która działała do 1932 r. i współpracowała m.in. ze stoczną rzeczną w Modlinie, gdzie cynkowano kadłuby łodzi motorowych (fot. 26). W 1934 r., a więc przed opublikowaniem podręcznika Schoopa, w kalendarzu spawalniczym fabryki Perun na następny rok opublikowano obszernie opracowanie – poradnik dotyczący natryskiwania cieplnego powłok metalowych. Do zagadnień wrócono po wojnie, a pierwszą dużą publikacją na ten temat był podręcznik Kowalewskiego z 1957 r.

W Instytucie Mechaniki Precyzyjnej w Warszawie na początku lat 60-ych XX w. opracowano pistolet do płomieniowego natryskiwania drutem Metal 63A (fot.27), a nieco wcześniej pistolet typu GPM-L2 i PP-1 do natryskiwania proszkami. Pistolet proszkowy PM-12A produkowała także Warszawska Fabryka Sprzętu Spawalniczego „Perun”. Szacowano, że w 1967 r. w Polsce było ok. 150 stanowisk do metalizacji.



Fot. 27. Pistolet do metalizacji Metal 63A



Fot. 28. Alessandro Volta

Źródło: <https://pl.wikipedia.org/wiki/>

III. OCHRONA KATODOWA

Opisana wcześniej historia zapobiegania tworzeniu się ogniw korozyjnych pomiędzy miedzianymi gwoździami, a blachą ołowianą, którą objmano rzymskie okręty jest traktowana jako pierwszy w historii przypadek ochrony katodowej. Była skuteczna, ale trudno podejrzewać, że Rzymianie znali zjawiska fizyczne jej towarzyszące.

Natomiast współczesna historia ochrony katodowej zaczęła się od chwili kiedy Alessandro Volta (fot. 28) wynalazł ogniwo prądu stałego i znacznie rozwinął wiedzę o prądzie elektrycznym.

Za datę początków nowoczesnej ochrony katodowej przyjmuje się rok 1824 r., kiedy Sir Humphry Davy, w ramach projektu finansowanego przez Brytyjską Marynarkę Wojenną odniósł sukces w ochronie miedzianych powłok przed korozją powodowaną przez wodę morską za pomocą żelaznych anod. W 1925 roku Davy przeszedł od etapu badań laboratoryjnych do zastosowań praktycznych. Davy zamocował na poszyciu miedzianym protektory cynkowe i żelazne. W próbnym rejsie po Morzu Północnym udowodniono znaczne ograniczenie korozji miedzi, jednak elektrody znacznie przyspieszyły porastanie kadłuba i z tego powodu marynarka brytyjska zrezygnowała z kontynuacji projektu.

W 1834 r. Michael Faraday opracował matematyczną zależność między ubytkiem masy wywołanej korozją, a przepływającym prą-



Fot.29. Sir Humphry Davy

Źródło: <https://pl.wikipedia.org/wiki/> CC BY-SA 3.0

dem elektrycznym. Davy (fot. 29) i Faraday (fot. 30) uważani są za prekursorów ochrony katodowej.

W 1890 r. Thomas Edison prowadził próby z ochroną katodową. Problemem, który powstał w związku z rozrastającą się siecią tramwajową i powstawaniem trakcji elektrycznej była korozja powodowana przez prądy błędzące. Brak podstaw teoretycznych, braki materiałowe i problemy techniczne spowodowały, że Edison zaniechał tych prac.

Dalsza historia ochrony katodowej

1856	Frishen na posiedzeniu Hannowerskiego Stowarzyszenia Architektów i Inżynierów wygłasza referat „Ochrona żelaza przed utlenianiem, tak w powietrzu jak i w wodzie, przez elektryczność galwaniczną”
1905 (1912?)	Powstaje pierwsza stacja ochrony katodowej w fabryce w Karsruhe. Chroniła na odcinku ok. 300 m rurociągi wody i gazu przed oddziaływaniem prądów błędzących pochodzących z pobliskiej trakcji tramwajowej.
1906	Eliot Cumberland zbudował w USA pierwszą na świecie stację ochrony katodowej zasilaną zewnętrznym źródłem prądu. Służyła do ochrony kotłów i rurociągów
1907	W Niemczech utworzono Zjednoczoną Komisję Prądów Ziemnych skupiająca gazowników, wodociągowców, tramwajarzy i elektrotechników

Historia ochrony katodowej w Polsce

1922	Roman Podoski publikuje przekład przepisów niemieckiej Zjednoczonej Komisji Prądów Ziemnych. W oparciu o te przepisy spadek napięcia pomiędzy dowolnym punktem szyny, a linią powrotną nie mógł przekraczać: <ul style="list-style-type: none"> – w mieście 2,5V – poza miastem 1 V
1932	Ukazuje się pierwsza polska norma PN/27-32 „Wskazówki ochrony urządzeń metalowych znajdujących się w ziemi od działania elektrolitycznego prądów błędzących”

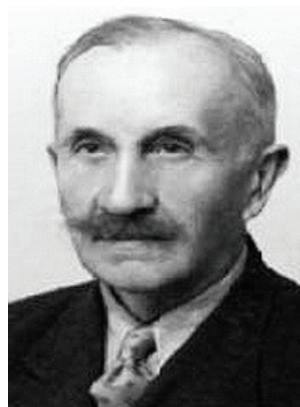
Zakończenie

Kiedy podjąłem się przygotowania webinaru dla PSK i napisania tego artykułu sprawa wydawała mi się prosta. Pamiętałem, że w niektórych książkach o korozji były zamieszczone krótkie rozdziały o historii, miałem trochę zdjęć rysunków naskalnych, malowideł egipskich i rzymskich i byłem pewny, że brakujące mi dane odnajdę łatwo w internecie. Tymczasem na temat historii farb, metalizacji i ochrony katodowej, a szczególnie farb użytkowych danych jest bardzo mało, a niektóre z nich są sprzeczne i trudne do zweryfikowania. Temat jest bardzo rozległy i mógłby nadać się na niejedną pracę magisterską lub doktorską, proszę mi zatem wybaczyć możliwe błędy i nieścisłości. Celowo pominąłem historię naj-



Fot. 30. Michael Faraday (fragment obrazu T. Phillipsa)

Źródło: <https://pl.wikipedia.org/wiki/>



Fot. 31. Prof. Roman Podoski

Źródło: <https://pl.wikipedia.org/wiki/>

nowszą, bo jest ona dość dobrze udokumentowana. Korzystałem z wielu źródeł, najważniejsze wymienione są poniżej.

NAJWAŻNIEJSZE ŹRÓDŁA:

- [1] Anonymous. "The history of automotive painting". Broszura Standex GmbH.
- [2] Stuart Croll. 2009. "History of Paint Science and Technology". <https://www.ndsu.edu/fileadmin/croll/HistoryofPaintSGC.pdf>
- [3] <http://www.corrosion-club.com/historycoatings.htm>
- [4] <http://www.cyberlipid.org/perox/oxid0011.htm>
- [5] <https://cynkownia-gajecki.pl/>
- [6] <http://mocomi.com/history-of-paint/>
- [7] <https://pl.wikipedia.org/wiki/>
- [8] Michał Jaczewski. 2015. „Zarys historii farb”. *Lakiernictwo Przemysłowe* 1 (93).
- [9] Michał Jaczewski. 2015. Zarys historii farb. Cz. II”. *Lakiernictwo Przemysłowe* 2 (94).
- [10] Andrzej Kubacki. 2012. „Farby – jak zaczęła się historia i dokąd zmierza ich rozwój”? Materiały VI dorocznej konferencji PSK.
- [11] Szulc T. 2013. „Notatki z historii natryskiwania termicznego” – *Przegląd Spawalnictwa* 85 (6) : 76-83.



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

SLV-GSI Polska wraz z SLV Duisburg, jako **jedyni w Polsce**, prowadzą **w języku polskim**, kursy w celu uzyskania uznawanego w skali światowej **certyfikatu Inspektora zabezpieczeń antykorozyjnych FROSIO Certified**. Kursy prowadzone są w wersji stacjonarnej oraz e-learningowej.

Nowość

Kurs przygotowujący do uzyskania **certyfikatu inspektora FROSIO w zakresie izolacji (pierwszy kurs już od 06.12.2021)**. Zarówno kursy jak i egzaminy **prowadzone są w języku polskim**.

Kurs kierowany jest do osób, którym powierza się czynności związane z ochroną antykorozyjną i izolacją, począwszy od planowania robót, aż po odbiór końcowy. Osoby takie muszą dysponować specjalistyczną wiedzą z obszaru antykorozji.

Nowość

Oferujemy również certyfikację firm wykonujących prace antykorozyjne (malarnie, cynkownie) według programu certyfikacyjnego **FROSIO**. Certyfikaty dla firm wystawane są przez norweskie FROSIO. Firmy posiadające certyfikat FROSIO umieszcza w rejestrze na swojej oficjalnej stronie www.frosio.no

Nowość

Kurs personelu antykorozji ekwiwalentny do **KOR-Schein** wg. wymagań przepisu ZTV-ING „Dodatkowe warunki techniczne umów i wytyczne dla konstrukcji inżynierskich”.

Nowość

Kursy (teoria + praktyka):

- Szkolenie i kwalifikacja malarzy – malowanie farbami ciekłymi
- Szkolenie i kwalifikacja operatorów malowania proszkowego
- Szkolenie i kwalifikacja operatorów natryskiwania termicznego wg ISO 14918
- Szkolenie i kwalifikacja nadzoru metalizacji wg ISO 12690
- Szkolenia i kwalifikacja piaskarzy
- Szkolenia osób nadzorujących procesy antykorozji

Ponadto SLV-GSI Polska oferuje:

- Certyfikacje systemów Zakładowej Kontroli Produkcji wg normy EN 1090; certyfikacje systemów jakości w spawalnictwie wg normy EN ISO 3834; certyfikacje w zakresie budowy pojazdów szynowych wg normy EN 15085; certyfikacje systemów zapewnienia jakości wg normy EN ISO 9001; certyfikacje zakładów wykonujących prace antykorozyjne (malarnie i cynkownie).
- Nadzory nad wykonawstwem konstrukcji spawanych, w tym również w zakresie prac antykorozyjnych.
- Szkolenia i egzaminowanie spawaczy, operatorów i przecinaczy tlenowych.
- Szkolenia personelu badań nieniszczących.
- Kwalifikowanie technologii spawania.
- Szkolenia w formule „in house” w zakresie wykonawstwa w zakresie konstrukcji spawanych oraz antykorozji.

Każde szkolenie, w zakresie czasu trwania i przekazywanych wiadomości, jest indywidualnie dostosowane do potrzeb naszego Klienta.

Więcej informacji na naszej stronie www.slv-polska.pl



Nowa powłoka ZMspin®

www.zmspin.com

Czym jest Zmspin®

Powłoki antykorozyjne na bazie stopu magnezu, cynku i aluminium znalazły szerokie zastosowanie, szczególnie w przemyśle motoryzacyjnym, ze względu na wiele zalet w porównaniu z tradycyjnym cynkowaniem ogniowym. Są one również szeroko stosowane w budownictwie, gdzie elementy konstrukcyjne narażone są na agresywne warunki środowiskowe. Powłoki MgZnAl, znane również jako powłoki ZM, stosowane są głównie przez producentów blach w procesie ciągłego cynkowania ogniowego. Wyroby stalowe z zabezpieczeniem Magnelis, Zagnelis, ZAM, ZMecoprotect charakteryzują się znacznie lepszą odpornością na korozję, zmniejszoną grubością i zwiększoną elastycznością powłoki w stosunku do klasycznego cynkowania ogniowego, a jednocześnie lepszymi parametrami wymaganymi w dalszej obróbce blach do gotowego wyrobu.

Na rynku zabezpieczeń antykorozyjnych brakowało możliwości cynkowania elementów złącznych z wykorzystaniem stopów MgAlZn, dlatego firma CNP Myszków opracowała i wprowadziła na rynek nową powłokę bazującą na wspomnianym wcześniej stopie, nakładaną w procesie cynkowania ogniowego z odwirowaniem. Powłoka oferowana jest na rynku pod nazwą ZMspin® i dedykowana jest do elementów złącznych takich jak śruby, nakrętki, podkładki, szpilki oraz innego rodzaju elementy złączne.

Proces technologiczny

Proces technologiczny stosowany w procesie ZMspin® nie wykorzystuje kwasu, którego użycie w procesie przygotowania powierzchni może stwarzać ryzyko uwodornienia powierzchni, a tym samym prowadzić do kruchości wodorowej. Odpowiada to również zgodności powłoki ZMspin z normą DAST 021 lub ASTM F519. W procesie nakładania powłoki ZMspin stosowana jest niska temperatura kąpieli. To dodatkowo zapewnia, że elementy poddane procesowi cynkowania ZMspin nie są narażone na ryzyko kruchości wodorowej.

Proces nakładania powłoki Zmspin® odbywa się przy użyciu zrobotyzowanej linii, co pozwala na osiągnięcie wysokiej powtarzalności, a co za tym idzie wysokiej jakości powłoki antykorozyjnej. Warto również zaznaczyć, że powłoka ZMspin jest znacznie lepsza dla środowiska, ponieważ proces ten generuje znacznie mniej odpadów w porównaniu do standardowego procesu HDG.

Testy i badania

Testy powłoki ZMspin® na elementach złącznych potwierdziły wiele z jej unikalnych właściwości. Ze względu na prawie całkowity brak białej korozji, powłoka ZMspin® daje możliwość przeprowadzenia testów w komorze solnej, w której próbki nie wykazały żadnych ognisk korozji po testach od 1500 h. W przypadku zastosowania powłok o większej grubości możliwe jest uzyskanie odporności powyżej 3000 h.

Zastosowania powłoki ZMspin®

- **Budownictwo** • Powłoki ze stopu magnezu i cynku są szeroko stosowane na różnego rodzaju blachach w sektorze budowlanym. W przypadku zastosowania na elementach złącznych, powłoka ZMspin® jest idealnym uzupełnieniem ochrony konstrukcji stalowych. Dzięki swoim właściwościom, potencjalne uszkodzenia powłoki antykorozyjnej podczas montażu są zredukowane do minimum. ZMspin® może być z powodzeniem stosowana w aplikacjach, które obecnie wymagają powłok typu DUPLEX.

- **Morska energetyka wiatrowa** • Właściciele i deweloperzy morskich farm wiatrowych stoją obecnie przed wyzwaniem zapewnienia trwałości swoich farm na poziomie 40 lat. Kolejnym wyzwaniem jest obniżenie kosztów utrzymania konstrukcji stalowych związanych z koniecznością regularnego malowania. ZMspin® jest odpowiedzią na te wyzwania, a dzięki swoim właściwościom nadaje się do stosowania w agresywnym środowisku morskim. ZMspin® pozwala na uzyskanie klasy korozyjności C3, natomiast przy zastosowaniu dodatkowych uszczelnaczy nakładanych po procesie cynkowania ZMspin®, możliwe jest uzyskanie najwyższej klasy C5M.

- **Motoryzacja** • Zalety powłok MgAlZn znane są od wielu lat w przemyśle motoryzacyjnym, w szczególności ze względu na wysoką obrabialność blach z powłoką MgAlZn w prasach. Blacha, która była zabezpieczona klasyczną powłoką cynkową, sprawiała wiele problemów w obróbce, podczas której tłoczone elementy miały tendencję do pękania. Kolejną zaletą powłok MgAlZn docenianą przez przemysł motoryzacyjny jest mniejsza grubość powłoki, co przekłada się na większą podatność na obróbkę taką jak spawanie czy zgrzewanie. Powłoka ZMspin® naniesiona na elementy złączne pozwala na ujednolicenie zabezpieczeń antykorozyjnych stosowanych na części samochodowe, stanowiąc alternatywę dla powłok płatkowych.



Cynkowanie ogniowe Rozwiązania holistyczne

Wstępna obróbka w ocynkowni ogniowej odgrywa decydującą rolę w odniesieniu do jakości ocynkowanych powierzchni. Dlatego inżynierowie aplikacyjni STOCKMEIER Chemie zawsze biorą pod uwagę cały proces i wspólnie z Państwem opracowują całościowe koncepcje. Ekonomia, wydajność, zrównoważony rozwój i przyjazność dla środowiska są zawsze na pierwszym planie.

W naszej ofercie znajdują Państwo przegląd całego asortymentu produktowego dedykowanego dla przemysłu cynkowania ogniowego. Oprócz nowatorskich i klasycznych środków odtłuszczających, zawarto w niej wiele produktów dodatkowych, które zostały specjalnie opracowane dla wstępnej obróbki w cynkowniach ogniowych. Nasza szeroka oferta obejmuje również topniki i media po obróbce.

Od ponad 40 lat dział badawczo-rozwojowy technologii powierzchni zaangażowany jest w zagadnienia związane z technologią cynkowania zanurzeniowego. Stale rozwija liczne produkty oraz procesy obróbki wstępnej i końcowej. W ostatnich latach wprowadził na rynek wiele innowacyjnych, ekskluzywnych nowych produktów. Duża część tych działań została przeprowadzona wspólnie z klientami.

Odtłuszczanie

Oprócz produktów klasycznych (np. odtłuszczaczy w proszku, alkalicznych lub odtłuszczaczy trawiących), wśród przedstawionych w skrócie poniżej odtłuszczaczy znajdują Państwo również wiele innowacyjnych środków czyszczących.

W przypadku nowych produktów alkalicznych, oprócz efektywności kosztowej, główny nacisk położono na bezpieczeństwo pracy (produkty płynne, niska temperatura) i ochronę środowiska (niskie zużycie energii, długi okres użytkowania).

Nowy produkt Leraclen® PF 10.1 przekonuje prawie nieskończoną żywotnością, którą można osiągnąć przy użyciu tego produktu bez użycia fosforanów.

Odtłuszczacze alkaliczne

Leraclen® 122 SAE

Leraclen® ATR

Lerabilt® 268

Odtłuszczacze kwaśne

Leraclen® 1231 Leratens® 1227

Leraclen® PF 10.1 Leracid® P 100

Odtłuszczacz do trawienia

Leratens® 1019 Lerapas® P 160

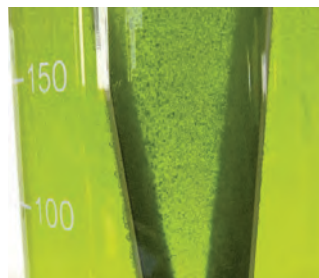
Dodatki do trawienia

Nasze dodatki do trawienia są wysoko wyspecjalizowanymi produktami o działaniu takim jak redukcja piany, ograniczenie parowania w kąpielach trawiących. W ofercie znajdują się również inhibitory trawienia. Część produktów została dokładnie przetestowana przez niezależne jednostki specjalizujące się w konkretnym obszarze zastosowania.

Dodatki do trawienia (produkty wielofunkcyjne)

Leratens® AV Plus

Leratens® AV Ultra



Proces trawienia bez dodatku



Proces trawienia z Leratens® AV ultra

Dodatki do trawienia zapobiegające nadmiernemu usuwaniu żelaza

Lerapas® 1018

Lerapas® BP

Dodatki zapobiegające nadmiernemu pienieniu się kąpeli

Lerapur® FS 60

Topnik / dodatki

W zakresie topników możemy również zaoferować kompletne rozwiązania oparte na naszym doświadczeniu. Skupiliśmy się na specjalnych produktach, aby pomóc w osiągnięciu najlepszych możliwych warunków w kąpeli topnika. Szczególny nacisk jest położony na utrzymanie wartości pH i stabilności stosunku chlorku cynku do chlorku amonu. Dodatek redukujący napięcie powierzchniowe ma wiele pozytywnych skutków dla kąpeli topnikowej i późniejszego procesu cynkowania. Ponadto oferujemy również standardowe topniki (proszkowe/płynne – na życzenie).

Lerapas® Flux 60 (fl. 800 g/l) pH+

Lerapas® Flux 80 (fl. 800 g/l) pH+

Lerapur® SDK 60

Leratens® Flux Additive FF



VII Międzynarodowe Sympozjum Cynkownicze

Najlepsze technologie cynkowania ogniowego

VII Międzynarodowe Sympozjum Cynkownicze odbyło się w dniach 1-3 września 2021 w Zamku w Uniejowie. W tegorocznej edycji spotkanie poświęcone zostało tematyce najlepszych technologii cynkowania ogniowego. Sympozjum zorganizowały wspólnie firmy STOCKMEIER Chemia Sp. z o.o. i S.S.K., REMIX S.A. oraz NEDERMAN Mikro-Pul Poland Sp. z o.o., która to firma w tym roku dołączyła do grona organizatorów. Patronat merytoryczny objęli: Polskie Towarzystwo Cynkownicze i Politechnika Śląska, a „Ochrona przed Korozją” oraz firma Machinefish Materials & Technologies Sp. z o.o. Sp. k. byli patronami medialnymi wydarzenia.

Pierwszego dnia Sympozjum, po rejestracji uczestników, odbyła się biesiada rycerska – kolacja w oprawie rycerskiej z atrakcjami dla uczestników.

Program merytoryczny Sympozjum zamknął się w drugim dniu Sympozjum i podzielony był na pięć paneli tematycznych:

- Rozwój rynku cynkowniczego w Polsce oraz w Europie;
- Nowe rozwiązania stosowane w technologii przygotowania powierzchni i obróbki końcowej;
- Stopy cynkownicze stosowane w cynkowniach ogniowych;
- Nowoczesne instalacje i rozwiązania techniczne w liniach technologicznych do cynkowania ogniowego
- Badania i właściwości użytkowe cynkowych powłok ochronnych.

W **Panelu I**, dotyczącym rozwoju rynku cynkowniczego, prezes PTC Jacek Zasada przedstawił opis rynku cynkowniczego w ostatnich latach, szczególnie trudny i przełomowy rok 2020.

Ciągle wzrasta ilość ocynkowanych konstrukcji w Polsce na tle Europy, która przekroczyła już barierę 8 mln ton produktów zabezpieczonych cynkową powłoką ochronną. Omówione zostały najważniejsze wydarzenia i zmiany związane z poprzednim rokiem, a także wpływ pandemii COVID-19 na branżę przemysłową związaną z konstrukcjami stalowymi, co w efekcie przełożyło się na wyniki cynkowania.





Sala obrad

Powstające obecnie cynkownie przede wszystkim muszą spełniać wszelkie restrykcyjne wymagania związane z obowiązującymi przepisami prawa ochrony środowiska, a stopień zaawansowania technicznego wielu zakładów staje się już na tyle wysoki, że można mówić o spełnianiu standardów związanych z pojęciem Przemysłu 4.0.

Panel II Nowe rozwiązania stosowane w technologii przygotowania powierzchni i obróbki końcowej zawierał wystąpienia: „Przygotowanie powierzchni przed cynkowaniem ogniowym i obróbka końcowa”, „Nowa pasywacja Lerapas® ZN 14 – zasady i zalety stosowania” – obydwie przedstawione przez firmę Stockmeier oraz „Topnik, chlorek, tlenek – efektywność procesowa”, temat opracowany przez firmę RECYNK wspólnie ze Stockmeier.

Panel III Stopy cynkownicze stosowane w cynkowniach ogniowych zawierał prezentacje:

„Cynk i stopy cynku oferowane przez AD Zinc” – Agnieszka Tobiasz, Dariusz Król (AD Zinc Sp.J. Król Tobiasz)

„Grupa Kapitałowa ZGH Bolesław – jedyny producent cynku w Polsce” – Piotr Barczyk (Zakłady Górniczo-Hutnicze Bolesław S.A.)

Panel IV Nowoczesne instalacje i rozwiązania techniczne w ocynkowniach zanurzeniowych zawierał wystąpienia:

„Czyste powietrze dla przyszłych pokoleń – Nederman Mikropul – The Clean Air Company”, przedstawił Dariusz Chwaliński (Nederman Mikropul Poland Sp. z o.o.)

„Najlepsze dostępne technologie dla instalacji odpylania w cynkowniach”, przedstawił Michał Surowiec (Nederman Mikropul Poland Sp. z o.o.)

„Cynkowanie elementów drobnych z odwirowaniem – rozwiązania systemowe”, przedstawił Ryszard Bielejewski (REMIX SA)

W sesji popołudniowej odbył się ostatni **V panel Badania i właściwości użytkowe cynkowych powłok ochronnych**, który składał się z wystąpień:

„Wpływ korozji na przyspieszone niszczenie cynkowanych śrub w połączeniach sprężanych” – dr inż. Maciej Lachowicz (Machinefish Materials & Technologies Sp. z o.o. Sp. k.)

„Ocynkowane zbrojenia konstrukcji betonowych – skuteczność powłoki ochronnej” – Artur Rusin, Jacek Zasada (Polskie Towarzystwo Cynkownicze)

„Kontrola składu pierwiastkowego kąpieli cynkowych oraz stali” – Piotr Szulc, Piotr Jerzak (ITA Sp. z o.o. Sp. k.)

„Kontrola zanieczyszczeń w procesie przygotowania powierzchni przed cynkowaniem” – Mateusz Wójcik (PIK Instruments Sp. z o.o.)

Dzień zakończył się uroczystą kolacją.

Trzeciego dnia Sympozjum odbyły się **Warsztaty szkoleniowe i pokaz sprzętu laboratoryjnego**, przygotowane przez firmy:

- ITA spółka z ograniczoną odpowiedzialnością Sp. k.
- PIK Instruments Sp. z o.o.
- Corr-Lab Corrosion Tests Laboratory.

Celem Sympozjum było spotkanie się i wymiana doświadczeń osób zajmujących się cynkowaniem ogniowym od strony praktycznej, naukowo-badawczej, jak również produkcji urządzeń wyposażenia cynkowni. Uczestnictwo w wykładach, wspólne rozmowy i dyskusje przyczyniają się do poznania zagadnień związanych z tematem cynkowania na różnych płaszczyznach, co może zaowocować kolejnymi nowatorskimi opracowaniami i wdrożeniami.



Najbliższe wydarzenia

Warsaw Industry Week 2021

V edycja Międzynarodowych Targów Innowacyjnych Rozwiązań Przemysłowych – Warsaw Industry Week odbędzie się w dniach 8–10 listopada 2021 r. w Centrum Targowo-Kongresowym w Nadarzynie pod Warszawą.

Warsaw Industry Week to cztery główne salony branżowe: **Metal Industry**, **Automation Industry**, **Wood Industry** oraz **Coating Industry**: przygotowanie powierzchni, chemiczna obróbka, urządzenia lakiernicze, linie technologiczne, zabezpieczanie powierzchni.



Bezpieczeństwo PPOŻ zaczyna się tutaj!

Brand New FireCORR Virtual Conference
16–17 November 2021

Join Us!

FireCORR 2021, 16–17.11.2021 konferencja wirtualna

Pierwsza konferencja organizowana wspólnie przez Polskie Stowarzyszenie Korozyjne i AMPP (The Association for Materials Protection and Performance) **FireCORR 2021** odbędzie się w dniach **16-17.11.2021 r., on-line**.

Tematyka spotkania obejmuje:

- Rozwój materiałów do zastosowań PFP (Passive Fire Protection)
- Trwałość PFP
- Normy i ich implementacja
- Systemy powłokowe

Kontakt dla zainteresowanych: reygie.deborja@nace.org

Zapisy na stronie: <https://www.nace.org/events/firecorr>

EFC Event nr 478

on-line, 3–4.11. 2021

Corrosion of Nickel Alloys in Aqueous Solutions and under High Temperature Corrosion Conditions and their Applications

Webinarium organizowane przez GfKORR.

Podczas webinarium będą przedstawione mechanizmy korozji stopów niklu w roztworach wodnych i w wysokich temperaturach oraz zastosowania stopów niklu w różnych gałęziach przemysłu. Omówiony zostanie rozwój nowych stopów w ostatnim czasie.

<https://gfkorr.de/Nickel2021.html>

EFC Event nr 482

on-line, 9–10.11. 2021

International Course on Corrosion and Scale Inhibition

Kurs organizowany jest przez IFINKOR we współpracy z Grupą Roboczą EFC WP1.

W ramach kursu podsumowanie aktualnej wiedzy teoretycznej z zakresu testowania i stosowania inhibitorów korozji z naciskiem na aspekty stosowania i środowiskowe. Kurs prowadzony w języku angielskim.

<https://www.ifinkor.de>

EFC Event nr 476

on-line, 15–26.11. 2021

SURF Electrochemical Doctoral School

Organizacja: Vrije Universiteit Brussel, VOM - Beyond treatment of surfaces

Szkoła Doktorska dla badaczy akademickich/przemysłowych poszukujących dogłębnego zrozumienia zjawisk elektrochemicznych (nowe spojrzenie na EIS, analiza powierzchni, wprowadzenie do technik mikro-elektrochemicznych). Wykłady ekspertów akademickich i interesariuszy przemysłowych, minikonferencje, sesje pytań i odpowiedzi.

<https://www.surfgroup.be/events/online-electrochemical-doctoral-school>

EFC Event nr 479

on-line, 23–24.11. 2021

Doroczna Konferencja GfKORR Aluminium and Magnesium - The Bridge to a Sustainable Future

Konferencja organizowana przez GfKORR.

Konferencja zapewnia wgląd w nowe odkrycia i postępy w zakresie wykorzystania aluminium i magnezu oraz przedstawia najnowsze osiągnięcia w zakresie innowacyjnych koncepcji ochrony przed korozją do zastosowań w lotnictwie, motoryzacji, budownictwie i technologii medycznej.

<https://gfkorr.de/JT2021.html>



We protect and beautify the world™

Ekonomiczne

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



PATRONAT PRASOWY: WYDAWNICTWO
SIGMA-NOT

Laur Innowacyjności 2021

XI edycja Konkursu

Celem Konkursu im. Stanisława Staszica na najlepsze produkty innowacyjne „Laur Innowacyjności” organizowanego przez Federację Stowarzyszeń Naukowo-Technicznych Naczelną Organizację Techniczną, jest promocja nowoczesnych produktów, technologii i usług. Ideą przyświecającą temu Konkursowi jest przekonanie, że kluczem do rozwoju polskiej gospodarki jest promowanie produktów innowacyjnych i ich twórców oraz pomoc we wdrażaniu innowacyjnych rozwiązań, które w założeniu mają przyczynić się do rozwoju gospodarczego i konkurencyjności polskiej gospodarki.

Konkurs adresowany jest do firm, które posiadają siedzibę zarejestrowaną w Polsce oraz podmiotów gospodarczych i naukowo-badawczych których innowacyjnymi produktami może być zainteresowana polska gospodarka.

KATEGORIE KONKURSU:

- Budownictwo i obiekty użyteczności publicznej, bezpieczeństwo i pożarnictwo.
- Ekologia i efektywność energetyczna.
- Energetyka, elektrotechnika.
- Górnictwo i hutnictwo.
- Informatyka, oprogramowanie.
- Automatyka.



- Mechanika, maszyny i urządzenia.
- Technika medyczna, przemysł farmaceutyczny, chemia.
- Przemysł spożywczy, gastronomia, rolnictwo, ogrodnictwo, obróbka drewna.
- Technika wojskowa.
- Logistyka, transport, komunikacja.
- Włókiennictwo, inżynieria materiałowa.
- Usługi oraz inne rozwiązania i innowacje o charakterze społeczno-gospodarczym.

Termin zgłaszania aplikacji do XI edycji Konkursu Laur Innowacyjności upływa 30 listopada br.

Informacje: <http://www.laurinnowacyjnosci.pl/>



26. Międzynarodowa Konferencja Intergalva 2022

W 2021 roku konferencja miała odbyć się we Włoszech, ale ze względu na ograniczenia wynikające z pandemii została przełożona na 20-24 czerwca 2022 roku. Konferencja, organizowana przez EGGA i Associazione Italiana Zincatura obędzie się w Rzymie.

Od 2009 roku, podczas konferencji ogłoszone jest rozstrzygnięcie konkursu Global Galvanizing Awards na kreatywne innowacyjne wykorzystanie stali ocynkowanej przez architektów, inżynierów i konstruktorów.

Więcej informacji: www.intergalva.com

Jak powstała Intergalva

Intergalva, obecnie organizowana co 3 lata, ma ponad 65-letnią tradycję.

Pierwsza międzynarodowa konferencja na temat cynkowania ocynkowego odbyła się w Instytucie Duńskich Inżynierów Budow-

nictwa w Kopenhadze w 1950 r. Wówczas 80 ekspertów zgromadzonych w Kopenhadze dyskutowało na wiele tematów, które wciąż są poruszane na aktualnych sesjach konferencyjnych Intergalva.

Godna uwagi na pierwszej konferencji była obecność dr Heinza Bablika. Heinz Bablik został wykładowcą na Uniwersytecie Technicznym w Wiedniu, zarządzając rodzinną ocynkownią w Brun (zakład, który nadal działa w ramach Grupy Zinkpower). To połączenie teorii i praktyki zaowocowało opublikowaniem w 1926 r. jego książki *Das Feuerverzinken*. W 1950 r. książka doczekała się trzeciego wydania i została przetłumaczona na język angielski.

Cyfrowa wersja 160-stronicowych materiałów pierwszej konferencji na temat cynkowania zanurzeniowego jest bezpłatna i zawiera wiele informacji o pierwszych dyskusjach i współpracy, które dały początek dzisiejszemu duchowi Intergalvy.

Do 1955 r. zorganizowano trzy międzynarodowe konferencje nt. cynkowania, które przyczyniły się do powstania EGGA (European General Galvanizers Association). Pierwszym prezesem EGGA został Heinz Bablik. EGGA przejęło organizację konferencji, kolejne z nich odbyły się w Mediolanie (1956) i Belgii (1958) i a w następnych latach, jako Intergalva, były organizowane co 3 lata.

23. edycja odbyła się w Paryżu (2012), 24. w Liverpoolu (2015), a jubileuszowa, 25. edycja zgromadziła w Berlinie ponad 700 uczestników z 60 krajów.



Katarzyna H. Tomiczak

Droga dojścia do renomowanej publikacji naukowej – Holistyczne spojrzenie na proces twórczy dla inżynierów i nie tylko

Seria: Prace Naukowe. Monografie. Instytut Techniki Budowlanej

Rok wydania: 2021

ISBN 978-83-249-8602-6 (format B5, oprawa miękka)

ISBN 978-83-249-8602-3 (pdf)

205 stron, 93 rysunki, 5 tablic

Książka dostępna także jako plik pdf

Cena 37 zł

Monografia prowadzi potencjalnego autora przez proces powstawania publikacji naukowej: zaczynając od kwestii podstawowych (metody i narzędzia twórcze), poprzez kolejne etapy tworzenia manuskryptu (dobór współautorów, części składowe oraz kolejne etapy tworzenia artykułu), aż do przekazania publikacji do wydawnictwa (zgłoszenie publikacji wraz z listem do redaktora naczelnego, etapy w procesie recenzyjnym oraz akceptacja do druku). Zawiera również informacje o procesie ewaluacji jakości działalności naukowej.

Jak píše w przedmowie Autorka, książka jest połączeniem wiedzy humanistycznej z zakresu kreatywnego myślenia, warsztatu pisarskiego i coachingu z inżynierskim mechanizmem powstawania publikacji naukowych.

Publikacja podzielona jest na 4 części.

Część I Przygotowania przedstawia etapy procesu twórczego (w tym blokady twórcze), aspekty praktyczne pisania oraz aspekty bardziej abstrakcyjne, np. dotyczące potrzeby stworzenia odpowiednich nawyków. W kolejnych rozdziałach części I poruszone są zagadnienia efektywności i narzędzi twórczych.

Część II Manuskrypt obejmuje proces powstawania manuskryptu, wyboru współautorów, struktury manuskryptu, ilustracji oraz dokonywania poprawek.

Część III Wydawnictwo porusza zagadnienia wyboru czasopisma, korespondencji w sprawie publikacji, recenzji i przygotowania do druku.

Część IV Ewaluacja zawiera informacje dotyczące kryteriów ewaluacji, w tym sloty, punktacja, wartość przeliczeniowa publikacji. W tym rozdziale na przykładach pokazano, jak obliczać sloty publikacyjne.

Osobnego podkreślenia wymaga znaczna liczba ilustracji w książce, które przyciągają uwagę i pomagają zapamiętać treść. Wyodrębnione wskazówki i porady jasno porządkują i podsumowują kolejne podrozdziały.

Bibliografia zawiera 45 pozycji.

Autorka, mgr Katarzyna H. Tomiczak jest absolwentką Wydziału Zarządzania i Marketingu Akademii Leona Koźmińskiego oraz Wydziału Ekonomii Wyższej Szkoły Handlu i Finansów Międzynarodowych. Ukończyła także kurs „Coach Praktyk Biznesu” oraz szereg kursów na Uniwersytecie Otwartym Uniwersytetu Warszawskiego. Obecnie pracuje w Instytucie Techniki Budowlanej, jako główna specjalistka ds. komunikacji naukowej, pełni funkcję asystenta sekretarza naukowego oraz sekretarza Komitetu Sterującego Programem Rozwoju Naukowego ITB.

Warto przytoczyć słowa recenzentów wydawniczych książki:

„Praca zostanie na pewno bardzo życzliwie przyjęta szczególnie przez młodych pracowników naukowych uczelni technicznych, którzy mają bardzo często problemy z opisem swoich badań, analizą uzyskanych rezultatów, podsumowaniem ich i wyciągnięciem odpowiednich wniosków, które wskażą kierunki dalszych badań, potrzeb i poszukiwań.”

Prof. dr hab. inż. Maria Kaszyńska, Przewodnicząca Polskiego Związku Inżynierów i Techników Budownictwa

„Autorka swobodnie porusza się wśród nierzadko złożonych zagadnień z zakresu psychologii procesu twórczego, ale przedstawia je w sposób zrozumiały i przejrzysty, powodując, że są łatwo przyswajalne także dla przyzwyczajonego do problemów technicznych inżyniera. Opracowanie zawiera poglądowe schematy i diagramy, w przejrzysty sposób ilustrujące omawiane w tekście zagadnienia. Specyficzny, często niekonwencjonalny charakter tych rysunków, dobrze koresponduje z tematyką pracy, ułatwiając czytelnikowi przyswojenie i zrozumienie niekiedy złożonych zależności.”

Prof. dr hab. inż. Paweł Łukowski, Politechnika Warszawska, Wydział Inżynierii Lądowej

Wydawnictwa ITB można zakupić w sklepie internetowym:

www.itb.pl.

Księgarnia ITB, ul. Filtrowa 1, 00-611 Warszawa, tel. 22 57 96 243

Sprzedaż wysyłkowa: tel. 22 56 64 208, e-mail: sprzedaz@itb.pl



We protect and
beautify the world™

Łatwo dostępne

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

Czasopisma związane z tematyką korozji (cz. 6)



Tytuł: **FEUERVERZINKEN**
 Redakcja: **Industrieverband Feuerverzinken e.V.**
 Wydawca: **Institut Feuerverzinken GmbH**

Częstotliwość: kwartalnik
 Czasopismo dostępne w wersji papierowej i *on-line*.

W czasopiśmie przedstawiane są opisy ciekawych inwestycji, zrealizowanych z użyciem konstrukcji ocynkowanych ogniowo. Każdy numer zawiera także praktyczne wskazówki techniczne, dotyczące cynkowania oraz praktyki projektowej, informacje o normach, konferencjach i innych branżowych wydarzeniach. Materiał ilustracyjny jest bardzo atrakcyjny.

W bieżącym roku **FEUERVERZINKEN** obchodzi jubileusz 50-lecia wydawania. Jak pisze redakcja: *Czasopismo może funkcjonować przez 50 lat tylko, jeśli spotyka się z zainteresowaniem i zapotrzebowaniem Czytelników.*

W wersji elektronicznej magazyn jest dostępny na stronie: <https://www.feuerverzinken.com/>, dostępne są wydania od numeru 1/2008.



Tytuł: **Zairyo-to-Kankyo**
 Wydawca: **Japan Society of Corrosion Engineering**
 ISSN: **0917-0480 wersja drukowana**
1881-9664 wersja elektroniczna
 ISSN -L: **0917-0480 (ISSN łączący)**
 Częstotliwość: do roku 2020 miesięcznik
 Punkty ministerialne: 20 punktów (lista z 2019 r.)

Czasopismo **Zairyo-to-Kankyo** do roku 1990 ukazywało się pod tytułem *Corrosion Engineering*, a wcześniej jako *Corrosion Engineering Digest*.

Czasopismo publikuje artykuły obejmujące dyscypliny:

- Inżynieria biomedyczna,
- Inżynieria materiałowa,
- Inżynieria mechaniczna,
- Inżynieria środowiska, górnictwo i energetyka.

Czasopismo **Zairyo-to-Kankyo** dostępne jest na portalu:

<https://www.jstage.jst.go.jp/>

J-STAGE to elektroniczna platforma czasopism naukowych i technologicznych w Japonii, opracowana i zarządzana przez Japońską Agencję Nauki i Technologii (JST). J-STAGE ma na celu przyspieszenie szybkości komunikacji i zapewnienie umiędzynarodowienia informacji naukowych i technologicznych publikowanych w Japonii. Zapewniając platformę publikacji online, J-STAGE wspiera japońskie stowarzyszenia i organizacje.

Kolejne wydania tematyczne „Ochrony przed Korozją”:

nr 11/2021 Galwanotechnika

artykuły przyjmujemy do 25.10.2021 • reklamy do 5.11.2021

nr 1/2022 Ochrona przed korozją w budownictwie

artykuły przyjmujemy do 30.11.2021 • reklamy do 7.01.2022

nr 2/2022 Edukacja korozyjna

artykuły przyjmujemy do 21.01.2022 • reklamy do 31.01.2022

nr 3/2022 Usługi badawcze i laboratoryjne

artykuły przyjmujemy do 4.02.2022 • reklamy do 28.02.2022

Zapraszamy do współpracy.

Koszty korozji w Kanadzie Raport IMPACT CANADA



Stowarzyszenie Association for Materials Protection and Performance (AMPP) opublikowało najnowszy raport dotyczący kosztów korozji w Kanadzie. W raporcie zatytułowanym *International Measures of Prevention, Application and Economics of Corrosion Technology (IMPACT) Canada* określono koszty ekonomiczne spowodowane

korozją w Kanadzie na 63 mld \$ (CAD), a ponadto oszacowano oszczędności, które można uzyskać dzięki wprowadzeniu istniejących procedur w ochronie przed korozją na 15–35% powyższej kwoty.

Obecnie 2,9% kanadyjskiego produktu krajowego brutto jest wydatkowane na rozwiązywanie problemów spowodowanych korozją. W celu zmniejszenia kosztów korozji, rząd Kanady i przemysł kanadyjski mogą i powinni zastosować bardziej zdecydowane metody zarządzania i zwalczania korozji, razem z planami ochrony przed korozją przez cały cykl życia urządzenia czy instalacji.

W raporcie sformułowano zalecenia obejmujące pogłębianie wiedzy na temat korozji i rozwoju, poszerzanie wiedzy i kwalifikacji pracowników w ramach kanadyjskiego systemu edukacji. Zalecono, by jednostki zajmujące się szkoleniami w dziedzinie korozji stały się źródłem wsparcia dla właścicieli aktywów, którzy chcą wdrożyć skuteczny system zarządzania korozją.

Zespół badawczy AMPP przeanalizował dziewięć domen systemu zarządzania w celu określenia, w jaki sposób kanadyjskie sektory energetyki, produkcji, górnictwa i transportu wdrożyły praktyki zarządzania korozją w całym cyklu życia aktywów, w fazach projektowania, produkcji i budowy, eksploatacji i konserwacji, a także wycofywania z eksploatacji.

Jak stwierdził Douglas Kellow, dyrektor obszaru północnego AMPP i krajowy dyrektor ds. biznesu w Brenntag Canada, ograniczanie skutków korozji nie jest wyłącznie zadaniem inżynierów zajmujących się korozją i osób zajmujących się konserwacją składników majątku narażonych na korozję. Odpowiedzialność za zapewnienie bezpieczeństwa i skuteczności spoczywa na każdym pracowniku organizacji, która projektuje, buduje, eksploatuje lub konserwuje dany składnik majątku. Każda osoba związana z tym środkiem trwałym może zostać pociągnięta do odpowiedzialności w przypadku jego awarii. W najlepszym interesie właściciela jest więc nie tylko zatrudnienie wykwalifikowanego zespołu, ale także informowanie o stanie środka trwałego.

Pogłębianie wiedzy na temat korozji i rozwijanie kwalifikacji pracowników poprzez inicjatywy polityki publicznej i instytucje szko-

leniowe skoncentrowane na korozji mają zasadnicze znaczenie dla projektowania i konserwacji aktywów. Według Roberta Kuchera, wiceprzewodniczącego International Union of Painters and Allied Trades (IUPAT) z siedzibą w Ontario w Kanadzie, badania przypadków dotyczących kosztownych awarii infrastruktury często wskazują na nieprzeszkolony personel jako przyczynę tych awarii. Jest to niepotrzebny koszt, biorąc pod uwagę, że Kanada posiada wiedzę specjalistyczną potrzebną do szkolenia, przekwalifikowania i podnoszenia kwalifikacji pracowników tych organizacji w dziedzinie korozji i ochrony przed korozją. Zarządzanie korozją musi być częścią strategicznego planowania organizacji. Ma to na celu zwiększenie zwrotu z inwestycji w aktywa przemysłowe oraz zwiększenie ochrony społeczeństwa i środowiska.

Sektory przemysłu analizowane w ramach badania IMPACT obejmowały energetykę, transport, gospodarkę komunalną, produkcję, gospodarkę morską i górnictwo. Sektory te mogą zaoszczędzić 15–35% bieżących kosztów dzięki zastosowaniu istniejących już technik walki z korozją. Istnieją możliwości uzyskania dalszych oszczędności, ponieważ środki te wydłużają również cykl życia aktywów podatnych na korozję i zapewniają optymalną stabilność działania organizacji.

Raport IMPACT Canada został wykonany przez AMPP we współpracy z Union of Painters and Allied Trades (IUPAT).

Na podstawie: AMPP Corrosion and Coatings Press, 24.07. 2021

Nowe rozwiązania w dziedzinie farb na stal ocynkowaną

Firma Axalta Coating Systems wprowadziła na rynek innowacyjną farbę proszkową Alesta APQualiSteel do malowania stali ocynkowanej zanurzeniowo. Farba ma doskonałe właściwości odgazowujące i dobrą rozlewność, co zapewnia doskonały wygląd powłoki po wypaleniu. Krótki czas sieciowania w niskiej temperaturze umożliwia oszczędność energii i zwiększenie wydajności. Bardzo duża odporność na działanie UV i wilgotność, zgodnie ze specyfikacjami Qualisteelcoat, zapewniają większą trwałość zabezpieczonych nią elementów.

Ponadto nowe produkty firmy Axalta Coating Systems produkowane są w szerokiej gamie kolorów i nie wymagają specjalnego oznakowania, stanowiąc zrównoważone rozwiązanie technologiczne. Dzięki innowacyjnym właściwościom powłokę można nakładać z pominięciem wstępnego etapu odgazowania, więc w porównaniu z tradycyjnym dwuetapowym procesem zastosowanie nowego produktu pozwala na zwiększenie wydajności procesu malowania.

W zależności od podłoża malowanego elementu powłoka farby Alesta AP QualiSteel może być sieciowana już w temperaturze 160°C, aby oszczędzać energię lub w wyższej temperaturze, aby zwiększyć wydajność procesu.

Na podstawie: Prot. Coat. Eur. 2020, vol.12, nr 4, s. 68-70



We protect and
beautify the world™

**Innowacyjne rozwiązania
techniczne**

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

Koszty korozji w Australii i Nowej Zelandii. Raport: Corrosion Cost and Impact. Australasian Review



Na początku lipca 2021 Australasian Corrosion Association opublikowało raport *Corrosion Cost and Impact. Australasian Review*, w którym oszacowano koszty korozji i jej zwalczania w Australii i Nowej Zelandii. W raporcie, który powstał na zlecenie firmy Resona, zbadano wpływ korozji na społeczeństwo i zacytowano badania

przeprowadzone przez NACE International (obecnie część AMPP – Association for Materials Protection and Performance). Dane zostały ocenione przy użyciu podejścia wartości bieżącej netto opartego na trzech etapach obejmujących: określenie przepływu pieniężnego dla działań związanych z korozją, obliczenie bieżącej wartości przepływu pieniężnego oraz obliczenie rocznych stawek ekwiwalentnych.

Według raportu NACE International, skutki korozji stanowią pomiędzy 3,5% i 5,2% światowego krajowego produktu brutto. W swoim raporcie firma Resona ekstrapolowała te dane i otrzymała dla Australii kwotę wynoszącą 78 mld \$ (AUD) rocznie wydawaną na naprawę zniszczonej infrastruktury i zapobieganie korozji. Dla Nowej Zelandii przy użyciu takiej samej metodologii określono roczne koszty korozji na 16 mld \$ (NZD).

W Australii w przemyśle ropy i gazu uszkodzeniom pod wpływem korozji ulegają rurociągi, infrastruktura w rafineriach oraz zakładach petrochemicznych. Są one spowodowane zazwyczaj działaniem wody, dwutlenku węgla i siarkowodoru, a skutki korozji zwiększa działanie mikroorganizmów. Korozja powoduje straty ropy i gazu, a na jej koszty składają się koszty bezpośrednie związane z projektami, kosztem inhibitorów oraz koszty pośrednie, np. wynikające z konieczności przestojów czy kosztów pracy przy renowacji i konserwacji instalacji oraz kosztów napraw.

Stwierdzono równocześnie, że w przemyśle ropy naftowej i gazu skutki korozji mogą być wyższe i sięgać ponad 7%; dla samej Australii w 2013 r. wynosiły one ponad 20 mld \$. Inne dziedziny przemysłu, gdzie koszty korozji są znaczne to woda i ścieki, budownictwo, przemysł obronny, motoryzacyjny i rolnictwo. Skutki korozji w przemyśle związanym z wydobywaniem i przesyłem wody oraz oczyszczaniem ścieków są różne w zależności od materiałów, z których zbudowana jest infrastruktura oraz czy infrastruktura służy przesyłowi wody czy oczyszczaniu ścieków. W Australii wartość infrastruktury związanej z oczyszczaniem ścieków oszacowana była w roku 2001 na 28 mld \$ (AUD), a dla Nowej Zelandii szacunkowa wartość odtworzeniowa takiej infrastruktury wynosi 15,8 mld \$ (NZD).

W budownictwie i infrastrukturze szybkość korozji zależy od czynników geograficznych. Szerokość geograficzna i odległość od

wybrzeża są ważnymi czynnikami wpływającymi na te różnice, podobnie jak roślinność, wilgotność oraz ukształtowanie terenu.

Dane dotyczące kosztów korozji w budownictwie nie są znane, natomiast koszty korozji związane z kosztami renowacji infrastruktury, np. mostów w Australii, szacowane są na 8 mld AUD. Stal i beton to materiały, z których zbudowana jest większość infrastruktury. Korozji ulegają także linie przesyłu energii elektrycznej, zapory, zbiorniki magazynowe na wodę, itd., a koszty ich napraw lub wymiany liczone są w milionach czy dziesiątkach milionów dolarów. W budownictwie mieszkaniowym koszty korozji są wywoływane przez uszkodzenia łączników, pokryć dachowych oraz stolarki budowlanej.

Wybiegając w przyszłość, w sprawozdaniu stwierdzono również, że opracowywane są nowe techniki wczesnego wykrywania korozji oraz że projekt Gorgon w Zachodniej Australii jest przykładem całościowego podejścia, w którym uwzględniono koszty budowy i przewidywanej renowacji w całym okresie eksploatacji.

Kopię pełnej wersji raportu można znaleźć pod adresem <https://membership.corrosion.com.au/wp-content/uploads/2021/07/Impacts-of-Corrosion-in-Australasia-3.6.pdf>

Na podstawie: PaintSquare Daily News, 20.07.2021

Bezpieczna alternatywa dla chromu (VI)

Zrównoważony rozwój odgrywa znaczący wpływ na produkcję metalowych elementów w wielu dziedzinach przemysłu, jest też czynnikiem pobudzającym innowacje w przemyśle powłok ochronnych. Jest sprawą oczywistą, że skuteczne zarządzanie korozją ma decydujące znaczenie w ochronie planety, co jednak, gdy okazuje się, że najbardziej skuteczny inhibitor korozji jest niezmiernie toksyczny? Dotyczy to sześciowartościowego chromu, który doskonale chroni metal przed korozją, a jednocześnie wywołuje nowotwory u ludzi i zwierząt.

Bezpieczną, skuteczną alternatywę dla chromu Cr(VI) opracował dr Patric Dodds, założyciel i prezes zarządu firmy Hexigone. Technologia nazwana *Intelli-ion* wykorzystuje nowatorskie składniki aktywne, które są połączone z inteligentnym systemem mikropojemników i reagują „na żądanie” w razie wystąpienia korozji. W odróżnieniu od fosforanu cynku produkt *Intelli-ion* nie jest wymywany do środowiska. Technologia była oceniona przez niezależne jednostki, gdzie stwierdzono, że chroni metal przez dłuższy czas niż inne produkty znajdujące się na rynku, wykazuje dłuższy czas życia i zmniejsza zapotrzebowanie na surowce naturalne.

Korozja ma duży wpływ na środowisko naturalne i w społeczeństwie powstała silna świadomość zagadnień związanych ze zrównoważonym rozwojem. Inżynierowie są zachęceni do projektowania i wytwarzania produktów, które mogą minimalizować negatywne skutki społeczne i środowiskowe oraz tworzyć bezpieczniejszy i bardziej zrównoważony świat.

Na podstawie: Prot. Coat. Eur. 2020, vol.12, nr 4, s. 64-67

O powłokach metalowych publikowaliśmy:



Nr 5/2021

TIB Clean A300 – obniżenie temperatury odtłuszczania alkalicznego — P. Hamera, A.D. Bennisson, s. 144
Przygotowanie powierzchni wyrobów w cynkowniach ogniowych — L. Parol, J. Sipa, s. 150



Nr 12/2020

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



Nr 10/2020

Powłoki do ochrony antykorozyjnej wytwarzane metodami natryskiwania cieplnego — K. Szymański, Ł. Augustyński, M. Gdesz, s. 332

Zapraszamy do nowo otwartej cynkowni usługowej w Pile, s. 337

Cynkowanie ogniowe w erze Przemysłu 4.0, s. 340

Powłoki metalizacyjne natryskiwane cieplnie, s. 342

Nowe systemy ochrony cynku przed białą korozją, s. 346



Nr 8/2020

Rola cynku w ochronie przeciwkorozyjnej stali – przegląd zastosowań — W. Sokólski, s. 258



Nr 7/2020

Powłoki do ochrony przed zużyciem części maszyn wytwarzane metodami napawania i natryskiwania cieplnego — K. Szymański, E. Jonda, W. Szymański, s. 226



Nr 5/2020

Wpływ dodatków stopowych do kąpeli na odporność korozyjną powłok cynkowych otrzymanych na stali zbrojeniowej — M. Saternus, J. Sipa, H. Kania, s. 137

Ogólne zasady racjonalnego doboru składu chemicznego stopów do cynkowania zanurzeniowego — J. Zasada, P. Liberski, s. 144

Struktura i kinetyka wzrostu powłok cynkowych na stali zbrojeniowej B500SP — H. Kania, J. Sipa,

M Saternus, s. 152

Przygotowanie powierzchni przed cynkowaniem ogniowym, s. 158

Scheffer Krantechnik developing products state of the art, s. 161

Czyste powietrze – odpylanie w cynkowniach i systemem MIKROPUL AS-SIST – zdalny monitoring w czasach zdalnej pracy, s. 164

Rozwój technologii pasywacji trójwartościowych w konsekwencji wzrostu świadomości środowiskowej, s. 168



Nr 4/2020

Ocena wpływu niskotemperaturowej obróbki cieplnej na wybrane właściwości cynkowej powłoki zanurzeniowej — E. Szatkowska, D. Jędrzejczyk, s. 13
Nowoczesne cynkowanie alkaliczne MERLIN – wpływ struktury powierzchni na właściwości nałożonej powłoki, s. 128



Nr 3/2020

Odporność na korozję odlewniczego stopu aluminium EN AC 47100 z powłoką konwersyjną Cr(III) otrzymaną w obecności katalizatora cyrkonowego — J. Winiarski, J. Szczepańska, E. Gralak, A. Mazur-Nowacka, B. Szczygieł, s. 84

Czy pasywacja powłoki Zn jest gwarancją jej odporności korozyjnej? — N. Drózd, M. Hajduga, S. Smoszna, S. Węgrzynkiewicz, M. Olak, s. 95

Wpływ sposobu usuwania defektów powłok cynkowych wytworzonych metodą zanurzeniową na ich odporność korozyjną

— S. Smoszna, M. Hajduga, N. Drózd, S. Węgrzynkiewicz, M. Olak, s. 101



Nr 2/2020

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



Nr 12/2019

Cynkowanie w erze robotyzacji i automatyzacji, s. 406



Nr 10/2019

Co mogą, a czego nie mogą przeciwkorozyjne powłoki cynkowe, s. 330

Struktura i właściwości innowacyjnych stopów cynku do cynkowania zanurzeniowego metodą ciągłą — J. Wesołowski, Sz. Malara, s. 332

Proces dekompozycji składu fazowego w kompozytowych powłokach TBC typu Sm2Zr2O7+8YSZ w warunkach korozji wysokotemperaturowej — G. Moskal, S. Jucha, s. 338

Zabezpieczenie na lata, s. 344

Odporność na korozję powłok cynkowych i cynkowo-aluminiowych otrzymanych w procesie cynkowania jednostkowego, s. 348



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

**Nr 5/2019**

Stal ocynkowana metodą zanurzeniową (cynkowanie jednostkowe) – zastosowanie w konstrukcjach wsporczych instalacji naziemnych może obniżyć koszty, s. 181

Generacje pasywacji cynkowych powłok zanurzeniowych, nr 5/2019, s. 183

**Nr 4/2019**

Degradacja kompozytowych powłok TBC typu La₂Zr₂O₇+8YSZ podczas utleniania w temperaturze 1100°C — A. Jasik, M. Mikuśkiewicz, G. Moskal, s.130

Zanurzeniowe powłoki aluminiowe na stali zbrojeniowej B500S — H. Kania, J. Sipa, M. Saternus, s.140

**Nr 3/2019**

Wpływ obróbki wibrościernej na odporność korozyjną powłoki cynkowej — M. Hajduga, S. Węgrzynkiewicz, M. Maślanka, K. Lalik, Z. Głuchowski, s. 86

Wpływ obróbki strumieniowo-ściernej na grubość i mikrostrukturę powłoki cynkowej utworzonej na powierzchni stali po wypalaniu gazowym —

M. Pawelek, S. Węgrzynkiewicz, M. Sozańska, s.105

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

**Nr 12/2018**

Technologia wytwarzania termodyfuzyjnych powłok cynkowych z recykulacją atmosfery reakcyjnej. Część 2: Odporność korozyjna powłok — H. Kania, A. Skupińska, J. Sipa, s. 375

**Nr 11/2018**

Technologia wytwarzania termodyfuzyjnych powłok cynkowych z recykulacją atmosfery reakcyjnej. Część 1: Ogólny opis technologii i struktura powłok —

H. Kania, J. Sipa, s. 338

**Nr 10/2018**

Metoda hybrydowa jako innowacyjne rozwiązanie nanoszenia powłok ochronnych — B. Szczucka-Lasota, J. Piwnik, T. Węgrzyn, s. 286

Kontrola jakości konstrukcji stalowych zabezpieczonych cynkowymi powłokami antykorozyjnymi, z zastosowaniem różnych metod badawczych — M. Dyr-

da, J. Bugajski, s. 300

Efekty termodynamiczne i ich kontrola podczas cynkowania zanurzeniowego, s. 306

**Nr 7/2018**

Ocena skutków korozji inicjowanej przez chlorki na ocynkowanej stali zbrojeniowej w zaprawie cementowej metodą spektroskopii impedancyjnej i mikroskopii skaningowej — M. Jaśniok, J. Kołodziej, M. Dudek, s. 176

Badanie zjawisk rozpuszczania dyfuzyjnego stali reaktywnych w kąpeli cynkowej z dodatkiem bizmutu — A. Tatarek, M. Saternus, s. 186

**Nr 6/2018**

Grupa TERMETAL – nowoczesność i rozwój, s. 166

**Nr 5/2018**

Wstępna ocena wpływu parametrów obróbki cieplnej cynkowej powłoki zanurzeniowej na jej właściwości — E. Szatkowska, D. Jędrzejczyk, s. 119

MicroZINQ® – wysoce wydajna cienkowarstwowa technologia obróbki powierzchni, s. 132

**Nr 4/2018**

Właściwości powłok cynkowych otrzymanych na stali S235JR w rozpuszczalniku eutektycznym chlorek choliny/mocznik zawierającym ZnCl₂ — J. Winiarski, P. Brożyńska, nr 4/2018, s. 83

Zróżnicowanie grubości powłoki cynkowej na pierścieniu ochronnym do napowietrznych linii elektroenergetycznych — K. Wojtynek, S. Węgrzynkiewicz, A. Kiełbus, M. Sozańska, A. Leclair, s. 100

**Nr 3/2018**

Elektrolityczne stopy cynku w ochronie przed korozją — J. Łabędź, s. 74

**Nr 2/2018**

Właściwości korozyjne hybrydowych warstw kompozytowych Ni/Al₂O₃/C_{grafit} — W. Bartoszek G. Cieślak, K. Skroban, A. Mazurek, M. Trzaska, s. 36

Archiwalne egzemplarze „Ochrony przed Korozją” można zamówić w redakcji, tel.: 32 231 02 24. Egzemplarze wysyłamy wraz z fakturą.

Wynalazki

Biuletyn Urzędu Patentowego Nr 17/2021

Sposób zabezpieczania powierzchni elementów metalowych oraz dwupreparatowy zestaw roztworów do zabezpieczania powierzchni elementów metalowych

Twórcy: Nazimek Dobiesław · Firma: POLNET sp.z o.o. i wspólnicy Spółka komandytowa, Tarnowo Podgórne · Zgł. 432665, s. 13

Przewodzący stop aluminium oraz walcowany produkt wykonany z tego stopu

Twórcy: Krokhin Aleksandr Yur'evich, RU; Zajtsev Anton Sergeevich, RU; Trifonenkov Leonid Petrovich, RU; Sał'nikov Aleksandr Nikolaevich, RU · Firma: Obshchestvo s Ogranichennoy Otvetstvennost'yu Obedinennaya Kompaniya RUSAL Inzhenerno-Tekhnologicheskij Tsent, Krasnoyarsk, RU · Zgł. 436377, s. 13

Kompozyt szklany o właściwościach przewodzących, warstwa przewodząca oraz sposób otrzymywania warstwy przewodzącej

Twórcy: Matusiak Tomasz; Dąbrowski Arkadiusz · Firma: Politechnika Wrocławska, Wrocław · Zgłoszenie 432642, s. 19

Nr 18/2021

Sposób otrzymywania zawiesiny nanocząstek srebra albo miedzi

Twórcy: Banach Marcin; Długosz Olga · Firma: Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki, Kraków · Zgłoszenie 432744, s. 13

Sposób otrzymywania nanocząstek tlenku cyrkonu, cynku, cyny(II) albo miedzi(II) w procesie ciągłym

Twórcy: Banach Marcin; Długosz

Olga · Firma: Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki, Kraków · Zgłoszenie 432743, s. 18

Kompozyty polimerowo-ceramiczne oraz sposób ich wytwarzania

Twórcy: Gazińska Małgorzata; Krokos Anna; Morowiak Milena · Firma: Politechnika Wrocławska, Wrocław · Zgłoszenie 432700, s. 19

Powłoka przeciwdrobnoustrojowa mebli stalowych

Twórcy: Charkiewicz Paweł · Firma: ZETEREM sp.z o.o., Zaścianki · Zgłoszenie 432724, s. 19

Sposób zapewnienia trwałości konstrukcjom betonowym oraz mieszanka geopolimerowa w warstwie ochronnej

Twórcy: Bołtryk Michał; Stankiewicz Natalia; Popławski Jakub; Rutkowska Wioleta; Maciąg Jarosław · Firma: Politechnika Białostocka, Białystok; Maciąg Jarosław, Warszawa · Zgłoszenie 432769, s. 22

Nr 19/2021

Sposób nanoszenia powłok metalicznych na powierzchnię roboczą elementów metalowych, zwłaszcza zgarniacza masy korundowej oraz zgarniacz masy korundowej

Twórcy: Rutkowski Sławomir; Kasińska Justyna; Skrzypczyk Andrzej · Firma: Przedsiębiorstwo Wielobranżowe TSA M. GORSKI, S. RUTKOWSKI SJ, Stalowa Wola · Zgłoszenie 435648, s. 15 - 16

Urządzenie do zadawania obciążeń cieplnych na materiały i powłoki ochronne na wymienniki ciepła kotłów energetycznych oraz sposób zadawania obciążeń cieplnych na materiały i powłoki ochronne na wymienniki ciepła kotłów energetycznych

Twórcy: Orłowicz Antoni Władysław; Mróz Marek; Tupaj Mirosław; Trytek Andrzej; Markowska Olimpia; Kupiec Bogdan; Jacek-Burek Magdalena; Radoń Magdalena · Firma: Politechnika Rzeszowska im. Ignacego Łukasiewicza, Rzeszów · Zgłoszenie 432801, s. 19 - 20

Urządzenie do zadawania obciążeń cieplnych na materiały i powłoki ochronne na gorące elementy silników lotniczych oraz sposób zadawania obciążeń cieplnych na materiały i powłoki ochronne na gorące elementy silników lotniczych z wykorzystaniem tego urządzenia

Twórcy: Orłowicz Antoni Władysław; Mróz Marek; Tupaj Mirosław; Trytek Andrzej; Markowska Olimpia · Firma: Politechnika Rzeszowska im. Ignacego Łukasiewicza, Rzeszów · Zgłoszenie 432802, s. 20

Nr 20/2021

Sposób ciągłego wytwarzania biodegradowalnego polimerowego granulatu wzmocnianego długimi włóknami

Twórcy: Barczewski Mateusz; Matykievicz Danuta; Andrzejewski Jacek · Firma: Politechnika Poznańska, Poznań · Zgłoszenie 432853, s. 11

Związek chemiczny w trójskładnikowym układzie tlenków cynku, fosforu i chromu oraz sposoby wytwarzania związku chemicznego w trójskładnikowym układzie tlenków cynku, fosforu i chromu

Twórcy: Filipek Elżbieta; Błońska-Tabero Anna Maria; Bosacka Monika · Firma: Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Szczecin · Zgłoszenie 432849, s. 12

Sposób otrzymywania biodegradowalnych ekosuwrowców polioliowych zawierających wbudowane atomy boru i/lub krzemu, o obniżonej palności i zwiększonej odporności termicznej na bazie odpadowego oraz czystego poli(kwasu mlekowego)

Twórcy: Paciorek-Sadowska Joanna; Borowicz Marcin; Isbrandt Marek; Grzybowski Łukasz · Firma: Uniwersytet Kazimierza Wielkiego, Bydgoszcz · Zgłoszenie 432865, s. 13

Zestaw narzędzi i sposób wytwarzania rury kompozytowej z zewnętrzną powłoką funkcyjną

Twórcy: Golewski Przemysław · Firma: Politechnika Lubelska, Lublin · Zgłoszenie 436484, s. 15

Robot do kontroli rurociągu

Twórcy: Buratowski Tomasz; Pyza Michał; Roszkowski Piotr; Chmielowiec Jacek; Paściak Grzegorz; Borkowski Bartłomiej; Mączka Tadeusz; Szubert Wojciech; Machała Piotr; Uchroński Patryk · Firma: Akademia Gorniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie, Kraków; Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych im. Włodzimierza Trzebiatowskiego Polskiej Akademii Nauk, Wrocław; Instytut Automatyki Systemów Energetycznych sp.z o.o., Wrocław; ZBM ULTRA sp. z o.o. we Wrocławiu, Wrocław · Zgłoszenie 435954, s. 17

Sposób badań nieniszczących materiałów metalowych z wykorzystaniem termografii oraz polimerowych powłok

Twórcy: Katunin Andrzej · Firma: Politechnika Śląska, Gliwice · Zgłoszenie 432864, s. 18



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



CYNKOWNIA PIŁA
ul. Cynkownicza 8
64-920 Piła
tel. +48 67 214 24 83 / 91
e-mail: cynk@termetal.pl

CYNKOWNIA GRUDZIĄDZ
ul. Magazynowa 18
86-300 Grudziądz
tel. +48 56 461 76 10
e-mail: gru@termetal.pl

CYNKOWNIA KIELCE
26-026 Morawica, Dębska Wola
ul. Pińczowska 19
tel. (+48) 41 260 55 60
e-mail: kielce@termetal.pl