

tom 64  
**11 • 2021**  
listopad

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

Z  
**PASYWACJĄ  
CZARNĄ  
IZB-256Y**



**CYNK - NIKIEL**

Japońskiej firmy Dipsol, IZ-252Y

## Zalety:

- o wyjątkowa głębia czarnego koloru
- o bardziej **równomierny i łatwiejszy** w utrzymaniu rozkład grubości i zawartości niklu w powłoce
- o możliwość sterowania kąpielą w celu uzyskania jeszcze wyższego połysku
- o wgłębnosc pozwalająca na obróbkę **detali o skomplikowanych kształtach**
- o plastyczność umożliwiającą **bezproblemowe gięcie oraz zaciskanie**
- o **podwyższone parametry odporności na korozję** (w tym wg testu Kesternich'a), szok termiczny oraz ścieranie
- o technologia Zn-Ni oraz pasywacje posiadają zatwierdzenia producentów z branży motoryzacyjnej i lotniczej

**! Posiadamy**

urządzenia do badania stopnia nawodorowania elementów złącznych i sprężyn.

*Doskonałe powierzchnie to nasza pasja*

 **42 250 82 30**

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

[biuro@galvanopartners.pl](mailto:biuro@galvanopartners.pl)



## Innowacje dla Klienta

**„GALWA-KOR” Sp. z o.o. jest firmą, działającą na rynku polskim od ponad 25 lat, oferującą usługi w zakresie nakładania galwanicznych powłok cynkowych oraz powłok stopowych cynk-nikiel. Wykorzystujemy światowe rozwiązania w zakresie techniki i technologii. Stosujemy wysokojakościowe technologie nakładania powłok w kąpielach alkalicznych o bardzo dużej równomierności grubości powłoki i wysokim efekcie dekoracyjnym.**

„GALWA-KOR” Sp. z o.o. celem zapewnienia jakości i spełnienia wszelkich wymogów środowiskowych, posiada wdrożony i certyfikowany przez TÜV NORD Zintegrowany System Zarządzania wg ISO 9001:2015 oraz ISO 14001:2015.

Naszym Klientom oferujemy usługę nakładania **powłok cynkowych** oraz **powłok stopowych cynk-nikiel**, zarówno w automatach bębnowych jak i automatach zawieszkowych. W 2020 roku uruchomiliśmy automat zawieszkowy do nakładania powłok stopowych cynk-nikiel. Powłoki stopowe cynk-nikiel nakładamy w technologii alkalicznej (z udziałem niklu w przedziale 12-16%).

Dzięki nowoczesnym rozwiązaniom technologicznym oferujemy wszystkie barwy powłok chromianowych dla obu rodzajów nakładanych przez nas powłok: transparentną, grubopowłokową, irydującą, czarną. Indywidualnie, w zależności od stawianych wymagań, wszystkie powłoki możemy poddawać obróbce dodatkowej w postaci uszczelnienia lub woskowania. Wszystkie nakładane powłoki wolne są od Cr<sup>+6</sup>.

**Wszystkie nakładane powłoki są zgodne z wymaganiami dyrektywy RoHS oraz rozporządzeniem REACH.**

Miło nam poinformować, że w I kwartale 2022 roku oddajemy do użytkowania nowoczesny kompleks magazynowy o łącznej powierzchni 1500 m<sup>2</sup>.

**Rozwijamy się z myślą o naszych Klientach.**



**GALWA-KOR<sup>®</sup>**  
Sp. z o.o.

GALWA-KOR Sp. z o.o. • ul. Otolińska 25 • 09-407 Płock  
tel. +48 (24) 367 10 22, +48 603 047 309 • fax +48 (24) 267 99 59  
biuro@galwa-kor.com.pl • www.galwa-kor.com.pl



**REDAKCJA/EDITORIAL OFFICE:**

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

e-mail: redakcja@ochronapredkorozja.pl

www.ochronapredkorozja.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 wyka-

zu czasopism naukowych i recenzowanych materiałów z konfe-

rencyj 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.ochronapredkorozja.pl

**OGŁOSZENIA przyjmują:**

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

• Ewa Sadowska: e-mail: ochronapredkorozja-reklama@sigma-not.pl

• Dział Reklamy i Marketingu, Warszawa, tel./fax: 22 827 43 65,

e-mail: reklama@sigma-not.pl.

Za treść reklam i ogłoszeń redakcja nie odpowiada.

**OD REDAKCJI***Galwanotechnika w Polsce – dokąd zdążamy?* ..... 356*Medal Cavallaro – zgłoszenia kandydata na 2022 rok* ..... 357**ARTYKUŁY NAUKOWE / RESEARCH ARTICLES***Electrolytic deposition of zinc-nickel alloy coatings with organic addition**Elektrolityczne osadzanie powłok stopowych cynk-nikiel z dodatkiem organicznym*

— A. J. Domańska, P. M. Skitał ..... 358

*Właściwości ochronne niskotemperaturowych poliuretanowych lakierów proszkowych o zwiększonej hydrofobowości**Protective properties of low temperature polyurethane powder coatings with improved hydrophobicity*

— D. Czachor-Jadacka, B. Pilch-Pitera, Ł. Florczak ..... 363

**OCHRONA PRZED KOROZJĄ W PRAKTYCE / CORROSION PROTECTION IN PRACTICE***Problemy z korozją powłok chromowych na stali*

— M. Kołodziej ..... 370

*Zastosowanie promotorów adhezji w systemie duplex*

— A. Kazimierska, T. Skotnicki, W. Urbaniak ..... 373

*Mniejszy jednostkowy koszt mycia dzięki wyższej wydajności**i niższemu zużyciu energii* ..... 376**WYDARZENIA***Najbliższe wydarzenia* ..... 377*XIV Konferencja Polskiego Stowarzyszenia Korozyjnego**PRAKTIKOR STAL-BETON'2021* ..... 378*Wydarzenia przeniesione na 2022 rok* ..... 380**Z PRASY TECHNICZNEJ***Badania wpływu chlorków na korozję* ..... 381*Pierwszy certyfikowany środek pomocniczy firmy BYK stosowany**w elektrowniach wiatrowych* ..... 381*O galwanotechnice publikowaliśmy* ..... 383**WYDAWNICTWA***Czasopisma związane z tematyką korozji (cz. 7)* ..... 382**MATERIAŁY • URZĄDZENIA • TECHNOLOGIE***Wynalazki* ..... 384**PRENUMERATA 2021**

..... 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



## Galwanotechnika w Polsce – dokąd zdążamy?

Galwanotechnika jest dziś jedną z ważniejszych technologii inżynierii powierzchni, znaną od wielu lat. Początkowe zastosowania były głównie dla celów dekoracyjnych, obecnie jest ona bardzo ważną dziedziną przemysłu spełniającą coraz wyższe wymagania technologiczne oraz właściwości użytkowe gotowych wyrobów w zakresie ochronnym, dekoracyjnym i środowiskowym.

Wszyscy podziwiamy chromowane, niklowane i mosiądżowane (brązowane) detale w samochodach, częściach AGD i okuciach meblowych. Również w zakresie ochrony przed korozją galwanotechnika znajduje szerokie zastosowanie, głównie za sprawą powłok cynkowych i powłok stopowych cynku z niklem, żelazem i kobaltem. Również coraz więcej tworzyw sztucznych jesteśmy w stanie pokryć powłokami galwanicznymi różnego przeznaczenia.

Wszystkie te rodzaje powłok wytwarzane są w wielu galwanizerniach w Polsce: począwszy od małych zakładów rzemieślniczych do dużych zakładów przemysłowych, gdzie procesy technologiczne prowadzone są manualnie lub w pełni automatycznie.

Swoją przygodę z galwanotechniką rozpocząłem w 1970 r. w szkole średniej i trwa ona do dnia dzisiejszego. Pozwolę sobie podzielić kilkoma spostrzeżeniami i uwagami, które nagromadziły się w tym okresie.

W latach siedemdziesiątych ubiegłego stulecia większość dużych galwanizerni zlokalizowana była przy dużych zakładach – zabezpieczały one potrzeby swojego zakładu, nie świadcząc żadnych usług zewnętrznych. Resztę potrzeb na pokrycia galwaniczne obsługiwały galwanizernie spółdzielni i właściciele prywatnych. Dostępne technologie były proste, z reguły oparte na kąpielach cyjankowych i prostych kąpielach niklowych i chromowych.

Dostawców technologii też nie było zbyt wielu: Instytut Mechaniki Precyzyjnej, Inwex Kielce i Galwanotechnika Kielce. Zaplecze naukowe stanowił Instytut Mechaniki Precyzyjnej w Warszawie – instytucja gromadząca fachowców o szerokiej wiedzy z dziedziny galwanotechniki, służących zawsze radą i pomocą serwisową. Godne podkreślenia i warte zaakcentowania były wzajemne stosunki między ludźmi prowadzącymi galwanizernie. Na Dolnym Śląsku, południowej Wielkopolsce i Ziemi Lubuskiej spotykali się oni minimum raz w miesiącu, wymieniali się doświadczeniami udzielali sobie wsparcia w trudnych przypadkach. Nikt z tego powodu nie ucierpiał, nie tracił zamówień i nie „zdradzał tajemnic”.

Nadszedł czas przemian ustrojowych. W galwanotechnice pojawili się nowi gracze, a mianowicie dostawcy technologii i dostawcy linii galwanicznych z zagranicy. Nowi dostawcy technologii wsparci przez potężne ośrodki badawcze swoich firm macierzystych praktycznie przejęli kontrolę nad polską galwanotechniką. Z jednej strony można by się cieszyć, bo nowoczesne technologie trafiły do polskich galwanizerni, natomiast dotychczasowe kontakty między prowadzącymi galwanizernie uległy prawie całkowitemu zawieszeniu – myślę, że ze szkodą dla całego środowiska. Trzeba było prawie aż dwudziestu lat, aby dzięki olbrzymim wysiłkom Polskiego Towarzystwa Galwanotechnicznego i Instytutu Mechaniki Precyzyjnej sytuacja ta powoli zaczęła się zmieniać. Udało się doprowadzić do szeregu spotkań „na szczycie” przy okazji konferencji galwanotechnicznych, gdzie przy wymianie informacji i dobrej zabawie próbuje się integrować środowisko galwanizerów i dostawców technologii. O ile z galwanizerami nie ma kłopotów, to dostawcy technologii są jeszcze trochę oporni, ale są już pewne symptomy zmiany stanowiska.



Każde takie spotkanie kończy się deklaracjami o możliwej współpracy, potem sprawa przycicha, ale wiem, że to musi jeszcze potrwać, choć czasu jest coraz mniej.

Jeżeli chodzi o zaplecze badawcze tu nie mam niestety dobrych wieści. W zasadzie poza Łukasiewicz-IMP nikt nie prowadzi prac dotyczących nowych technologii, które wymagają znacznych środków finansowych, a tych brakuje zarówno ze strony przemysłu, jak i instytucji wspierających badania naukowe. Pojawiają się doniesienia o opracowanych nowych powłokach, ale można przypuszczać, że nie znajdą one zastosowania ze względu na korozyjność lub koszty wytworzenia itp. W tej dziedzinie niewiele się w najbliższym czasie zmieni, ponieważ na naukę i szkolnictwo cały czas brakuje odpowiednich środków, a procesy elektrochemiczne nie są priorytetem uczelni w programach nauczania.

Następną bolączką jest brak kształcenia odpowiedniej kadry i to niestety na każdym poziomie: od galwanizera do technologa procesów galwanicznych. Zniszczono całe techniczne szkolnictwo średnie i zawodowe w tym to, które kształciło na potrzeby galwanotechniki, natomiast techniczne szkoły wyższe nie kształcą w tym kierunku, chyba że znajdzie się jakiś promotor entuzjasta i student, który chce albo „musi” się tym zająć. Student po technologii nieorganicznej, który ma być technologiem galwanizerni musi się uczyć sam wszystkiego od doświadczonych

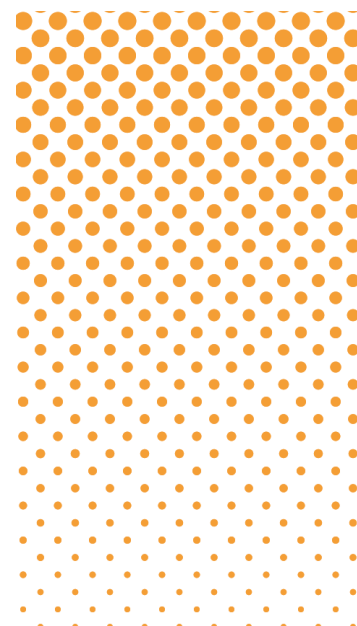
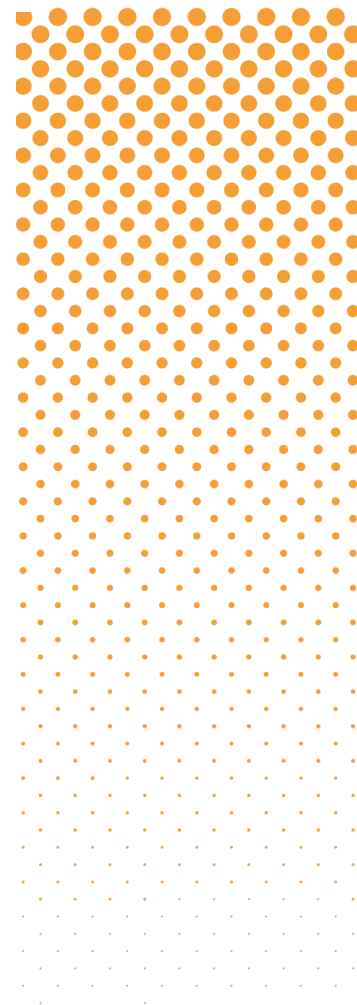
galwanizerów, których jest niestety coraz mniej. Są jeszcze technolodzy od dostawców technologii, ale tu z przekazywaniem wiedzy, zwłaszcza praktycznej, bywa różnie.

Jeżeli chodzi o ochronę środowiska, to w tej dziedzinie można powiedzieć, że jest dobrze. Panuje w środowisku pełne zrozumienie dla obowiązujących przepisów norm i zakazów. Również urzędnicy decydujący o działaniach w obrębie galwanotechniki i otoczeniu tej dziedziny bardzo profesjonalnie podchodzą do każdej wydanej decyzji i pozwolenia.

Co więc czeka polską galwanotechnikę w najbliższym czasie? Moim zdaniem mamy niepowtarzalną szansę na nowe zlecenia produkcyjne z zakresu galwanotechniki. Pandemia pokazała, jak kończy się ulokowanie produkcji w jednym kraju i na Dalekim Wschodzie. Załamanie łańcucha dostaw, zwiększone drastycznie koszty transportu spowodują, że znaczna część produkcji wróci do Europy pomimo wyższych kosztów pracy. W tym upatruję pewną szansę, ale żeby ją wykorzystać musimy działać wspólnie i z determinacją, bo znów uprzedzą nas Niemcy, Czesi i Słowacy.

A co z nowymi technologiami? Tu droga jest jasno określona: eliminacja chromu, być może zmierzch powłok niklowych, nowe powłoki stopowe, powłoki szlachetne i oczywiście ochrona środowiska.

*dr inż. Ireneusz Ciepac*



## Medal Cavallaro – zgłoszenia kandydata na 2022 rok

Uniwersytet w Ferrarze ustanowił złoty medal, przyznawany co dwa lata pod auspicjami Europejskiej Federacji Korozyjnej dla uczczenia pamięci i pracy profesora Leo Cavallaro, założyciela Centrum badań korozji i metalurgii Aldo Dacco na Uniwersytecie w w Ferrarze. Medal Cavallaro przyznawany jest od 1965 roku naukowcowi, który szczególnie wyróżnia się swoją działalnością i publikacjami z zakresu badań nad korozją. Medal

wręczany jest podczas uroczystości w Centrum Aldo Dacco lub podczas Kongresu EUROCORR, a laureat wygłasza wykład związany z pracą, za którą przyznano medal.

W 2020 r. Medal Cavallaro otrzymał prof. Fabrizio Zucchi za wkład w rozwój i rozpowszechnianie wiedzy w zakresie ochrony przed korozją za pomocą inhibitorów stosowanych do zwalczania korozji ogólnej, korozji wżerowej, wnikania wodoru i naprężeniowego pęknięcia korozyjnego stopów konstrukcyjnych.

W 2018 Medal otrzymał prof. Timothy Burstein, a w roku 2014 prof. Mario Ferreira.

**Do 25.02.2022 można proponować kandydatów do wyróżnienia tym medalem.** Uroczyste uhonorowanie laureta nastąpi podczas Kongresu EUROCORR 2022.

Regulamin przyznawania medalu dostępny na: <https://efcweb.org/Awards/Cavallaro+Medal.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

**ALEKSANDRA J. DOMAŃSKA**

Doctoral School of Engineering and Technical Sciences at the Rzeszów University of Technology, 35-959 Rzeszów, Poland  
Szkoła Doktorska Nauk Inżynieryjno-Technicznych na Politechnice Rzeszowskiej, 35-959 Rzeszów, Polska  
ORCID: 0000-0001-9663-2827

**PIOTR M. SKITAŁ**

Faculty of Chemistry, Rzeszów University of Technology, 35-959 Rzeszów, Poland  
Wydział Chemiczny, Politechnika Rzeszowska, 35-959 Rzeszów, Polska  
ORCID: 0000-0002-8664-7563

DOI: 10.15199/40.2021.11.1

# Electrolytic deposition of zinc-nickel alloy coatings with organic addition

## Elektrolityczne osadzanie powłok stopowych cynk-nikiel z dodatkiem organicznym

*The obtaining and investigation of the properties of zinc-nickel coatings deposited using the chronopotentiometric technique were conducted. The deposition was carried out at constant temperature, using different values of current density and in the presence and absence of an organic compound. Sodium benzenesulphonate (SBS) was used as a bath additive. The structure, composition and properties of the coatings were studied using SEM-EDS, optical-digital microscopy, while the corrosion resistance was investigated using corrosion potential as a function of time and the potentiodynamic method.*

*Keywords:* deposition; corrosion protection; Zn-Ni alloy; sodium benzenesulphonate.

*Opracowano i zbadano właściwości powłok cynkowo-niklowych osadzanych techniką chronopotencjometryczną. Osadzanie prowadzono w stałej temperaturze, stosując różne wartości gęstości prądu oraz w obecności i nieobecności związku organicznego. Funkcję dodatku do kąpeli pełnił benzenosulfonian sodu (SBS). Strukturę, skład oraz właściwości powłok zbadano stosując SEM-EDS, mikroskop optyczno-cyfrowy, natomiast odporność na warunki korozyjne wykorzystując badania potencjału korozji w funkcji czasu oraz metodę potencjodynamiczną.*

*Słowa kluczowe:* osadzanie; ochrona korozyjna; stop Zn-Ni; benzenosulfonian sodu.

### 1. Introduction

Zinc is the most common metal used to protect steel against corrosion. It is usually applied in the form of a protective coating produced by electroplating [1]. In recent years, nanocrystalline zinc coatings have attracted considerable research and industrial interest [2-4]. Alloying coatings of this metal with metals exhibiting potentials closer to those of noble metals are often used. Such examples are coatings: Zn-Ni [5-7], Zn-Co [8-10] and Zn-Ni-Fe [11-13], which are attributed to many times longer and more effective corrosion protection of steel and better mechanical properties [6]. Acidic electrolyte solutions are the most applicable for Zn-Ni alloy deposition. Bielański et al. [14] in their work compared alloys deposited from chloride and sulphate baths. The authors showed that in the sulphate bath there is a greater inhibition of the nickel co-deposition process, resulting in a lower content of this metal in the alloy.

Zinc deposition process parameters and other factors such as electrolyte impurities have a significant influence on the coatings obtained, due to the active nature of this metal. Han et al. [15] have reported that the presence of various cationic impurities strongly affects the deposition efficiency, electrocrystallization and growth of zinc, including the morphology and orientation of the Zn layers.

**Mgr inż. Aleksandra Domańska** w roku 2020 ukończyła studia na kierunku technologia chemiczna na Wydziale Chemicznym Politechniki Rzeszowskiej. Obecnie jest doktorantką w Szkole Doktorskiej Nauk Inżynieryjno-Technicznych na Politechnice Rzeszowskiej, reprezentuje inżynierię chemiczną jako dyscyplinę naukową. Specjalność – elektroosadzanie powłok metalicznych.

E-mail: d517@stud.prz.edu.pl

**Aleksandra Domańska, M.Sc.** graduated in 2020 with a degree in chemical technology from the Faculty of Chemistry, Rzeszow University of Technology. Currently a PhD student at the Doctoral School of Engineering and Technical Sciences at Rzeszow University of Technology, represents chemical engineering as a scientific discipline. Specialisation: electrodeposition of metallic coatings.

**Dr hab. inż. Piotr Skitał, prof. PRz** w roku 2007 uzyskał stopień doktora, a w 2019 r. stopień doktora habilitowanego. Pracuje na stanowisku profesora na Wydziale Chemicznym Politechniki Rzeszowskiej. Specjalność: kinetyka procesów elektrodowych, elektroanaliza, modelowanie procesów elektrodowych, elektrokataliza, korozja, chemia środowiska. pskital@prz.edu.pl

**Piotr Skitał, BEng, PhD, DSc**, received his PhD degree in 2007, and his postdoctoral degree in 2019. He works as a professor at the Faculty of Chemistry, Rzeszów University of Technology. Specialties: kinetics of electrode processes, electroanalysis, modelling of electrode processes, electrocatalysis, corrosion, environmental chemistry.

E-mail: pskital@prz.edu.pl

Tel.: 17 865 17 60

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



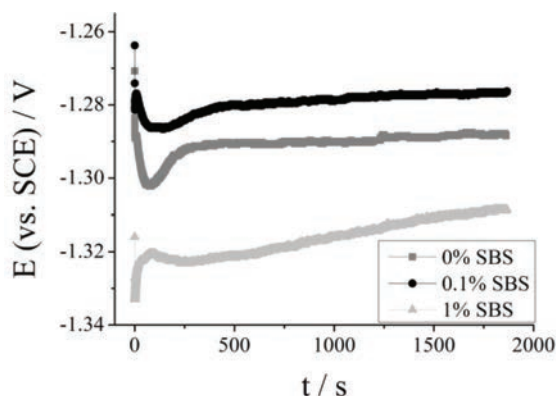


Fig. 1. The CP curves were obtained using a density of  $1.5\text{A}/\text{dm}^2$  without or with organic additive (0.1% and 1%).

Rys. 1. Krzywe CP otrzymane przy gęstości prądu  $1,5\text{A}/\text{dm}^2$  bez i z dodatkiem organicznym (0,1% i 1%).

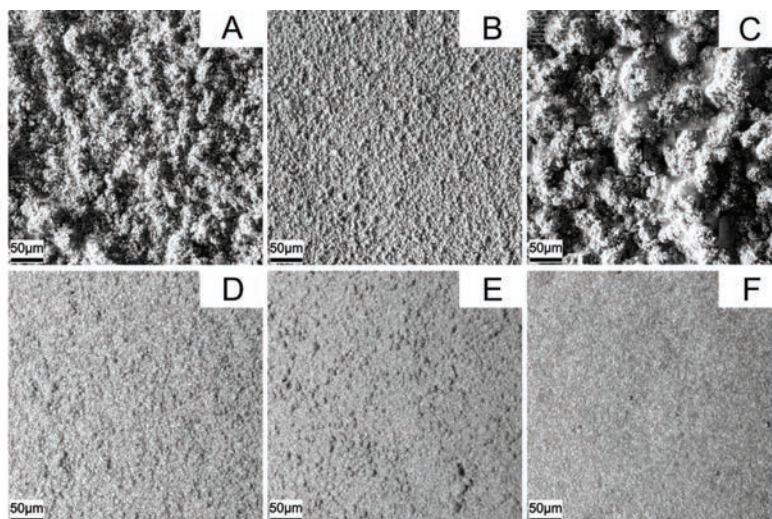


Fig. 2. Structure of the coating obtained at current densities of  $0.5\text{A}/\text{dm}^2$  (A,D);  $1.5\text{A}/\text{dm}^2$  (B,E);  $6\text{A}/\text{dm}^2$  (C,F), at 693x magnification by the BF+DF technique. The images are coatings obtained without (A,B,C) and with SBS addition (D,E,F).

Rys. 2. Struktura powłoki otrzymanej przy gęstościach prądu  $0,5\text{A}/\text{dm}^2$  (A,D);  $1,5\text{A}/\text{dm}^2$  (B,E);  $6\text{A}/\text{dm}^2$  (C,F), w powiększeniu 693x techniką BF+DF. Zdjęcia przedstawiają powłoki otrzymane bez (A,B,C) i z dodatkiem SBS (D,E,F).

The presence of impurities in zinc electrolytes is a serious problem for industry.

Metal deposition processes are always accompanied by the side reaction of hydrogen evolution, which can account for 10-20% of the cathodic contribution under normal operating conditions, but this value can increase drastically when small concentrations of impurities are present. The hydrogen blocks space on the substrate, resulting in unprotected areas on the coating surface [16]. Organic additives are often present in zinc electroplating baths to improve the surface properties and refine the grain size of the coatings formed [17]. These compounds can adsorb on the resulting layers or on the substrate, which affects the properties of the coatings and the plating process. There is a very delicate balance between chemical compounds in solution, the presence of which can affect zinc nucleation and the growth process. Sato [18] had already carried out a study of the growth of electroplated zinc crystals with and without organic colloids in 1959. In interpreting his results, he assumed that the growth of crystallographic planes was influenced by hydrogen absorption and/or adsorption of organic colloids.

Zinc deposition was carried out in the presence of additives such as ascorbic acid [13], urea and thiourea [8,10,19] and polyethylene glycol 20000 [20]. Temam [21] and co-workers studied the effect of other organic compounds on the deposition of nickel coatings. The authors found that the addition of sodium benzenesulphonate (SBS) produced homogeneous Ni/SiC coatings.

This study aimed to investigate the effect of SBS on the deposition process and morphology of zinc-nickel coatings. Corrosion tests were carried out to verify whether deposition with the addition of sodium benzenesulphonate allows increasing the resistance of Zn-Ni coatings to corrosive conditions.

## 2. Experimental part

The steel sheets ST3, acting as substrates, were electropolished for 15min in a solution of  $0.185\text{dm}^3\text{H}_2\text{SO}_4$ , p.a., (CHEMPUR),  $0.3\text{dm}^3\text{85\% H}_3\text{PO}_4$ , p.a., (CHEMPUR) and  $0,015\text{dm}^3$  distilled water using a temperature of  $60^\circ\text{C}$ , a current density of  $21\text{A}/\text{dm}^2$ . The samples were then weighed on an analytical balance to determine the mass of the deposited coating.

The co-deposition process was carried out in a thermostated ( $25^\circ\text{C}$ ) electrolyser using  $131\text{g}/\text{dm}^3\text{NiSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , p.a., (CHEMPUR),  $139\text{g}/\text{dm}^3\text{ZnSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , p.a., (POCH),  $71\text{g}/\text{dm}^3\text{Na}_2\text{SO}_4$ , p.a., (POCH),  $45\text{g}/\text{dm}^3\text{H}_3\text{BO}_3$ , p.a., (CHEMPUR) and distilled water.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{Na}$ , p.a., (International Enzymes Limited) was also added to the bath in two portions that were 0.1% and 1% of the total bath, respectively. In this arrangement, the steel plate served as the cathode (area  $0.12\text{dm}^2$ ), the zinc plates were the anodes, and a calomel electrode (SCE) was used as the reference electrode. A parallel arrangement of flat electrodes was used, with the working electrode located between two zinc anodes. The deposition was performed by the chronopotentiometric (CP) method, for this purpose a galvanostat/potentiostat was used: PGSTAT100 with Booster 10A current module (Autolab). Three values of current density were used: 0.5; 1.5;  $6\text{A}/\text{dm}^2$ . CP curves were recorded for each deposited sample. The deposition was stopped automatically after the flow of a fixed amount of charge (336C, corresponding to a theoretical Zn coating thickness of  $13.2\mu\text{m}$ ). After the deposition process was completed, the samples were weighed again on an analytical balance.

Microscopic images and parameters characterising the roughness ( $R_a$ ,  $R_z$ ) were obtained using an optical-digital microscope DSX500i (OLYMPUS). A Hitachi S-3400 scanning electron microscope was used to determine the metal composition of the coatings.

The samples were tested for corrosion resistance using Reference 600 (Gamry Instruments) and DC105 software. The working electrode was the sample, the reference electrode in this system was a calomel electrode and the counter-electrode was a platinum electrode. The process was carried out in a thermostatic vessel ( $25^\circ\text{C}$ ) in 1M NaCl solution. Corrosion potential measurement and potentiodynamic technique were applied.

## 3. Results and discussion

Figure 1 shows the CP curves recorded during electrodeposition at a current density of  $1.5\text{A}/\text{dm}^2$  and different SBS concentrations. The addition of 0.1% caused the deposition potential to be higher than that of the sample without the additive, while 1% SBS caused the potential to decrease. This means that the compound has a dual effect on deposition processes. On the one hand, it accelerates the electron transfer process (at low, insufficient concentrations) and

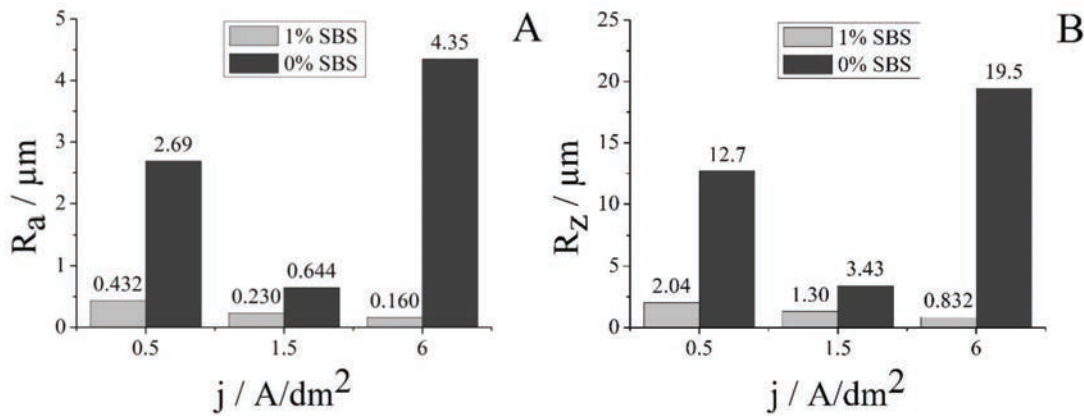


Fig. 3. Parameters characterising the roughness of coatings obtained at 0.5; 1.5; 6A/dm<sup>2</sup>, respectively. (A) values of  $R_a$  and (B) values of  $R_z$ .  
Rys. 3. Parametry charakteryzujące chropowatość powłok otrzymanych odpowiednio przy 0,5; 1,5; 6A/dm<sup>2</sup>. (A) wartości  $R_a$  i (B) wartości  $R_z$ .

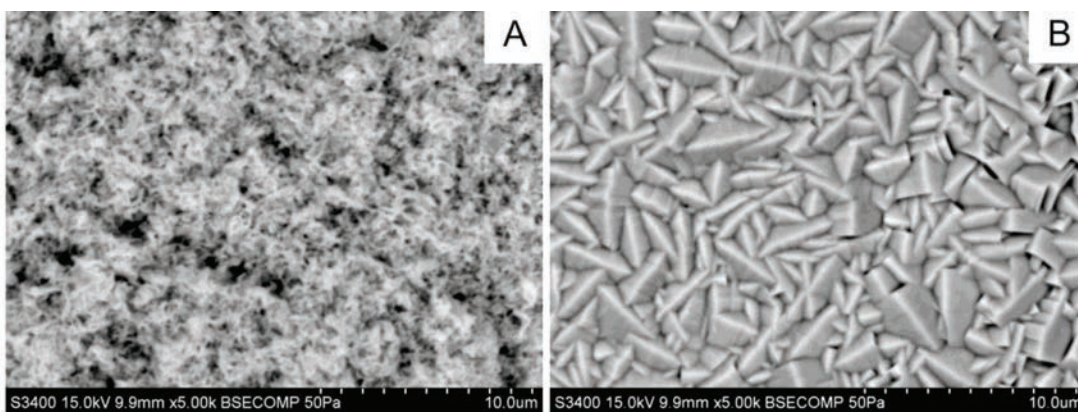


Fig. 4. Microscopic images of coatings obtained using SEM-EDS. (A) the coating deposited without additive, (B) the coating with SBS additive.  
Rys. 4. Obrazy mikroskopowe powłok otrzymane metodą SEM-EDS. (A) powłoka osadzona bez dodatku, (B) powłoka z dodatkiem SBS.

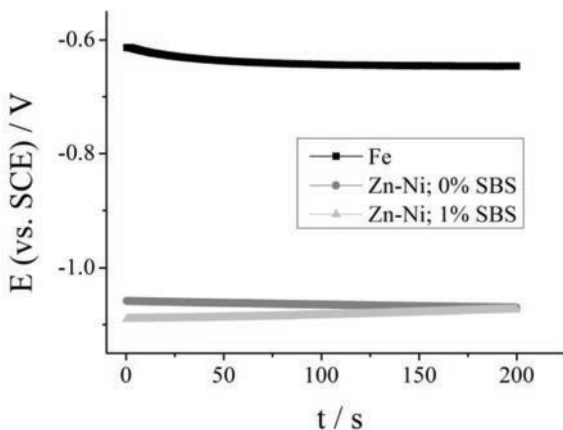


Fig. 5. Curves of the dependence of the potential  $E$  as a function of the time  $t$ .  
Rys. 5. Krzywe zależności potencjału  $E$  w funkcji czasu  $t$ .

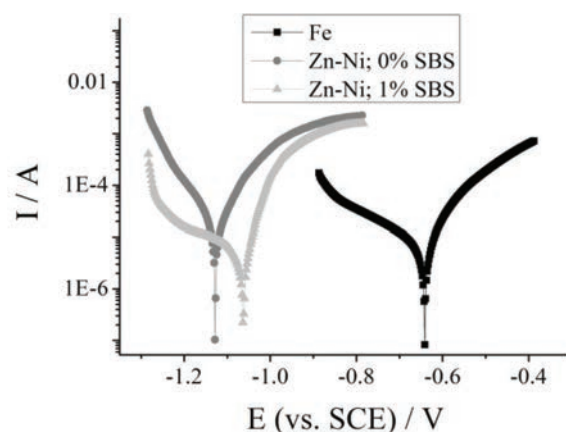


Fig. 6. Curves of the dependence of the current  $I$  as a function of the potential  $E$ , made by the potentiodynamic method.

Rys. 6. Krzywe zależności natężenia prądu  $I$  w funkcji potencjału  $E$ , wykonane metodą potencjodynamiczną.

inhibits film formation by adsorption on the surface (at higher concentrations). It has also been noted that an increase in SBS concentration results in the deposition of lighter coatings.

At a current density of 0.5A/dm<sup>2</sup>, it was noted that sodium benzenesulphonate made it possible to obtain a coating with less brittleness and better adhesion to the surface. When deposited at 6A/dm<sup>2</sup>, the coating without SBS was coarse, brittle and dark. It was observed that the addition of the organic compound significantly improved the quality of the coating, through the formation of fine-grained structures.

Surface morphology and roughness studies were performed for six samples to check the effect of SBS on the structure of the coatings. The following photographs (Fig. 2) were taken using the bright and dark field technique (BF+DF). It was found that the addition of SBS significantly affected the electrodeposition process, allowing the formation of a smooth coating. The largest agglomerates occur at 6A/dm<sup>2</sup> without the organic additive, while the coating obtained under these conditions but with the SBS additive shows a fine structure with the smallest grains.



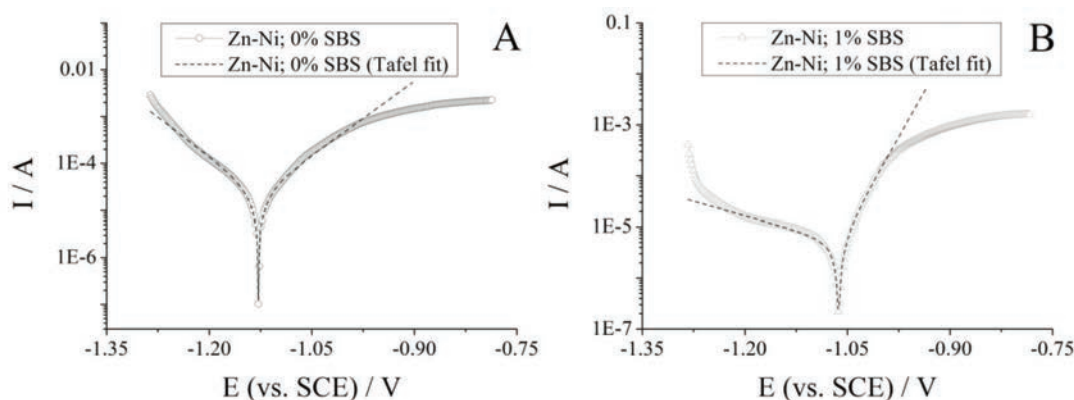


Fig. 7. Tafel curves plotted to calculate the values characterising the corrosion process for the sample: (A) deposited without additive and (B) deposited with SBS additive.

Rys. 7. Krzywe Tafela wykreślone w celu obliczenia wartości charakteryzujących proces korozji dla próbki: (A) osadzonej bez dodatku i (B) osadzonej z dodatkiem SBS.

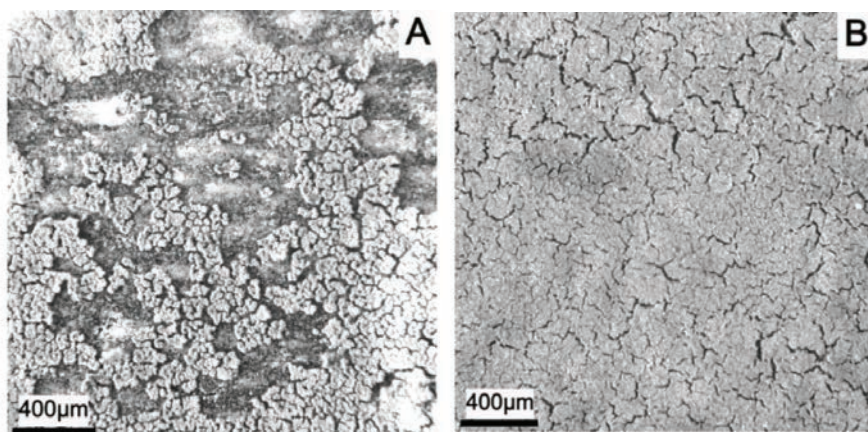


Fig. 8. Microscopic images of structures after corrosion testing. (A) coating deposited without additive, (B) coating deposited with 1% SBS additive.

Rys. 8. Obrazy mikroskopowe struktur po badaniach korozyjnych. (A) powłoka osadzona bez dodatku, (B) powłoka osadzona z dodatkiem 1% SBS.

Fig. 3A shows the  $R_a$  values obtained, Fig. 3B shows the  $R_z$  values. Analysing the results, the lowest and at the same time, the best values were obtained for the samples deposited in the presence of SBS. The structure deposited with addition at  $6A/dm^2$  is the smoothest coating. By increasing the current density obtain fine-grained, smooth coatings, and at the same time the deposition process time is shorter.

Two samples deposited at  $6A/dm^2$  were selected to investigate the effect of SBS on the composition of the resulting coating. Through microscopic analysis by SEM-EDS, the percentage of zinc and nickel in the alloy was determined. Figure 4 shows microscopic images of the coatings.

The average metal content of the coating deposited without additive was  $97.96 \pm 0.23\%wt.$  Zn and  $2.04 \pm 0.23\%wt.$  Ni, while for the coating deposited with 1% SBS the composition was  $96.48 \pm 0.17\%wt.$  Zn and  $3.53 \pm 0.17\%wt.$  Ni. From the data, it can be concluded that the organic compound increases the amount of nickel in the alloy by 1.48%.

Based on the coating mass and composition determined by SEM-EDS, the current efficiency was calculated to be 95.1% for the coating deposited without additive and 94.5% for the coating deposited in the presence of 1% SBS. A higher Ni content in the coating causes an increase in hydrogen evolution, which decreases the process efficiency.

The results of the corrosion tests were carried out for the steel sample (without coating) and for the samples with coatings deposited at  $6A/dm^2$ , with and without the addition of SBS. Figure 5 shows the results of the corrosion potential measurement as a function of time. Comparing the curves for the sample without

coating and the samples with coatings, we observe a significant change in the potential, which means that the Zn-Ni coating fulfils its purpose and shows protective properties. Figure 6 presents the curves of the dependence of current in the function of potential, obtained by the potentiodynamic method. The process of the Zn-Ni coating's dissolution was delayed in potential due to the fine and compact structure obtained by adding SBS to the electrolyte. The curve corresponding to the coating deposited with the additive is characterised by lower current values over the entire course, compared to the curve without the additive, which indicates that corrosion occurred more slowly.

Figure 7 shows the curves produced by the potentiodynamic method, together with the plotted straight lines (Tafel fit) enabling the values of potential, current and corrosion rate to be calculated (Table 1).

**Table 1. Corrosion parameters were determined by the Tafel fit.**  
**Tabela 1. Parametry korozyjne wyznaczone metodą Tafel fit.**

	$E_{corr}$ [V]	$J_{corr}$ [ $mA/cm^2$ ]	$V_p$ [mm/year]
ZnNi	-1.13	0.310	4.65
ZnNi 1% SBS	-1.06	0.0688	1.30

The corrosion rate for the coating deposited without SBS additive is 4.65 mm/year, while for the coating deposited with the additive it is 1.30 mm/year. This shows that the addition of an organic compound in the electrodeposition process, in the form of sodium benzenesulphonate, improved the corrosion properties, as evi-

denced by the decrease in the value of the corrosion rate constant by more than 3.5 times.

Figure 8 shows the structure of the coatings after corrosion resistance testing. The bright-field (BF) technique was used. With the Zn-Ni sample deposited without the addition of SBS, a larger area with uncoated surface was observed (Fig. 8A). By electrodeposition with the addition of an organic compound and obtaining a fine-grained structure, a coating with better corrosion properties was obtained, as shown in the following photographs. The coating obtained with SBS (Fig. 8B) shows greater durability.

#### 4. Conclusions

1. The different current density values, in each case the coating deposited with SBS exhibited a better, fine-grained structure. Furthermore, coatings deposited with this additive showed better adhesion to the steel surface.
2. Sodium benzenesulphonate affects the electro-deposition potential. The 0.1% of the additive made the potential higher than for the sample without the additive. However, 1% SBS caused a decrease in the potential. The compound accelerates the electron transfer process (at low concentrations) and inhibits the coating formation process (at higher concentrations).
3. Based on composition studies, it was found that the addition of SBS increases the nickel content of the coating by 1.48%, resulting in a slight increase in hydrogen evolution. This consequences a slight decrease in the current efficiency of 0.63%.
4. The addition of SBS enabled the formation of coatings with a fine-grained structure, making these samples 3.5 times more resistant to corrosion.

#### BIBLIOGRAPHY

- [1] Muralidhara H.B., Y. Arthoba Naik. 2008. „Electrochemical deposition of nanocrystalline zinc on steel substrate from acid zincate bath”. *Surface & Coatings Technology* 202 : 3403–3412
- [2] Moshgi Asl S., A. Afshar, Y. Yaghoubinezhad. 2018. „An electrochemical synthesis of reduced graphene oxide/zinc nanocomposite coating through pulse-potential electrodeposition technique and the consequent corrosion resistance”. *International Journal of Corrosion* ID 3028693, doi:10.1155/2018/3028693.
- [3] Li Chuan-Chun, Tang-Yu Lai, Te-Hua Fang. 2020. „Corrosion Resistant Coatings Based on Zinc Nanoparticles, Epoxy and Silicone Resins”. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 20 : 6389–6395.
- [4] Li Qingyang, Qinqin Zhang, Maozhong An. 2018. „Enhanced corrosion and wear resistance of AZ31 magnesium alloy in simulated body fluid via electrodeposition of nanocrystalline zinc”. *Materialia* 4 : 282–286.
- [5] Qiao Xiaoping, Helin Li, Wenzhen Zhao, Dejun Li. 2013. „Effects of deposition temperature on electrodeposition of zinc–nickel alloy coatings”. *Electrochimica Acta* 89 : 771–777.
- [6] Rodriguez-Torres I., G. Valentin, F. Lapique. 1999. „Electrodeposition of zinc–nickel alloys from ammonia-containing baths”. *Journal of Applied Electrochemistry* 29 : 1035–1044.
- [7] Jing-yin Fei, G.D. Wilcox. 2006. „Electrodeposition of zinc–nickel compositionally modulated multilayer coatings and their corrosion behaviours”. *Surface & Coatings Technology* 200 : 3533–3539.
- [8] Chu Qingwei, Jun Liang, Jingcheng Hao. 2014. „Electrodeposition of zinc–cobalt alloys from choline chloride–urea ionic liquid”. *Electrochimica Acta* 115 : 499–503.
- [9] Yan H., J. Downes, P.J. Boden, S.J. Harris. 1996. „A Model for Nanolaminated Growth Patterns in Zn and Zn–Co Electrodeposits”. *Journal of the Electrochemical Society* 143 : 1577–1583.
- [10] Mouanga M., L. Ricq, P. Berçot. 2008. „Effects of thiourea and urea on zinc–cobalt electrodeposition under continuous current”. *Journal of Applied Electrochemistry* 38 : 231–238.
- [11] Chitharanjan Hegde A., K. Venkatakrishna, N. Eliaz. 2010. „Electrodeposition of Zn–Ni, Zn–Fe and Zn–Ni–Fe alloys”. *Surface & Coatings Technology* 205 : 2031–2041.
- [12] Oliveira R.P., D.C. Bertagnolli, E.A. Ferreira, L. da Silva, A.S. Paula. 2018. „Influence of Fe<sup>2+</sup> oxidation and its antioxidant ascorbic acid as additive in Zn–Ni–Fe electrodeposition process on a low carbon steel”. *Surface & Coatings Technology* 349 : 874–884.
- [13] Abou-Krishna Mortang. 2012. „Effect of pH and current density on the electrodeposition of Zn–Ni–Fe alloys from a sulfate bath”. *Journal of Coatings Technology and Research* 9 : 775–783.
- [14] Bieliński Jerzy, Krystyna Marczevska-Boczkowska, Alicja Bielińska. 1998. „Badania procesu elektroosadzania stopów Zn–Ni”. *Inżynieria Powierzchni* 1 : 18–26.
- [15] Han Sang-Don, Nav Nidhi Rajput, Xiaohui Qu, Baofei Pan, Meinan He, Magali Ferrandon, Chen Liao, Kristin Persson, Anthony Burrell. 2016. „Origin of Electrochemical, Structural and Transport Properties in Nonaqueous Zinc Electrolytes”. *ACS Applied Materials & Interfaces* 8 : 3021–3031.
- [16] Dundálek Jan, Ivo Šnajdr, Ondřej Libánský, Jiří Vrána, Jaromír Pociedič, Petr Mazúr, Juraj Kosek. 2017. „Zinc electrodeposition from flowing alkaline zincate solutions: Role of hydrogen evolution reaction”. *Journal of Power Sources* 372 : 221–226.
- [17] Sorour Nabil, Wei Zhang, Edward Ghali, Georges Houlachi. 2017. „A review of organic additives in zinc electrodeposition process (performance and evaluation)”. *Hydrometallurgy* 171 : 320–332.
- [18] Sato Ryoitiro. 1959. „Crystal Growth of Electrodeposited Zinc An Electron Diffraction and Electron Microscopic Study”. *Journal of the Electrochemical Society* 106 : 206–211.
- [19] Mouanga M., L. Ricq, J. Douglade, P. Berçot. 2007. „Effects of some additives on the corrosion behaviour and preferred orientations of zinc obtained by continuous current deposition”. *Journal of Applied Electrochemistry* 37 : 283–289.
- [20] Ballesteros J.C., P. D'iaz-Arista, Y. Meas, R. Ortega, G. Trejo. 2007. „Zinc electrodeposition in the presence of polyethylene glycol 20000”. *Electrochimica Acta* 52 : 3686–3696.
- [21] Temam Hachemi, Abdelouahed Chala, Saâd Rahmane. 2011. „Microhardness and corrosion behavior of Ni–SiC electrodeposited coatings in presence of organic additives”. *Surface & Coatings Technology* 205 : S161–S164.

**DOMINIKA CZACHOR-JADACKA**

Politechnika Rzeszowska, Wydział Chemiczny, Katedra Polimerów i Biopolimerów, al. Powstańców Warszawy 6, 35-959 Rzeszów  
ORCID: 0000-0001-5176-9459

**BARBARA PILCH-PITERA**

Politechnika Rzeszowska, Wydział Chemiczny, Katedra Polimerów i Biopolimerów, al. Powstańców Warszawy 6, 35-959 Rzeszów  
ORCID: 0000-0002-2412-2219

**ŁUKASZ FLORCZAK**

Politechnika Rzeszowska, Wydział Chemiczny, Katedra Chemii Fizycznej, al. Powstańców Warszawy 6, 35-959 Rzeszów  
ORCID: 0000-0003-3368-275X

DOI: 10.15199/40.2021.11.2

# Właściwości ochronne niskotemperaturowych poliuretanowych lakierów proszkowych o zwiększonej hydrofobowości

## Protective properties of low temperature polyurethane powder coatings with improved hydrophobicity

*W ramach badań opracowano nowe środki sieciujące o strukturze rozgałęzionych blokowanych poliizocyanianów, zawierające glicerynę, ksylitol, glikol polietylenowy lub polisiloksan KF 6000 do niskotemperaturowych poliuretanowych lakierów proszkowych. Jako środek blokujący zastosowano oksym acetonu. Wytworzone z ich udziałem lakiery utwardzają się w temperaturze 150°C. Zbadano wpływ struktury chemicznej blokowanych poliizocyanianów na właściwości fizyko-mechaniczne (połysk, chropowatość, odporność na zarysowanie, twardość, pomiar kąta zwilżania) i ochronne poliuretanowych powłok proszkowych. Wykonano pomiary EIS oraz badania odporności na korozję w 3,5 % roztworze NaCl.*

*Słowa kluczowe:* hydrofobowe środki sieciujące, poliuretany, niskotemperaturowe lakiery proszkowe, ochrona przed korozją, EIS

*In this study, new crosslinking agents were developed with a structure branched blocked polyisocyanates composed of glycerol, xylitol, polyethylene glycols or KF 6000 polysiloxane for low temperature polyurethane powder coatings. Acetone oxime was chosen as the blocking agent. The coatings were cured at 150°C. The influence of the chemical structure of the blocked polyisocyanates on the physical-mechanical properties (gloss, roughness, scratch resistance, hardness, contact angle measurement) and protective properties of the polyurethane powder coatings was investigated. EIS measurements and corrosion resistance tests in 3,5 % NaCl solution were performed.*

*Keywords:* hydrophobic curing agents, polyurethane, low-temperature powder coatings corrosion resistance, EIS

### 1. Wprowadzenie

Poliuretany (PU) to bardzo różnorodna grupa materiałów inżynierskich, które są niezwykle uniwersalne i użyteczne. Otrzymuje się je najczęściej w reakcji diizocyanianów z oligomerami zakończonymi grupami hydroksylowymi, która prowadzi do utworzenia wiązania uretanowego (-NH-CO-O-). Modyfikacje poliuretanów prowadzą do wytworzenia szerokiej gamy produktów w postaci elastomerów, włókien, pianek, klejów i powłok, w tym powłok proszkowych [1–4]. W ostatnich latach nastąpił znaczny postęp w produkcji farb i lakierów proszkowych ze względu na liczne zalety, takie jak bardzo dobre właściwości fizyko-chemiczne oraz brak emisji podczas utwardzania, ponieważ zawierają 100% surowców w postaci stałej i w związku z tym nie emitują lotnych związków organicznych (VOC). Ponadto, wyroby lakierowe proszkowe generują bardzo małe ilości odpadów (poniżej 5%), ponieważ proszek, który opada na dno komory podczas aplikacji może zostać ponownie wykorzystany. Poliuretanowe (PU) wyroby proszkowe najczęściej oparte są na zablokowanych poliizocyanianach (bPIC) i żywicach zakończonych grupami hydroksylowymi. Posiadają bardzo dobre właściwości mechaniczne, takie jak elastyczność, przyczepność do powierzchni metalowych, odporność na ścieranie i zarysowanie, a także doskonałą odporność chemiczną oraz na promieniowanie UV w przypadku gdy jako składnik izocyanianowy zastosuje się związek o strukturze alifatycznej lub cykloalifatycznej [5–7]. Obecnie jednym z kierunków badań nad wyrobami proszkowymi jest opracowywanie produktów o niższej temperaturze utwardzania,

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

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

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

E-mail: barbpi@prz.edu.pl

**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.florcza@prz.edu.pl

■ Otrzymano / Received: 30.08.2021. Przyjęto / Accepted: 25.10.2021



Tabela 1. Jakościowo-ilościowy skład syntezowanych blokowanych poliizocyjanianów.

Table 1. Qualitative/quantitative composition of the blocked polyisocyanates.

Symbol bPIC	IPDI	Gliceryna	KF6000	Glikol polipropylenowy	Ksylitol	Oksym acetonu	Symbol powłoki
	[mol]	[mol]	[mol]	[mol]	[mol]	[mol]	
IGG/AO	0,25	0,0767		0,01		0,29	L-IGG/AO
IGGX/AO	0,25	0,0667		0,01	0,0059	0,28	L-IGGX/AO
IGKF/AO	0,25	0,0767	0,01			0,27	L-IGKF/AO
IGKFX/AO	0,25	0,0667	0,01		0,0059	0,32	L-IGKFX/AO

która pozwala na przeprowadzenie tego procesu na podłożach o niskiej odporności termicznej takich jak: płyty MDF, drewno czy kompozyty, a ponadto nie wymaga tak dużego nakładu energii jak w przypadku produktów klasycznych. Malowanie proszkowe klasycznymi lakierami utwardzonymi w wysokiej temperaturze (180-200°C) ma przede wszystkim zastosowanie przy zabezpieczeniu powierzchni detali wykonanych ze stali surowej, kwasoodpornej oraz ocynkowanej ogniowo lub galwanicznie, a także elementów z aluminium i jego stopów. Innym z kierunków modyfikacji farb i lakierów proszkowych jest nadawanie powłokom właściwości ochronnych m.in. antykorozyjnych, hydrofobowych, antystatycznych oraz odpornych na światło. Ochrona przed korozją następuje poprzez nałożenie na zabezpieczoną powierzchnię warstwy materiału, który stanowi powłokę ochronną. Nieprzepuszczalna i szczelna powłoka stanowi barierę przed przedostawaniem się czynników wywołujących korozję do powierzchni metalu [8,9]. Skuteczność ochrony barierowej można zwiększyć nadając powłoce właściwości hydrofobowe. Celem naszych badań było opracowanie poliuretanowych lakierów proszkowych o zwiększonej hydrofobowości i niższej temperaturze utwardzania. Obniżenie temperatury utwardzania osiągnięto poprzez zastosowanie oksymu acetonu jako środka blokującego poliizocyjanian, który stanowił środek sieciujący lakierów. Hydrofobowość powłok została zwiększona w wyniku wbudowania polisiloksanu KF 6000 i ksylitolu w strukturę blokowanego poliizocyjanianu. Właściwości ochronne powłok zbadano poprzez wykonanie pomiarów parametrów fizyko-mechanicznych, przeprowadzenie testów zanurzeniowych w medium korozyjnym oraz metodą elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (EIS).

## 2. Materiały i metodyka badań

### 2.1. Surowce

Surowce użyte do syntezy blokowanych poliizocyjanianów (bPIC): diizocyjanian izoforonu (IPDI), (Evonik Industries, Niemcy), dilaurylian dibutylocyny (Sigma Aldrich, Szwajcaria), gliceryna (Chempur, Polska), glikol polietylenowy o Mn = 300 g/mol (Avantor Performance Materials Poland, Polska),  $\alpha,\omega$ -bis(hydroksyetylenooksypropyleno) polidimetylosiloksan (KF-6000) o LOH=120 mgKOH/g (Shin-Etsu, Japonia), ksylitol (J&K Scientific, Chiny), środek blokujący: oksym acetonu (AO), (TCI, Japonia). Surowce użyte do lakierów proszkowych: żywica poliesterowa Sirales PE 6110 (LK: 4–8 mg KOH/g, LOH: 30–45 mg KOH/g), (Sir Industriale, Włochy), środek zwiększający rozlewność Resiflow PV 88 (Worlee Chemie GmbH, Niemcy), benzoina jako środek ułatwiający odgazowanie (Sigma Aldrich, Szwajcaria).

### 2.2. Sposób syntezy blokowanych poliizocyjanianów

IPDI i dilaurylian dibutylocyny jako katalizator (0,1% mas. w stosunku do diizocyjanianu) umieszczono w kolbie trój szyjnej wyposażonej w chłodnicę zwrotną, termometr, mieszadło mechaniczne, rurkę doprowadzającą azot i wkraplacz a następnie ogrzano do temperatury 90°C. W zlewce przygotowano mieszaninę gliceryny i ksylitolu, którą umieszczono na mieszadle magnetycznym

w temperaturze 90°C i mieszano do całkowitego rozpuszczenia cukrołu. Mieszaninę ksylitolu i gliceryny wraz z dodatkiem glikolu polietylenowego lub KF-6000 wkraplano do kolby zawierającej IPDI i katalizator. Po zakończeniu wkraplania mieszaninę reakcyjną utrzymywano w temperaturze 90°C przez ok. 1,5 h kontynuując mieszanie do momentu aż zawartość grup izocyjanianowych obniży się do 19%. Na tym etapie prowadzono blokowanie grup izocyjanianowych. W tym celu do powstałego poliizocyjanianu dozowano oksym acetonu w takiej ilości aby stosunek molowy grup -NCO poliizocyjanianu do -OH oksymu wynosił 1:1. Po zakończeniu dozowania środka blokującego, mieszanie kontynuowano jeszcze przez ok. 1 h w temp. 110°C do całkowitego zaniku grup -NCO. Postęp reakcji monitorowano za pomocą FT-IR. Całkowity zanik pasma absorpcji pochodzącego od grup -NCO w widmie FT-IR oznaczał zakończenie reakcji blokowania. Blokowane poliizocyjaniany oznaczono symbolami, w których poszczególne litery pochodzą od nazw substratów np. IGKFX/AO oznacza bPIC syntezowany z IPDI, gliceryny, KF-6000 i ksylitolu, który został zablokowany oksymem acetonu. W tabeli 1 przedstawiono skład chemiczny blokowanych poliizocyjanianów.

Blokowane poliizocyjaniany różniły się między sobą obecnością ksylitolu, glikolu polietylenowego oraz polisiloksanu KF 6000.

### 2.3. Wytworzenie lakierów proszkowych i powłok

W skład lakierów proszkowych wchodził zablokowany poliizocyjanian oraz żywica poliesterowa zawierająca grupy hydroksylowe w stosunku molowym grup -NCO do grup -OH równym 1:1 a także dodatki ułatwiające odgazowanie (1% mas.) oraz zwiększające rozlewność (1% mas.). Próbką porównawczą składała się z tej samej żywicy poliesterowej, a jako środek sieciujący zastosowano komercyjnie dostępny poliizocyjanian VESTAGON B1530 wytworzony z udziałem IPDI zablokowany  $\epsilon$ -kapolaktamem. Przygotowaną mieszaninę wstępnie zmielono, a następnie wytlóczono za pomocą dwuślimakowej wytlóczarki współbieżnej EHP 2x12 Slime firmy Zamak. Wartości temperatur w wytlóczarce były następujące: strefa I-95°C, strefa II-110°C, strefa III-120°C, łącznik-125°C. Szybkość obrotów ślimaków wynosiła 100 obr/min. Wytlóczony lakier schłodzony, sproszkowany, a następnie przesiano na sicie o średnicy oczek 100  $\mu$ m. W celu wytworzenia powłok proszek nanoszono metodą Corona za pomocą pistoletu elektrostatycznego PEM X-1 sterowanego urządzeniem EPG Sprint X firmy Wagner (Szwajcaria) na Q-panele testowe R-36 o wymiarach 155mmx76mm. W pistolecie cząstki proszku były transportowane ze zbiornika za pomocą sprężonego powietrza i elektryzowane przez elektrodę umieszczoną w dyszy pistoletu o napięciu 60kV. Q-panele stalowe najpierw przemyto acetonem, a następnie zanurzono w 1,5% wodnym roztworze ESKAPHORU Z 2000C o pH = 5,5 na 4 min w celu naniesienia konwersyjnej powłoki fosforanowo-cyrkonianowej. Po wyjęciu z roztworu pasywacyjnego płytki spłukano wodą destylowaną i osuszono. Powłoki zostały utwardzone w temperaturze 150°C w czasie 20 minut. Próbką referencyjną zawierająca komercyjny środek sieciujący została utwardzona w temperaturze 180°C w czasie 20

Tabela 2. Zestawienie właściwości fizyko-mechanicznych powłok

Table 2. Specifications of the coatings properties.

Symbol powłoki		L-B1530	L-IGG/AO	L-IGGX/AO	L-IGKF/AO	L-IGKFX/AO
Chropowatość	R <sub>a</sub>	0,38	3,18	1,38	0,22	0,28
	R <sub>z</sub>	3,65	11,26	5,32	1,23	1,23
Połysk 60°	GU	69,68	39,47	61,75	101,50	94,70
Liczba oscylacji/ Twardość względna	-	115	48	144	154	152
		0,72	0,30	0,90	0,96	0,95
Odporność na zarysowanie	g	400	400	450	500	500
Kąt zwilżania wodą	deg	82,80	89,50	91,50	96,20	98,30

Tabela 3. Charakterystyka uszkodzeń powłok po 168 h ekspozycji w roztworze 3,5% wag NaCl.

Table 3. Characteristics of the coating damage after 168 h of exposure in 3.5% wt NaCl solution.

Symbol powłoki	Stopień odwarstwienia wokół rysy wg PN-EN ISO 4628-8	Stopień skorodowania wokół rysy wg PN-EN ISO 4628-8
L-B1530	5,23	3,70
L-IGG/AO	8,85	2,85
L-IGGX/AO	7,10	1,10
L-IGKF/AO	powyżej 20	Brak korozji
L-IGKFX/AO	Brak odwarstwienia	Brak korozji

minut. Wytworzone powłoki oznaczono symbolami zawierającymi symbol bPIC użytego jako środek sieciujący poprzedzony literą „L”, np. L-IGKFX/AO oznacza powłokę usieciowaną blokowanym poliizocyjanianem IGKFX/AO.

#### 2.4. Charakterystyka właściwości powłok

##### 2.4.1. Badanie odporności na zanurzenie w roztworze NaCl

Na utwardzonych powłokach wykonano nacięcia zgodnie z normą PN-EN ISO 17872. Nacięcia wykonano w kształcie litery X przez powłokę aż do metalu przy użyciu specjalnego noża, tak aby końce nacięć znajdowały się 20 mm od krawędzi płytki. Przygotowane próbki umieszczono w 3,5 % roztworze NaCl na 168 h (7 dni) wg wytycznych normy PN-EN ISO 2812-1. Oceny zniszczeń po ekspozycji na roztwór NaCl dokonano wg normy PN-EN ISO 4428 1-10.

##### 2.4.2. Elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna (EIS)

Badania metodą elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (EIS) prowadzono w roztworze 3,5% wag. NaCl, w temperaturze pokojowej przez 7 dni (168 h). Elektrode roboczą (WE) stanowił wyizolowany fragment powierzchni próbki o średnicy 35 mm (pow. 9,62 cm<sup>2</sup>), elektrodę odniesienia (RE) nasycona elektroda chlorosrebrna (Ag|AgCl|KCl<sub>(nas.)</sub>, +0,197 V wzgl. NEW), a elektrodę pomocniczą (CE) siatka platynowa o pow. 20 cm<sup>2</sup>. Stosowano napięciowy sygnał wzbudzenia o amplitudzie 10 mV (rms) i częstotliwości od 100 kHz do 10 MHz. Dopasowanie układu zastępczego do otrzymanych danych pomiarowych wykonano w programie ZSimp Win 3.21 (Echem Software, USA).

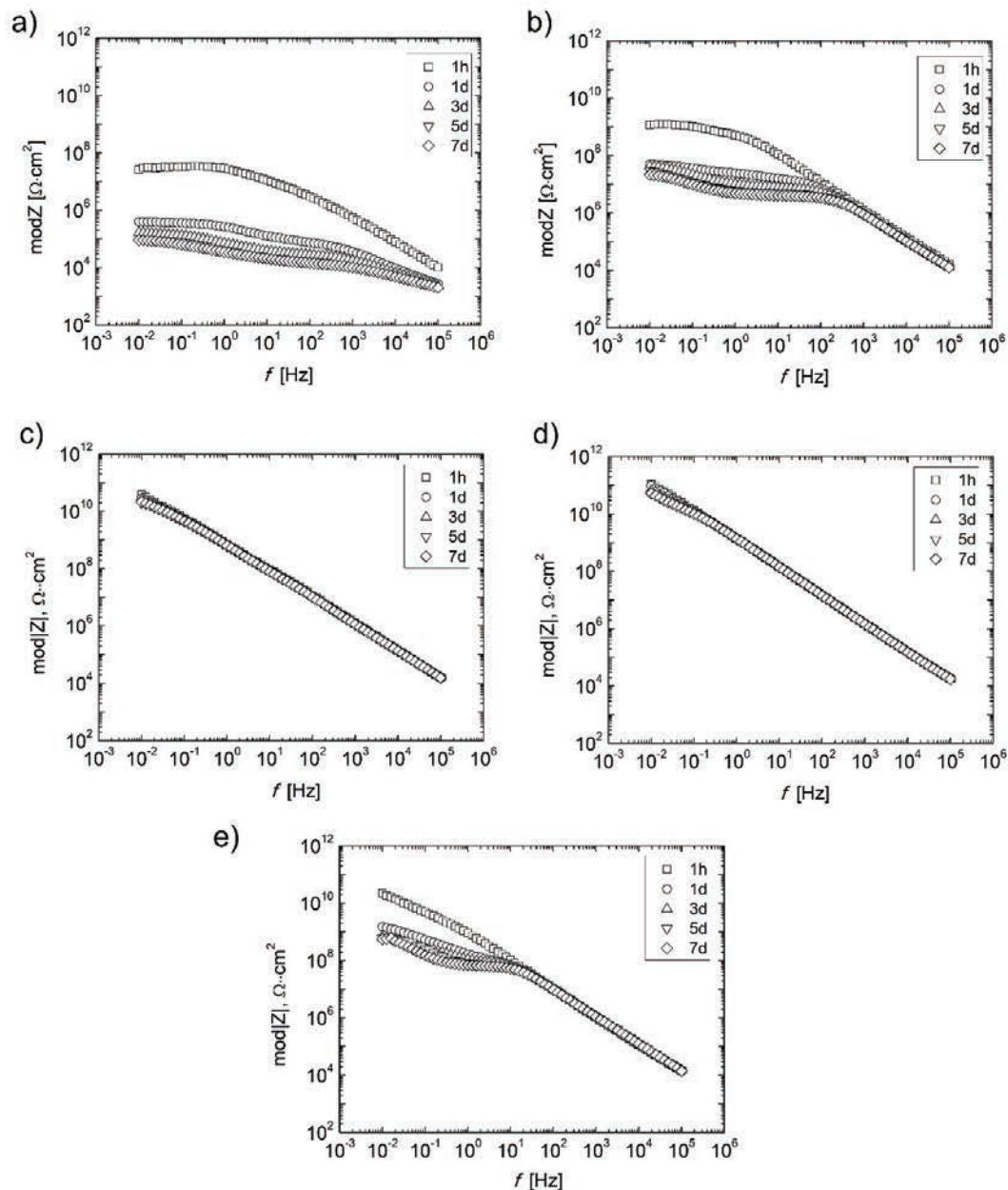
##### 2.4.3. Badanie właściwości fizyko-mechanicznych powłok

Pomiary chropowatości wykonano przy użyciu profilometru MarSurf PS1 firmy MAHR zgodnie z normą PN-EN ISO 12085 wyznaczając parametry R<sub>a</sub> i R<sub>z</sub>, które oznaczają odpowiednio

średnią arytmetyczną profilu chropowatości oraz różnicę średniej arytmetycznej 5 najwyższych wzniesień profilu chropowatości i średniej arytmetycznej 5 najniższych głębokości profilu. Połysk zmierzono za pomocą połyskomierza micro-Tri-gloss-μ firmy BYK- Gardner zgodnie z wytycznymi normy PN-EN ISO 2813. Pomiar połysku opierał się na zmierzeniu intensywności odbitego światła w zakresie kąta odbicia 20°, 60° i 85°. Twardość oznaczono metodą wahadła Königa zgodnie z normą PN-EN ISO 1522. Badanie polegało na oznaczeniu stosunku czasu zanikania wahań wahadła opartego na badanej powłoce do czasu zanikania wahań wahadła opartego na płytce szklanej. Liczba oscylacji wahadła opartego na płytce szklanej wynosiła 160. Odporność na zarysowanie oznaczono za pomocą testera Clemena zgodnie z normą PN-EN ISO 1518. Pomiar polegał na wyznaczeniu najmniejszego obciążenia, przy którym nastąpiło uszkodzenie badanej powłoki. Aby ocenić charakter hydrofobowy powłoki wykonano pomiary kąta zwilżania wodą za pomocą goniometru optycznego OCA15 firmy DataPhysics. Kąt zwilżania jest to kąt, jaki tworzy styczna do powierzchni kropli pomiarowej osadzonej na powierzchni ciała stałego, w punkcie styku trzech faz: stałej, ciekłej i gazowej.

### 3. Wyniki badań i dyskusja

W ramach badań opracowano nowe blokowane poliizocyjaniany, które zastosowano jako środki sieciujące do lakierów proszkowych o temperaturze utwardzania 150°C. Do otrzymania blokowanych poliizocyjanianów użyto cykloalifatyczny diizocyjanian izoformonu (IPDI), ponieważ wytworzone z jego udziałem powłoki w porównaniu do zawierających poliizocyjaniany aromatyczne, nie mają tendencji do żółknięcia pod wpływem światła i w związku z tym mogą być stosowane na zewnątrz podczas bezpośredniej ekspozycji na warunki atmosferyczne. Jako składnik rozgałęziający strukturę po-



Rys. 1. Wykresy Bode dla powłoki: a) L-IGG/AO, b) L-IGGX/AO, c) L-IGKF/AO, d) L-IGKFX/AO, e) L-B1530, w czasie ekspozycji w 3,5% wag. NaCl.

Fig. 1. Bode plots for coating (a) L-IGG/AO, (b) L-IGGX/AO, (c) L-IGKF/AO, (d) L-IGKFX/AO, (e) L-B1530, after exposure in 3.5% wt. NaCl.

liizocyjanianu wybrano ksylitol, który ze względu na brak rozpuszczalności w diizocyjanianie, rozpuszczano w glicerynie, a następnie w postaci roztworu dozowano do IPDI. Dzięki zastosowaniu gliceryny jako rozpuszczalnika ksylitolu i zarazem reaktywnego surowca trójfunkcyjnego, można było uniknąć stosowania w procesie syntezy innego rozpuszczalnika, takiego jak aceton, THF, MEK czy DMF. Rozpuszczalniki te byłyby trudne do odparowania ze względu na zestalanie się poliizocyjanianu podczas chłodzenia do temp. pokojowej. Ksylitol został wybrany jako łatwo dostępny składnik pochodzący ze źródeł odnawialnych. Glikol polietylenowy o  $M_n = 300$  g/mol zastosowano, aby zapewnić odpowiednią elastyczność poliizocyjanianu. Do struktury poliizocyjanianu wbudowano również polisiloksan KF-6000, w celu zwiększenia hydrofobowości powłok. Modyfikator polisiloksanowy KF-6000 ma budowę liniową i zawiera na końcach łańcucha grupy hydroksyetylenooksypropylenowe. Grupy te są bardziej reaktywne niż grupy silanolowe występujące w typowych polisiloksanach funkcjonalizowanych [10], co pozwala

na stosunkowo łatwiejsze wbudowanie modyfikatora w łańcuch poliizocyjanianowy. Jako środek blokujący wybrano oksym acetonu, ponieważ odblokowuje się on w niższej temperaturze niż klasycznie stosowane środki blokujące takie jak  $\epsilon$ -kaprolaktam, którego odblokowanie rozpoczyna się dopiero w temp. ok.  $170^\circ\text{C}$  [11]. Temperatura odblokowania poliizocyjanianu ma decydujący wpływ na przebieg procesu utwardzania powłok. Dla porównania próbkę referencyjną wytworzono z udziałem komercyjnego wysokotemperaturowego środka sieciującego VESTAGON B1530 zablokowanego  $\epsilon$ -kaprolaktamem.

Jako żywicę zastosowano komercyjnie dostępny poliester SIRALES PE 6110 zawierający grupy hydroksylowe. Ilość środków sieciujących dobrano tak, aby stosunek molowy grup -NCO po odblokowaniu bPIC do grup -OH pochodzących od żywicy poliestrowej był równy 1:1. Homogenizacja na poziomie molekularnym składników lakieru następowała podczas procesu wytłaczania. Blokowane poliizocyjaniany nie wykazywały negatywnego wpływu na proces



wytłaczania, przechowywania i utwardzania lakierów. Wytworzone powłoki po 24 h sezonowania zostały poddane badaniom właściwości fizyko-mechanicznych, których wyniki zestawiono w tabeli 2. Powstałe w wyniku utwardzania lakierów powłoki były przezroczyste. Powłoki zawierające glikol polietylenowy charakteryzowały się wyższymi wartościami parametrów chropowatości  $R_a$  i  $R_z$  w porównaniu do wytworzonych z udziałem polisiloksanu KF 6000 ze względu na mniejszą rozlewność, która jest skutkiem większej lepkości blokowanych poliizocyanianów otrzymanych z udziałem tego glikolu. Powłoki charakteryzujące się większą chropowatością posiadały mniejszy połysk. Próbkę zawierającą polisiloksan KF 6000 charakteryzowały się najmniejszą chropowatością oraz najwyższym połyskiem (wartość połysku powyżej 90GU). Wszystkie próbki oprócz L-IGG/AO charakteryzowały się wysoką twardością, co zapewniło im spełnianie wymagań znaku jakości Qualiteelcoat, ponieważ ilość oscylacji wahadła dla każdej z nich wynosiła powyżej 80. Niższa twardość (0,30) próbki L-IGG/AO wynika ze zbyt słabej rozlewności lakieru, co przyczyniło się do powstania powłoki o dużej chropowatości. Wszystkie otrzymane powłoki wykazują bardzo dobrą odporność na zarysowanie. Próbkę zawierającą polisiloksan KF6000 cechują się wyższą odpornością na zarysowanie niż otrzymane z udziałem glikolu polietylenowego i Vestagonu B1530. Związane jest to z wyższą wartością energii wiązań Si-O (452 kJ/mol), które są obecne w strukturze polisiloksanu, w porównaniu do energii wiązań obecnych w cząsteczkach glikolu polietylenowego i Vestagonu B1530 (energia wiązań C-O: 358 kJ/mol, C-C: 347 kJ/mol). Wiązania o wyższej energii są trudniejsze do rozerwania, co przyczyniło się do zwiększenia odporności na zarysowanie powłok L-IGKF/AO oraz L-IGKF/AO zawierających polisiloksan. Hydrofobowość, której miarą jest kąt zwilżania wodą jest jedną z cech charakteryzujących właściwości ochronne powłoki. Wbudowanie polisiloksanu w strukturę bPIC przyczyniło się do zwiększenia kąta zwilżania wodą powłok lakierniczych. Powłoka o charakterze hydrofobowym zapewnia lepszą ochronę podłoża przed kontaktem z wodą, zawilgoceniem oraz ułatwia usuwanie zanieczyszczeń z powierzchni, co pozwala na wydłużenie czasu eksploatacji zabezpieczonego przedmiotu. Obserwowany wzrost hydrofobowości powłok zawierających polisiloksan wynika z obecności w jego strukturze hydrofobowych grup metylowych rozmieszczonych wzdłuż łańcucha, które ekranują hydrofilowe atomy tlenu łączące atomy krzemu. W przypadku próbek zawierających glikol polietylenowy oraz Vestagon B-1530, atomy tlenu nie są osłaniane przez grupy o charakterze hydrofobowym, co jest przyczyną niższej ich hydrofobowości.

W celu pełniejszej charakterystyki właściwości ochronnych otrzymanych powłok, wykonano badanie odporności na ekspozycję w 3,5% roztworze NaCl oraz analizę EIS. Obydwie metody są powszechnie wykorzystywane w celu oceny zdolności ochrony antykorozyjnej powłok. W obu przypadkach zastosowano 3,5% roztwór NaCl i taki sam czas trwania badania (7 dni/168 h). Po zakończeniu testów zanurzeniowych, próbki oczyszczono, usunięto odwarstwowaną powłokę oraz dokonano oceny uszkodzeń powłoki wg normy PN-EN ISO 4628 1-10. Opis uszkodzeń, które zaobserwowano na powłokach zestawiono w tabeli 3. Wg normy PN-EN ISO 4628-8 określono stopień odwarstwienia powłoki, który obliczono z wzoru (1) oraz stopień skorodowania wokół rysy, zgodnie z wzorem (2).

$$d = \frac{d_1 - w}{2} \quad (1)$$

Gdzie:

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

$w$  – szerokość pierwotnej rysy, [mm], 0,3 mm;

$$c = \frac{w_c - w}{2} \quad (2)$$

Gdzie:

$w_c$  – średnia szerokość strefy korozji, [mm];

$w$  – szerokość pierwotnej rysy, [mm], 0,3 mm;

Po zakończeniu testu zanurzeniowego, na badanych powłokach nie zauważono spękania, spęcherzenia ani korozji nitkowej. Na podstawie przedstawionych wyników badań w tabeli 3 można zauważyć brak skorodowania wokół rysy w przypadku powłok zawierających polisiloksan KF 6000. Wynik ten jest skutkiem większej hydrofobowości tych powłok. W porównaniu do zawierających w swojej strukturze glikol polietylenowy czy Vestagon B 1530. Mniejsze odwarstwienie wokół rysy wykazują powłoki zawierające ksylitol, co jest konsekwencją jego rozgałęzionej struktury zawierającej grupy polarne, która przyczyniła się do zwiększenia gęstości usieciowania i adhezji do podłoża skutkujących zwiększeniem zdolności ochrony barierowej.

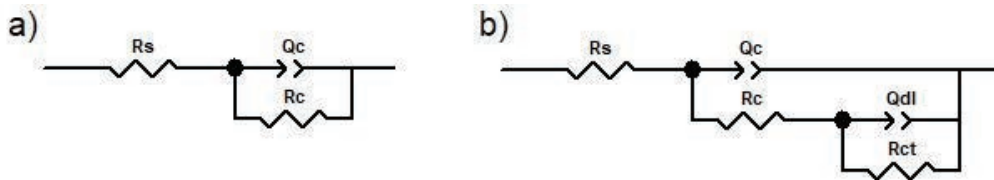
Wyniki analiz uzyskanych metodą elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej w postaci wykresów Bode'go (zależność modułu impedancji w funkcji częstotliwości) przedstawiono na rysunku 1. Na ich podstawie można stwierdzić, że obecność polisiloksanu KF 6000 (L-IGKF/AO oraz L-IGKF/AO) spowodowała znaczne zwiększenie właściwości ochronnych powłok na podłożu stalowym (Q-panelu). Przez pierwsze 24 godziny powłoki te wykazywały charakter czysto pojemnościowy (jedna stała czasowa). Po tym czasie na widmie w zakresie niskich częstotliwości można było zaobserwować występowanie drugiej stałej czasowej, związanej z zachodzącymi procesami korozji. W przypadku powłok wytworzonych bez polisiloksanu, a jedynie z dodatkiem glikolu polietylenowego (L-IGGX/AO oraz L-IGG/AO) już po 1 godzinie od zanurzenia próbek w medium korozyjnym na widmach impedancyjnych widoczne są dwie stałe czasowe, co świadczy o zachodzeniu procesów faradayowskich. Obecność ksylitolu również wpłynęła pozytywnie na właściwości antykorozyjne badanych powłok zwiększając wartości impedancji. Próbkę referencyjną usieciowaną Vestagonem B 1530 w początkowym okresie kondycjonowania w medium korozyjnym charakteryzuje się impedancją w zakresie  $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}^2$ , porównywalną do powłok zawierających polisiloksan KF 6000, natomiast większą od wytworzonych z udziałem glikolu polietylenowego. Impedancja próbek L-IGGX/AO oraz L-IGG/AO mieści się w zakresie  $10^5 - 10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$ .

W celu wyznaczenia wartości rezystancji powłok ( $R_c$ ), przeprowadzono symulacje z zastosowaniem dwóch typowych układów zastępczych opisujących impedancję powłok przed i po wystąpieniu procesów korozji podłoża (rys. 2). Zbudowane są one z elementu opisującego rezystancję elektrolitu ( $R_e$ ), powłoki organicznej ( $R_c$ ) oraz oporu przeniesienia ładunku pomiędzy metalem, a elektrolitem ( $R_{ct}$ ) [12–14]. Ponadto, w układzie znalazły się elementy stałofazowe  $Q_c$  i  $Q_{di}$  charakteryzujące pojemność powłoki oraz warstwy podwójnej. Impedancję zastosowanych w obwodach zastępczych elementów stałofazowych ( $Q$ ) można wyrazić jako:

$$Z_Q = \frac{1}{Y_0(j\omega)^n} \quad (3)$$

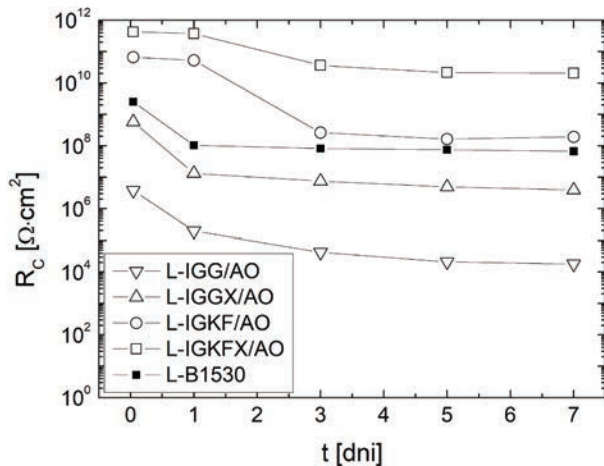
gdzie:  $Y_0$  – stała admittance,  $j$  – liczba urojona,  $\omega$  – częstotliwość kątowna ( $\omega = 2\pi f$ ),  $f$  – częstotliwość wyrażona w Hz,  $n$  – wykładnik  $Q$  (w zakresie  $0 \div 1$ ) [15].

Uzyskane wartości rezystancji dla badanych próbek zaprezentowano na rysunku 3. Wartości te potwierdzają barierowe działanie powłok z dodatkiem polisiloksanu KF 6000 w ciągu pierwszych 24 godzin kondycjonowania w medium korozyjnym. Wprowadzenie ksylitolu wpłynęło na zwiększenie początkowej wartości rezystancji powłoki z 66 do 424  $\text{G}\Omega \cdot \text{cm}^2$  dla powłok zawierających polisiloksan KF 6000 i z ok. 4 do 577  $\text{M}\Omega \cdot \text{cm}^2$  wytworzonych z udziałem glikolu polietylenowego. Po kilku dniach od zanurzenia próbek w 3,5% wag. NaCl wartość rezystancji powłok uległa ustabilizowaniu, a po 7 dniach osiągnęła wartość 18  $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ , 4  $\text{M}\Omega \cdot \text{cm}^2$ ,



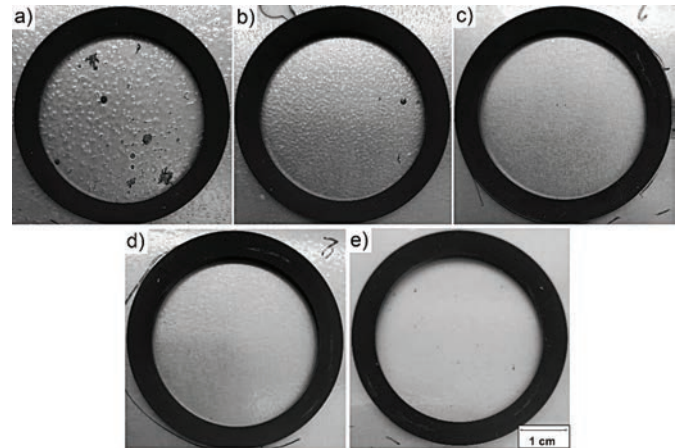
Rys. 2. Schematy zastępcze opisujące badane układy powłoka organiczna - metal: a) z jedną, b) z dwoma stałymi czasowymi.

Fig. 2. Equivalent diagrams which describe organic coating-metal systems: a) with one, b) with two time constants.



Rys. 3. Zależność rezystancji powłok ( $R_c$ ) od czasu ekspozycji w 3,5% wag. NaCl.

Fig. 3. Relationship of coating resistance ( $R_c$ ) to exposure time in 3.5% wt. NaCl.



Rys. 4. Wygląd próbek: a) L-IGG/AO, b) L-IGGX/AO, c) L-IGKF/AO, d) L-IGKFX/AO, e) L-B1530, po 7 dniowej (168 h) ekspozycji w 3,5% wag. NaCl

Fig. 4. Surface appearance of (a) L-IGG/AO, (b) L-IGGX/AO, (c) L-IGKF/AO, (d) L-IGKFX/AO, (e) L-B1530 samples, after 7 days (168 h) exposure in 3.5% wt. NaCl.

0,2  $\text{G}\Omega \cdot \text{cm}^2$  i 20,6  $\text{G}\Omega \cdot \text{cm}^2$  odpowiednio dla próbek L-IGG/AO, L-IGGX/AO, L-IGKF/AO oraz L-IGKFX/AO. W przypadku próbki referencyjnej rezystancja powłoki z początkowego poziomu ok. 2,5  $\text{G}\Omega \cdot \text{cm}^2$ , po ustabilizowaniu układu ukształtowała się na poziomie 67  $\text{M}\Omega \cdot \text{cm}^2$ , co jest wartością plasującą się pomiędzy seriami próbek wytworzonych z i bez dodatku polisiloksanu KF 6000.

Zdjęcia próbek po zakończeniu testu zanurzeniowego przedstawiono na rysunku 4. Na powłokach zawierających glikol polietylenowy pojawiły się wyraźne uszkodzenia w postaci pęcherzy, natomiast próbki wytworzone z udziałem polisiloksanu KF 6000 nie uległy widocznym zmianom po 7 dniowej ekspozycji w roztworze NaCl, co świadczy o ich długotrwałych właściwościach ochronnych. Na próbce referencyjnej można zaobserwować niewielkie, punktowe ślady korozji, które są jednak znacznie mniejsze w porównaniu do obecnych na powłokach wytworzonych bez dodatku polisiloksanu KF 6000.

Wyniki uzyskane z testów zanurzeniowych oraz metodą EIS wykazują tę samą tendencję, potwierdzającą pozytywny wpływ ksytytolu oraz polisiloksanu na właściwości ochronne powłok. Test zanurzeniowy nie pozwala jednak w tak dokładny sposób zbadać odporności korozyjnej materiału jak technika EIS. Wyniki tego testu mogą się nieznacznie różnić w zależności od interpretacji osoby oceniającej zniszczenia. Technika EIS pozwala na wyeliminowanie czynnika ludzkiego oraz ilościowe scharakteryzowanie przebiegu procesów elektrochemicznych zachodzących w trakcie eksploatacji powłok.

#### 4. Podsumowanie

W ramach przeprowadzonych badań oceniono zdolność ochronną powłok otrzymanych z niskotemperaturowych poliuretanowych lakierów proszkowych, które zostały usieciowane

opracowanymi, nowymi środkami sieciującymi zawierającymi ksytytol, zwiększający stopień rozgałęzienia oraz polisiloksan KF 6000 o właściwościach hydrofobowych. Pomiar właściwości fizyko-mechanicznych powłok potwierdza ich bardzo dobrą odporność na uszkodzenia mechaniczne oraz charakter hydrofobowy. Większa hydrofobowość powłok zawierających polisiloksan przyczyniła się do zwiększenia zdolności ochronnych stali przed korozją, co zostało potwierdzone w testach zanurzeniowych oraz za pomocą analiz metodą EIS. Zwiększona zdolność ochrony przed mediami korozyjnymi opracowanych niskotemperaturowych lakierów proszkowych zawierających polisiloksan w porównaniu do próbek wytworzonych bez udziału tego modyfikatora oraz próbki lakieru wysokotemperaturowego wytworzonego na bazie surowców komercyjnych, pozwala na zastosowanie ich do zabezpieczania podłoży stalowych narażonych na wilgoć lub kontakt z wodą np. morską. Dodatkowym atutem jest niższa temperatura utwardzania opracowanych lakierów proszkowych (150°C) pozwalająca na zmniejszenie kosztów energetycznych zabezpieczenia powierzchni, ponieważ malowane elementy nie muszą być nagrzewane do tak wysokiej temperatury jak w przypadku klasycznych lakierów proszkowych (180-200°C), co ma szczególne znaczenie w przypadku zabezpieczania przedmiotów o grubych metalowych ściankach. Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że systemy składające się z opracowanych powłok w połączeniu z podkładową antykorozyjną powłoką konwersyjną fosforanowo-cytrkonianową są w stanie zapewnić ochronę antykorozyjną stali eksploatowanej w środowisku o klasie korozyjności C5 przez okres 2-5 lat. W celu sprawdzenia czy ochrona w takim środowisku byłaby możliwa przez dłuższy czas np. 15-25lat, należałoby przeprowadzić badania w środowisku obojętnej solanki w komorze solnej oraz testy w komorze wilgotnościowej [16]. Jednak w tak wysoce korozyjnym środowisku, ochrona wyłącznie barierowa przez okres

czasu 15-25 lat może okazać się niewystarczająca. W takim przypadku może być konieczne zastosowanie antykorozyjnej powłoki podkładowej dodatkowo inhibitującej proces korozji w sposób elektrochemiczny.

### BIBLIOGRAFIA

- [1] E. Spyrou, H.J. Metternich, R. Franke. 2003. „Isophorone diisocyanate in blocking agent free polyurethane powder coating hardeners: analysis, selectivity, quantumchemical calculations”. *Progress in Organic Coatings* 48 : 201–206. [https://doi.org/10.1016/S0300-9440\(03\)00104-8](https://doi.org/10.1016/S0300-9440(03)00104-8).
- [2] D.A. Wicks, Z.W. Wicks. 1999. „Blocked isocyanates III: Part A. Mechanisms and chemistry”. *Progress in Organic Coatings* 36 : 148–172. [https://doi.org/10.1016/S0300-9440\(99\)00042-9](https://doi.org/10.1016/S0300-9440(99)00042-9).
- [3] X. Tassel, D. Barbry, L. Tighzert. 2000. „A new blocking agent of isocyanates”. *European Polymer Journal* 36 : 1745–1751. [https://doi.org/10.1016/S0014-3057\(99\)00271-2](https://doi.org/10.1016/S0014-3057(99)00271-2).
- [4] N. Farshchi, M. Gedan-Smolka. 2020. „Polyurethane Powder Coatings: A Review of Composition and Characterization”. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 59 : 15121–15132. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c02320>.
- [5] E. Spyrou. 2012. *Powder coatings chemistry and technology*. Vincentz Network GmbH, Hannover, 2012.
- [6] B. Pilch-Pitera, D. Czachor, K. Kowalczyk, E. Pavlova, J. Wojturski, Ł. Florczak, Ł. Byczyński. 2019. „Conductive polyurethane-based powder clear coatings modified with carbon nanotubes”. *Progress in Organic Coatings* 137 : 105367. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.105367>.
- [7] D. Schütz, E. Riedel, R. Romirer, K. Hartmann, O. Sack. 2018. „A multi-method approach to quality control illustrated on the industrial powder coating process”. *Chemical Engineering Research and Design* 139 : 136–143. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2018.09.033>.
- [8] G. Merfeld, S. Mordhorst, R. Koeniger, A.E. Acar, C. Molaison, J. Suriano, P. Irwin, R.S. Warner, K. Gray, M. Smith, K. Kovaleski, G. Garrett, S. Finley, D. Meredith, M. Spicer, T. Naguy. 2005. „Development of low temperature curing, 120 degrees C, durable, corrosion protection powder coatings for temperature sensitive substrates”. *Journal of Coatings Technology and Research* 2 : 661–668. <https://doi.org/10.1007/BF02774595>.
- [9] E.P. Koumoulos, I.A. Kartsonakis, G. Vlachakis, M. Vlachakis, C.A. Charitidis. 2016. „Corrosion investigation and evaluation of mechanical and structural properties of powder coatings”. *International Journal of Structural Integrity* 7 : 2–24. <https://doi.org/10.1108/IJSI-11-2013-0040>.
- [10] B. Pilch-Pitera. 2014. „Polyurethane powder coatings containing polysiloxane”. 2014. *Progress in Organic Coatings* 77 : 1653–1662. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2014.05.021>.
- [11] B. Pilch-Pitera, Ł. Byczyński. 2016. „Study on the thermal behavior of new blocked polyisocyanates for polyurethane powder coatings”. *Progress in Organic Coatings* 101 : 240–244. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2016.08.013>.
- [12] B.V. Jegdić, J.B. Bajat, J.P. Popić, S.I. Stevanović, V.B. Mišković-Stanković. 2011. „The EIS investigation of powder polyester coatings on phosphated low carbon steel: The effect of NaNO<sub>2</sub> in the phosphating bath”. *Corrosion Science* 53 : 2872–2880. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.05.019>.
- [13] L. Lu, Q. Liu. 2021. „Synergetic effects of photo-oxidation and biodegradation on failure behavior of polyester coating in tropical rain forest atmosphere”. *Journal of Materials Science & Technology* 64 : 195–202. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2019.09.032>.
- [14] D. Zhang, H. Qian, L. Wang, X. Li. 2016. „Comparison of barrier properties for a superhydrophobic epoxy coating under different simulated corrosion environments”. *Corrosion Science* 103 : 230–241. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.11.023>.
- [15] J.-B. Jorcin, M.E. Orazem, N. Pébère, B. Tribollet. 2006. „CPE analysis by local electrochemical impedance spectroscopy”. *Electrochimica Acta* 51 : 1473–1479. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.02.128>.
- [16] Wymagania techniczne Qualisteelcoat, 2019, Zurich, Switzerland



## Warszawski Dom Technika

Klimatyczne wnętrza w samym sercu Warszawy

Nie ma na co czekać,  
rezerwuj już teraz!






**WYNAJEM SAL**  
tel. 729 052 512

**WYNAJEM POWIERZCHNI BIUROWEJ**  
tel. 729 052 516

6 klimatyzowanych, w pełni wyposażonych sal mogących pomieścić od 15 do 400 osób. Doświadczony zespół pomoże, doradzi, zorganizuje, każde wydarzenie w reżimie sanitarnym.

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







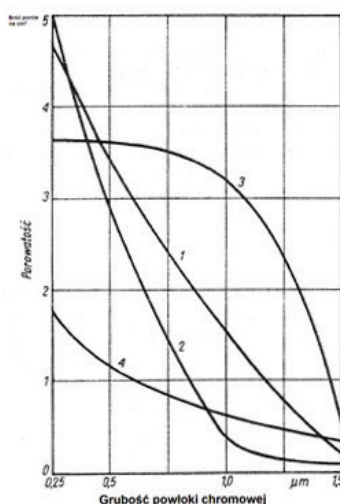
## Problemy z korozją powłok chromowych na stali

Zabezpieczanie stali przy wykorzystaniu powłok niklowych oraz chromowych jest znane od wielu lat i wykorzystywane praktycznie w każdym dziale przemysłu, zaczynając od elementów złącznych poprzez przemysł lotniczy, a kończąc na przemyśle meblarskim. Przez lata układ chrom(VI)/nikiel/stal wydawał się optymalnym rozwiązaniem dającym odpowiednią odporność korozyjną (nikiel oraz chrom jako ochrona katodowa żelaza), a także odporność mechaniczną (chrom). Jednakże coraz ostrzejsze regulacje prawne (REACH 1907/2006 z późniejszymi aktualizacjami) spowodowały i w dalszym ciągu powodują wycofanie z użycia chromu sześciowartościowego, pod postacią bezwodnika chromowego, dla działów przemysłu nieujętych w przedłużeniu terminu eliminacji.

Odporność na korozję zapewniana przez powłokę chromową jest bezpośrednio związana z typem kąpeli, z jakiej powstała oraz grubością nałożonej warstwy. W przypadku warstw ochronno-dekoracyjnych warstwy te nie przekraczają 1,5  $\mu\text{m}$ . Jest to między innymi spowodowane porowatością pokrycia – im grubsza warstwa tym liczba porów się zmniejsza (rys. 1) [1].

Jednakże wskazane na rys. 1 porowatości dotyczą powłok nakładanych z elektrolitów opartych na bezwodniku chromowym, gdzie sama powłoka ma gęstość 7,18  $\text{g}/\text{cm}^3$ . W przypadku powłok pochodzących z kąpeli opartych na chromie trójwartościowym wartość ta jest dużo niższa, ponieważ zależnie od producenta waha się w przedziale 5,71–6,32  $\text{g}/\text{cm}^3$ , co samo w sobie powoduje zwiększenie się porowatości powłoki. Dodając do tego kwestie związane z problemem nakładania grubszych warstw niż 0,3–0,5  $\mu\text{m}$ , można mówić o ogólnym spadku odporności korozyjnej wykonywanych detali. By porównać odporność korozyjną chromu nakładanego z różnych elektrolitów wykonano testy przy wykorzystaniu stalowych rurek. Detale stalowe pokryto powłoką niklu w przedziale grubości 7–10  $\mu\text{m}$  oraz chromu z elektrolitu chromu(III) siarczanowego o grubości 0,31–0,36  $\mu\text{m}$  (na każdym detalu wybrano trzy punkty referencyjne, na których wykonano pomiar grubości przy użyciu spektrometru XRF). Następnie detale sezonowano 48 h w temperaturze ok. 20°C i włożono do komory solnej firmy Ascott. Po 120 h ukończono badania. Widok rurek po badaniu przedstawiono na rys. 2. Badanie przeprowadzono zgodnie z normą PN-EN ISO 9227:2017-06.

Pomiędzy detalami pokrytymi powłoką z kąpeli chromu trójwartościowego w skali laboratoryjnej, a detalami produkcyjnym nie ma praktycznie żadnej różnicy w odporności chemicznej. W tym samym dniu zauważono pierwsze objawy czerwonej korozji. Szybko też, już po 72 h można było zauważyć ściemnienie powłoki spowodowane porowatością warstwy chromowej. Na detalach pokrytych powłoką z tlenku chromu(VI) nie stwierdzono ciemnych plam oraz korozji powłoki.



Rys. 1. Wpływ grubości powłoki chromowej na porowatość pokrycia, kąpiele 1-HTHR(160), 2-HTHR(140), 3-konwekcyjalna, 4-samosterująca [1]

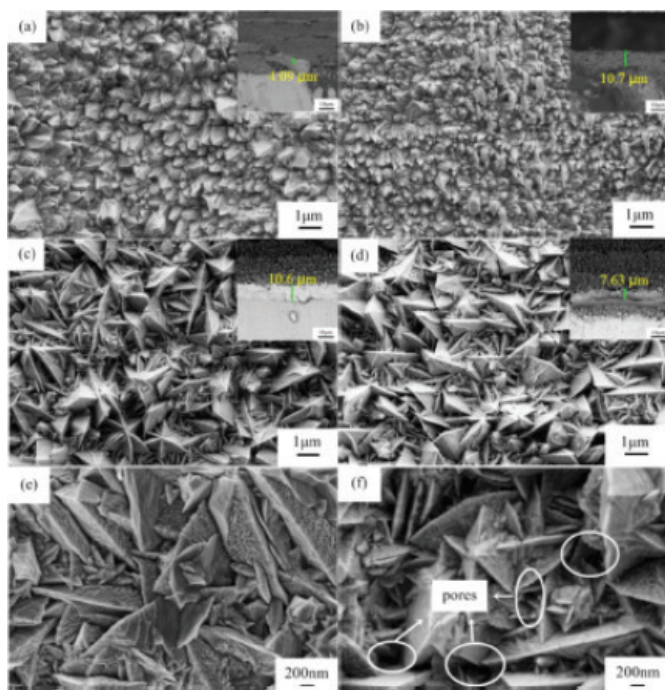
Technologia chromu trójwartościowego jest w dalszym stopniu udoskonalana, jednakże z wielu powodów nie ma możliwości usunięcia pewnych limitów, które powodują problem zmniejszonej odporności. Dlatego też zaczęto zwracać się w stronę poprawy właściwości powłoki niklowej, która jest międzywarstwą, aby ona zwiększała odporność korozyjną, a sama warstwa chromowa będzie jedynie odpowiedzialna za odporność na uderzenia. W tym celu należało zmniejszyć porowatość warstwy nakładanego niklu (rys. 3).

Znając właściwości niklu chemicznego oraz jego mocne strony, zwrócono uwagę na stop niklu z fosforem, który jest dużo bardziej drobnokrystaliczny, co zmniejsza możliwości powstawania porów (rys. 4) w nałożonej warstwie, co skutkuje zwiększeniem odporności korozyjnej.

Zastosowanie niklu chemicznego jest bardzo nieefektywne z powodów wysokich kosztów prowadzenia procesu: wysoka temperatura, szybkie starzenie się kąpeli (liczba wymian metalu w elektrolicie nie przekracza 5–8 zależnie od zastosowania), ochrona anodowa wykładziny wanny. Dlatego też podjęto kroki w poszukiwaniu elektrolitu, w którym otrzyma się błyszczącą powłokę nikiel-fosfor. Główne kryterium, jakim się kierowano, było uzyskanie wysokiej odporności korozyjnej przy jak najlepszym oddaniu podłoża detalu. Stosując powyższe argumenty, skupiono się na rozwiązaniach pozwalających uzyskać warstwę składających się z fosforu w przedziale 10–16%.

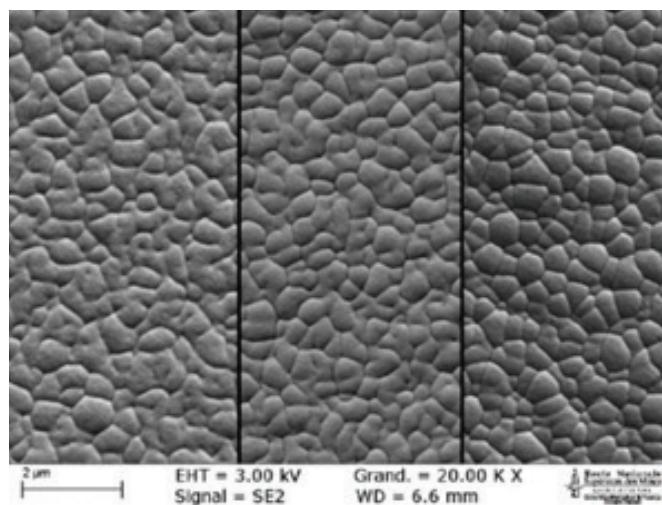


Rys. 2. Detale po 120 h w komorze solnej, wg PN-EN ISO 9227:2017-06. 1 – detale pokryte powłoką powstałą z chrom(III) w skali laboratoryjnej w firmie Galvano-Partners; 2 – detale pokryte produkcyjnie powłoką powstałą z chrom(III); 3 – detale pokryte powłoką z elektrolitu chromu(VI) produkcyjnie; 4 – detale sprawdzające – z partii, której wyniki były znane wcześniej



Rys. 3. SEM powłoki niklu nakładanej przy wykorzystaniu różnych gęstości prądowych: (a) 2 A/dm<sup>2</sup>, (b) 4 A/dm<sup>2</sup>, (c) 6 A/dm<sup>2</sup>, (d) 8 A/dm<sup>2</sup>, (e) i (f) są przybliżeniami (c) i (d) [2]

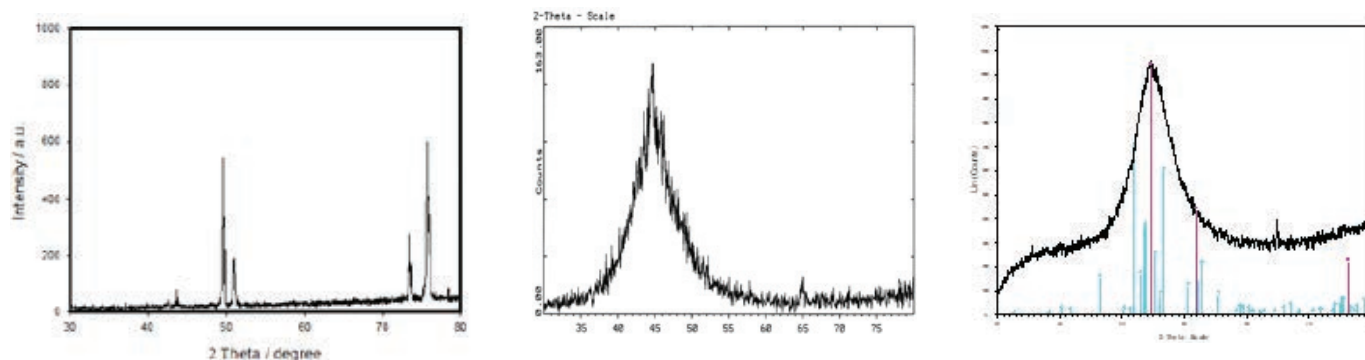
Do badania morfologii warstw wykorzystano analizę XRD. Na rys. 5 przedstawiono trzy różne dyfraktogramy: dla niklu nałożonego elektrochemicznie, powłoki stopowej nikiel-fosfor nałożonej chemicznie oraz powłoki stopowej nikiel-fosfor nałożonej technologią Niphos. Jak widać, refleksy są szersze i bardziej rozmyte w obu warstwach złożonych z powłoki sto-



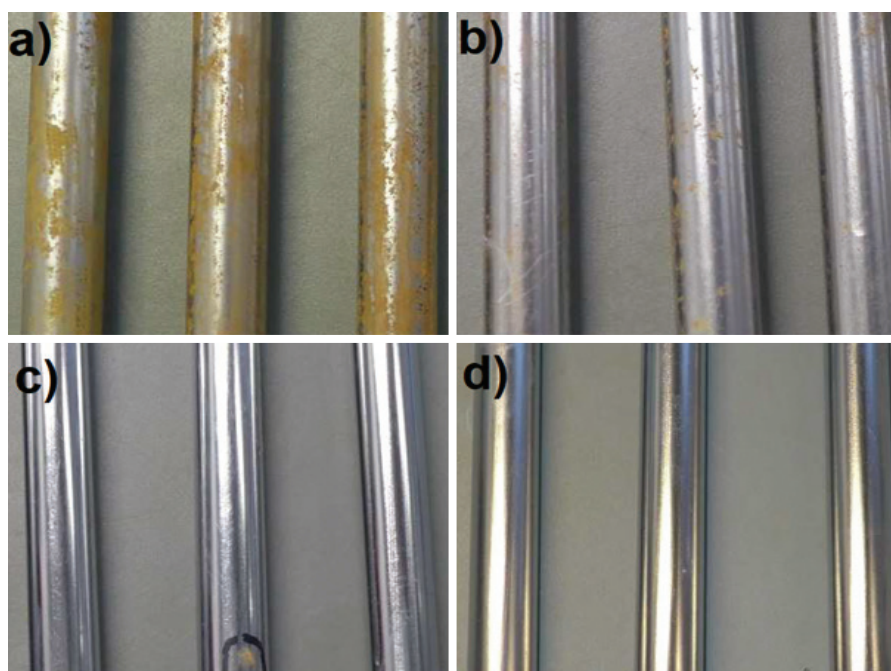
Rys. 4. Zdjęcia SEM powłoki nikiel-fosfor po wygrzewaniu w temp. 0, 1, 10 i 50°C/s. [3]

powej nikiel-fosfor, co wskazuje na to, że krystality są wielkości nanometrów, w porównaniu do czystej warstwy niklowej, której krystality są wielkości mikrometrów. Im mniejsze krystality tym mniejsze możliwości powstawania porów, co przekłada się na wyższą odporność korozyjną.





Rys. 5. Analiza XRD warstw: od lewej: niklu nałożonego galwanicznie, niklu chemicznego, warstwy nikiel-fosfor [4, 5]



Rys. 6. Porównanie odporności korozyjnej wg z PN-EN ISO 9227:2017-06. Detale: a) Cr(III)/Ni b) Cr(III)/NiP (4–6 μm) c) Cr(III)/NiP (6–8 μm) d) Cr(VI)/Ni

Wykonano testy korozyjne dla przygotowanych wcześniej detali, aby sprawdzić i porównać odporność korozyjną; wyniki przedstawiono na rys. 6. Po 120 h w komorze nie widać śladów korozji na detalach pokrytych powłoką nikiel-fosfor, chromem(III) nałożonych galwanicznie (8–10 μm) oraz na detalu kontrolnym pokrytym niklem i chromem sześciowartościowym (6–9 μm Ni). Na detalach z cieńszą powłoką nikiel-fosfor (4–6 μm) oraz chromem wystąpiły pierwsze widoczne ślady korozji, natomiast na detalach pokrytych niklem (6–8 μm) oraz chromem trójwartościowym pojawiła się czerwona rdza na całej długości detali.

Wstępne badania wskazują, że zastosowanie powłok stopowych nikiel-fosfor nakładanych galwanicznie może być rozwiązaniem problemów z odpornością chromu trójwartościowego, przy jednocześnie dużo mniejszych kosztach eksploatacji w porównaniu do niklu chemicznego. Jest to ciekawe rozwiązanie, które ma szansę w ciągu kilku lat stać się tak popularne jak obecnie powłoka niklowa, wykazując przy tym dużo lepsze właściwości fizykochemiczne.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] Praca zbiorowa. 2002. *Poradnik Galwanotechnika*. Krokosz Adolf, Socha Jan : 156-179. Warszawa, PWN.
- [2] Tengfei Xiang, Shibing Ding, Cheng Li, Shunli Zheng, Wei Hu, Jing Wang, Panjin Liu. 2016. "Effect of current density on wettability and corrosion resistance of superhydrophobic nickel coating deposited on low carbon steel". *Materials and Design* 114.
- [3] R. Cauchois, M. Saadaoui, J. Legeleux, T. Malia, B. Dubois-Bonvalot, K. Inal, J-C. Fidalgo. 2010. "Wire-bonding on inkjet-printed silver pads reinforced by electroless plating for chip on flexible board packages". *3rd Electronics System Integration Technology Conference ESTC* : 1-6.
- [4] Constantine T. Dervos, P. Vassiliou, J. Novacovich, C. Kollia. 2004. "Vacuum Heated Electroless Nickel Plated Contacts". *IEEE Transactions on Components and Packaging Technologies* 27 (1) : 131-137.
- [5] Magdy A.M. Ibrahim, Rasha M. Al Radadi. 2015. "Role of Glycine as a Complexing Agent in Nickel Electrodeposition from Acidic Sulphate Bath". *International Journal of Electrochemical Science* 10 : 4946 – 4971.





**ANNA KAZIMIERSKA**  
**TOMASZ SKOTNICKI**  
**WŁODZIMIERZ URBANIAK**



## Zastosowanie promotorów adhezji w systemie duplex

Zabezpieczanie wyrobów stalowych powłoką cynkową jest jedną z podstawowych metod antykorozyjnej ochrony stali, skuteczną zwłaszcza w łagodnych środowiskach korozyjnych. W przypadku wyrobów narażonych na działanie czynników atmosferycznych, szczególnie w sytuacji wysokiego poziomu zanieczyszczenia środowiska, zabezpieczenie takie nie zapewnia wystarczającej ochrony. Jednym ze sposobów rozwiązania problemu jest dodatkowe zabezpieczenie warstwą lakieru. Metoda zabezpieczania wyrobów stalowych jednocześnie poprzez powłokę cynkową oraz zewnętrzną powłokę lakierową jest znana jako system duplex [1].

Systemy duplex wykazują większą trwałość niż łączna trwałość powłok cynkowych i lakierowych stosowanych osobno. Taka ulepszona forma ochrony przed korozją przypisywana jest następującym zjawiskom, występującym łącznie, tworząc efekt synergii:

- ochronie katodowej zapewnianej przez cynk,
- blokowaniu defektów powłoki cynkowej przez produkty korozji cynku,
- barierze wytworzonej przez powłokę organiczną,
- właściwościom inhibitującym powłoki organicznej.

W systemach tego typu zasadniczym problemem jest odpowiedni dobór zestawu malarskiego oraz właściwe przygotowanie powierzchni cynkowej, szczególnie w kierunku zwiększenia adhezji powłoki organicznej do warstwy cynku. Niewłaściwe połączenie tych warstw może powodować szereg wad – m.in. mogą wystąpić pęcherze lub rozwarstwienia [2].

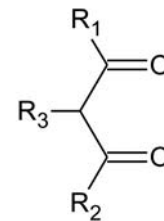
Znane metody przygotowania ocynkowanej powierzchni do malowania opisuje norma amerykańska [3]. Wśród metod chemicznych wymienione są takie metody jak: fosforanowanie, chromianowanie, wytworzenie kompleksowych warstw tlenkowych z zastosowaniem alkalicznych roztworów zawierających jony metali ciężkich, obróbka związkami fluoru.

Metody te, zwłaszcza chromianowe, uważane są za bardzo skuteczne, jednakże, głównie ze względów środowiskowych, intensywnie poszukuje się nowych, nietoksycznych substancji umożliwiających wytworzenie na powierzchni cynku warstwy konwersyjnej odpornej na korozję oraz zapewniającej organicznej powłoce malarskiej lepszą przyczepność.

### Inspiracje prac badawczych

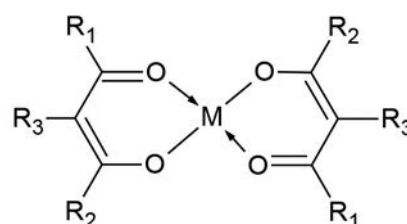
Jak wykazały badania prowadzone przez zespół prof. dr hab. W. Urbaniaka na Wydziale Chemii UAM oraz Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej UTP w Bydgoszczy, pochodne 1,3-dike-

tonów ( $\beta$ -diketonów), o ogólnym wzorze przedstawionym na rys. 1 mogą w znaczący sposób przyczynić się do polepszenia przyczepności polimerowych farb proszkowych na ocynkowanych powierzchniach i jednocześnie poprawić ich odporność antykorozyjną.



Rys. 1. Ogólna budowa  $\beta$ -diketonów. R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> – podstawniki alkilowe, aryłowe, krzemooorganiczne, alkenylowe itp.

Pochodne  $\beta$ -diketonów ze względu na swoją strukturę posiadają szereg bardzo interesujących i specyficznych właściwości [4]. Typowym przedstawicielem tej grupy związków jest pentano-2,4-dion (acetyloaceton), w którym obecne są dwie grupy karbonylowe rozdzielone grupą metylenową. Istotną właściwością takiego układu (1,3 - diketon) jest tautomeria keto-enolowa, tzn. występowanie ketonu i enolu w stanie równowagi. Ze względu na możliwość tworzenia struktury rezonansowej jako sześciocłonowego pierścienia, stała równowagi w przypadku  $\beta$ -diketonów jest silnie przesunięta w kierunku formy enolowej, czego bezpośrednią konsekwencją jest zdolność do tworzenia stabilnych kompleksów chelatowych z większością metali (rys. 2). Na równowagę keto-enolową wpływa szereg innych czynników, z których najważniejsze to polarność rozpuszczalnika oraz rodzaj i właściwości podstawników przy grupach karbonylowych i przy grupie metylenowej.

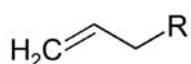


Rys. 2. Związek kompleksowy cząsteczki  $\beta$ -diketonu z jonem metalu

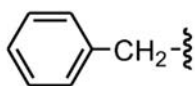
Ze względu na obecność dwóch grup karbonylowych rozdzielonych aktywną grupą metylenową,  $\beta$ -diketony są cennymi substratami w wielu syntezach chemicznych. Grupy karbonylowe mogą być wykorzystane do syntezy ketoimin (przez kondensację z aminami), tioketonów czy różnych związków heterocyklicznych (np. pochodne pirymidyny) [5]. Ponadto grupa metylenowa jest podatna na przyłączenie różnych podstawników organicznych, co znacznie poszerza możliwości aplikacyjne tak powstałych związków, nie powodując przy tym istotnych zmian aktywności cząsteczki w dalszych reakcjach [6,7]. Taka wysoka reaktywność  $\beta$ -diketonów umożliwia praktycznie dowolną modyfikację związku poprzez wprowadzenie podstawników nadających różne właściwości cząsteczce diketonu. Przykładowo podstawnik posiadający wiązanie nienasycone umożliwia polimeryzację związku. Wprowadzenie podstawników takich jak -OH, -COOH, -SO<sub>3</sub>H, -NH<sub>2</sub> itp. nadaje z kolei właściwości hydrofilowe, zaś podstawników alkilowych czy aromatycznych – właściwości hydrofobowe.

Można więc zaplanować syntezę pochodnych  $\beta$ -diketonu w taki sposób, aby otrzymać związek charakteryzujący się oczekiwanymi cechami, przy zachowaniu ich podstawowych właściwości, w tym możliwości tworzenia silnych, chelatowych kompleksów z metalami.

Biorąc pod uwagę opisane wyżej właściwości pochodnych  $\beta$ -diketonów, zespół badawczy firmy P.W. GALKOR sp. z o.o., postanowił je wykorzystać w branży galwanotechnicznej. Jednym z efektów jest opracowanie receptury komponentu, który zwiększa trwałość ocynkowanych wyrobów poddawanych malowaniu proszkowemu. Poniżej przedstawiono wyniki tych badań, które przeprowadzono z zastosowaniem benzylowej i allilowej pochodnej  $\beta$ -diketonu, gdzie podstawnikiem R<sub>3</sub> (we wzorze z rys. 1) były odpowiednio: grupa allilowa oraz grupa benzylowa, a R<sub>1</sub> i R<sub>2</sub> w obu przypadkach były grupami metyłowymi.



Rys. 3. Wzór strukturalny grupy allilowej



Rys. 4. Wzór strukturalny grupy benzylowej

### Stosowane materiały i zakres badań

Badania zostały przeprowadzone na próbkach stalowych typu S235 JR, o wymiarach 15 x 7 cm i chropowatości Ra 0,980  $\mu$ m.

Płytki stalowe ocynkowano elektrolitycznie zanurzeniową metodą galwaniczną w alkalicznej kąpeli cynkowej. Płytki cynkowane były na jednym wsadzie produkcyjnym w galwanizerni, po czym zmierzono grubość uzyskanych warstw cynkowych metodą fluorescencji rentgenowskiej EDXRF za pomocą urządzenia Fischerscope X-ray XDAL 237 (badanie zgodnie z normą DIN EN ISO 3497 ASTM B 568).

Po procesie cynkowania płytki zostały spasywowane następującymi komponentami:

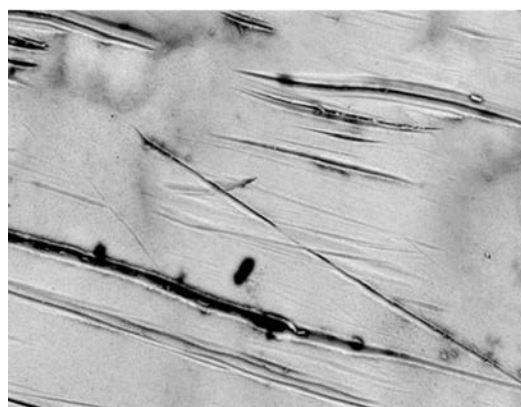
- pasywacja chemiczna oparta na związkach Cr<sup>3+</sup>
- pasywacja oparta na pochodnej allilowej  $\beta$ -diketonu (3-alliloacetyloacetonu)
- pasywacja oparta pochodnej benzylowej  $\beta$ -diketonu (3-benzylacetyloacetonu)

po czym część płytek została poddana badaniom, a pozostałe płytki zostały przekazane do malarni proszkowej w celu naniesienia powłoki organicznej. Szczegółowe warunki pasywacji są przedmiotem ochrony patentowej [8].

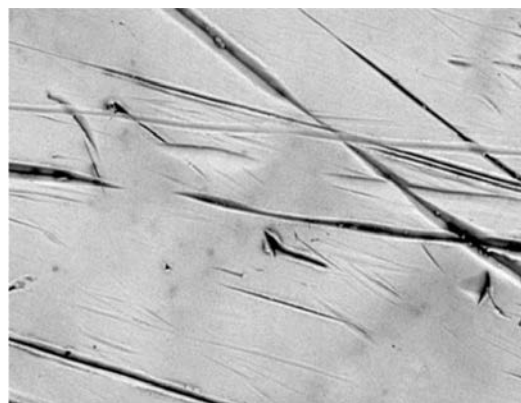
### Metodyka badań i wyniki

#### Analiza mikroskopowa

Za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego Hitachi SU3500, dokonano oceny mikrostruktury i morfologii powierzchni poszczególnych warstw. Poniżej zaprezentowano obrazy mikroskopowe przedstawiające mikrostruktury poszczególnych powierzchni.



Rys. 5. Zdjęcie mikroskopowe przedstawiające mikrostrukturę powierzchni cynkowej z warstwą konwersyjną opartą na pochodnej allilowej  $\beta$ -diketonu



Rys. 6. Zdjęcie mikroskopowe przedstawiające mikrostrukturę powierzchni cynkowej z warstwą konwersyjną opartą na pochodnej benzylowej  $\beta$ -diketonu

W porównaniu z powłoką cynkową otrzymywaną bez dodatków, powierzchnie zmodyfikowane warstwą konwersyjną opartą na pochodnych  $\beta$ -diketonów wykazują większą heterogeniczność.

Tabela 1. Wyniki analizy kąta zwilżalności powierzchni

Oznaczenie próbki/ zastosowana powłoka	Uśredniona wartość kąta zwilżania $\theta$ [deg]	Odchylenie standardowe	Charakter powierzchni
Powłoka cynkowa	87,2	$\pm 2,72$	Kąt zwilżania $< 90^\circ\text{C}$ charakter hydrofilowy
Powłoka cynkowa z konwersyjną warstwą opartą na $\text{Cr}^{3+}$	75,4	$\pm 3,37$	
Powłoka cynkowa z konwersyjną warstwą opartą na pochodnej allilowej $\beta$ -diketonu	110,8	$\pm 2,47$	Kąt zwilżania $> 90^\circ\text{C}$ charakter hydrofobowy
Powłoka cynkowa z konwersyjną warstwą opartą na pochodnej benzylowej $\beta$ -diketonu	101,4	$\pm 4,36$	

Tabela 2. Wyniki oceny przyczepności

Oznaczenie próbki/ zastosowana powłoka	Stopień złuszczenia wg PN-EN ISO 2409:2008	
	po wyschnięciu farby	po teście starzeniowym 720 h
Powłoka cynkowa z konwersyjną warstwą opartą na $\text{Cr}^{3+}$ zabezpieczona farbą poliesterową	0	2
Powłoka cynkowa z konwersyjną warstwą opartą na pochodnej allilowej $\beta$ -diketonu zabezpieczona farbą poliesterową	0	0
Powłoka cynkowa z konwersyjną warstwą opartą na pochodnej benzylowej $\beta$ -diketonu zabezpieczona farbą poliesterową	0	1

### Ocena kąta zwilżalności

Za pomocą goniometru KRUSS DSA 100E przeprowadzono badanie kąta zwilżania, wyniki zaprezentowano w tabeli 1.

Uzyskane wyniki wskazują, że modyfikacja pochodnymi  $\beta$ -diketonu zmienia charakter powierzchni z hydrofilowej na hydrofobową, organofilową, co powinno zwiększyć powinowactwo pomiędzy taką powierzchnią a organicznymi układami malarskimi.

### Przyczepność powłoki organicznej

Na płytach pomalowanych farbą poliesterową przeprowadzono metodą siatki nacięć test przyczepności powłoki zgodnie z normą PN-EN ISO 2409:2008 [9]. Oceny przyczepności powłoki dokonano na próbkach po wyschnięciu farby oraz na próbkach starzonych – poddanych testowi NSS zgodnie z normą PN-EN ISO 9227 [10].

Wyniki przedstawione w tabeli 2 wskazują, że przyczepność powłok malarskich po 720 godzinach testu starzeniowego, w przypadku powierzchni modyfikowanych  $\beta$ -diketonami jest znacznie lepsza niż w przypadku konwencjonalnie modyfikowanych powierzchni.

### Podsumowanie

Przedstawione wyniki badań jednoznacznie wskazują, że pochodne  $\beta$ -diketonów są dobrymi promotorami adhezji powłok organicznych do powierzchni cynkowej, co jest efektem specyficznych właściwości diketonów, gdzie atomy tlenu grupy 1,3-diketonowej łączą się z powierzchniowymi atomami cynku, natomiast grupa organiczna przyłączona do węgla metylenowego 1,3-diketonu ma wysokie powinowactwo do organicznych polimerowych powłok malarskich.

Wyniki badań kąta zwilżania jednoznacznie potwierdziły hydrofobowy charakter powierzchni wytworzonych z udziałem 3-podstawionych  $\beta$ -diketonów, co wpłynęło na ich znacznie wyższe powinowactwo do polimerowych powłok lakierniczych (malars-

kich), w odróżnieniu od hydrofilowych powierzchni metalicznych, w tym przypadku cynkowych.

Najwyższą przyczepność polimerowych powłok lakierniczych (malarskich) po badaniu mechanicznej utraty przyczepności na próbkach starzonych w komorze solnej wykazały powłoki cynkowe pokryte warstwami konwersyjnymi wytworzonymi z roztworu pasywacji opartej na pochodnej allilowej pentanodionu-2,4 (3-alliloacetyloacetonu).

### BIBLIOGRAFIA

- [1] Tatarek A., Nowicka-Nowak M. 2016. „Systemy duplex”. *Lakiernictwo Przemysłowe* 1 (99).
- [2] Cabanelas I, Collazo A, Izquierdo M, Novoa X, Perez C. 2007. „Influence of galvanized surface state on the duplex systems behaviour”. *Corrosion Science* 49: 1816-1832.
- [3] ASTM D 2092-95: Surfaces for Painting Standard Guide for Preparation of Zinc-Coated (Galvanized) Steel).
- [4] Urbaniak W., Jurek K., Witt K., Gorączko A. 2011. „Properties and application of diketones and their derivatives”. *Chemik* 65 (4) : 273-282.
- [5] Urbaniak W. 2001. „Krzemoorganiczne pochodne B-diketonów : synteza, właściwości i główne zastosowania”. *Wiadomości Chemiczne* 55 (9-10) : 859-882.
- [6] Staniszewski B., Urbaniak W. 2009. „A simple and efficient synthesis of 3-substituted derivatives of pentane-2,4-dione”. *Chemical Papers* 63(2), : 212-216.
- [7] Raissi H., Farzad F., Nowroozi A. 2005. „Vibrational assignment and structure of 3-(4-methoxyphenyl) pentane-2,4-dione”. *Journal of Molecular Structure* 752 : 130-143.
- [8] Skotnicki T., Kazimierska A., Urbaniak W. *Roztwór do wytwarzania warstwy konwersyjnej na ocynkowanych powierzchniach i sposób jego stosowania*, polski opis patentowy PL 238493 (2021).
- [9] PN-EN ISO 2409:2008 Farby i lakiery. Badanie metodą siatki nacięć.
- [10] PN-EN ISO 9227:2017-06 Badania korozyjne w sztucznych atmosferach. Badania w rozpylonej solance.



**Ecoclean: Nowa myjka EcoCcompact****– kompaktowa maszyna do wydajnego mycia rozpuszczalnikami i konserwacji****Mniejszy jednostkowy koszt mycia dzięki wyższej wydajności i niższemu zużyciu energii**

Dzięki takim cechom, jak duża pojemność wsadowa, poprawiona mechanika mycia czy regeneracja płynu myjącego, a także zoptymalizowana energetycznie technologia z wydajnym odzyskiem ciepła, nowa generacja maszyn EcoCcompact utrzymuje koszty czyszczenia na niskim poziomie, nawet gdy wymagania dotyczące czystości są wysokie. Niewielkie rozmiary i elastyczna zmiana między węglowodorami a modyfikowanymi alkoholami również przyczyniają się do doskonałej efektywności ekonomicznej i przyszłościowej koncepcji kompaktowej maszyny myjącej firmy Ecoclean.

Coraz wyższe wymagania dotyczące jakości komponentów i rosnąca różnorodność produktów wymagają coraz bardziej złożonych i wszechstronnych rozwiązań w sektorze mycia detali. Aby utrzymać konkurencyjność produkcji, ważne jest również zminimalizowanie zużycia zasobów i jednostkowych kosztów przy jednoczesnej maksymalizacji wydajności mycia. Najnowsza generacja ekonomicznej myjki rozpuszczalnikowej EcoCcompact została dostosowana do spełnienia tych wymagań. Kompaktowe rozwiązanie plug & play, które zajmuje zaledwie 3200 x 1600 x 2450 mm (dł. x szer. x wys.), umożliwia łatwą zmianę pomiędzy węglowodorami a modyfikowanymi alkoholami (rozpuszczalniki półpolarne) podczas bieżącej pracy bez konieczności przeprowadzania przebrojenia.

Maszyna jest wyposażona w dwa lub trzy w pełni zintegrowane zbiorniki zalewowe, każdy wyposażony w system filtracji na linii zasilającej i powrotnej w postaci filtrów workowych lub wysokowydajnych oraz w filtrację obiegową. Ta elastyczność umożliwia osiągnięcie optymalnych wyników w krótkich cyklach, od czyszczenia wstępnego i pośredniego do czyszczenia końcowego i konserwacji. Z jednej strony, standardowa średnica komory roboczej 550 mm zapewnia o dziesięć procent większy wsad niż inne konwencjonalne myjki w tym segmencie. Z drugiej strony, duża objętość zalewania oznacza, że części podczas procesu są całkowicie zanurzone w płynie myjącym. Ponadto, mocne pompy zalewowe z falownikami zapewniają nie tylko szybkie napełnianie i opróżnianie komory roboczej, ale również silny efekt czyszczenia mechanicznego podczas standardowego etapu mycia zalewowo-iniekcyjnego. Można go dodatkowo wzmocnić poprzez zintegrowanie opcjonalnego, sterowanego falownikiem napędu, który obraca i pozycjonuje detale do mycia w określony sposób.

Oprócz dużej pojemności i wydajnego mechanizmu myjącego, zoptymalizowana energetycznie technologia myjki EcoCcompact sprawia, że maszyna jest jeszcze bardziej ekonomiczna. Na przykład, drugi i trzeci zbiornik zalewowy ogrzewane są ciepłem odzyskanym z procesu destylacji. Doprowadziło to między innymi



Dzięki dużej pojemności wsadu, ulepszonej mechanice mycia i regeneracji płynu myjącego, a także optymalizacji energetycznej, EcoCcompact realizuje szeroki zakres zadań, od mycia wstępnego i pośredniego do końcowego i konserwacji – szybko, zgodnie z potrzebami i przy zminimalizowanych kosztach jednostkowych. Zdjęcie: Ecoclean

mi do znacznego zmniejszenia zużycia energii. Dzięki wydajnemu procesowi destylacji maszyna ma również imponująco niskie wymagania dotyczące rozpuszczalnika. Udało się to osiągnąć przez zainstalowanie jednostki destylacyjnej w pozycji pionowej, która nie wymaga prawie żadnych uchwytów montażowych. Jej konstrukcja zapobiega gromadzeniu się cieczy i brudu oraz wydłuża żywotność kąpiel.

Siedmioośmiowy panel dotykowy HMI oraz intuicyjne piktogramy gwarantują prostą, bezpieczną i szybką obsługę. Zintegrowana wizualizacja sprawia również, że śledzenie procesu i serwisowanie są łatwiejsze i bardziej intuicyjne.

Dzięki tym cechom EcoCcompact spełnia nie tylko wymagania fabryk o stosunkowo niskich zdolnościach produkcyjnych i zróżnicowanych wymaganiach, ale także dużych zakładów ze zdecentralizowanymi stacjami mycia.

Więcej informacji: [www.ecoclean-group.net](http://www.ecoclean-group.net)

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

## **BELSE** **Bezpłatne seminaria on-line – w listopadzie 2021 r.**

**Naprawy mechaniczne kompozytami polimerowymi, maszyn i urządzeń przemysłowych**

**29 listopada (poniedziałek)**, godz. 10:00

**Naprawy i wzmocnienie fundamentów, konstrukcji betonowych. Zabezpieczenia antykorozyjne i chemoodporne obiektów przemysłowych**

**30 listopada (wtorek)**, godz. 10:00

Jest możliwość przeprowadzenia szkoleń w innym terminie a także seminariów zakładowych dopasowanych do indywidualnych potrzeb. Kontakt: [szkolenia@belse.com.pl](mailto:szkolenia@belse.com.pl) Więcej informacji: [www.belse.com.pl/szkolenia](http://www.belse.com.pl/szkolenia)



POLSKIE  
STOWARZYSZENIE  
KOROZYJNE

### Bezpłatny webinar PSK

**„Farby proszkowe i ich zastosowanie”**

**6 grudnia 2021 r., godz. 9:00 - 10:30**

Tematyka spotkania:

1. Farby proszkowe i zakres ich zastosowania
2. Powłoki malarskie z farb proszkowych na wyrobach ocynkowanych zanurzeniowo – porównanie wymagań jakościowych GSB i Qualisteelcoat w odniesieniu do normy PN-EN 13438
3. Pytania i dyskusja

Zapisy: <https://psk.org.pl/konferencje-psk2>



### Bezpłatne wykłady on-line „Przyjazna Nauka” organizowane przez SITPChem w styczniu 2022 r.

Wykład / Temat	Data	Godz.	Wykładowca
Elektronika organiczna – rozwój i perspektywy	11.01.2022	17.00	dr inż. Małgorzata Czichy
Czy Wuhan zaskoczył naukowców. Pandemia covid-19 w dobie globalizacji	20.01.2022	17.00	dr Aneta Afelt
Czy energetyka wiatrowa jest naprawdę "zielona"?	25.01.2022	17.00	Stanisław Oczkiewicz

Wykłady odbędą się w trybie zdalnym. Należy zalogować się poprzez link podany każdorazowo przed wykładem na stronie: [www.sitpchem.org.pl](http://www.sitpchem.org.pl)



## Najbliższe wydarzenia pod patronatem EFC w 2022 roku



ACHEMA 2022

EFC Event nr 466

**Frankfurt n. Menem**  
**4–8.04.2022**

### ACHEMA 2022

Międzynarodowe Targi Inżynierii Chemicznej, Ochrony Środowiska i Biotechnologii Achema to najważniejsza europejska wystawa technik chemicznych, laboratoryjnych, sprzętu kontrolno-pomiarowego i biotechnologii.

Informacje:  
<https://www.achema.de/>

EFC Event nr 475

**Val di Fiemme, Włochy**  
**29.03–1.04.2022**

### Application of Electrochemical Techniques to Organic Coatings – AETOC 2022

Warsztaty AETOC obejmują tematykę związaną z najnowszymi osiągnięciami w zastosowaniu technik elektrochemicznych do badania i monitorowania powłok organicznych, oraz zagadnienia nowatorskich powłok hybrydowych żol-żel i kompozytowych o właściwościach samonaprawiających i antykorozyjnych.

Informacje: <https://webmagazine.unitn.it/en/evento/dii/97056/aetoc-2022>

EFC Event nr 477

**Chengdu, PR China,**  
**27–29.05.2022**

### 2022 International Conference on Corrosion Protection and Application (ICCPA2022)

Konferencja w językach angielskim i chińskim (możliwe tłumaczenie symultaniczne).

Zakres tematyczny:  
Ochrona przed korozją w przemyśle naftowym i gazowym, lotniczym, w środowiskach morskich, w energetyce jądrowej. Testowanie i monitorowanie korozji

Informacje: <https://iccpa.meeting.org/8823?lang=en>

EFC  
Event  
nr 472



### EUROCORR 2022 THE EUROPEAN CORROSION CONGRESS

**Berlin, Niemcy**  
**28.08.2022–1.09.2022**

Motto tegorocznego Kongresu brzmi: *Corrosion in a Changing World – Energy, Mobility, Digitalization.*

Zgłaszanie referatów do:

14.01.2022.

Wczesna rejestracja do:

31.05.2022

Kontakt:

[andrea.koehl@dechema.de](mailto:andrea.koehl@dechema.de)  
[jacqueline.luque@dechema.de](mailto:jacqueline.luque@dechema.de)  
[www.eurocorr2022.org](http://www.eurocorr2022.org)



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](mailto:customers@ppg.com)

## XIV Konferencja Polskiego Stowarzyszenia Korozyjnego PRAKTIKOR STAL-BETON'2021

**W dniach 20-22 października 2021 r. w Hotelu Willa Port w Ostródzie, odbyła się XIV Konferencja Polskiego Stowarzyszenia Korozyjnego pod nową nazwą: „PRAKTIKOR STAL-BETON'2021”.**

Uroczystego otwarcia Konferencji dokonała Prezes stowarzyszenia Agnieszka Królikowska. Powitała uczestników konferencji i przedstawiła sponsorów konferencji: firmy Sika, Graco, Jotun, CMCS. Patronat medialny objęły czasopisma: „Ochrona przed Korozją”, „Mosty”, „Lakiernictwo Przemysłowe”.

Po otwarciu spotkania Agnieszka Królikowska wraz z Wojciechem Sokólskim wręczyli Odznaki Wielkiego Korozjonisty, nadawane przez PSK osobom, które w swoim życiu zawodowym poświęciły się problematyce korozyjnej i w tym zakresie w znaczący sposób wsparły działalność stowarzyszenia. Laureatami za lata 2020-2021 zostali Maciej Wiśniewski z firmy SIKA oraz Leszek Augustyński (firma ROSA).

Minutą ciszy członkowie PSK uczcili pamięć zmarłego w kwietniu 2021 roku prezesa firmy Anticor z Wieliczki, Adama Bochenka.

Podczas **sesji plenarnej**, którą prowadzili Agnieszka Królikowska oraz Wojciech Sokólski zaprezentowano 3 referaty:

**Realizacja projektu „Przekop Mierzei Wiślanej”** – A. Małkiewicz, Urząd Morski w Gdyni.

Budowa drogi wodnej łączącej Zalew Wiślany z Zatoką Gdańską obecnie jest zaawansowana w 71%. Autor przedstawił ciekawe zagadnienia inżynierskie związane z tą inwestycją, dotyczące portu osłonowego, obiektów mostowych, śluzy, kanału żeglugowego, budynku kapitanatu i sztucznej wyspy. Inwestorem jest Urząd Morski w Gdyni, a przy realizacji pracuje ponad 500 osób.

**Polityka wodna i jej skutki** – J. Iwanicki. Autor, emerytowany Dyrektor Departamentu Zasobów Wodnych w Ministerstwie Środowiska, przedstawił ważne zagadnienia polityki wodnej.

**Makroekonomiczne otoczenie branży zabezpieczeń przed korozją – 2021** – A. Białecka (ZINKPOWER Szczecin Sp. z o.o.). Autorka omówiła najnowsze wskaźniki ekonomiczne dla przemysłu, kończąc optymistyczną konkluzją, że rok 2022 będzie dobry dla branży cynkowniczej.

W kolejnej sesji **Korozja i ochrona żelbetu** przedstawiono:

**Tunele i nie tylko** – R. Lewandowski (Biuro Projektowe Europrojekt Gdańsk Sp. z o.o.). Omówiono zagadnienia projektu i wykonawstwa m.in. przeprawy tunelowej pod Martwą Wisłą, budowy tunelu pod Świną, parku wodnego Suntago, mostu zwodzonego w Gdańsku Sobieszewie.

**Żywice epoksydowe i poliuretanowe w antykorozji żelbetu** – P. Danielewicz (Sto Sp. z o.o.). Autor omówił tematykę zastosowania żywic jako wykończenia powierzchni betonowej.

**Użytkowanie i naprawy betonu eksploatowanego w silnie agresywnym środowisku** – G. Adamczewski, P. Woyciechowski, P. Łukowski (Politechnika Warszawska). Przedstawiono warunki użytkowania betonów panujące w środowisku wysoce agresywnym, takim jak instalacje techniczne oczyszczalni ścieków.

**Zabezpieczenie konstrukcji narażonej na korozję betonu w środowisku morskim na przykładzie remontu nadbudowy nabrzeża w Porcie Północnym w Gdańsku** – T. Mioduszewski (BP AQUA-PROJEKT Sp. z o.o.), B. Baraniecka (NAFTOPORT Sp. z o.o.), R. Miotk (Pryzmat Sp. z o.o.). Referat dotyczył przypadku naprawy ściany odwodnej nabrzeża w Porcie Północnym w Gdańsku.

**Wytyczne projektowania zabezpieczeń antykorozyjnych drogowych obiektów inżynierskich. Wzorce i standardy rekomendowane przez Ministerstwo Infrastruktury, sygnowane WR-M-32** – omówił K. Saramowicz (Usługi Techniczno-Marketingowe), U. Paszek (IBDiM).

**Ekspertyza i projekt naprawy konstrukcji żelbetowej zabytkowego wiaduktu im. Ks. J. Poniatowskiego w Warszawie** – T. Kordjak (Diagnostyka i Naprawa Konstrukcji Sp. z o.o.). W referacie autor przedstawił przebieg badań i przyjęte metody napraw konstrukcji żelbetowej zabytkowego wiaduktu poddanego różnorodnym uszkodzeniom korozyjnym.

**Cynkowane zbrojenia konstrukcji betonowych** – A. Rusin (Ocynkownia Śląsk). Autor pokazał przykłady zastosowania cynkowanego ogniwo zbrojenia wraz z próbą odpowiedzi na pytanie, dlaczego cynkowanie stali zbrojeniowej jest skuteczne.

W drugim dniu konferencji, podczas sesji **Powłoki ochronne na stali** wygłoszono referaty:

**Zalecenia GDDKiA, Rozporządzenie Ministerstwa oraz nowe wymagania szybkich Kolei dot. zabezpieczeń antykorozyjnych** – L. Komorowski (IBDiM). Zabezpieczenia antykorozyjne są ważnym elementem w zapewnieniu trwałości budowli i jej bezpieczeństwa. Ich zaprojektowanie, wykonanie i nadzór wymagają wykwalifikowanej, specjalistycznej kadry. Efektem właściwego zaprojektowania i wykonania są duże oszczędności finansowe oraz korzyści ekologiczne.

**Zabezpieczenie konstrukcji podatnych pracujących w warunkach wysokiej abrazyj** – E. Kościńska (ViaCon Sp. z o.o.). Autorka przedstawiła zabezpieczenie konstrukcji przepustu wodnego z blach falistych narażonego na abrazyję na przykładzie zrealizowanego obiektu w Estonii.

**Rozwój gruntów cynkowych nowej generacji** – J. Kosior (Jotun Polska Sp. z o.o.). Testowany w różnych krajach Barrier 80 S - nowy epoksyd cynkowy o 80% zawartości cynku jest przyjazny w aplikacji i wydajny, odpowiedni dla każdego klimatu i regionu.

**Jak oceniać zniszczenia stali cortenowskich? Kiedy jednak malować?** – I. Kunce (IBDiM). Autorka omówiła zagadnienia związane ze stałą trudnordzewiejącą: właściwości, metody badań, wskazania do malowania.

**Analiza zachowania wybranych stali nierdzewnych w mediach używanych przy wzbogacaniu rud miedzi** – S. Kierepa (KGHM Polska Miedź S.A.), S. Krakowiak (Politechnika Gdańska).





Uczestnicy Konferencji

**Po co komu wodorocieńczone grunty wysokocynkowe** – M. Zubielewicz (SBŁ - IMPIB), A. Królikowska (IBDiM).

**Nowoczesne technologie farb pęczniących** – A. Kletkiewicz (BAL-TIC Investment TTK Sp. z o.o.)

**Obniżenie temperatury wewnątrz pomieszczeń dzięki zastosowaniu powłok lakierowych o dużym współczynniku odbicia promieniowania słonecznego** – E. Langer, M. Zubielewicz (SBŁ - IMPIB). Zastosowanie w wyrobach lakierowych pigmentów o wysokim współczynniku odbicia promieniowania w zakresie IR, a jednocześnie o selektywnej absorpcji promieniowania w zakresie VIS pozwala na otrzymywanie nowych funkcjonalnych systemów powłokowych, tzw. zimnych powłok, o dowolnej barwie. Powłoki te pozwalają na zapewnienie odpowiednich warunków mikroklimatycznych w budynkach inwentarskich, które to budynki są jednym z najistotniejszych czynników wpływających na chów zwierząt oraz na zwiększenie bezpieczeństwa przechowywania produktów (magazyny, chłodnie).

W trakcie **Sesji inspektorskiej** zaprezentowano:

**Niewdzięczna rola inspektora** – B. Noworyta (PSK)

**Pozornie niewinne zaniedbania przy pracach antykorozyjnych** – M. Jaczewski (PSK)

**Certyfikowanie wykonawców prac antykorozyjnych** – A. Brandt (Anticorr Gdańsk Sp. z o.o.). Zarząd Polskiego Stowarzyszenia Korozyjnego, na posiedzeniu 19.01.2021r. podjął decyzję o dokonywaniu oceny firm, wykonujących roboty antykorozyjne. Przedstawiono regulamin i procedurę oceny.

**Rzeczoznawcy PSK - 9 lat doświadczeń** – B. Noworyta (PSK)

**Nowe wymagania związane z uzyskaniem tytułu „Rzeczoznawcy PSK”** – B. Noworyta, M. Jaczewski (PSK).

Po zakończeniu sesji odbyła się dyskusja „Okrągłego Stołu”, podczas której uczestnicy skupili się na możliwościach przedstawienia problemu korozji w mediach, tak aby zaistniał on w świadomości społeczeństwa. Poruszanie problemu korozji w różnych publikacjach, prasie lokalnej i krajowej, mediach społecznościowych i na forach dyskusyjnych jest bardzo istotne ponieważ problemy korozji i ochrony przed korozją nie są dostatecznie znane.

Przedstawiono wiele ciekawych pomysłów. Jednym z najważniejszych postanowień było dołożenie starań, aby wyeksponować i zapewnić miejsce w gospodarce dla polskiego korozjonisty. Zagadnienie korozji warto przedstawiać już najmłodszym – cenne inicjatywy naszego środowiska dotyczyły także propozycji działań adresowanych do dzieci ze szkół podstawowych.

Trzeciego dnia konferencji odbyło się Walne Zgromadzenie członków PSK. Omówiono bieżące sprawy PSK i plany na przyszłość.

Konferencja dała możliwość zdobycia wiedzy technicznej z zakresu praktycznych zastosowań technologii przeciwkorozyjnych oraz wymiany doświadczeń pomiędzy inwestorami, projektantami, kadłą naukową, wykonawcami i producentami wyrobów i sprzętu, a przede wszystkim, była to szansa na bezpośrednie spotkanie po tak długim czasie. Prezentacje konferencyjne są dostępne dla członków PSK, po zalogowaniu, na stronie [www.psk.org.pl](http://www.psk.org.pl).

Kolejna konferencja planowana jest w czerwcu 2022 roku.

## Wydarzenia przeniesione na 2022 rok

12-14 July 2022

Krakow, Poland



**ETCC 2022**  
EUROPEAN TECHNICAL COATINGS CONGRESS

Coatings  
Inspirations

Since 1950

[www.etcc2022.org](http://www.etcc2022.org)

### ETCC 2022 European Technical Coatings Congress 12-14 lipca 2022 w Krakowie

Prezentacje dotyczą najnowszych osiągnięć naukowych i technicznych w tematyce:  
Farby. Lakiery. Surowce. Kleje. Materiały Budowlane. Materiały związane. Technologie i Innowacje.  
Ten prestiżowy kongres organizowany jest od 70 lat, teraz po raz pierwszy w Polsce.

#### Tu są Innowacje!

##### Wymierne Korzyści:

- **Sześć równoległych Sesji z referatami. Prezentacje Posterów.**

Program Kongresu ETCC2022 w:

[www.etcc2022.org/en/congress/congress-program](http://www.etcc2022.org/en/congress/congress-program)

- **Sesje Plenarne.**

Keynote speakers, prezentowani na stronie:

[www.etcc2022.org/en/congress/speakers](http://www.etcc2022.org/en/congress/speakers)

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

Rejestracja przez:

[www.etcc2022.org/en/congress/exhibition](http://www.etcc2022.org/en/congress/exhibition)

- **Sesja „Summer School”**

Program w:

[www.etcc2022.org/en/congress/summer-school](http://www.etcc2022.org/en/congress/summer-school)

Bliższe szczegóły na stronie kongresu:

[www.etcc2022.org](http://www.etcc2022.org)

W przypadku pytań proszę o kontakt, e-mail:

- [etcc2022@sitpchem.org.pl](mailto:etcc2022@sitpchem.org.pl)
- [koziel.jozef@gmail.com](mailto:koziel.jozef@gmail.com)

Jesteśmy w mediach społecznościowych:



#### UDZIAŁ W KONGRESIE

Rejestracja poprzez:

[www.etcc2022.org/en/registration](http://www.etcc2022.org/en/registration)

PUBLIKACJE wystąpień w czasopismach fachowych, szczegóły w:

[www.etcc2022.org/en/congress/publication-in-journals](http://www.etcc2022.org/en/congress/publication-in-journals)

#### Nagrody po 1000 Euro

przyznawane w kategoriach:

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



## Badania wpływu chlorków na korozję

Grupa naukowców z College of Engineering Uniwersytetu Stanu Oregon przeprowadziła badania przy użyciu symulacji z wykorzystaniem superkomputera w celu zaobserwowania w jaki sposób chlorki wywołują korozję.

Stal jest najpowszechniej stosowanym materiałem konstrukcyjnym, a skutki jej korozji negatywnie wpływają na ekonomię, środowisko i społeczeństwo. Zrozumienie procesu niszczenia warstwy pasywnej na stali pozwala na opracowanie skutecznych stopów i inhibitorów korozji, umożliwiając zwiększenie trwałości konstrukcji narażonych na działanie chlorków.

Zastosowanie w San Diego Supercomputer Center i Texas Advanced Computing Center komputerów o dużej wydajności obliczeniowej pozwoliło na wykorzystanie metod obliczeniowych do obserwowania roli chlorków w degradacji żelaza. Wykorzystanie komputerów Comet i Stampede 2 umożliwiło połączenie różnych analiz obliczeniowych i eksperymentów z wykorzystaniem elementów fizyki i chemii.

Zespół badawczy zaproponował czterostopniowy mechanizm depasywacji oparty na dynamicznej symulacji pól sił reakcji przy zastosowaniu metody zwanej teorią funkcjonałów gęstości (density functional theory) do badania strukturalnych, magnetycznych i elektronicznych właściwości cząsteczek zaangażowanych w proces korozji pod wpływem chlorków. Symulacje były także wspierane przez reaktywną dynamikę molekularną, co pozwoliło na dokładne modelowanie procesów chemicznych w nanoskali prowadzących do indukowania uszkodzenia warstw pasywnych.

Zespół stwierdził, że tworzące się na powierzchni metalu cztery związki, utworzone w trakcie czterech stadiów reakcji, zmniejszały stabilność powierzchni metalu i były zgodne z kolejnością tworzenia się związków powstających na powierzchni metalu w procesie depasywacji.

Energia tworzenia się wakansów Fe – to jest energia potrzebna do tworzenia wakansów powierzchniowych Fe przez usunięcie różnych związków utworzonych na powierzchni metalu – wskazuje, że związki tworzące się na powierzchni metalu z większą zawartością chloru łatwiej się roztwarzają, co sugeruje, że chlorki działają jako katalizator w procesie roztwarzania metalu. Rezultaty są zgodne z sugerowanym mechanizmem czterostopniowej reakcji i modelem wad krystalograficznych.

Wyniki badań zostały opublikowane w czasopiśmie *Nature, Materials Degradation*.

Na podstawie: PaintSquare News

## Pierwszy certyfikowany środek pomocniczy firmy BYK stosowany w elektrowniach wiatrowych

Firma BYK wprowadziła do swojego portfolio nowy środek pomocniczy BYK-C 8001, który otrzymał certyfikat niemieckiego towarzystwa klasyfikacyjnego Germanischer Lloyd, co oznacza, że producenci turbin wiatrowych mogą go stosować bez dodatkowych badań jako środek sprzęgający w swoich żywicach epoksydowych wzmacnianych włóknem szklanym.



Łopatkami wirnika turbiny wiatrowej wytwarzane są z tworzyw sztucznych wzmacnianych włóknem szklanym, a waga pojedynczej łopatki przekracza często 4 tony. Przy ogólnej tendencji zwiększania wydajności tych turbin przy ograniczonej powierzchni, na której są one posadowione, turbiny powinny być coraz większe, co wymaga dłuższych i cięższych łopatek. Nowy środek pomocniczy zwiększa wytrzymałość mechaniczną materiału, umożliwiając wykonanie dłuższych łopatek wirnika o takiej samej wadze. Rynek elektrowni wiatrowych wymaga stosowania certyfikowanych materiałów i surowców, a środek BYK-C8001 został pierwszym na świecie surowcem posiadającym certyfikat Germanischer Lloyd (DNV GL), niemieckiego towarzystwa klasyfikacyjnego o zasięgu globalnym.

Środek pomocniczy BYK-C8001 jest kopolimerem zawierającym reaktywne grupy powierzchniowo-czynne, poprawiające mechaniczne właściwości łopatek wirnika nawet o 60% oraz optymalizujące wytrzymałość mechaniczną i trwałość żywic we wzmacnianych włóknem szklanym łopatkach wirników, co potwierdziły wyniki testów zmęczeniowych.

Ten produkt firmy Byk może być stosowany także przy wytwarzaniu materiałów dla przemysłu motoryzacyjnego oraz lotniczego. Stosowanie tego środka pomocniczego przy produkcji łopatek wirników turbin wiatrowych nie wymaga zmiany otrzymanych już certyfikatów.

Na podstawie: Byk Press Release



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



## Czasopisma związane z tematyką korozji (cz. 7)



Tytuł: **Galvanotechnik**  
 Wydawca: **Eugen G. Leuze Verlag**  
 ISSN: **0016-4232**  
 Częstotliwość: **miesięcznik**

Czasopismo techniczne w języku niemieckim, wydawane od 1969 roku. Indeksowane w bazie Scopus. Treść obejmuje zagadnienia osadzania metali z roztworów wodnych (galwaniczne, bezprądowe). Omawiane są również równie etapy obróbki wstępnej i końcowej, takie jak szlifowanie, polerowanie, piaskowanie, a przede wszystkim czyszczenie i odtłuszczanie, odkamienianie, trawienie. W przypadku niektórych metali, takich jak tytan lub aluminium, ważne jest anodowanie, pasywacja lub zastosowanie powłok konwersyjnych. Te procesy pojawiają się regularnie w czasopiśmie, podobnie jak metalizacja

tworzyw sztucznych, proces o rosnącym znaczeniu w branży motoryzacyjnej. Z biegiem lat zawartość magazynu „Galvanotechnik” rozszerzyła się o nowsze technologie, takie jak procesy plazmowe, aplikacje cienkowarstwowe, postępy w powłokach organicznych oraz rosnące znaczenie technologii ochrony środowiska, recyklingu i wydłużania żywotności kąpeli procesowych.

W czasopiśmie artykuły naukowo-techniczne uzupełniane są wiadomościami o zaplanowanych spotkaniach branżowych oraz szczegółowymi raportami z tych, które już się odbyły.



Tytuł: **Corrosion and Materials**  
 Wydawca: **Australasian Corrosion Association,  
 Asian Pacific Materials and Corrosion Association**  
 ISSN: **1326-1932**  
 Częstotliwość: **dwumiesięcznik**  
 Czasopismo także dostępne on-line  
 Punkty ministerialne: 20 punktów (lista z 2019 r.)

Czasopismo *Corrosion and Materials* poprzednio wydawane było jako *Corrosion Australasia*.

Czasopismo publikuje artykuły obejmujące dyscypliny:

- Inżynieria biomedyczna
- Inżynieria materiałowa
- Inżynieria mechaniczna
- Inżynieria środowiska, górnictwo i energetyka
- Rolnictwo i ogrodnictwo
- Nauki chemiczne



Tytuł: **Biuletyn Galwanotechnika**  
 Wydawca: **Polskie Towarzystwo Galwanotechniczne**  
 ISSN: **2084-1078**

Czasopismo bezpłatne dla członków Polskiego Towarzystwa Galwanotechnicznego. Zawiera informacje Redaktora Naczelnego, aktualności, materiały z seminariów i konferencji PTG, przegląd publikacji z dziedziny galwanotechniki, wywiady ze specjalistami, informacje o konferencjach.

## 0 galwanotechnice publikowaliśmy:



### Nr 3/2021

Kilka słów o oczyszczaniu ścieków galwanicznych — GALVANO-PARTNERS, B. Gulbiński s. 82



### Nr 2/2021

Zrównoważone gospodarowanie odpadami niebezpiecznymi w przemyśle galwanotechnicznym w świetle założeń GOZ — J. Krupanek, M. Kalisz, s. 38



### Nr 12/2020

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



### Nr 11/2020

Zarządzanie substancjami uznanymi za niebezpieczne w sektorze galwanotechnicznym. Projekt Hazbref — J. Krupanek, M. Kalisz, B. Michaliszyn-Gabryś, M. Matejczyk, s. 369



### Nr 5/2020

Rozwój technologii pasywacji trójwartościowych w konsekwencji wzrostu świadomości środowiskowej — GALVANO-PARTNERS, M. Kołodziej, s.168



### Nr 4/2020

Nowoczesne cynkowanie alkaliczne MERLIN – wpływ struktury powierzchni na właściwości sfałdowanej powłoki — Technologie Galwaniczne, s.128



### Nr 2/2020

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



### Nr 11/2019

Aspekty ekologiczne nakładania powierzchniowych warstw ochronnych — G. Nawrat, s. 361

Powłoki galwaniczne w łączeniu materiałów trudnospalalnych. Cz. 2 Wpływ przygotowania powierzchni na przyczepność powłok galwanicznych na podłożach metalowych ulegających pasywacji — I. Ciepacz, Z. Mirski, K. Granat, R. Wróblewski, M. Socha, s. 364

Tajemnica Perskiej Baterii — N. Kanani, współpr.: A. Zielak, s. 382  
XVIII Konferencja „Galwanotechnika metali szlachetnych”, s. 384



### Nr 10/2019

Czarne wykończenie cynk-nikiel w produkcji elementów złącznych — GALVANO-PARTNERS, K. Józwiak, U. Lankswert, s. 346



### Nr 5/2019

Generacje pasywacji cynkowych powłok zanurzeniowych — GALVANO-PARTNERS, K. Józwiak, s. 183



### Nr 3/2019

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



### Nr 4/2018

Właściwości powłok cynkowych otrzymanych na stali S235JR w rozpuszczalniku eutektycznym chlorek choliny/mocznik zawierającym  $ZnCl_2$  — J. Winiarski, P. Brożyńska, s. 83



### Nr 3/2018

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



### Nr 3/2017

Powłoki galwaniczne w łączeniu materiałów trudno-spalalnych. Cz. 1. Wpływ przygotowania powierzchni na przyczepność powłoki galwanicznej do podłoża niemetalowego — Z. Mirski, I. Ciepacz, Z. Zimniak, K. Granat, T. Wojdat, s.166



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

## Wynalazki

### Biuletyn Urzędu Patentowego Nr 22/2021

#### Klej konstrukcyjny do stali i betonu

Twórcy: Byrdy Aleksander; Majka Tomasz; Pielichowski Krzysztof; Zeman Izabela; Lewicka Magdalena · Firma: Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki, Kraków · Zgłoszenie 433065, s. 14

#### Klej konstrukcyjny do stali i betonu

Twórcy: Byrdy Aleksander; Majka Tomasz; Pielichowski Krzysztof; Zeman Izabela; Lewicka Magdalena · Firma: Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki, Kraków · Zgłoszenie 433064, s. 14

### Biuletyn Urzędu Patentowego Nr 23/2021

#### Kompozyt warstwowy wzmacniany włóknami naturalnymi

Twórcy: Jachimowicz Jerzy; Niezgoda Tadeusz; Stanisławek Sebastian; Sławiński Grzegorz; Kędziński Piotr · Firma: Wojskowa Akademia Techniczna im. Jarosława Dąbrowskiego, Warszawa · Zgłoszenie 434150, s. 13

#### Laminat tytan-węgiel i sposób jego wytwarzania

Twórcy: Bieniaś Jarosław; Jakubczak Patryk; Ostapiuk Monika; Drożdżel Magda; Podolak Piotr; Dadej Konrad; Drozd Kazimierz · Firma: Politechnika Lubelska, Lublin · Zgłoszenie 437393, s. 13

#### Laminat tytan-szkło i sposób jego wytwarzania

Twórcy: Bieniaś Jarosław; Jakubczak Patryk; Ostapiuk Monika; Drożdżel Magda; Podolak Piotr; Dadej Konrad; Drozd Kazimierz · Firma: Politechnika Lubelska, Lublin · Zgłoszenie 437394, s. 14

#### Laminat magnez-szkło-węgiel i sposób jego wytwarzania

Twórcy: Bieniaś Jarosław; Jakubczak Patryk; Ostapiuk Monika;

Drożdżel Magda; Podolak Piotr; Dadej Konrad; Drozd Kazimierz · Firma: Politechnika Lubelska, Lublin · Zgłoszenie 437395, s. 14

#### Laminat magnez-szkło i sposób jego wytwarzania

Twórcy: Bieniaś Jarosław; Jakubczak Patryk; Ostapiuk Monika; Drożdżel Magda; Podolak Piotr; Dadej Konrad; Drozd Kazimierz · Firma: Politechnika Lubelska, Lublin · Zgłoszenie 437396, s. 14

#### Laminat tytan-szkło-węgiel i sposób jego wytwarzania

Twórcy: Bieniaś Jarosław; Jakubczak Patryk; Ostapiuk Monika; Drożdżel Magda; Podolak Piotr; Dadej Konrad; Drozd Kazimierz · Firma: Politechnika Lubelska, Lublin · Zgłoszenie 437402, s. 14 - 15

#### Laminat aluminium-szkło i sposób jego wytwarzania

Twórcy: Bieniaś Jarosław; Jakubczak Patryk; Ostapiuk Monika; Drożdżel Magda; Podolak Piotr; Dadej Konrad; Drozd Kazimierz · Firma: Politechnika Lubelska, Lublin · Zgłoszenie 437397, s. 15

#### Laminat aluminium-węgiel i sposób jego wytwarzania

Twórcy: Bieniaś Jarosław; Jakubczak Patryk; Ostapiuk Monika; Drożdżel Magda; Podolak Piotr; Dadej Konrad; Drozd Kazimierz · Firma: Politechnika Lubelska, Lublin · Zgłoszenie 437398, s. 15

#### Laminat aluminium-szkło-węgiel i sposób jego wytwarzania

Twórcy: Bieniaś Jarosław; Jakubczak Patryk; Ostapiuk Monika; Drożdżel Magda; Podolak Piotr; Dadej Konrad; Drozd Kazimierz · Firma: Politechnika Lubelska, Lublin · Zgłoszenie 437399, s. 15-16

#### Laminat magnez-węgiel i sposób jego wytwarzania

Twórcy: Bieniaś Jarosław; Jakubczak Patryk; Ostapiuk Monika; Drożdżel Magda; Podolak Piotr;

Dadej Konrad; Drozd Kazimierz · Firma: Politechnika Lubelska, Lublin · Zgłoszenie 437392, s. 16

#### Żeliwo szare na odlewy motoryzacyjne oraz sposób kształtowania struktury geometrycznej powierzchni żeliwa, zwłaszcza powierzchni odlewów motoryzacyjnych z tego żeliwa szarego

Twórcy: Orłowicz Antoni Władysław; Mroz Marek; Kupiec Bogdan; Jacek-Burek Magdalena; Radoń Magdalena; Pająk Dariusz; Wnuk Grzegorz · Firma: Politechnika Rzeszowska Im. Ignacego Łukasiewicza, Rzeszów · Zgłoszenie 433145, s. 21 - 22

#### Sposób oceny jednorodności tworzyw sztucznych

Twórcy: Kotulski Wojciech; Siłuch Szymon · Firma: KOTULSKI ZBIGNIEW Zakład Przetwórstwa Tworzyw Sztucznych INGREMIO-PESZEL, Bolesław · Zgłoszenie 433115, s. 28

#### Sposób oceny jednorodności rozmieszczenia biologicznie czynnych substancji, w tym nanocząstek, w elementach z tworzyw sztucznych

Twórcy: Kotulski Wojciech; Siłuch Szymon · Firma: KOTULSKI ZBIGNIEW Zakład Przetwórstwa Tworzyw Sztucznych INGREMIO-PESZEL, Bolesław · Zgł.433116, s. 29

### Biuletyn Urzędu Patentowego Nr 24/2021

#### Sposób obróbki wykańczającej powierzchni pospawalniczych i narzędzie do realizacji tego sposobu

Twórcy: Dvirna Olha · Firma: Uniwersytet Morski w Gdyni, Gdynia · Zgłoszenie 433166, s. 11 - 12

#### Powłoka na bazie żywicy epoksydowej

Twórcy: Krzywiński Kamil; Sadowski Łukasz · Firma: Politechni-

ka Wrocławska, Wrocław · Zgłoszenie 433219, s. 17

#### Sposób wytwarzania bezizocyjanianowych hybrydowych nanokompozytów poliuretanowych

Twórcy: Pielichowski Krzysztof; Hebda Edyta; Ozimek Jan; Stachak Piotr; Łukaszewska Izabela · Firma: Politechnika Krakowska Im. Tadeusza Kościuszki, Kraków · Zgłoszenie 433127, s. 20

#### Sposób pomiaru grubości i kinetyki narastania warstewek produktów korozji na powierzchni metalu, zwłaszcza w rurociągach transportujących medium korozyjne

Twórcy: Banaś Jacek; Lelek-Borkowska Urszula; Gruszka Maciej; Oponowicz Adrian · Firma: WODOCIĄGI MIASTA KRAKOWA SA, Kraków · Zgłoszenie 436562, s. 28

### Biuletyn Urzędu Patentowego Nr 25/2021

#### Sposób i narzędzie do cięcia oraz formowania na zimno elementów tłoczonych z blach cienkich

Twórcy: Kiełtyka Robert · Firma: PLAST-MET AUTOMOTIVE SYSTEMS sp. z o.o., Olkusz · Zgłoszenie 433250, s. 10

#### Sposób wytwarzania warstwy ochronnej z efektem optycznym na powierzchni przedmiotów metalowych

Twórcy: Godlewski Marek; Pietruszka Rafał; Witkowski Bartłomiej · Firma: Instytut Fizyki Polskiej Akademii Nauk, Warszawa · Zgłoszenie 433282, s. 14

#### Sposób wytwarzania powłok antyalergicznych na powierzchni przedmiotów codziennego użytku

Twórcy: Godlewski Marek; Pietruszka Rafał; Witkowski Bartłomiej · Firma: Instytut Fizyki Polskiej Akademii Nauk, Warszawa · Zgłoszenie 433284, s. 14





Zapraszamy do zapisania się na nasz newsletter na stronie  
[www.ochronapredkorozja.pl](http://www.ochronapredkorozja.pl)



## Prenumerata na 2022 rok



### Rodzaje prenumeraty rocznej:

#### • prenumerata papierowa + wysyłka

**504,00 zł brutto + koszt wysyłki 36 zł brutto**

– całoroczna prenumerata wersji papierowej

#### • prenumerata cyfrowa

**504,00 zł brutto**

– całoroczna prenumerata wersji cyfrowej

Prenumerator otrzyma link aktywacyjny do zaprenumerowanego tytułu na podany w zamówieniu adres mailowy.

#### • prenumerata w wersji Pakiet PLUS

**762 zł brutto**

– całoroczna prenumerata wersji papierowej + całoroczna prenumerata wersji cyfrowej + dostęp do archiwalnych treści czasopisma „Ochrona przed Korozją” (od 2004 roku) na Portalu Informacji Technicznej [www.sigma-not.pl](http://www.sigma-not.pl)

Prenumerator otrzyma link aktywacyjny do zaprenumerowanego tytułu na podany w zamówieniu adres mailowy.

#### • cena pojedynczego egzemplarza poza prenumeratą:

**44,00 zł brutto**

Prenumeratę można zamówić:

mailem: [prenumerata@sigma-not.pl](mailto:prenumerata@sigma-not.pl)

poprzez Internet: [www.sigma-not.pl](http://www.sigma-not.pl)

telefonicznie: 22 840 30 86 lub 22 840 35 89

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

dokonując wpłaty na konto:

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

w redakcji: tel. 32 231 02 24

e-mail: [redakcja@ochronapredkorozja.pl](mailto:redakcja@ochronapredkorozja.pl)



We protect and  
 beautify the world™

**Piękno, trwałość,  
 bezpieczeństwo**

ul. Łużycka 8A  
 81-537 Gdynia  
 tel. 58 774 99 00  
 fax 58 774 99 01  
[customers@ppg.com](mailto:customers@ppg.com)



**PLANOWANIE • WYKONANIE • MONTAŻ • URUCHOMIENIE • SERWIS • INNOWACJE**



GALWANOTECHNIKA – na tym się znamy! | **galkor**

- Linie galwaniczne
- Linie do cynkowania ogniowego
- Neutralizatory ścieków
- Systemy odzysku wody technologicznej
- Układy filtracji
- Urządzenia galwaniczne
- Innowacyjne technologie
- Systemy sterowania
- Nowoczesne laboratorium



P.W. GALKOR Sp. z o.o.  
 Ul. Aleje Wolności 1 A, 86-010 Koronowo  
 tel.: (+48 52) 382 07 70  
 e-mail: [urządzenia@galkor.pl](mailto:urządzenia@galkor.pl)  
[technologie@galkor.pl](mailto:technologie@galkor.pl)  
[laboratorium@galkor.pl](mailto:laboratorium@galkor.pl)

