

tom 64
12•2021
grudzień

PL ISSN 0473-7733
e-ISSN 2449-9501

cena 44 zł (w tym 8% VAT)

MIESIĘCZNIK

ochrona przed korozją

**Corrosion
Protection**



WYDAWNICTWO
SIGMA-NOT



20
lat

GEHOLIT
POLSKA Sp. z o.o.

SYSTEMY POWŁOK ANTYKOROZYJNYCH

**Stawiamy na jakość.
Innowacyjne i ekologiczne
systemy powłok
antykorozyjnych.**

GEHOLIT POLSKA Sp. z o.o.

www.geholitpolska.pl
www.geholit-wiemer.de





PRENUMERATA

2022

Sprawdź
PAKIET!

www.ochronaprzedkorozja.pl

WYDAWNICTWO SIGMA-NOT 

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

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

ZESPÓŁ REDAKCYJNY/EDITORIAL STAFF:

Redaktor Naczelna: dr hab. inż. Małgorzata Zubielewicz
Z-ca Red. Naczelnej: mgr Małgorzata Śmieszek-Glanc
Redaktorzy tematyczni: prof. dr hab. inż. Janusz Flis, prof. dr hab. inż. Danuta Kotnarowska, dr inż. Agnieszka Królikowska, dr hab. inż. Ginter Nawrat, dr inż. Wojciech Sokółski, prof. dr hab. inż. Adam Żybura
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 Kozieł, *Polska*
dr inż. Agnieszka Królikowska, *Polska*
dr inż. Andrzej Królikowski, *Polska*
prof. Vesna B. Mišković-Stanković, *Serbia*
prof. Roman Nowak, *Finlandia*
dr hab. inż. Hanna Pokhmurska, *Niemcy*
dr inż. Tomáš Prošek, *Czechy*
dr Thadeus Schauer, *Niemcy*
dr inż. Wojciech Sokółski, *Polska*
prof. dr hab. inż. Maria Sozańska, *Polska*
prof. dr hab. inż. Bogdan Szczygieł, *Polska*
dr Judit Telegdi, *Węgry*
prof. dr hab. inż. Tadeusz Wierchoń, *Polska*
prof. dr hab. inż. Tadeusz Zakroczyński, *Polska*

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

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

Wersja papierowa czasopisma jest wersją pierwotną (referencyjną).



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

**WYDAWNICTWO
SIGMA-NOT**

WYDAWCA: Wydawnictwo Czasopism
i Książek Technicznych SIGMA-NOT

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

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

OGŁOSZENIA przyjmują:

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

OD REDAKCJI

Podsumowanie roku 2021 386

ARTYKUŁY NAUKOWE / RESEARCH ARTICLES

Tribokorozja jako efekt działania pary trącej w medium płynu synowialnego na przykładzie implantu – endoprotezy stawu biodrowego
Tribocorrosion as an effect of a pair of friction in synovial fluid, as exemplified by an implant – a hip joint endoprosthesis
— W. Stanek 387

Wpływ dodatków stopowych bizmutu i ołowiu na odporność korozyjną powłok cynkowych zanurzeniowych – Analiza stereologiczna i odporność korozyjna
Effects of bismuth and lead alloy addition on the corrosion behavior of hot-dip galvanized coatings – Stereological analysis and corrosion resistance
— L. Komorowski, A. Królikowska, Z. Gałajda 396

Jak oceniać zniszczenia stali kortenowskich? Kiedy jednak malować?
How to assess the damage of weathering steels? When do they need to be painted?
— I. Kuncze, A. Królikowska 405

WYDARZENIA

Szkolenia Instytutu Badawczego Dróg i Mostów w 2022 roku
– antykorozyjna stali i betonu 412
Bezpłatne wykłady on-line „Przyjazna Nauka” 412
Konferencja Polskiego Stowarzyszenia Korozyjnego w 2022 roku 413
Najbliższe wydarzenia pod patronatem EFC w 2022 roku 413

Z PRASY TECHNICZNEJ

Badania korozji zmagazynowanych odpadów nuklearnych 414
Powstawanie biofilmu i powłoki przeciwpoworostowe 414

WYDAWNICTWA

Czasopisma związane z tematyką korozji (cz. 8) 415

SPIS TREŚCI ZA ROK 2021

..... 416

SPIS AUTORÓW, LISTA RECENZENTÓW

..... 419

PROCEDURA RECENZJI, WSKAZÓWKI DLA AUTORÓW

..... 420

PRENUMERATA 2022

..... 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



Podsumowanie roku 2021

Wraz z niniejszym numerem kończymy rok wydawniczy 2021, a tym samym 64. rok wydawania „Ochrony przed Korozją”.

W bieżącym roku wydawania „Ochrony przed Korozją” opublikowaliśmy 36 prac naukowych i artykułów przedstawiających praktyczną stronę zagadnień ochrony przed korozją oraz 34 artykuły promocyjne. Na naszych łamach omawialiśmy także nowości z branży, ciekawe pozycje książkowe, streszczenia artykułów z zagranicznej prasy technicznej, wydarzenia i wynalazki. Cyklicznie zamieszczamy informacje o czasopismach zajmujących się tematyką korozyjną. Po raz pierwszy wydaliśmy numer o temacie wiodącym: *farby ogniochronne*. Łącznie wydrukowaliśmy 420 stron, podobnie jak w kilku poprzednich latach. Nasze artykuły promujemy w wysyłanym co miesiąc newsletterze, na Portalu Informacji Technicznej: www.sigma-not.pl, w newsletterze i na stronie SITPChem, na stronie PSK.

Bazy danych i ewaluacja

Zgodnie z nowym Komunikatem MEiN z 1. grudnia 2021 r., w sprawie wykazu czasopism naukowych i recenzowanych materiałów z konferencji międzynarodowych, za publikację w „Ochronie przed Korozją” autorzy otrzymują 40 punktów.

Komunikat i wykaz dostępne są pod adresem: <https://www.gov.pl/web/edukacja-i-nauka/komunikat-ministra-edukacji-i-nauki-z-dnia-1-grudnia-2021-r-w-sprawie-wykazu-czasopism-naukowych-i-recenzowanych-materialow-z-konferencji-miedzynarodowych>

Od listopada 2017 roku nasze czasopismo jest indeksowane w Web of Science, w bazie Emerging Sources Citation Index, prowadzonej przez Clarivate Analytics. Od roku 2019 jesteśmy indeksowani w bazie Scopus. W wyniku zakończonej ewaluacji Index Copernicus za 2020 r. czasopismo uzyskało ICV 98,29.

Wydarzenia branżowe w 2021 roku

W pierwszej połowie roku nie odbyło się praktycznie żadne spotkanie „na żywo”, rozwój pandemii na to nie pozwalał. Sytuację wykorzystali organizatorzy szkoleń *on-line*, przynajmniej w ten sposób umożliwiając spotkania i szkolenia. Polskie Stowarzyszenie Korozyjne zorganizowało bardzo ciekawe webinary: *Pożytki z korozji* – w marcu, *Krótką historią ochrony przed korozją* – w kwietniu, *Budowanie ceny zabezpieczeń antykorozyjnych w dobie galopujących kosztów surowców, wysokich kursów walutowych i w warunkach pandemii COVID19* – w maju, *Farby proszkowe i zakres ich stosowania* – w grudniu.

Warto wspomnieć o zorganizowanej wspólnie przez PSK i amerykańską organizację AMPP konferencji *on-line* pod nazwą *FireCORR*. Ta międzynarodowa konferencja, poświęcona farbom ogniochronnym spotkała się z zainteresowaniem uczestników i ciepłym przyjęciem.

SITPChem kontynuuje cykl bezpłatnych zdalnych wykładów pod nazwą *Przyjazna nauka*. Terminarz najbliższych spotkań publikujemy na stronie 410.

Międzynarodowy Kongres Eurocorr ponownie odbył się w bieżącym roku w formule *on-line*.

Udało się także zorganizować kilka konferencji w tradycyjnej formule, były to: Targi *ITM Industry Europe* (31.08–3.09),

VII Międzynarodowe Sympozjum Cynkownicze *Najlepsze technologie cynkowania ogniowego* (1–3.09), Konferencja Polskiego Towarzystwa Galwanotechnicznego *Innowacyjność i rozwój w galwanotechnice* (1.10), *Forum Nowoczesnych Technologii Malowania* (6–8.10), Targi *Expo-Surface* (19–21.10), Konferencja Polskiego Stowarzyszenia Korozyjnego *PRAKTIKOR STAL BETON'2021* (20–22.10).

Prenumerata

Serdecznie zapraszamy do odnowienia prenumeraty naszego czasopisma na następny rok. Potrzebne informacje publikujemy na III stronie okładki. Najprościej można odnowić bądź zamówić prenumeratę, dzwoniąc do redakcji lub dokonać zakupu na Portalu Wydawcy: <https://www.sigma-not.pl/prenumerata-czasopism-wydawnictwa-sigma-not.html>.

Polecamy wersję prenumeraty Pakiet PLUS, która zawiera, oprócz prenumeraty papierowej, prenumeratę *on-line* wraz z dostępem do archiwalnych treści czasopisma „Ochrona przed Korozją” (począwszy od 2004 roku) na Portalu Informacji Technicznej www.sigma-not.pl

Podziękowania

Zespół redakcyjny serdecznie dziękuje Autorom, Recenzentom, Radzie Naukowej i Współpracownikom za rok wspólnej pracy. Dziękujemy Prenumeratorom i Czytelnikom za wsparcie i zaufanie, za to, że możemy być obecni w ich życiu zawodowym.

Zbliżają się święta Bożego Narodzenia i Nowy Rok, już drugie w trudnych warunkach pandemii. Niech te Święta przyniosą Państwu spokój, radość i dużo optymizmu. Przyjmijcie Państwo moc życzeń zdrowia, nadziei i sukcesów na najbliższy rok.

Zespół redakcyjny



WIKTOR STANEK

ORCID 0000-0001-9312-0500

FUCHS OIL CORPORATION (PL) Sp. z o.o., ul. Kujawska 102, 44-101 Gliwice

DOI: 10.15199/40.2021.12.1

Tribokorozja jako efekt działania pary trącej w medium płynu synowialnego na przykładzie implantu – endoprotezy stawu biodrowego

Tribocorrosion as an effect of a pair of friction in synovial fluid, as exemplified by an implant – a hip joint endoprosthesis

Idealny materiał implantu endoprotezy stawu biodrowego powinien mieć elastyczność modułu kości, wysoką odporność na korozję i zużycie oraz doskonałą biokompatybilność. Aby osiągnąć maksymalną wydajność i trwałość implantu, producenci używają różnych materiałów do różnych części implantu. Korozja odgrywa znaczną rolę w uwalnianiu jonów metali, jednak zarówno zużycie (proces mechaniczny) jak i korozja (proces chemiczny) działają synergistycznie („tribokorozja”) w obecności płynu maziowego/synowialnego bogatego w białko. Ta interakcja powoduje generowanie złożonych produktów degradacji. Gdy dwa metale stykają się ze sobą i przechodzą proces trybologiczny (zużycie przez tarcie lub fretting), zużyty materiał w postaci gruzu zostaje uwolniony z ich węzła par trących. Są to cząstki zużycia mechanicznego lub produkty korozji i/lub jony metali. Ogólnie rzecz biorąc, tribokorozja jest procesem nieodwracalnym, skutkującym transformacją/degradacją materiału z wynikającą zmianą funkcji mechanicznej urządzenia. Wynika to z synergicznej interakcji mechanizmów ślizgowych, ściernych, frettingu, korozji szczelinowej i galwanicznej prowadzących do mechanicznej zmiany implantu. Tribokorozja systemów biologicznych jest trudna do przetestowania ze względu na złożoność struktury powierzchni i dużą liczbę zaangażowanych procesów. Odkrycie efektu synergicznego może wnieść wiele istotnych informacji na temat powstawania biotribowarstw, ich struktury i jednorodności na powierzchni implantu oraz wszelkich korzystnych (lub szkodliwych) efektów

Słowa kluczowe: tribokorozja, fretting, płyn synowialny, endoproteza stawu biodrowego, implant

An ideal hip joint endoprosthesis material should have bone module flexibility, high corrosion and wear resistance, and excellent biocompatibility. To achieve maximum implant performance and durability,

manufacturers employ different materials for different parts of the implant. Corrosion plays an important role in the release of metal ions, however both wear (mechanical process) and corrosion (chemical process) act synergistically („tribocorrosion”) in the presence of protein-rich synovial fluid. This interaction generates complex degradation products. When two metals come into contact with each other and undergo a tribological process (wear by means of friction or fretting), the waste material is released as debris from the friction pair. These are wear particles or corrosion products and / or metal ions. In general, tribocorrosion is an irreversible process, resulting in the transformation / degradation of material, and leading to a change of the mechanical function of a device. This is due to the synergistic interaction of sliding and abrasive mechanisms, fretting, crevice and galvanic corrosion leading to a mechanical change of the implant. Tribocorrosion of biological systems is difficult to analyse due to surface structure complexity and a large number of processes involved. The discovery of the synergistic effect can provide much important information on the formation of biotribolayers, their structure and uniformity on the implant surface and any beneficial (or harmful) effects.

Keywords: tribocorrosion, fretting, synovial fluid, hip joint endoprosthesis, implant

1. Wprowadzenie

Zasadniczym wymogiem każdego wyrobu medycznego jest to, że musi być biokompatybilny. Implant musi przywrócić funkcję bez działania niepożądanego lub przewlekłej reakcji zapalnej w organizmie. W tym względzie wybór materiałów użytych w implantacji jest kluczem do integralności urządzenia. Ponadto wymagania strukturalne implantu są określane za pomocą oceny oczekiwa-

Mgr inż. Wiktor Stanek jest absolwentem Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej. Ukończył studia podyplomowe Bezpieczeństwo w użytkowaniu i zarządzaniu substancjami chemicznymi na Wydziale Chemii Uniwersytetu Łódzkiego (2011). Obecnie studiuje Biomateriały – materiały dla medycyny na Wydziale Inżynierii Materiałowej i Ceramiki na AGH w Krakowie. Pracuje w FUCHS OIL CORPORATION na stanowisku Specjalista Analityk / Inżynier serwisu środków obróbkowych. Specjalizuje się w obróbce powierzchni materiałów inżynierskich i biomedycznych.

E-mail: Wiktor.Stanek@FUCHS.com

■ Otrzymano / Received: 21.04.2021. Przyjęto / Accepted: 31.05.2021

nych naprężeń fizjologicznych, które różnią się w zależności od anatomii, masy ciała i aktywności fizycznej. Analizy tych naprężeń mają kluczowe znaczenie dla pewności, że wybrany materiał ma odpowiednie właściwości mechaniczne, takie jak moduł sprężystości i naprężenie plastyczne, a także odporność na pękanie, złamanie, zmęczenie oraz zużycie.

Tribologia znana jest jako nauka o interakcji powierzchni w ruchu i obejmuje wiele pojęć, takich jak tarcie, zużycie i smarowanie [1]. Znaczenie tribologiczne wykonania sztucznego stawu biodrowego jest dobrze znane w praktyce klinicznej. W rzeczywistości, chociaż artroplastyka biodra jest uważana za jeden z głównych sukcesów chirurgii ortopedycznej, zużycie nadal pozostaje kwestią krytyczną, która ogranicza żywotność implantu do 10-15 lat.

2. Budowa endoprotezy stawu biodrowego

Nowoczesna proteza stawu biodrowego to system modułowy składający się z elementu udowego i panewki. Zwykle element udowy jest zbudowany z trzpienia i głowy. Wydłużona część trzpienia protezy zostanie włożona do trzpienia kości udowej, a część górna ma stożkową szyjkę, która łączy się z głową (kulka) (Rys. 1).

Połączenia szyi i głowy są znane jako modułarne złącza stożkowe. Podobnie komponent panewki jest modułowy. Typowa konstrukcja modułowa panewki będzie zawierała metalową osłonę, przymocowaną do kości miednicy za pomocą śrub oraz polietylenową wyściółkę, która łączy się przegubowo z głową kości udowej. Obecnie komponenty sztucznych protez biodra obejmują: wysoko usieciowany polietylen o ultra wysokiej masie cząsteczkowej, stopy kobaltowo-chromowo-molibdenowe, stopy tytanu, stop cyrkonu i niobu, stal nierdzewną, tantal, ceramikę lub konstrukcje metalowo-ceramiczne. Przykładowo: stop kobaltowo-chromowo-molibdenowy CoCrMo jest używany jako materiał głowy kości udowej stawu biodrowego, ponieważ ma doskonałą wytrzymałość i odporność na zużycie. Trzpień kości udowej stawu biodrowego jest zazwyczaj wytwarzany ze stopu Ti (dzięki wysokiej wytrzymałości i ze zbliżonym do kości modułem elastyczności), a wspomniana panewka jest wykonana z UHMWPE wysokocząsteczkowego polietylenu [2].

3. Płyn synowialny

a) Skład:

Skład płynu synowialnego jest bardzo złożony i zmienny w czasie eksploatacji [3]. Zasadniczo składa się z wody, dwutlenku węgla, tlenu oraz elektrolitów: jony (Na^+) i (Cl^-), jony wodorowęglanowe (HCO_3^-), niewielkie ilości potasu, wapnia, magnezu, fosforanu, siarczany i jonów kwasu organicznego, a także zawiera złożone związki organiczne: fosfolipidy, cholesterol, naturalne tłuszcze, białka, glukozę i aminokwasy. Większość białek w składzie płynu synowialnego to albuminy, a w mniejszych ilościach występują makroglobuliny i fibrynogen.

b) Właściwości:

Ciecz synowialna posiada właściwości cieczy nienewtonowskiej o dużej lepkości. Zmiany lepkości cieczy synowialnej wraz z prędkością ścinania oraz ciśnienia są jej cechą charakterystyczną, gdzie współczynnik lepkości nie jest stałą, a płyn nie jest linowo lepki. Płyn maziowy ma właściwości reopeksyjne tzn. lepkość wzrasta, a płyn gęstnieje w okresie ciągłego obciążenia lub lepkość maleje podczas ruchu ścinającego. W normalnych warunkach pozakomórkowy płyn ustrojowy jest lekko zasadowy pH 7,4. Gdy implant jest wkładany chirurgicznie do organizmu człowieka, środowisko jest bardzo zakłócone. Krwaki mogą gromadzić się wokół implantu, co powoduje obniżenie pH. Niskie pH zwykle



Rys. 1. Modułowy system implantu endoprotezy stawu biodrowego [2].

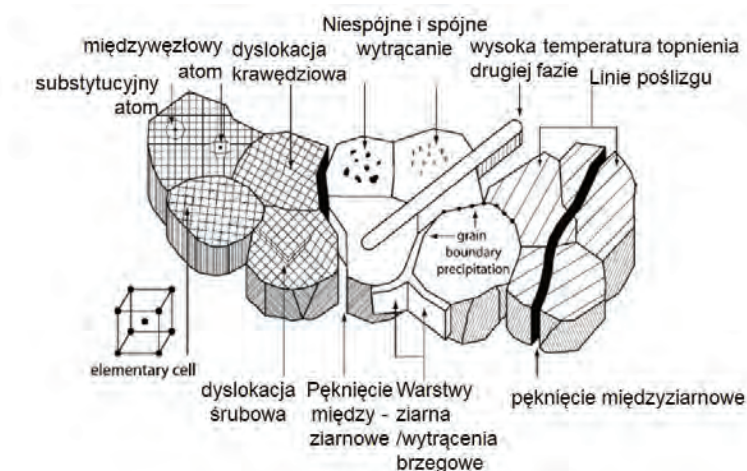
Fig. 1. Modular hip replacement implant system [2].

utrzymuje się kilka tygodni, do momentu, gdy krwiak się wchłonie.

Przede wszystkim płyn synowialny odpowiada za tzw. smarowanie połączeń. W celu ochrony konstrukcji stawu po poddaniu dużemu ścisnaniu, dostarcza on składniki odżywcze do chrząstki. Istnieją dowody na to, że płyn ten pomaga regulować wzrost komórek maziowych oraz zawiera również komórki fagocytarne, które usuwają drobnoustroje i zanieczyszczenia wynikające z normalnego zużycia stawu [3].

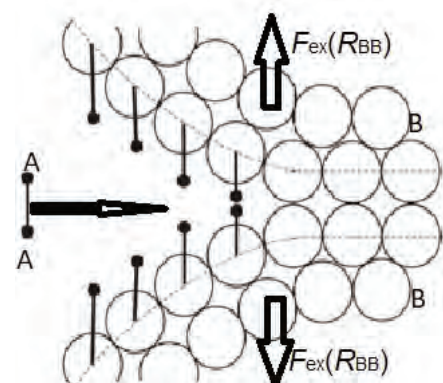
c) Funkcja biosmarowania

Nie ma jednej zwartej teorii, która wyjaśniałaby w prosty sposób proces smarowania w stawie naturalnym. Istnieje jednak zgodność co do tego, że małe tarcie w stawie tłumaczy kilka mechanizmów. Fosfolipidy w płynie synowialnym są molekułami samoorganizującymi się, a pod obciążeniem tworzą bardzo zorganizowane układy. Molekuły fosfolipidów są nierozpuszczalne w środowisku wodnym i występują jako liposomy (micele odwrócone dwuwarstwowe) lub jako micele sferyczne – kuliste jednowarstwowe podatne na oddziaływanie z lubryciną i kwasem hialuronowym, dzięki czemu uczestniczą aktywnie w biosmarowaniu. Badania Hillsa oraz Robertsa i wynikające z nich prawidłowości pozwalają na sformułowanie nowego mechanizmu lamelarno-elektrostatycznego smarowania stawów naturalnych, który jest możliwy dzięki występowaniu dwuwarstw fosfolipidowych. Przemieszczające się dwuwarstwy ułatwiają proces smarowania i czynią go praktycznie beztarciowym. Mechanizm smarowania biologicznych powierzchni trących, które pokryte są ujemnie naładowanymi dwuwarstwami „PLs” (z ang. Phospholipides) z obecnym na powierzchni płynem maziowym, został określony jako mechanizm „lamelarno-odpychający”. Rozkład ładunku w polarnych cząsteczkach wody pozwala na ich udział w oddziaływaniu typu „ładunek elektrostatyczny – dipol” i oddziaływaniu poprzez wiązanie wodorowe. Odpychanie obserwowane między dwiema powierzchniami biologicznymi nie jest spowodowane istnieniem wielu warstw wody, lecz entropią odpychania krótkiego zasięgu. Warstwa wody silnie hydratuje ujemnie naładowane powierzchnie chrząstki, które w kontak-



Rys. 2. Typy defektów i źródeł cech mikrostrukturalnych związanych z procesem uszkodzeń występujących w układach metalowych – opracowanie na podstawie (Po Suresh, 1998) [2].

Fig. 2. Types of defects and sources of microstructural features related to the damaging process occurring in metal systems – based on (Po Suresh, 1998) [2].



Rys. 3. Modelowy schemat propagacji pęknięć z udziałem aktywnego środowiska – opracowanie na podstawie [6].

Fig. 3. Model diagram of crack propagation in active environment – based on [6].

cie ze składnikami błony maziowej zmniejszają tarcie istniejące pomiędzy powierzchniami chrząstki. Superhydrofilowa „inteligentna” powierzchnia wilgotnej chrząstki stawu, posiada kąt zwilżania 0° , natomiast powierzchnia dwuwarstwowa po wyschnięciu staje się hydrofobową monowarstwą o kącie zwilżania $\sim 100^\circ$. W wyniku suszenia następuje transformacja z zewnętrznej hydrofilowej dwuwarstwy na uporządkowaną hydrofobową monowarstwę. Proces ten, jak się okazuje, może być procesem odwracalnym. Osiągnąć to można poprzez zwiększenie stopnia wilgotności chrząstki. Dlatego materiał chrząstki, w oparciu o zwilżalność powierzchni, można zaliczyć do grupy materiałów „inteligentnych”. Przeprowadzone badania chrząstki stawowej z osadzonymi na niej dwuwarstwami fosfolipidowymi dobrze pokazują, że w procesie delipidyzacji dochodzi do zużycia się powierzchni stawowej – usuwane są dwuwarstwy fosfolipidowe. Wyraża się to wzrostem tarcia w stawie i jednocześnie następuje zmniejszenie kąta zwilżania jej powierzchni [4].

d) Inne środowiska

Do badań laboratoryjnych wykorzystuje się również inne środowiska tj: osocze krwi ludzkiej, serum krwi cielaka, sól fizjologiczną, cysteinę, kwas mlekowy, SBF (z ang. Simulated Body Fluid) z dodatkiem białek (np. krowiego), a także korzysta się ze sztucznych płynów – przykładowo: roztwór Tyrode’a, Hank’a, Ringera, Cigada, Michaelita, Homsysa, Earlsa, gdzie ogólnie mówiąc są to mieszaniny chlorków, fosforanów, węglanów, siarczanów i glukozy.

4. Defekty jako inicjacja uszkodzeń

W praktyce nie mamy do czynienia z materiałami idealnymi. Deformacja wynika z procesów produkcyjnych, takich jak cięcie, szlifowanie lub polerowanie zwykle stosowane w produkcji implantów metalowych. Może również powstać jako produkt tarcia i zużycia. Na przedstawionej ilustracji (Rys. 2) zebrano typy defektów i źródeł cech mikrostrukturalnych związanych z procesem uszkodzeń występujących w układach metalowych.

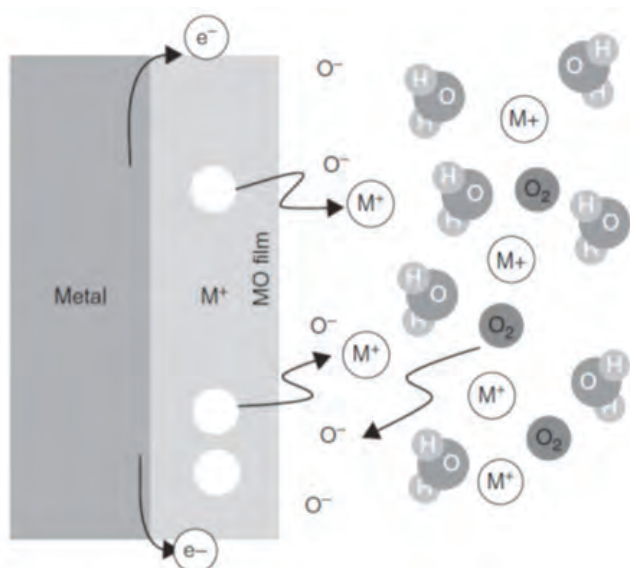
W każdym rzeczywistym materiale występują defekty makroskopowe jak np. pory, szczeliny czy wady na powierzchni. Wg modelu Griffith’a (model zapoczątkowania kruche pęknięcia w materiale) – w określonych warunkach rozpoczyna się niekontrolowane rozprzestrzenianie szczeliny o wielkości krytycznej tzn.

kruche pęknięcie [5]. Dla materiału, który pęka w sposób kruchy o jego wytrzymałości decyduje wytrzymałość teoretyczna (materiału litego) oraz wielkość występującego defektu. Ta wartość krytyczna (maksymalna) współczynnika intensywności naprężeń zwana jest odpornością na kruche pęknięcie K_{IC} . Kruche pęknięcie rozprzestrzenia się przez zerwanie międzyatomowych wiązań B–B z zaangażowaniem cząsteczek A2 zewnętrznego środowiska (Rys. 3). Zgodnie z teorią Griffith’a, fakt ten powoduje zmniejszenie wytrzymałości ciała stałego. Koncepcja adsorpcji indukowanej redukcji wytrzymałości ciał stałych (efekt Rebintera) jest oparta na istnieniu związku między wolną energią powierzchniową, która powstaje w wyniku złamania ciała stałego, a wytrzymałością ciała stałego [6]. Przy długotrwałym obciążeniu w ośrodku korodującym może następować „rozpuszczanie” metalu na czole wolno rozwijającego się pęknięcia.

5. Interakcje materiałów w parach tarcych

Od wielu lat wiadomo, że warstwy na stałych powierzchniach mogą wpływać na zachowanie mechaniczne ciała stałego. Czyli obecność warstw powierzchniowych w jakiś sposób zmienia charakter właściwości mechanicznych powierzchni stałej. Przedstawione fundamentalne wzajemne relacje, istniejące w obecności warstw powierzchniowych prowadzą do reakcji tribologicznych, ponieważ zależą od reakcji mechanicznych, czyli zachowania powierzchni brył [7].

Kramer w 1950 roku zaobserwował wpływ na zachowanie mechaniczne, związany z powstawaniem związków powierzchniowych. Powstałe powierzchnie, z deformacją, wyzwalały elektrony (zwane egzoelektronami) [7]. Egzoelektrony zapewniają niezbędną energię powierzchniową do tworzenia związków powierzchniowych, które następnie zmieniają mechaniczne zachowanie powierzchni ciał stałych. Badacze wyjaśnili, że emisja elektronów jest wynikiem interakcji chemicznej, a nie jak to Kramer wierzył, w wyniku deformacji lub mechanicznej obróbki powierzchni stałej [8]. Najbardziej znany przykład efektu usuwania powierzchni podczas odkształcania niemetali to efekt Joffego [9]. Joffe w latach 20-tych, zauważył, że kryształy halitu, takie jak chlorek potasu, mogą być bardzo plastyczne w wilgotnej atmosferze lub pod wodą, podczas gdy w suchym powietrzu były stosunkowo dość łatwo kruche i łamliwe. Wzrost plastyczności wynika z obecności wody na powierzchni stałej. Woda zatrzymuje powstawanie pęknięć, które są inicjowane na



Rys. 4. Schemat kontaktu powierzchni metalowej ze środowiskiem biologicznym i roztwarzania elektrochemicznego [15].

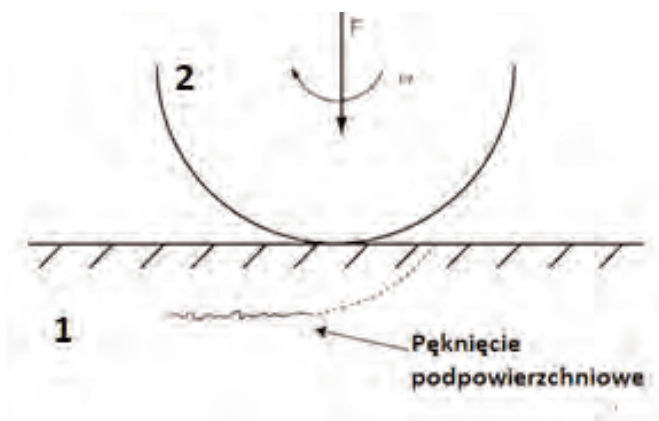
Fig. 4. Diagram: contact between metal surface and biological environment and electrochemical dissolution [15].

powierzchni. Hamuje również ruch pęknięć, w których pęknięcia są już obecne. Jest to w rzeczywistości zmiana twardości - zwiększenie plastyczności kryształu halitu w wyniku obecności warstwy powierzchniowej. W latach 30-tych Roscoe zauważył, że obecność tlenków na niektórych metalach, jak np. kadm, utwardziły powierzchnię [10]. Roscoe zaobserwował, że twardość metalu zmienia się przez obecność tlenku. W rzeczywistości nastąpił wzrost twardości warstw powierzchni metalowych (wzrost mikrotwardości) w obecności tlenku kadmu. Ten efekt został określony jako efekt Roscoe i objawia się w systemach trybologicznych w kontakcie ślizgowym, walcowaniu i pocieraniu. W 1930 roku rosyjski naukowiec Rebinder stwierdził, że obecność niektórych kwasów organicznych na powierzchniach ciał stałych wpływa zmniejszająco na powierzchnię ciała stałego i zmniejsza jego właściwości mechaniczne w tym mikrotwardość [11]. Efekt Rebinder'a polega na zmniejszeniu się gęstości energii powierzchniowej i tym samym sił napięcia powierzchniowego na brzegu fazy stałej w wyniku adsorpcji substancji powierzchniowo czynnej, głównie w przypadku materiałów kapilarno-porowatych. Na ściankach kapilar, mikroszczelin i na granicach ziarn fazy stałej materiału powstają mono- i polimolekularne warstwy cieczy - oddziaływanie tzw. ciśnienia rozklinowującego [12].

Atrybutem powierzchni technicznej jest jej interakcja ze środowiskiem. Zwłaszcza gazy i ciecze (elektrolity) mają tendencję do reagowania z metalowymi powierzchniami wytwarzającymi warstwy adsorbowane lub pasywne (Rys. 4).

Należy zauważyć, że środowisko biologiczne żywego organizmu nie jest stałe w czasie. Zmienność temperatury, składu chemicznego i stanu przepływu może mieć wpływ na strukturę filmu pasywnego. Ponadto, właściwości mechaniczne zarówno filmu, jak i materiału syplekiego mogą być zagrożone, wyjaśnia to efekt Rebinder'a, który zwraca uwagę na udział zaadsorbowanych aktywnych cząsteczek na powierzchni w rozprzestrzenianiu się pęknięć [12, 13]. Opisany kontakt jest dalej modyfikowany, gdy powierzchnia jest w ruchu, zwłaszcza gdy zaangażowane są zarówno siły ścinania, jak i normalne siły (Rys. 5). W tym przypadku warstwa powierzchniowa może zostać naruszona, przez elementy środowiska - małe cząsteczki, cząstki gruzu itp.

Taki stan jest określany w tribowarstwie i jest powszechny w metalu na metalowych protezach biodrowych. Elektrochemiczny cha-



Rys. 5. Schemat zużycia w wyniku propagacji podpowierzchniowych pęknięć: gdzie (1) warstwa powierzchniowa, (2) cząstki np. gruz [2].

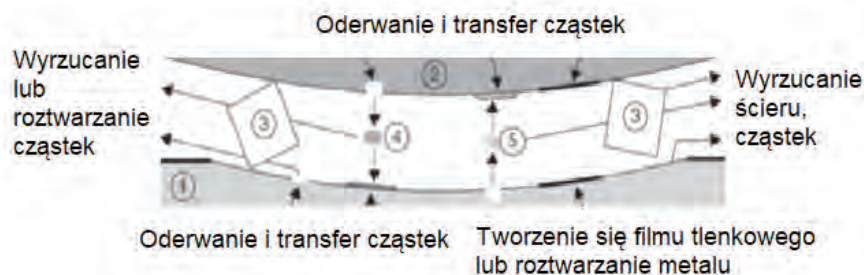
Fig. 5. Diagram: wear resulting from subsurface crack propagation, where (1) surface layer (2) particles e.g. debris [2].

rakter tribowarstwy, a tym samym jego wkład w ogólną degradację powierzchni, również zmienia się w zależności od rzeczywistego stanu powierzchni. W procesie korozji nie można uniknąć uszkodzeń, podczas (elektro)interakcji chemicznej ze środowiskiem, w przeciwieństwie do uszkodzeń mechanicznych, gdzie przykładowo możliwe jest usunięcie pierwotnej przyczyny [14].

Niezależnie od rodzaju pary trącej MOP (metal-polimer), MOM (metal-metal), COC (ceramika-ceramika) lub COP (ceramika-polimer), produkty degradacji są uwalniane z implantów w postaci nanocząstek i mikrocząstek metalu, polimeru lub ceramiki oraz jonów metalu do otaczających tkanek, jak również do odległych miejsc w ciele. Procesy zachodzące na granicy faz implant-organizm mają charakter molekularny i dotyczą najmniejszych cząstek, takich jak woda lub większych, takich jak proteiny. Środowisko biologiczne wywiera wpływ na powierzchnię implantu m.in. poprzez swój skład chemiczny oraz pH. Zgłoszono osteolityczne badania dotyczące mechanizmów toksyczności niezależnych cząstek metalu w odniesieniu do fibroblastów, makrofagów, limfocytów i osteoblastów [15]. Ponadto toksykolodzy, patolodzy i badacze kliniczni badali toksyczność produktów degradacji z różnych typów konstrukcji elementów protetycznych, takich jak Co, Cr, Ti, Al, V, cząstki polimerowe i ceramiczne. Problemy kliniczne związane z degradacją biomateriałów generują pytania: 1) jaka jest ilość materiału uwalnianego z implantu; 2) gdzie ten uwalniany materiał jest transportowany; 3) jaka jest forma chemiczna uwolnionych produktów degradacji; 4) co to są patofizjologiczne interakcje i jakie są konsekwencje takiej degradacji? Odpowiedzi na te dwa ostatnie pytania, w perspektywie długoterminowej, pozostają w dużej mierze nieznane [2]. Degradacja metalicznego biomateriału wynika ze zjawisk roztwarzania elektrochemicznego lub zużycia, ale najczęściej występuje w wyniku synergii połączenia tych dwóch.

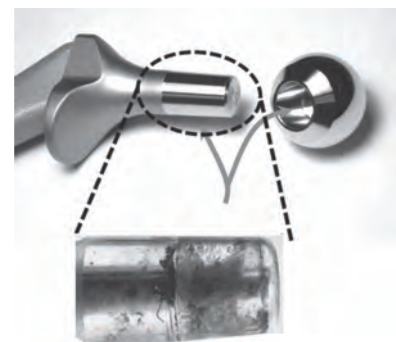
6. Proces tribokorozji

Tribokorozja to uszkodzenie powierzchni spowodowane połączonym efektem reakcji chemicznej, która osłabia materiał powierzchni oraz działanie mechaniczne, które w konsekwencji go usuwa. Usunięcie materiału powierzchniowego powoduje powstanie aktywnej świeżej powierzchni, która podlegałaby późniejszym reakcjom chemicznym ze środowiskiem [16 - 22]. Na poniższym schemacie przedstawiono ilustrację (Rys. 6), na której zaznaczono możliwe efekty, transferu cząstek, tworzenia się tlenków, rozpuszczania metalu i usuwania. Innymi słowy jest to efekt synergii mechanicznej i chemicznej - jako złożony proces



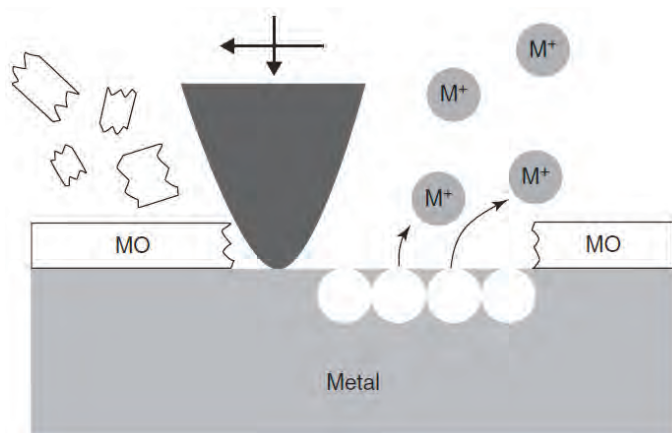
Rys. 6. Schematyczna ilustracja styku tribokorozyjnego dwóch (1 i 2) ciał metalicznych i cząstek ciernych „gruz” (3) trzeciego ciała, a także dodatkowe cząstki (4 i 5) oderwane z ciał (1 i 2) – opracowanie na podstawie [17].

Fig. 6. Schematic representation of a tribocorrosive contact area between two metallic bodies and abrasive particles “debris” of a third one – based on [17].



Rys. 7. Wygląd stożka „przed i po” całkowitej wymianie endoprotezy stawu biodrowego [15].

Fig. 7. The appearance of a head-neck taper “before and after” full hip implant replacement [15].



Rys. 8. Korozja - fretting jako połączone działanie, uszkodzenia warstw tlenku i przechodzenie jonów metali do roztworu [15].

Fig. 8. Corrosion – fretting as a combined process, oxide layers damaging and metal ions dissolution [15].

mechanochemiczny przebiegający pod wpływem tarcia w obecności środowiska korozyjnego [23]. Podczas gdy niektóre warstwy tlenków powierzchni na metalu chronią wnętrze przed zużyciem, niektóre tlenki powodują zniszczenie miękkiego metalu pod spodem [17].

Implanty modułowe zazwyczaj wykorzystują stożkowy trzpień, który pasuje odpowiednio do gniazda modułu stożek-główna, ułatwia wyrównanie i mocowanie ciernie. W normalnych warunkach obciążenia, zamocowanie osiągnięte między dwiema powierzchniami jest stabilne. Jednak na złączu stożka z główką może dochodzić do luki w połączeniu. W przypadku zginania występuje w stożku poślizg proksymalno-dystalny, a następnie towarzyszący mu fretting. Podobnie, szczelina może zostać utworzona, jeśli otwór - kąt stożka - jest za duży lub za mały. Degradacja tego połączenia w implantach modułowych świadczy o występującej cząstkowej korozji i produktach zużycia tkanki otaczającej implant (Rys. 7). Taka biologiczna odpowiedź zapalna może ostatecznie doprowadzić do utraty masy kostnej wokół implantu lub wypłukiwania jonów metali implantu do wnętrza organizmu. Uważa się, że proces korozji jest połączonym wynikiem naprężenia, ruchu i geometrii szczeliny na połączeniu stożkowym co skutkuje ciągłym rozpadem i ścieraniem warstwy pasywnej, powodując bardziej ujemny (anodowy) potencjał powierzchni [15].

Moduły endoprotezy implantu stawu biodrowego i kość udowa łączą się tworząc trzy węzły par tarcowych, gdzie mogą zachodzić odpowiednie procesy; głowa-panewka (korozja i zużycie przez

tarcie), szyjka-głowa (korozja modułowa, zarówno korozja galwaniczna i fretting) i trzpień-kość (korozja - fretting) [22]. W idealnym wszczepie implantu, złącze głowa-panewka powinno mieć płynny ruch trybologiczny, nie wytwarzać zanieczyszczeń i być biologicznie obojętne. Pozostałe dwa złącza nie powinny mieć żadnego ruchu i powinny być biologicznie obojętne. Jednakże te złącza mogą doświadczać mikropęknięć w organizmie (np. podczas aktywności fizycznej pod obciążeniem), co ostatecznie prowadzi do procesu fretting-korozji (Rys. 8).

Fretting-korozja jest rodzajem zjawiska tribokorozji, które występuje podczas powtarzających się cyklicznych mikroruchów. Może to prowadzić do poważnych uszkodzeń stykających się powierzchni.

7. Badania i ich wyniki

Ze względu na synergii korozji i zużycia, niezbędne jest połączenie eksperymentalne korozji i zużycia do określenia, w jaki sposób każdy parametr systemu wpływa na działanie trybologiczne. Typowa sekwencja badań przechodzi od laboratorium, poprzez symulowane połączenia do testu in vivo, podczas gdy złożoność warunków testowania wzrasta. Ogólnie rzecz biorąc, po opracowaniu nowego materiału, powinien on najpierw spełniać określone normy w badaniach korozji, zanim zostanie rozważony do badań trybologicznych [16].

Testy trybologiczne polegają na zastosowaniu tribometru, w którym dwa ciała są zestawione razem w ruchomym węźle tarcowym (para tarcza) w kontrolowanych warunkach. Typowa konfiguracja składa się z płaskiej powierzchni (dysk lub tarcza), która jest szorowana przez przeciwciężło o kształcie szpilki, kulki lub pierścienia. Elementy pary tarczej są kontrolowane po teście, poprzez analizę parametrów utraty wagi lub objętości i topografii powierzchni. Często prowadzone są badania trybologiczne biomateriałów w symulowanych płynach (SBF), w wodnym środku smarnym (elektrolicie), w których uwzględnia się kształt gruzu i wielkość cząstek, co pozwala określić wpływ korozji. Specjalne rodzaje tribometrów – symulatory, pozwalają na testowanie skomplikowanych geometrii rzeczywistych implantów w symulowanych warunkach fizjologicznych. Obecnie stosuje się symulatory stawu biodrowego zapewniające dobrą prognozę długoterminowej skuteczności klinicznej. Przykładowo powierzchnię analizowanego implantu jej skład, topografię, można określać przy zastosowaniu pomiaru współrzędnościowej maszyny, która umożliwia trójwymiarowe porównanie geometrii wytartej powierzchni z wzorcem.

Modyfikacja powierzchni lub obróbka powierzchniowa pozwala na najbardziej efektywną redukcję uszkodzenia przez tribokorozję.

Tabela 1. Podsumowanie danych dotyczących powłok powierzchniowych analizowanych pod kątem łagodzenia tribokorozji – opracowano na podstawie [16].
Table 1. Summary of surface coatings considered for mitigation of biotribocorrosion – based on [16]

Metoda wytworzenia	Warstwa powłoki osadzona na mat. podłoża / grubość	Materiał podłoża	Materiał przeciwciała	Płyn / warunki symulacji testu	Test – para trąca	Wyniki	Odwołanie
PA-PVD	a-C/a-C:Ti (multiwarstwa) ~1.8 μm	Ti6Al4V (tarcza)	Al ₂ O ₃ (kulka)	Czysta woda	Kulka-tarcza	Dobre przyleganie. Odporność 5 · 10 ⁶ cykli bez awarii	[25]
PVD (rozpylanie magnetyczne)	a-C/a-C:Ti (multiwarstwa) ~2.1 μm	Ti6Al4V (dysk)	Si ₃ N ₄ (kulka)	roztwór Hank'a	Kulka - dysk	Doskonałe właściwości mechaniczne i bardzo ulepszone właściwości tribologiczne w porównaniu z a-C pojedynczej warstwy. Niski współczynnik tarcia.	[26]
PA-PVD	DLC 2 μm	ASTM F1537-08 (CoCr)	ASTM F75/98	surowica bydlęca roztwór 25%	Symulator stawu biodrowego (wielosiowy)	DLC (z ang. Diamond Like Carbon) zmniejsza zużycie do 5 razy.	[27]
PVD	DLC (multiwarstwa) 2–3 μm	Ti6Al4V (tarcza)	WC (kulka)	Brak danych	Kulka – tarcza	Mniejsze zużycie, a także zmniejszona ilość wytwarzanych zanieczyszczeń o większych rozmiarach.	[24]
PE-CVD	a-SiNx/DLC (warstwa) 350/650 nm	316 L (tarcza)	Al ₂ O ₃ (kulka)	1% roztwór NaCl	Kulka-tarcza	Zwiększona odporność na korozję i zapewnia wysoką odporność na zużycie. Niski współczynnik tarcia.	[28]
PA-PVD	CrN 3.75 μm	ASTM F1537-08 (CoCr)	ASTM F75/98	surowica bydlęca roztwór 25%	Symulator stawu biodrowego	CrN zmniejsza zużycie do 55 razy.	[27]
PVD	CrNi <10 μm	CoCrMo	CoCrMo	25% serum cielęce w 0.1% (g/m ³) Azjdu sodu	Symulator stawu biodrowego	Zużycie zmniejszone o 80% . Zmniejszenie ilości uwalniania jonów o 73% Cr i 98% Co.	[29]
PVD	CrTi 2.4–4.2 μm	Ti6Al4V (tarcza)	Al ₂ O ₃ (kulka)	0.9% roztwór NaCl	Kulka-tarcza	Zmniejszenie zużycia i korozji nawet o 40 razy	[30]
PVD	FeCrNi 2.3–3.0 μm	AISI 316 L (tarcza)	Al ₂ O ₃ (kulka)	0.89% roztwór NaCl	Kulka-tarcza	Zwiększenie zawartości Cr, powoduje znaczne zmniejszenie straty materiałowej całkowitej powierzchni.	[31]
Stop po obróbce cieplnej	Ta/TaC/Ta2C (warstwa) 0.3–1 μm	CoCrMo (dysk)	Al ₂ O ₃ (kulka) Polietylen (szpilka)	surowica bydlęca roztwór 25%	Kulka-dysk; Szpilka-dysk	Twardość wzrosła ponad dwukrotnie w odniesieniu do stopów bez obróbki cieplnej. Wyrażna poprawa zużycia i odporności. Mniejsza objętość zużycia o około jeden rząd wielkości.	[32]
Obróbka cieplna	TaxC1–x (pojedyncze i wielowarstwy, 500–600 nm)	Co–Cr–Mo (dysk)	Al ₂ O ₃ (kulka) Polietylen (szpilka)	surowica bydlęca roztwór 25%	Kulka-dysk; Szpilka-dysk	Niższy współczynnik tarcia, większa odporność na zużycie.	[33]
PVD	TiN TiNbN TiCN	316 L (dysk)	UHMWPE szpilka	Albumina surowicy bydlęcej w roztworze Hank'a	szpilka-dysk	Dobra biokompatybilność. Zmniejszone zużycie w obecności albuminy w surowicy bydlęcej.	[35]
PA-PVD	TiN/CrN (multiwarstwa 3.25 μm)	ASTM F1537-08 (CoCr)	ASTM F75/98	surowica cielęca roztwór 25%	Symulator stawu biodrowego	(TiN/CrN) 3 do 8 razy zmniejsza zużycie.	[27]

Głównym celem modyfikacji powierzchni jest obniżenie współczynnika tarcia i zapobieganie uwalnianiu się jonów i cząstek gruzu. Dodatkowe funkcję, którą można rozważać to zapobieganie rozwojowi bakterii i polepszanie ogólnej biokompatybilności.

Modyfikacja powierzchni materiałów poprzez powlekanie obejmuje:

- fizyczne osadzanie z fazy gazowej (PVD), umożliwia kondensację powłoki z fazy gazowej, natomiast włączenie plazmy umożliwia jonizację prekursora powłoki, określane jako modyfikacja wspomaganą plazmą (PA-PVD), dzięki osadzaniu w niższych temperaturach zapobiega się zmianom mikrostruktury podłoża;

- chemiczne osadzanie z fazy gazowej (CVD), polegające na wprowadzeniu prekursora w stanie gazowym, gdzie zachodzi reakcja chemiczna między prekursorem a substratem na powłoce, proces ten wzmocniony plazmą określany jest jako (PE-CVD);

- termiczne rozpylanie, polegające na wyrzucaniu podgrzanego lub stopionego materiału cząstki z dużą prędkością na podłoże, stopione sole wytwarzają powłokę poprzez reakcję między podłożem a obecnymi jonami metali w soli.

W przedstawionych tabelach zebrano udokumentowane w literaturze badania, gdzie wyszczególniono materiały oraz test tribologiczny wraz z rezultatem rozważanych założeń,

Tabela 2. Podsumowanie danych dotyczących zabiegów obróbki powierzchniowej, analizowanych pod kątem łagodzenia tribokorozji – opracowano na podstawie [16].**Table 2. Summary of surface treatments considered for mitigation of biotribocorrosion – based on [16]**

Metoda wytwarzania	Modyfikacja materiału podłoża/ grubość powłoki	Materiał podłoża	Materiał przeciwciała	Płyn / warunki symulacji testu	Test – para trąca	Wyniki	Odwołanie
Utlenianie termiczne	utlenianie 7.5 µm	Ti6Al4V (tarcza)	UHMWPE (szpilka)	surowica bydlęca roztwór 25%	szpilka-tarcza	Współczynnik tarcia zmniejszył się o 77,6% podczas zużycia objętość zmniejszyła się o 68%.	[36]
Utlenianie termiczne	utlenianie 0.8–2.4 µm	CP-Ti Ti6Al4V (tarcza)	Al ₂ O ₃ (kulka)	0.89% roztwór NaCl	Kulka-tarcza	Zwiększa odporność na korozję i zużycie.	[37]
PIII (utlenianie)	utlenianie (10–15 nm)	Co28Cr6 (dysk)	Mo CoCr (kulka) UHMWPE (kulka)	Roztwór Hanka	Kulka-dysk	Zmniejszono współczynnik tarcia z 0,36 do poniżej 0,1. Wyniki wykazały znaczny spadek zużycia.	[38]
Plazmowanie	utlenianie 5 µm	CP-Ti (dysk)	GCr15 (kulka)	Na sucho	Kulka-dysk	Doskonałe właściwości mechaniczne i odporność na zużycie.	[39]
Utlenianie plazmowe	utlenianie 2–15 µm	CoCrMo (dysk)	Al ₂ O ₃ (kulka)	Syntetyczny płyn (SBF)	Kulka-dysk	Zwiększa oporność na zużycie oraz mikrotwardość.	[40]
PIII (nawęglanie)	nawęglanie 110–190 nm	Ti6Al4V (dysk)	Al ₂ O ₃ (kulka)	Na sucho	Kulka-dysk	Poprawa właściwości trybologicznych przy stężeniu węgla między 44 a 65% . Zwiększenie poślizgu.	[41]
Nawęglanie plazmą	nawęglanie <20 µm	ASTM F2581-07 (dysk)	WC (kulka)	Roztwór Ringer'a	Kulka-dysk	Podczas testu nawęglanie poprawiło: - odporność na zużycie w 140%; odporność na -fretting oraz znacznie zmniejszyło współczynnik tarcia.	[42]
PIII (azotowanie)	azotowanie 5 µm	CoCr (dysk)	Al ₂ O ₃ (kulka)	Syntetyczny Płyn (SBF)	Kulka-dysk	Poniżej 400°C w celu osiągnięcia optymalnego współmiernego działania pomiędzy niskim zużyciem a wysoką odpornością na korozję	[43]
Azotowanie plazmą	Azotowanie 2–8 µm	CoCrMo (dysk)	CoCrMo (kulka)	surowica bydlęca roztwór 25%	Kulka-dysk	Niższe zużycie, wyższa odporność na zużycie. Wartości twardości powiększone prawie 2razy	[44]
PIII (azotowanie)	CrN wytrącanie	CoCrMo (tarcza)	Si ₃ N ₄ (kulka)	Płyn syntetyczny (SBF)	Kulka-tarcza	Zwiększa właściwości twardości, odporności na korozję i tribokorozję. Zmniejsza współczynnik tarcia z 0,35 do 0,15.	[45]
Laserowe topienie powierzchni (LSM)	Topienie powierzchniowe <1199 µm	Ti6Al4V (dysk)	100Cr6 stalowa (kulka)	Płyn syntetyczny (SBF)	Kulka-dysk	Przez modyfikowanie powierzchni obniża się zużycie.	[46]
Modyfikacja laserem	Modyfikacja powierzchni 0.02–0.04 µm	CoCrMo (dysk)	Al ₂ O ₃ (pierścień)	surowica bydlęca roztwór 25%	Pierścień-dysk (ISO 6474)	Lepsze własności powierzchni niż przy polerowaniu. Objętość zanieczyszczeń zużycia może być zmniejszona o około 8razy.	[47]
Nawęglanie plazmą	S-faza 8 µm	Co–28Cr–10Mo ASTM F1537 (dysk)	Al ₂ O ₃ (kulka)	Roztwór Ringer'a	Kulka-dysk	Wysoka twardość, doskonała zdolność do ponownej repasywacji/ odporność na korozję i zużycie.	[48]
Plazmowanie powierzchni	S-faza 50 nm	316 (kulka)	ASTM F138 ASTM F1586 (stalowa tarcza)	Roztwór Ringer'a	Kulka-tarcza	Dzięki zwiększeniu twardości powierzchni, poprawa odporności na zużycie. Umożliwia ślizganie się austenitycznej stali nierdzewnej bez powodowania zacierania lub scuffingu.	[49]
Mikroobróbką	Modyfikacja powierzchni (honowanie) 3.4–4.2 µm	CoCrMo	CoCrMo	Olej silnikowy (5 W/30)	Symulator stawu biodrowego	Zmniejszenie współczynnika tarcia statycznego o 50%. Zmniejszenie współczynnika tarcia dynamicznego o 38%.	[50]

służące poprawie materiałów, a zwłaszcza powierzchni tych materiałów, w celu złagodzenia lub całkowitego wyeliminowania procesu tribokorozji. W tabeli 1 zestawiono powłoki różniące się składem chemicznym, mikrostrukturą, a także z uwzględnieniem warstw pojedynczych, wielowarstwowych

oraz powłok gradientowych. Pomimo podobieństwa w składzie chemicznym rozróżniono również węgiel amorficzny (a-C) i diamentopodobne powłoki (DLC). Wszystkie zebrane przykłady wykazują ulepszone właściwości w porównaniu z czystym metalem lub stopem.

Powierzchnię metaliczną można modyfikować poprzez obróbkę termiczną lub implantację jonów obcych. Obróbka termiczna polega na ekspozycji w utleniającej atmosferze, w której powstaje ochronna warstwa tlenku o właściwościach lepszych od rodzimego tlenku. Natomiast implantacja jonów powoduje wstawienie poszczególnych atomów, przeważnie w postaci zjonizowanej, do warstwy powierzchniowej. W przypadku węgla i azotu proces określany jest odpowiednio jako nawęglanie i azotowanie. Specjalny przypadek implantacji jonów to tworzenie przesyconego węgla scharakteryzowanego jako tzw. fazę S – twórcę stały, dzięki doskonałej twardości i odporności na korozję. W tabeli 2 uwzględniono również technikę laserowego topienia powierzchni (LSM), która polega na osiągnięciu przemiany fazy stałej w ciekłą, poprzez skupienie wiązki lasera na powierzchni metalu, przenosząc wystarczającą wytworzoną energię. Ze względu na krótką interakcję, LSM nie powoduje wzrostu temperatury całego materiału, a metal przybiera postać metastabilnej stopionej mikrostruktury.

8. Podsumowanie

W szeroko ujętym podsumowaniu dotychczasowych osiągnięć nauki w dziedzinie tribokorozji i chemii kontaktu in vivo implantu, podkreślono ważność obecnie prowadzonych badań jak i również zaproponowano przyszłe kierunki badań, które umożliwią określenie wielu nie wyjaśnionych kwestii, a także pozwolą w pełni zrozumieć działania synergicznego lub antagonistycznego mechanizmu interakcji implant – organizm.

Zjawisko adsorpcji zostało określone jako główny mechanizm, odpowiedzialny za interakcję białko - biomateriał, chociaż inne zjawiska mogą zakłócać tempo degradacji i mechanizmy biomateriałów [2]. Istnieje zatem potrzeba zidentyfikowania odpowiednich czynników oraz modelowania tych symulowanych procesów ciała z mechanicznego punktu widzenia. Należałoby wziąć pod uwagę przy badaniu mechanizmów korozji stopów biomedycznych np. obecność zarówno komórek jak i białek, w celu wyjaśnienia roli białek w mechanizmach degradacji. Rozwój nowych stopów oferuje możliwość optymalizacji właściwości mechanicznych i określa kinetykę degradacji [14].

Korozja elektrochemiczna implantów ortopedycznych nadal stanowi istotny problem kliniczny, dlatego istnieje potrzeba dalszego zbadania interakcji mechaniczno-elektrochemicznych powierzchni tlenku metalu w implantach. Chociaż swobodnie korodujące implanty stosowane w przeszłości zostały zastąpione nowoczesnymi odpornymi na korozję „superstopami”, procesy korozji nadal występują [22]. Należy przeprowadzić dalsze badania w celu zrozumienia deformacji podpowierzchniowej. Konieczne jest określenie ról hydrodynamicznych, dyfuzji i zjawisk kapilarnych, w celu wyjaśnienia mechaniki, która kontroluje szybkość rozmnażania pęknięć. Nadal brakuje szczegółowego zrozumienia tribokorozji ze względu na trudności doświadczalne, w następstwie czego w wielu jednocześnie poddawanych reakcjom, uwzględnia się produkty metastabilne i reagenty. Najdokładniejsze przewidywanie wydajności tribotestów uzyskuje się podczas testowania jednego elementu, jednakże badania laboratoryjne są ograniczone z powodów eksperymentów na żywych organizmach, wówczas analizy są nieuniknione [16].

Brak możliwości zastosowania wyników badań in vitro do badań in vivo należy uznać za niekorzystne i wyjaśnić potrzebę ustanowienia modelu badawczego poza organizmem, które w pełni odzwierciedli sytuację w żywym organizmie.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Di Puccio F., Mattei L. 2015. "Biotribology od artificial hip joints". *World Journal of Orthopedics* 18, 6 (1): 77-94.
- [2] Pruitt Lisa A., Chakravartula Ayyana M. 2011. *Mechanics of biomaterials : fundamental principles for implant design*. Cambridge University Press (Cambridge texts in biomedical engineering).
- [3] Freemont. A. J., Denton J. 1991. *Atlas of synovial fluid cytopathology, Humans, Joints, (Bones), Diseases*. London.
- [4] Urbaniak W. 2015. *Smarowanie powierzchni biologicznych i inżynierskich substancjami o budowie warstwowej*. Wydawnictwo Uniwersytetu Kazimierza Wielkiego, Bydgoszcz.
- [5] Lis J. 2017. *Nauka o materiałach, Wykład X: Dekohesja*. WIMiC, AGH, Kraków, 2017.
- [6] Malkin A.I. 2012. "Regularities and Mechanisms of the Rehbinders Effect". *Colloid Journal* 74 (2) : 223-238.
- [7] Buckley D.H. 1981. *Surface effects in adhesion, friction, wear, and lubrication, (Tribology series; 5)*, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam,
- [8] Kramer I.R. 1961. "The Effect of Surface-Active Agents on the Mechanical Behavior of Aluminum Single Crystals". *Trans. AIME* 221 (5) : 989-993.
- [9] Joffe, Adam F., ed. L.B. Loeb. 1928. *The Physics of Crystals*. McGraw-Hill Book Co., Inc.
- [10] Roscoe R. 1926. "The Plastic Deformation of Cadmium Single Crystals". *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 21:sup1 : 399-406.
- [11] Goriunov Iu.V., N.V. Pertsov, B.D. Summ. 1966. *Effekt Rebindera*. Nauka, Moscow.
- [12] Rebinder, P.A., E.D. Shchukin. 1972. "Poverkhnostnye iavleniia v tver-dykh telakh v protsessakh ikh deformatsii i razrusheniia". *Uspekhi fizicheskikh nauk* 108, (1) : 3.
- [13] Rehbinders, P.A., Likhtman V.I. 1957. "Effect of Surface-Active Media on Strains and Rupture in Solids". *Proceedings of the Second International Congress on Surface Activity*, London, 3 : 563-580.
- [14] Bijukumar D.R., Abhijith Segu, Júlio C M Souza, XueJun Li, Mark Barba, Louis G Mercuri, Joshua J Jacobs, Mathew Thoppil Mathew. 2018. "Systemic and local toxicity of metal debris released from hip prostheses: A review of experimental approaches". *Nanomedicine* 14 (3): 951-963.
- [15] Ryu J.J., Shrotriya P. 2013. *Synergistic mechanisms of bio-tribocorrosion in medical implants, Bio-tribocorrosion in biomaterials and medical implants* Woodhead Publishing Limited, pp. 25-45.
- [16] Walczak M., Sancy M. 2016. *Biotribocorrosion of Implants*. D.G. Poutout (ed.), *Biomechanics and Biomaterials in Orthopedics*, Springer-Verlag, London, pp. 199-226
- [17] Wood R.J.K., Thakare M.R. 2013. *Abrasion-corrosion mechanisms of implant materials, Bio-tribocorrosion in biomaterials and medical implants*, Woodhead Publishing Limited, 2013 : 111-129.
- [18] Hallab N.J., Jacobs J.J. 2013. *Chapter II.5.6 Orthopedic Applications, Section II.5, Biomaterials Science An Introduction to Materials in Medicine*. Elsevier Inc., Oxford, pp. 841-882.
- [19] Mathew M.T., Wimmer M.A. 2013. *Tribocorrosion in artificial joints: in vitro testing and clinical implications, Bio-tribocorrosion in biomaterials and medical implants*. Woodhead Publishing Limited, 2013, pp. 341-37.
- [20] Affatato S. 2014. *Advances in Biomaterials and their Tribological Interactions, Perspectives in Total Hip Arthroplasty*. Woodhead Publishing Series in Biomaterials: Number 84, Cambridge.
- [21] Affatato S. 2014. *Tribological interactions of hybrid hardbearings in total hip arthroplasty (THA), Perspectives in Total Hip Arthroplasty. Advances in Biomaterials and their Tribological interactions*. Woodhead Publishing Series in Biomaterials: Number 84, Cambridge, pp. 147-156.
- [22] Neville A., Yan Y. 2013. *Bio-tribocorrosion: surface interactions in total joint replacement (TJR), Bio-tribocorrosion in biomaterials and medical implants*. Woodhead Publishing Limited, pp. 309-340.

- [23] Geringer J., Kim K., Pellier J., Macdonald D. D. 2013. *Fretting corrosion processes and wear mechanisms in medical implants, Bio-tribocorrosion in biomaterials and medical implants*, Woodhead Publishing Limited, pp. 46–73.
- [24] Oliveira L.Y.S., Kuromoto N.K., Siqueira C.J.M. 2014. "Treating orthopedic prosthesis with diamond-like carbon: minimizing debris in Ti6Al4V". *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 25 (10) : 2347–2355.
- [25] Österle W., Klaffke D., Griepentrog M., Gross U., Kranz I., Knabe C. 2008. "Potential of wear resistant coatings on Ti-6Al-4V for artificial hip joint bearing surfaces". *Wear* 264 (7–8) : 505–517.
- [26] Cai J.B., Wang X.L., Bai W.Q., Wang D.H., Gu C.D., Tu J.P. 2013. "Microstructure, mechanical and tribological properties of A-C/A-C:Ti nanomultilayer film". *Surface and Coatings Technology* 232 : 403–411.
- [27] Ortega-Saenz J.A., Alvarez-Vera M., Hernandez-Rodriguez M.A.L. 2013. "Bio-tribological study of multilayer coated metal-on-metal hip prostheses in a hip joint simulator". *Wear* 301 (1–2) : 234–242.
- [28] Azzi M., Paquette M., Szpunar J.A., Klemberg-Sapieha J.E., Martinu L. 2009. "Tribocorrosion behaviour of DLC-coated 316L stainless steel". *Wear* 267 (5–8) : 860–866.
- [29] Leslie I.J., Williams S., Brown C., Anderson J., Isaac G., Hatto P., Ingham E., Fisher J. 2009. "Surface engineering: a low wearing solution for metal-on-metal hip surface replacements". *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials* 90 (2) : 558–565.
- [30] Mallia B., Dearnley P.A. 2007. "The corrosion – wear response of Cr – Ti coatings". *Wear* 263 : 679–690.
- [31] Dearnley P.A., Mallia B. 2012. "The chemical wear (corrosion- wear) of novel Cr based hard coated 316L austenitic stainless steels in aqueous saline solution". *Wear* 306 (1–2) : 263–275.
- [32] Balagna C., Faga M.G., Spriano S. 2012. "Tantalum-based multilayer coating on cobalt alloys in total hip and knee replacement". *Materials Science and Engineering C* 32 (4) : 887–895.
- [33] Balagna C., Faga M.G., Spriano S. 2014. "Tribological behavior of a Ta-based coating on a Co-Cr-Mo alloy". *Surface and Coatings Technology* 258 : 1159–70.
- [34] Ding M.H., Wang B.L., Li L., Zheng Y.F. 2010. "A study of TaxC1-x coatings deposited on biomedical 316L stainless steel by radio-frequency magnetron sputtering". *Applied Surface Science* 257 (3) : 696–703.
- [35] Serro A.P., Completo C., Colaço R., dos Santos F., da Silva C.L., Cabral J.M.S., Araújo H., Pires E., Saramago B. 2009. "A comparative study of titanium nitrides, TiN, TiNbN and TiCN, as coatings for biomedical applications". *Surface and Coatings Technology* 203 (24) : 3701–3707.
- [36] Wang S., Liu Y., Zhang C., Liao Z., Liu W. 2014. "The improvement of wettability, biotribological behavior and corrosion resistance of titanium alloy pretreated by thermal oxidation". *Tribology International* 79 : 174–182.
- [37] Dearnley P.A., Dahm K.L., Çimenoglu H. 2004. "The corrosion- wear behaviour of thermally oxidised CP-Ti and Ti-6Al-4V". *Wear* 256 (5) : 469–479.
- [38] García J.A., Díaz C., Mändl S., Lutz J., Martínez R., Rodríguez R.J. 2010. "Tribological improvements of plasma immersion implanted CoCr alloys". *Surface and Coatings Technology* 204 (18–19) : 2928–2932.
- [39] Qi H., Wu H.Y. 2013. "Effect of surface modification of pure Ti on tribological and biological properties of bone tissue". *Surface Engineering* 29 (4) : 300–305.
- [40] Çelik A., Aslan M., Yetim A.F., Bayrak Ö. 2014. "Wear behavior of plasma oxidized CoCrMo alloy under dry and simulated body fluid conditions". *Journal of Bionic Engineering* 11 (2) : 303–310.
- [41] Pierret C., Maunoury L., Monnet I., Bouffard S., Benyagoub A., Grygiel C., Busardo D., Muller D., Höche D. 2014. "Friction and wear properties modification of Ti-6Al-4V alloy surfaces by implantation of multicharged carbon ions". *Wear* 319 (1–2) : 19–26.
- [42] Buhagiar J., Qian L., Dong H. 2010. "Surface property enhancement of Ni-free medical grade austenitic stainless steel by low-temperature plasma carburizing". *Surface and Coatings Technology* 205 (2) : 388–395.
- [43] Lutz J., Mändl S. 2010. "Reduced tribocorrosion of CoCr alloys in simulated body fluid after nitrogen insertion". *Surface and Coatings Technology* 204 (18–19) : 3043–3046.
- [44] Wang Q., Zhang L., Dong J. 2010. "Effects of plasma nitriding on microstructure and tribological properties of CoCrMo alloy implant materials". *Journal of Bionic Engineering* 7 (4) : 337–344.
- [45] Guo Z., Pang X., Yan Y., Gao K., Volinsky A.A., Zhang T-Y. 2015. "CoCrMo alloy for orthopedic implant application enhanced corrosion and tribocorrosion properties by nitrogen ion implantation". *Applied Surface Science* 347 : 23–34.
- [46] Balla V.K., Soderlind J., Bose S., Bandyopadhyay A. 2014. "Microstructure, mechanical and wear properties of laser surface melted Ti6Al4V alloy". *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* 32 : 335–344.
- [47] Tarabolsi M., Klassen T., Mantwill F., Gärtner F., Siegel F., Schulz A.P. 2013. "Patterned CoCrMo and Al₂O₃ surfaces for reduced free wear debris in artificial joint arthroplasty". *Journal of Biomedical Materials Research – Part A* 101 (12) : 3447–3456.
- [48] Luo X., Li X., Sun Y., Dong H. 2013. "Tribocorrosion behavior of S-phase surface engineered medical grade Co-Cr alloy". *Wear* 302 (1–2) : 1615–1623.
- [49] Buhagiar J., Jung A., Gouriou D., Mallia B., Dong H. 2013. "S-phase against S-phase tribopairs for biomedical applications". *Wear* 301 (1–2) : 280–289.
- [50] Choudhury D., Walker R., Roy T., Paul S., Mootanah R. 2013. "Performance of honed surface profiles to artificial hip joints: an experimental investigation". *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing* 14 (10) : 1847–1853.

40 pkt. MEiN dla „Ochrony przed Korozją”

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

LESZEK KOMOROWSKI

ORCID: 0000-0002-9203-7147

AGNIESZKA KRÓLIKOWSKA

ORCID: 0000-0002-0378-0386

ZOFIA GAŁAJDA

ORCID: 0000-0003-4915-146X

Instytut Badawczy Dróg i Mostów, Warszawa

DOI: 10.15199/40.2021.12.2

Wpływ dodatków stopowych bizmutu i ołowiu na odporność korozyjną powłok cynkowych zanurzeniowych – Analiza stereologiczna i odporność korozyjna

Effects of bismuth and lead alloy addition on the corrosion behavior of hot-dip galvanized coatings – Stereological analysis and corrosion resistance

Na odporność korozyjną powłok zanurzeniowych wpływa wiele czynników takich jak temperatura, czas cynkowania, gatunek użytej stali, sposób chłodzenia, ale przede wszystkim skład chemiczny stopu cynkowniczego. Z historycznego punktu widzenia ołów używany był do ochrony wanny cynkowniczej oraz poprawienia właściwości lejnych stopu cynkowniczego. Uznanie ołowiu za toksyczny spowodowało użycie bizmutu jako jego zamiennika. Wpływ dodatków stopowych na odporność korozyjną powłok cynkowych na stalach o różnej reaktywności w kąpielach z dodatkiem ołowiu i bizmutu testowano w komorze solnej oraz technikami elektrochemicznymi. Za pomocą elektronowej mikroskopii skaningowej (SEM) analizowano grubości powłok oraz dystrybucję tych dodatków stopowych w powłokach, a także morfologię powłok. Zaobserwowano wpływ dodatków stopowych na przyspieszenie szybkości korozji powłok. Dodatki stopowe powodowały występowanie lokalnych procesów korozyjnych.

Słowa kluczowe: korozja elektrochemiczna, powłoki cynkowe zanurzeniowe, dodatki stopowe

The corrosion resistance of immersion coatings is the result of many factors such as temperature, time of galvanizing, the type of steel used, the cooling method, but above all the chemical composition of zinc melt. Historically, lead was used to protect the zinc bath and to improve the funnel properties of the zinc bath. The recognition of lead as toxic led to the use of bismuth as its substitute. The influence of alloy additives on the corrosion resistance of zinc coatings on steels with different lead and bismuth baths was tested in a salt chamber and by electrochemical techniques. The thickness of the coatings and the distribution of these alloy additives in the coatings as well as the phase distribution were analyzed using scanning electron microscopy (SEM). The influence of alloy additives on the acceleration of the corrosion rate of coatings was observed. Alloying additives induced the occurrence of localized corrosion processes.

Keywords: electrochemical corrosion, hot dip galvanized zinc coatings, alloy additives

Mgr inż. Leszek Komorowski jest absolwentem Politechniki Warszawskiej na wydziale Technologii Chemicznej o specjalizacji chemia związków wielkocząsteczkowych. Od 2007 roku jest pracownikiem Zespołu Zabezpieczeń Antykorozyjnych Mostów w Instytucie Badawczym Dróg i Mostów. Specjalizuje się w badaniach procesów korozyjnych na konstrukcjach stalowych oraz stalowych ocynkowanych.

E-mail: lkomorowski@ibdim.edu.pl

Dr inż. Agnieszka Królikowska jest absolwentką Wydziału Chemii Politechniki Warszawskiej w dziedzinie syntezy organicznej. Pracę doktorską obroniła na Politechnice Gdańskiej w zakresie badań antykorozyjnych powłok lakierowych metodą elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej. Przez wiele lat była kierownikiem pracowni powłok malarskich w Instytucie Mechaniki Precyzyjnej w Warszawie, obecnie jest kierownikiem zespołu zabezpieczeń antykorozyjnych w Instytucie Badawczym Dróg i Mostów. Prezes Polskiego Stowarzyszenia Korozyjnego.

E-mail: akrolikowska@ibdim.edu.pl

Mgr inż. Zofia Gałajda: absolwentka Politechniki Warszawskiej Wydział Budownictwa Ogólnego, uzyskała uprawnienia Rzecznika Patentowego i wpis na listę rzeczników patentowych w 1980 r., ukończyła podyplomowe studium ochrony własności przemysłowej prowadzone przez Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, jest pracownikiem Instytutu Badawczego Dróg i Mostów zatrudnionym na stanowisku głównego specjalisty – rzecznika patentowego.

■ Otrzymano / Received: 17.09.2021. Przyjęto / Accepted: 27.10.2021

1. Wstęp

Cynkowanie zanurzeniowe (ogniowe) jest znane i stosowane od około 200 lat. Przez ten czas zmieniała się technologia procesu cynkowania związana z rozwojem możliwości technicznych procesu oraz metod jego kontroli. Zmieniły się również gatunki cynkowanych stali, a największej zmianie uległ skład chemiczny stopów cynkowniczych.

Zmiany w składzie chemicznym stopów cynkowniczych polepszają jakość uzyskiwanych powłok, a niektóre z nich wymuszane są poprzez wymagania ekologiczne.

Ilość cynkowanej stali zwiększa się zarówno w Polsce jak i na świecie. Według danych z 2010 roku [1] w 81 ocynkowniach polskich ocynkowano około 1 025 000 ton stopów żelaza (cynkowanie jednostkowe i ciągłe). Połowa z tego została ocynkowana w sposób jednostkowy [1].

W polskich cynkowniach używa się lub używało wielu rodzajów stopów cynkowniczych, które są w większości opatentowane. Najpopularniejsze opatentowane stopy cynkownicze to Wegal [2], Technigalva [3], Galveco [4].

Analizując deklarowany skład chemiczny przytoczonych stopów cynkowniczych możemy zauważyć, że w stopie Wegal głównym dodatkiem jest aluminium (od 0,35 do 0,8% wag.). Pierwiastki takie jak ołów czy cyna są określone na poziomie około 0,001 do max. 0,01% wag., a więc stanowią zanieczyszczenie. Odpowiednio w stopie cynkowniczym Technigalva znajdziemy do 0,08% wag. niklu i 0,007% wag. ołowiu, reszta to cynk i nieuniknione zanieczyszczenia. W kąpeli Galveco [4] jako dodatki zastosowano 0,05% wag. niklu, 1,8 % wag. cyny oraz 0,5% wag. bizmutu. W opisie patentowym PL 196 721 B1[5] znajdziemy propozycję stopu cynkowniczego, który składa się odpowiednio z: od 0,1 do 0,3% wag. ołowiu, od 0,01 do 0,1% wag. niklu, od 0,1 do 0,5% wag. bizmutu oraz maksymalnie 0,1% wag. tytanu.

W DAST-Richtlinie 022 [6] i artykule [4] podano, że kąpiel cynkownicza nie powinna zawierać więcej niż sumarycznie 1,5% wag. ołowiu i bizmutu ($Pb+10Bi$) oraz mniej niż 0,1% wag. odpowiednio cyny, niklu oraz aluminium.

Z elektrochemicznego punktu widzenia powłoka cynkowa na wyrobie stalowym chroni go w sposób katodowy.

Następujące czynniki mają wpływ na skład, morfologię i jakość powłok cynkowych:

- skład chemiczny kąpeli cynkowniczej;
- skład chemiczny stali stopowych użytych do cynkowania (szczególnie w zakresie zawartości niektórych pierwiastków zmieniających mechanizm cynkowania);
- temperatura cynkowania;
- czas cynkowania;
- sposób przygotowania powierzchni do cynkowania (obróbka mechaniczna i topnikowania);
- sposób chłodzenia.

Efekty wszystkich wymienionych powyżej czynników są szeroko opisane w literaturze [7-14] i nie są przedmiotem niniejszego artykułu. W artykule skoncentrowano się na wpływie bizmutu jako dodatku stopowego do kąpeli cynkowniczej na odporność korozyjną powłok cynkowych, a w szczególności jego wpływu na możliwość rozwoju wżerów korozyjnych na powierzchni powłoki cynkowej. Porównano oddziaływanie bizmutu z działaniem ołowiu (ze względów ekologicznych bizmut jest zamiennikiem ołowiu).

W literaturze można odnaleźć wiele danych mówiących o wpływie ołowiu na kąpiel cynkowniczą oraz uzyskiwane powłoki. Jest to między innymi zmiana leżności kąpeli cynkowniczej, co powoduje zmniejszenie zużycia cynku. Historycznie ołów tworzył tak zwaną poduszkę ołowianą umożliwiając usuwanie zanieczyszczeń z wanny cynkowniczej. W wypadku dodatku ołowiu na poziomie od 0,04 do 0,2% wag. jak opisał Cameron [16] obserwowano wzrost adhezji

powłoki cynkowej do podłoża stalowego oraz tworzenie się powłok bardziej jednorodnych. Ołów i cynk nie wykazują wzajemnej rozpuszczalności w stanie stałym, w związku z czym, niezależnie od stężenia, w warunkach równowagowych ołów w stopach $Pb-Zn$ będzie występował w postaci wydzieleni czystego ołowiu. W temperaturze pokojowej cynk nie stanowi również rozpuszczalnika dla bizmutu, więc w stopach $Bi-Zn$, bizmut wydzieli się w postaci roztworu stałego o zawartości do ok. 0,4% wag. Zn.

Zgodnie z pracami Schuberta [17] ołów z kąpeli lokuje się we wszystkich fazach powłoki cynkowej, ale głównie w wierzchniej, to jest w fazie η . W literaturze można spotkać różnorodne opinie, na temat wpływu ołowiu i bizmutu na tworzenie się poszczególnych warstw powłoki cynkowej lub akumulację tych pierwiastków w poszczególnych warstwach. Schulz i Thiele [12] nie zauważyli żadnego wpływu ołowiu na budowę powłok, a Sera [18] stwierdził, że ołów powoduje powstawanie struktury dendrycznej i rozrost kryształów cynku. W pracach Zanga [25] po dwudziestu latach eksploatacji nie zauważono problemów korozyjnych z powłokami cynkowymi wytworzonymi z dodatkiem ołowiu.

Pomimo zalet ołowiu jako dodatku stopowego w wielu krajach istnieje prawny zakaz używania go w cynkowniach, a w Unii Europejskiej Dyrektywą Komisji (UE) 2018/739 określono maksymalny udział ołowiu w stopie cynkowniczym na poziomie 0,35 % wag. W wytycznych niemieckich, takich jak DAST-022 [6] znajdziemy zapis, że ołów należy zastąpić bizmutem (w ilości dziesięciokrotnie mniejszej niż ilość stosowanego ołowiu) aby uzyskać ten sam efekt [12]. Dopuszczona przez DAST-022 ilość ołowiu to 1,5% wag., jeżeli w kąpeli brak jest bizmutu.

O dodatku stopowym bizmutu na poziomie 2% wag. pisał Pistofidis [19] wskazując, że po przekroczeniu stężenia na poziomie 1,2% wag. następuje akumulacja tego składnika w inkluzjach powłoki cynkowej, co powoduje powstanie mikro ogniw korozyjnych. Według doniesień literaturowych ołów oraz bizmut powodują zwiększenie grubości powłok cynkowych w stosunku do kąpeli niezawierających tych dodatków stopowych. Wydzielenia bizmutu obserwowane są w fazie η . Przemysłowo nie stosuje się aż tak dużych dodatków bizmutu do kąpeli cynkowniczych i najczęściej nie przekraczana jest granica 0,1% wag.

Po analizie literatury [1, 3, 4, 7, 8, 9, 10, 12, 25] w tym obszarze wiadać, że badacze skupiają się głównie na budowie, morfologii oraz grubościach otrzymywanych powłok. Mało jest prac dotyczących wpływu dodatków stopowych na odporność korozyjną powłok cynkowych [24]. Analizując potencjały standardowe (poniżej podane są potencjały standardowe w odniesieniu do elektrody wodorowej)

- $E^{\circ}(Zn^{2+}/Zn) = -0,7618V$;
- $E^{\circ}(Pb^{2+}/Pb) = -0,1262V$;
- $E^{\circ}(Bi^{3+}/Bi) = -0,3080V$;
- $E^{\circ}(Bi^{+}/Bi) = +0,5000V$;

możemy się spodziewać, że w powłoce podczas oddziaływania środowiska korozyjnego mogą powstawać mikro i makro ogniwa korozyjne. W pracy skupiono się na określeniu wpływu tych dwóch pierwiastków na zjawiska korozyjne zachodzące w powłokach cynkowych.

Badania przeprowadzono na dwóch stalach z różną zawartością krzemu i fosforu. Czas cynkowania wynosił 3 minuty. Do kąpeli dodano od 0,05 do 0,3% wag. Bi oraz od 0,4 do 1,2% wag. Pb. Zastosowano chłodzenie uzyskanych powłok w powietrzu. Na tak otrzymanych powłokach przeprowadzono badania:

- potencjodynamiczne;
 - mikroskopowe;
 - przyspieszone oddziaływania korozyjne w komorze solnej.
- Na ich podstawie wyznaczono parametry odporności korozyjnej: gęstości prądu korozyjnego, ubytek liniowy oraz morfologię i grubość powłok. Sprzężenie elektronowego mikroskopu skanin-

gowego z detektorem EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) pozwoliło określić miejsca, w których nastąpiło wydzielenie się składników stopowych. Na podstawie zdjęć mikroskopowych ustalono, gdzie wydziela się ołów i bizmut w przekroju powłoki oraz na powierzchni.

W wypadku wszystkich powłok przeprowadzono przyspieszone badania korozyjne w komorze solnej wg PN-EN ISO 9227 [23].

Efekt oddziaływania ołowiu i bizmutu na powłokę cynkową w warunkach przyspieszonych oddziaływań korozyjnych przedstawiono w artykule [24]. W niniejszym artykule zaprezentowana będzie mikroskopowa analiza efektów korozji powłoki z dodatkiem bizmutu, polegająca na opisanu powierzchni zajętej przez wydzielenie bizmutu i ołowiu w zestawieniu z badaniami elektrochemicznymi oraz przyspieszonymi w komorze solnej. Wszystkie stężenia stopów cynkowych podano w % wag.

2. Część eksperymentalna

2.1. Skład chemiczny stali i kąpeli cynkowniczych

Powłoki cynkowe zanurzeniowe zostały przygotowane w warunkach laboratoryjnych na stali typu semisandelin [20] (oznaczanej dalej 1) i hypersandelin [20] (oznaczanej dalej 2).

Zgodnie z podziałem stali zawartym w PN-EN ISO 1461 [21] i PN-EN ISO 14713-2 [22] będą to stale typu A i B. Skład chemiczny stali użytych do badań został określony metodą iskrową OES za pomocą urządzenia Magelan Q8 Bruker. Powłoki cynkowe zanurzeniowe przygotowano według następującej procedury: próbki stalowe zostały umyte i odtłuszczone za pomocą chlorku metylenu, po procesie odtłuszczenia próbki trawiono przez okres 20 minut w 18% roztworze wodnym kwasu solnego, po wypłukaniu próbek za pomocą wody demineralizowanej zanurzono je w roztworze topnika Tegoflux 60 na 5 minut.

Po procesie topnikowania próbki wysuszono w suszarce w temperaturze 140°C, a następnie cynkowano je w temperaturach 450 ± 0,5°C przez 3 minuty.

Tabela 1. Skład chemiczny stali użytej do przygotowania próbek ocynkowanych zanurzeniowych

Table 1. Chemical composition of steel used for the preparation of hot dip galvanized samples

Skład chemiczny	Zawartość [% wag.]	
	Stal 1	Stal 2
Al	0,037 ± 0,006	0,039 ± 0,006
C	0,12 ± 0,01	0,19 ± 0,02
Cr	0,038 ± 0,005	0,016 ± 0,002
Cu	0,038 ± 0,004	0,027 ± 0,004
Mn	0,54 ± 0,03	1,38 ± 0,04
Mo	0,009 ± 0,002	<0,005
Ni	0,018 ± 0,004	<0,015
P	0,012 ± 0,003	0,014 ± 0,003
S	0,008 ± 0,002	0,006 ± 0,002
Si	0,013 ± 0,005	0,20 ± 0,02
Ti	< 0,001	0,023 ± 0,002

Do kąpeli dodano ołów i bizmut w następujących stężeniach wagowych: 0,4%, 0,8% i 1,2% Pb oraz 0,05%, 0,1%, 0,3% Bi. Stężenia dodatków stopowych do czystych kąpeli zostały dobrane na podstawie ich praktycznego stosowania w cynkowniach (0,05% Bi i 0,4% Pb). Skład chemiczny kąpeli cynkowniczych po zakończeniu cynkowania próbek został określony metodą emisyjnej spektrometrii optycznej ze wzbudzeniem jarzeniowym (GD OES). Dla porównania wpływu obu dodatków stopowych przygotowano kąpiel z czystego cynku (z dodatkiem 0,003% Al, który również był dodawany do pozostałych kąpeli) jako kąpiel referencyjną (kąpiel 1). Skład chemiczny wszystkich badanych kąpeli podano w tablicy 2.

Temperaturę prowadzenia procesu cynkowania oraz czas zanurzenia w kąpeli, również dobrano na podstawie stosowanych praktycznie warunków procesowych to jest 450 ± 0,5°C i czas cynkowania wynoszący 3 minuty.

Tabela 2. Skład chemiczny poszczególnych kąpeli cynkowniczych oznaczony metodą GD OES

Table 2. Chemical composition of galvanizing baths determined by the GD OES method

Kąpiel	Oznaczenie	Skład chemiczny poszczególnych kąpeli [% wag.]		
		Al	Bi	Pb
1	Referencyjna	0,0003	–	–
2	0,05 Bi	0,0030	0,031	0,001
3	0,1 Bi	0,0003	0,084	0,001
4	0,3 Bi	0,0003	0,277	0,001
5	0,4 Pb	0,0003	0,035	0,39
6	0,8 Pb	0,0002	0,080	0,81
7	1,2 Pb	0,0002	0,137	1,29

2.2. Preparatyka próbek do badań mikroskopowych i elektrochemicznych

Do badań morfologii próbek przygotowano po trzy próbki z każdego rodzaju kąpeli dla obu badanych stali. Próbki do oznaczenia wyglądu, badań elektrochemicznych i składu chemicznego na powierzchni podlegały jedynie umyciu w płuczce ultradźwiękowej, a przekroje poprzeczne przygotowano z próbek, na których wykonano badania elektrochemiczne. Wszystkie przekroje poprzeczne próbek zostały zainkludowane w żywicy przewodzącej, a następnie szlifowane na papierach ściernych o gradacji od 320 do 4000. Następnie próbki polerowano na suknach polerskich kolejno z użyciem past diamentowych z ziarnami o średnicy 9, 3, 1 i 0,25 µm. Do chłodzenia próbek w procesie szlifowania używano wody, a w trakcie polerowania próbek używano alkoholu etylowego.

Po zakończeniu badań mikroskopowych i elektrochemicznych próbki eksponowano (po zabezpieczeniu miejsc cięć żywicą epoksydową) w komorze solnej aż do zniszczenia powłok cynkowych.

2.3. Metodyka badawcza

Do wszystkich pomiarów używano tych samych próbek, tak aby pomiary elektrochemiczne i mikroskopowe opisywały ten sam obszar. Poniżej opisano sposób prowadzenia pomiarów w kolejności ich przeprowadzenia.

2.3.1. Badania grubości powłok

Grubość powłok cynkowych określono za pomocą miernika elektromagnetycznego Elcometer 456. Na każdej próbce wykonano po 30 pomiarów, a przedstawione wyniki są średnią arytmetyczną z tych pomiarów. Badanie grubości powłok cynkowych metodą indukcyjną jest badaniem nieniszczącym.

2.3.2. Badania mikroskopowe

Po pomiarach grubości metodą indukcyjną zarejestrowano obraz powierzchni próbek i skład chemiczny w miejscach wydzielenia za pomocą elektronowego mikroskopu skaningowego (SEM) z detektorem EDS. Próbki przed badaniami umyto w płuczce ultradźwiękowej za pomocą etanolu. Badania prowadzono elektronowym mikroskopem skaningowym JEOL JSM-6010 LV w warunkach wysokiej próżni. Próbki nie wymagały napylenia z uwagi na fakt, że bardzo dobrze przewodzą prąd elektryczny. Zarejestrowano po 5 obrazów mikroskopowych w powiększeniu 500x oraz określono skład chemiczny wydzielenia na powierzchni próbek. To badanie również nie powodowało degradacji próbek.

2.3.3. Pomiary elektrochemiczne

Pomiary elektrochemiczne wykonano w układzie trójelektrodowym, gdzie elektrodą pracującą była powłoka cynkowa (próbka), elektrodą odniesienia nasycona elektroda kalomelowa (NEK), a przeciwelektrodą siatka platynowa. Pomiary prowadzono w 0,1% roztworze podchlorynu litu.

Badania potencjodynamiczne, wykonano za pomocą zestawu IVIUM STAT w zakresie ± 200 mV w stosunku do potencjału obwodu otwartego. Oczekiwano około 60 minut na ustabilizowanie się potencjału obwodu otwartego po zanurzeniu próbek w elektrolicie. Celę do pomiarów potencjodynamicznych w trakcie pomiarów przepłukiwano azotem. Z uzyskanych wyników (krzywe potencjodynamiczne) wyznaczono potencjał korozyjny, gęstość prądu korozyjnego oraz ubytek liniowy. Parametry elektrochemiczne takie jak gęstość prądu korozyjnego oraz ubytek liniowy wyznaczono graficznie z wykresów potencjodynamicznych metodą ekstrapolacji prostych metodą Tafela.

2.3.4 Pomiary mikroskopowe

Po pomiarach elektrochemicznych próbki pocięto i podzielono na dwie części. Pierwsza część trafiła do komory solnej, a drugą zainkludowano i przygotowano tak jak opisano w punkcie 2.2 do pomiarów mikroskopowych. Następnie próbki napyłono złotem i analizowano tak przygotowane przekroje poprzeczne za pomocą elektronowego mikroskopu skaningowego JEOL JSM-6010 LV. Zarejestrowano obraz przekrojów poprzecznych oraz potwierdzono skład chemiczny wydzielen obserwowanych w i na powłoce cynkowej.

2.3.5. Badania korozyjne

Badania korozyjne prowadzono w komorze solnej przez okres 144 h, gdzie w odstępach co 24 h wykonywano zdjęcia powierzchni próbek ocynkowanych za pomocą mikroskopu optycznego Leica DMS 1000 w powiększeniu 13x. W trakcie badań korozyjnych porównywano wygląd powierzchni górnej próbek po kolejnych odstępach czasowych aż do zaobserwowania brunatnych przebarwień.

3. Wyniki badań i analiza

3.1. Wyniki badań grubości powłok

Na wykresie 1 pokazano wyniki badania grubości powłok cynkowych.

Na wykresie 1 przedstawiono, że gatunek stali znacząco wpływa na grubość powłok cynkowych. Obserwujemy praktycznie dwukrotnie grubsze powłoki cynkowe na stali 2 w stosunku do stali 1.

Dla stali 1 (semisandelin) uzyskano grubości powłok nieznacznie wyższe dla kąpeli z dodatkami bizmutu oraz ołowiu o stężeniu 0,8% w stosunku do kąpeli referencyjnej. Dla kąpeli o zawartości ołowiu 0,4 i 1,2% grubości powłok są nieznacznie niższe niż w kąpeli referencyjnej.

Dla stali 2 (hypersandelin) uzyskano grubości powłok nieznacznie wyższe dla wszystkich kąpeli z dodatkami ołowiu i bizmutu.

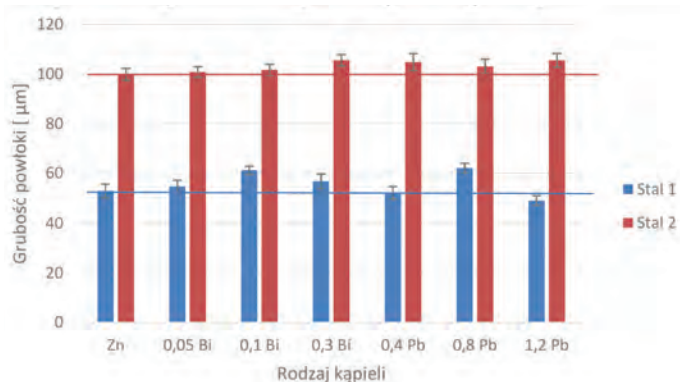
3.2. Badania korozyjne przyspieszone

W tablicy 3 pokazano wygląd próbek przed ekspozycją w komorze solnej oraz po ekspozycji 144 h badanych według PN-EN ISO 9227:2017 [23].

Powłoki na stali 1 w tym referencyjna oraz z dodatkiem 0,05% Bi są błyszczące, z kwiatem cynkowniczym i gładkie.

Powłoki na stali 1 z dodatkiem do kąpeli 0,1%, 0,3% Bi, 0,4% Pb, 0,8 % Pb oraz 1,2% Pb są matowe i chropowate.

Powłoki na stali 2 w tym referencyjna, z dodatkiem 0,05% Bi, 0,4% Pb oraz 1,2 % Pb są błyszczące z kwiatem cynkowniczym i gładkie.



Wykres 1. Grubość powłok cynkowych uzyskanych w kąpielach z dodatkiem ołowiu lub bizmutu; temperatura 450 °C, czas zanurzenia 3 min.

Fig. 1. Thickness of coatings obtained in baths with the addition of lead or bismuth; temperature 450 °C, immersion time 3 min.

Powłoki na stali 2 z dodatkiem do kąpeli 0,1% i 0,3% Bi oraz 0,8% Pb są matowe i chropowate.

Próbki pokrywają się produktami korozji cynku i po około 100 h obserwowano pierwsze brunatne przebarwienia, co świadczy, o powstaniu produktów korozji żelaza zawartego w fazie między-metalicznej (ζ). Można stwierdzić, że ocena wizualna po badaniach przyspieszonych w komorze solnej nie różnicuje odporności korozyjnej powłok cynkowych z różną ilością dodatków ołowiu i bizmutu na obu badanych stalach.

3.3. Wyniki badań potencjodynamicznych

Na podstawie zarejestrowanych krzywych potencjodynamicznych w zakresie ± 200 mV w stosunku do potencjału korozyjnego (wobec nasyconej elektrody kalomelowej) wyznaczono parametry elektrochemiczne takie jak: potencjał korozyjny, gęstość prądu korozyjnego oraz ubytek liniowy powłoki cynkowej. Na wykresie 2 pokazano uzyskane wyniki potencjału korozyjnego.

W wypadku stali 1 obserwujemy nieznaczne podwyższenie potencjału korozyjnego dla wszystkich powłok z dodatkiem bizmutu i ołowiu. Dla powłok z dodatkiem bizmutu zarejestrowano wzrost potencjału korozyjnego wraz ze wzrostem stężenia. Dla kąpeli z dodatkiem ołowiu potencjały korozyjne są takie same dla wszystkich stężeń, podwyższenie potencjału korozyjnego w stosunku do powłoki referencyjnej (Zn).

Dla stali typu 2 obserwuje się nieznaczny wzrost potencjałów korozyjnych wraz ze wzrostem stężenia dodatków, zarówno dla ołowiu jak i bizmutu.


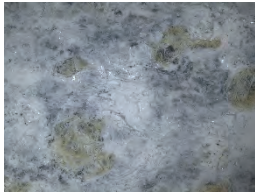

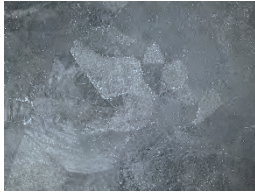
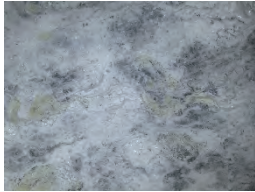
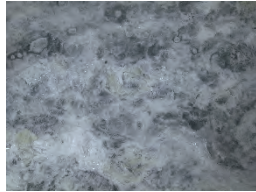

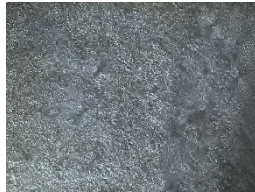
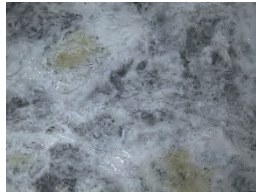
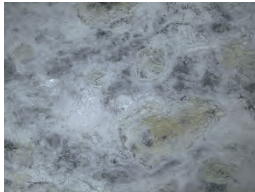

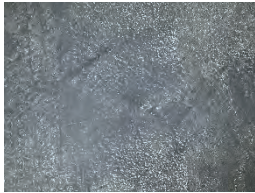
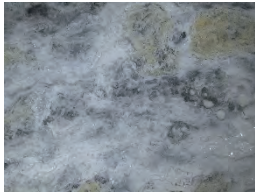

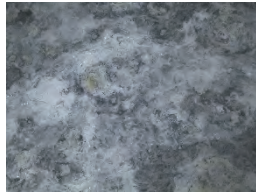



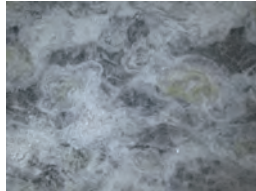
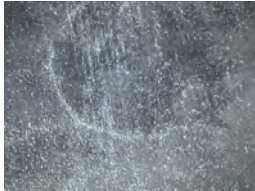
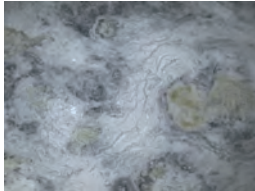
Podwyższenie potencjału korozyjnego dla obu dodatków związane jest z pomiarem potencjału mieszanego cynku i dodatku stopowego.

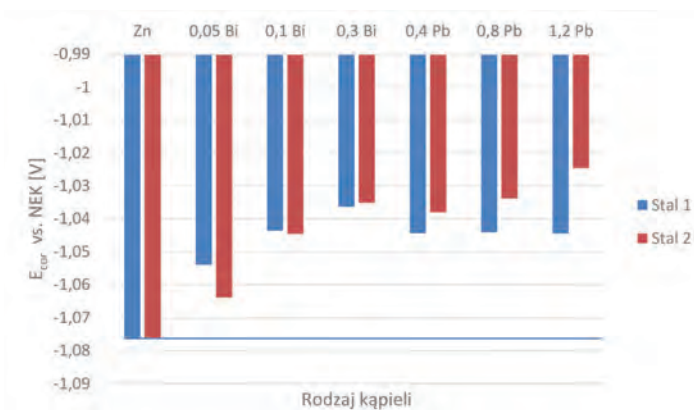
Na wykresie 3 pokazano zależność gęstości prądu korozyjnego (j) od typu użytej kąpeli cynkowniczej.

Dla wszystkich badanych próbek występuje podwyższenie gęstości prądu korozyjnego w stosunku do próbek referencyjnych. Gęstość prądu korozyjnego w wypadku próbek referencyjnych na stali 1 jest nieznacznie niższa niż na stali 2. W wypadku powłok z dodatkiem bizmutu, zwiększenie gęstości prądu korozyjnego rośnie wraz z jego stężeniem. Oddziaływanie ołowiu jest prawie niezależne od jego stężenia. Jedynie dla najwyższego badanego stężenia 1,2% ołowiu występuje niższa gęstość prądu korozyjnego niż dla pozostałych dwóch stężeń.

Dla stali 2 obserwujemy dwa rodzaje oddziaływania dodatków stopowych na gęstość prądu korozyjnego. Dodatek bizmutu do kąpeli powoduje podwyższenie gęstości prądu korozyjnego i wraz

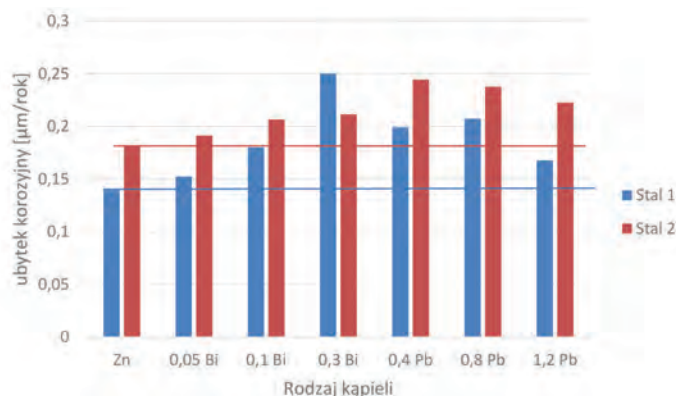
Tabela 3. Wygląd próbek z poszczególnych kąpielí cynkowych przed i po ekspozycji w komorze solnej
Table 3. Appearance of samples from individual zinc baths before and after exposure in the salt chamber

			
Stal 1 - Zn powłoka referencyjna	Stal 1 - Zn powłoka referencyjna po 144 h w komorze solnej	Stal 2 - Zn powłoka referencyjna	Stal 2 - Zn powłoka referencyjna po 144 h w komorze solnej
			
Stal 1 - 0,05%Bi	Stal 1 - 0,05% Bi po 144 h w komorze solnej	Stal 2 - 0,05%Bi	Stal 2 - 0,05% Bi po 144 h w komorze solnej
			
Stal 1 - 0,1%Bi	Stal 1 - 0,1% Bi po 144 h w komorze solnej	Stal 2 - 0,1%Bi	Stal 2 - 0,1% Bi po 144 h w komorze solnej
			
Stal 1 - 0,3%Bi	Stal 1 - 0,3% Bi po 144 h w komorze solnej	Stal 2 - 0,3%Bi	Stal 2 - 0,3% Bi po 144 h w komorze solnej
			
Stal 1 - 0,4%Pb	Stal 1 - 0,4% Pb po 144 h w komorze solnej	Stal 2 - 0,4%Pb	Stal 2 - 0,4% Pb po 144 h w komorze solnej
			
Stal 1 - 0,8%Pb	Stal 1 - 0,8% Pb po 144 h w komorze solnej	Stal 2 - 0,8%Pb	Stal 2 - 0,8% Pb po 144 h w komorze solnej
			
Stal 1 - 1,2%Pb	Stal 1 - 1,2% Pb po 144 h w komorze solnej	Stal 2 - 1,2%Pb	Stal 2 - 1,2% Pb po 144 h w komorze solnej



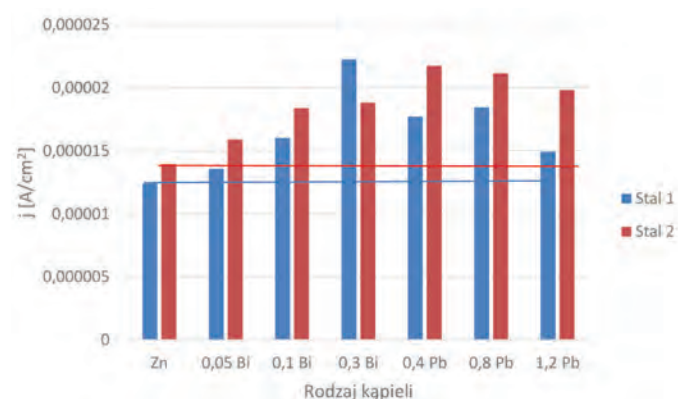
Wykres 2. Potencjał korozyjny powłok cynkowych z różną zawartością ołowiu lub bizmutu

Fig. 2. Corrosion potential of zinc coatings with different lead or bismuth contents



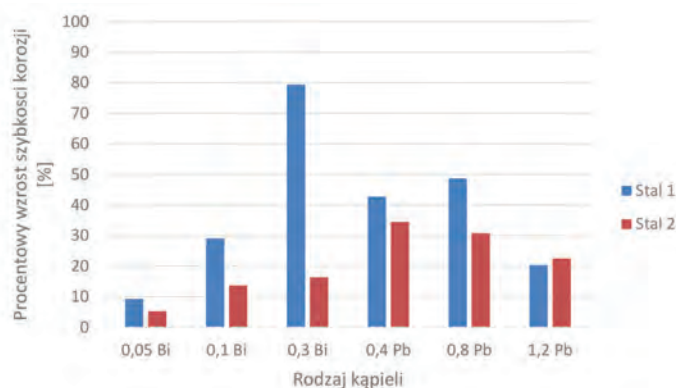
Wykres 4. Zależność ubytku liniowego powłoki od jej składu

Fig. 4. Dependence of linear loss of the coating on its chemical composition



Wykres 3. Zależność gęstości prądu korozyjnego od składu chemicznego kąpeli cynkowniczej

Fig. 3. Dependence of the corrosion current density on the chemical composition of the zinc bath



Wykres 5. Procentowa zmiana liniowego ubytku korozyjnego powłok cynkowych z dodatkami stopowymi w stosunku do powłok referencyjnych

Fig. 5. Percentage change of linear corrosion loss of zinc coatings with alloy additives compared to reference coatings

ze wzrostem stężenia bizmutu w kąpeli obserwujemy jego liniowy wzrost. Dla powłok z dodatkiem ołowiu 0,4 i 0,8% wartości prądu korozyjnego są o około 50% wyższe w stosunku do powłoki referencyjnej oraz nieznacznie niższe dla najwyższego badanego stężenia ołowiu to jest 1,2%.

Wzrost gęstości prądu jest większy w poszczególnych grupach (analizując tą samą kąpiel cynkowniczą na obu stalach) dla stali 2 niż stali 1 z wyjątkiem stężenia 0,3% Bi.

Na wykresie 4 pokazano zależność ubytku liniowego powłok cynkowych w zależności od jej składu. Na wykresie 5 pokazano wzrost prędkości korozji wyrażany wzrostem ubytku korozyjnego w stosunku do kąpeli referencyjnych.

Liniowy ubytek korozyjny dla próbek referencyjnych na stali 1 jest niższy o 20% niż na stali 2. Powłoki z dodatkiem ołowiu oraz bizmutu korodują znacznie szybciej niż powłoki referencyjne. W wypadku powłok z dodatkiem bizmutu, szybkość korozji zwiększa się wraz z jego stężeniem. Oddziaływanie ołowiu jest prawie niezależne od jego stężenia. Jedynie dla najwyższego stężenia 1,2% ołowiu obserwujemy niższą szybkość korozji niż dla pozostałych dwóch stężeń.

Dla stali 2 obserwujemy dwa rodzaje oddziaływania dodatków stopowych na prędkość korozji wyrażaną ubytkiem liniowym. Obecność bizmutu w powłokach powoduje wzrost szybkości korozyjnej i wraz ze wzrostem stężenia bizmutu obserwujemy liniowy wzrost szybkości korozyjnej. Powłoki z dodatkiem ołowiu wykazują

odwrotną zależność zmiany prędkości korozji w stosunku do stężenia ołowiu w kąpeli.

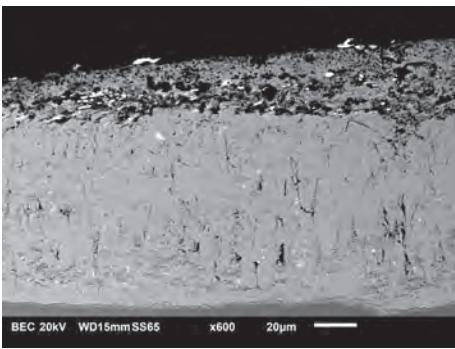
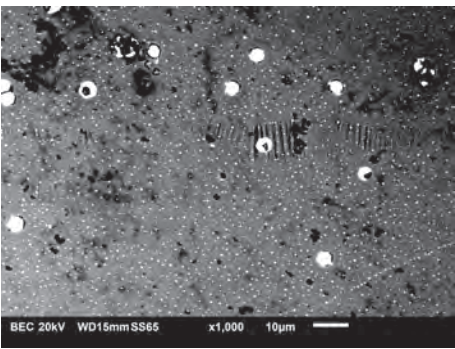
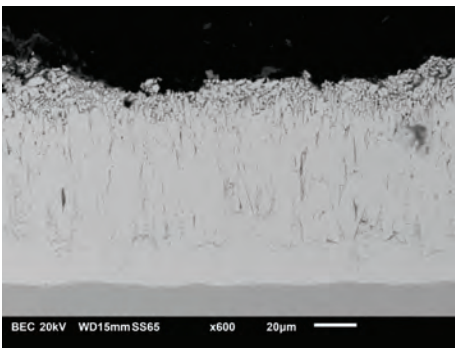
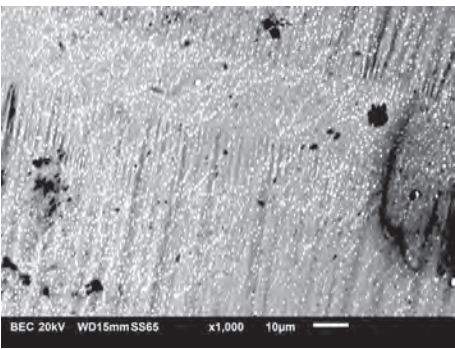
Z wykresu 5 wynika, że obecność dodatków stopowych powodują wzrost szybkości korozji w stosunku do kąpeli referencyjnej. Procentowy wzrost szybkości korozji jest większy dla stali 1 niż dla stali 2.

3.4. Wyniki badań mikroskopowych oraz analiza stereologiczna

Za pomocą mikroskopu skaningowego zarejestrowano wygląd powierzchni badanych próbek oraz przekrojów poprzecznych. W tabeli 4 pokazano wygląd przykładowych przekrojów poprzecznych oraz powierzchni. Za pomocą przystawki EDS potwierdzono skład chemiczny prezentowanych na zdjęciach (obserwowanych jako białe) wydzielen. Po rejestracji zdjęć powierzchni wykonano analizę powierzchni zajętej przez te wydzielenia na powierzchni poszczególnych próbek. Wyniki analizy wydzielen pokazano na wykresie 6.

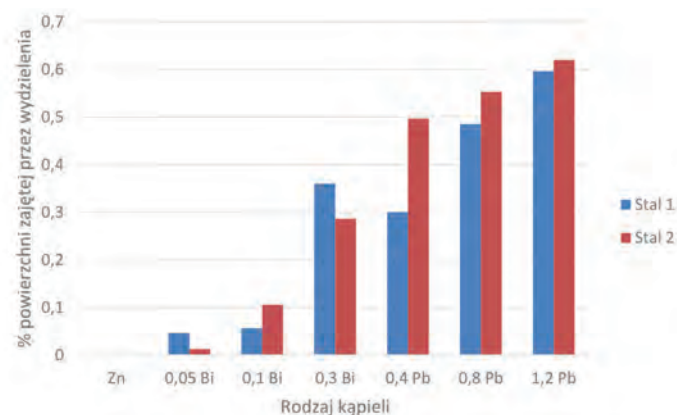
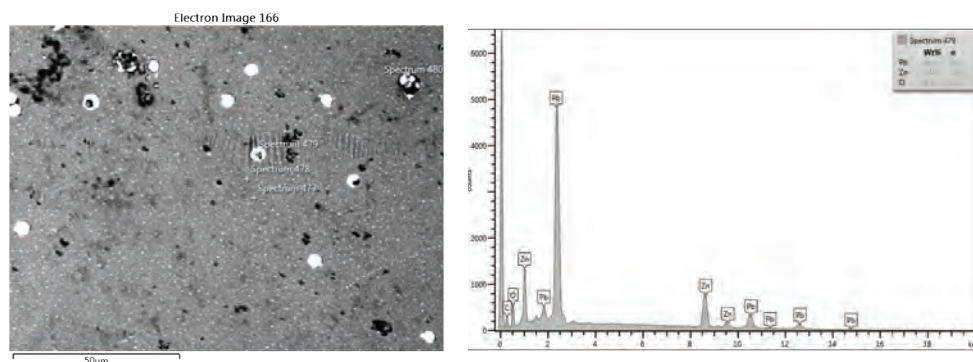
W wypadku wszystkich próbek z dodatkami stopowymi ołowiu i bizmutu obserwowano wydzielenia tych pierwiastków na powierzchni próbek. Analiza przekrojów poprzecznych wykazała, że dodatki stopowe wydzielają się również w warstwie faz międzymetalicznych (δ , ζ i η). Z uwagi na charakter przeprowadzonych badań, mających sprawdzić wpływ dodatków stopowych na odporność korozyjną powłok, przeprowadzono analizę składu chemicznego wydzielen (obserwowanych na zdjęciach mikroskopowych jako

Tabela 4. Wygląd przykładowych przekrojów poprzecznych próbek z dodatkiem ołowiu lub bizmutu, SEM
Table 4: Appearance of example cross-sections of samples with lead or bismuth added, SEM

	
Przekrój poprzeczny stali 1 ocynkowanej w kąpeli zawierającej 1,2% Pb	Powierzchnia próbki stali 1 ocynkowanej w kąpeli zawierającej 1,2% Pb
	
Przekrój poprzeczny stali 1 ocynkowanej w kąpeli zawierającej 0,3% Bi	Powierzchnia próbki stali 1 ocynkowanej w kąpeli zawierającej 0,3% Bi

Fot. 1. Przykładowy histogram określający skład chemiczny w wybranym punkcie na zdjęciu po lewej.

Photo 1. Example of a histogram determining the chemical composition at a selected point in the image on the left.



Wykres 6. Udział procentowy wydzieleni na powierzchni próbek

Fig. 6. Percentage of precipitates on the surface of the samples

białe/jasne pola) na górnej powierzchni próbek. Stwierdzono, że są to wydzielenia ołowiu i bizmutu. Za pomocą programów do analizy zdjęć zliczono wszystkie wydzielenia i określono jaką powierzchnię zajmują w stosunku do całej powierzchni cynkowanej.

Na wykresie 6 pokazano pole powierzchni zajętej próbek przez wydzielenia ołowiu i bizmutu (badanie powierzchni próbek).

Na stali 1 powierzchniowy udział procentowy wydzieleni bizmutu dla kąpeli 0,05 oraz 0,1% jest niewielki, zapewne z uwagi na jego niskie stężenie wagowe. Dla stężenia 0,3% Bi obserwujemy prawie 4-krotny wzrost pola powierzchni w stosunku do powłoki o niższej zawartości tego pierwiastka. Liniową zależność powierzchni od ilości pierwiastka w powłoce obserwujemy natomiast dla ołowiu.

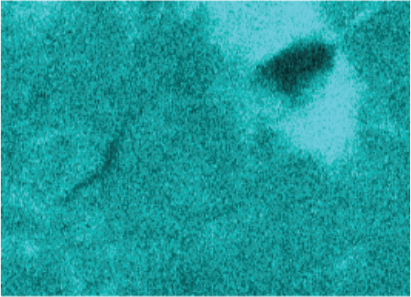
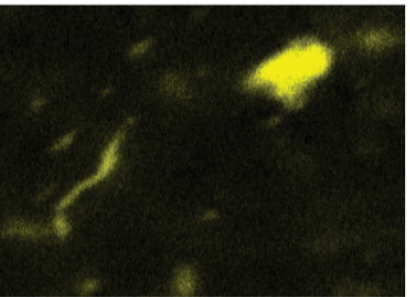
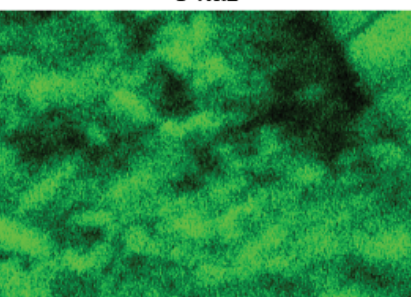
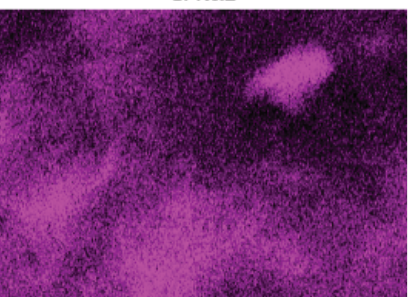
Dla stali 2 w wypadku dodatku bizmutu i ołowiu obserwujemy liniowy wzrost powierzchni zajętej przez te pierwiastki, chociaż dla powłok z dodatkiem ołowiu obserwujemy, że ilość wydzieleni nie różni się tak bardzo w zależności od stężenia ołowiu w powłoce jak dla bizmutu.

Przykładowo poniżej przedstawiono analizę mikroskopową próbki z dodatkiem 0,3% Bi po oddziaływaniu elektrolitu z komory solnej w celu pokazania lokalnego ubytku powłoki cynkowej wokół wtrącenia bizmutu. Zarejestrowano zdjęcia i analizę składu chemicznego w miejscu przekorodowania powłoki cynkowej. Na fot. 2a do 2d pokazano

wygląd mikroskopowy miejsc z widocznymi uszkodzeniami korozyjnymi zarejestrowane za pomocą SEM sprzężonego z detektorem EDS z podziałem na poszczególne pierwiastki oraz na fot. od 3a do 3d wygląd powłoki w miejscu ubytków lokalnych, gdzie obecny jest bizmut.

Analizując, mapy rozkładu pierwiastków badanej powłoki cynkowej na fot. 2a do 2d oraz od 3a do 3d obserwujemy obszary skorodowane. Lokalną korozję w miejscach wydzielenia ołowiu omówiono w artykule [24].

Na mapach rozkładu pierwiastków (fot. 2a-2d i 3a-3d) miejsca wydzieleni wysokobizmutowych są widoczne w postaci obszarów wyraźnie zubożonych w cynk i wzbogaconych w bizmut. Wiąże się to z niską rozpuszczalnością cynku w bizmucie oraz brakiem rozpuszczalności bizmutu w cynku w temperaturze pokojowej. Segregacja chloru w miejscach wydzieleni wyraźnie wskazuje, że są to obszary, na których inicjowane są wżery korozyjne. Zwiększona koncentracja żelaza w miejscu wydzieleni

<p style="text-align: center;">Zn Kα1</p>  <p style="text-align: center;">10μm</p>	<p style="text-align: center;">Bi Mα1</p>  <p style="text-align: center;">10μm</p>
<p>Fot. 2a. Mapa rozkładu cynku na badanym obszarze Photo 2a. Map of zinc distribution in the studied area</p>	<p>Fot. 2b. Mapa rozkładu bizmutu na badanym obszarze Photo 2b. Map of bismuth distribution in the studied area</p>
<p style="text-align: center;">O Kα1</p>  <p style="text-align: center;">10μm</p>	<p style="text-align: center;">Cl Kα1</p>  <p style="text-align: center;">10μm</p>
<p>Fot. 2c. Mapa rozkładu tlenu na badanym obszarze Photo 2c. Map of oxygen distribution in the studied area</p>	<p>Fot. 2d. Mapa rozkładu chloru na badanym obszarze Photo 2d. Map of chlorine distribution in the studied area</p>

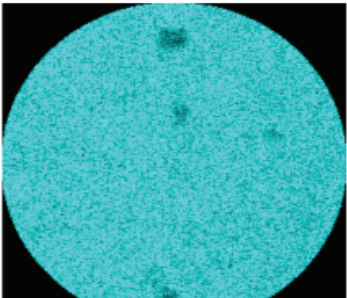
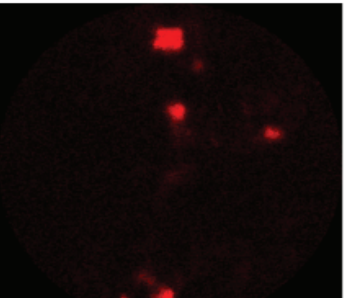
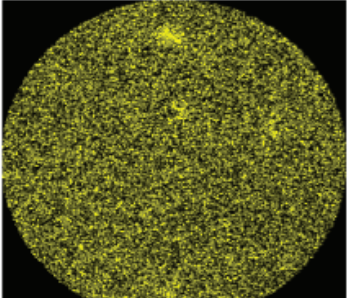
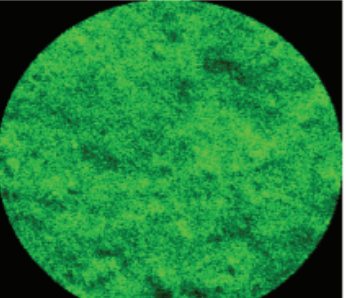
bizmutu (fot. 3c) jest nietypowa, ponieważ te dwa pierwiastki nie wykazują wzajemnej rozpuszczalności nawet w stanie ciekłym. Może to wskazywać na fakt, że wydzielania bizmutu krystalizują na granicach lokalnych fluktuacji składu chemicznego (w mikroobszarach wzbogaconych w żelazo) lub w miejscach granicy fazy wysokocynkowej (η) i fazy międzymetalicznej bogatszej w żelazo (ζ). Wzrost koncentracji cynku wokół wydzielania wysokobizmutowych zaobserwowany na fot. 2a może być związany ze zubażaniem tego obszaru wraz z chłodzeniem stopu od poziomu powyżej linii likwidus i ograniczoną rozpuszczalnością cynku w bizmucie w temperaturze pokojowej.

5. Podsumowanie

Dodatki ołowiu oraz bizmutu są obecne w wielu kąpielach cynkowniczych. Dlatego szczególnie ważny jest ich wpływ na zachowanie korozyjne powłok cynkowych.

Ocena wizualna powierzchni próbek po badaniach przyspieszonych w komorze solnej nie różnicuje odporności korozyjnej powłok cynkowych uzyskanych ze stopów cynkowych z różną ilością dodatków ołowiu lub bizmutu i cynku na obu badanych stalach i nie powinna być stosowana do ich oceny jako samodzielna metoda klasyfikacji.

Informacje o korozji lokalnej można uzyskać z badań mikroskopowych pokazujących miejscowe ubytki powłoki cynkowej wokół wtrąceń bizmutu lub ołowiu (można to potwierdzić lokalnymi badaniami elektrochemicznymi). Szybkość korozji ogólnej można ocenić na podstawie pomiarów gravimetrycznych i elektrochemicznych.

<p style="text-align: center;">Zn Kα1</p>  <p style="text-align: center;">50μm</p>	<p style="text-align: center;">Bi Mα1</p>  <p style="text-align: center;">50μm</p>
<p>Fot. 3a. Mapa rozkładu cynku na badanym obszarze Photo 3a. Map of zinc distribution in the studied area</p>	<p>Fot. 3b. Mapa rozkładu bizmutu na badanym obszarze Photo 3b. Map of bismuth distribution in the studied area</p>
<p style="text-align: center;">Fe Kα1</p>  <p style="text-align: center;">50μm</p>	<p style="text-align: center;">O Kα1</p>  <p style="text-align: center;">50μm</p>
<p>Fot. 3c. Mapa rozkładu żelaza na badanym obszarze Photo 3c. Map of iron distribution in the studied area</p>	<p>Fot. 3d. Mapa rozkładu tlenu na badanym obszarze Photo 3d. Map of oxygen distribution in the studied area</p>

Dla badanych powłok wytworzonych ze stopów cynkowych z dodatkiem ołowiu i bizmutu stwierdzono:

1. Dodatki do kąpiei cynkowych metali takich jak ołów i bizmut różniących się znacząco wartością potencjału standardowego od cynku, stanowią zagrożenie tworzenia się lokalnych ogniw korozyjnych powodujących lokalny znaczny ubytek korozyjny w powłoce cynkowej.
2. Zastosowane dodatki ołowiu i bizmutu wpływają na bardzo nieznaczny wzrost potencjału korozyjnego utworzonych powłok cynkowych (max. zmiana potencjału o 0,05 [V] dla dodatku 1,2% Pb na stali 2) czyli nie zmieniają mechanizmu ochronnego powłoki.
3. Ubytki korozyjne powłok z dodatkami Pb i Bi są większe na stali 1 niż na stali 2. Ubytki są większe dla powłok z ołowiem niż z bizmutem z wyjątkiem 1,2% dodatku ołowiu na stali 1 gdzie te ubytki są ponad dwukrotnie mniejsze niż dla niższych stężeń ołowiu. Dla powłok z dodatkiem bizmutu ubytki korozyjne rosną wraz ze stężeniem bizmutu. Dla powłok z dodatkiem ołowiu ubytki są porównywalne dla dwóch niższych stężeń i ok. dwukrotnie niższe dla stężenia 1,2%.
4. Dodatek ołowiu i bizmutu wpływa nieznacznie na grubość powłok na obu badanych stalach w porównaniu do kąpiei z czystego cynku.
5. Dodatek ołowiu i bizmutu w badanych zakresach mogą wpływać na wygląd powłok cynkowych na zastosowanych stalach. 0,1 i 0,3% Bi oraz 1,2% Pb na stali 1 oraz 0,1% i 0,3% Bi oraz 0,8% Pb na stali 2 tworzą powłoki matowe i chropowate, a nie są jak powłoki referencyjne – błyszczące z kwiatem cynkowym i gładkie.
6. Generalnie obecność dodatków stopowych ołowiu lub bizmutu powodują przyspieszenie procesów korozyjnych na obu gatunkach stali w stosunku do powłok referencyjnych.

BIBLIOGRAFIA

- [1] P. Liberski. 2013. *Antykorozyjne metalowe powłoki zanurzeniowe*. Wyd. Politechnika Śląska, Gliwice.
- [2] Kąpiel cynkowa WEGAL, patent nr PL 191938 B1.
- [3] P. Mass, P. Peissker. 1998. *Cynkowanie Ogniowe*. Agencja Placet, Warszawa.
- [4] H. Kania, J. Mendala, J. Kozuba, M. Saternus. 2020. "Development of Bath Chemical Composition for Batch Hot-Dip Galvanizing—A Review". *Materials* 13(18): 4168. DOI: 10.3390/ma13184168.
- [5] Patent PL 196721 B1 "Kąpiel do cynkowania ogniowego", <https://patenty.bg.agh.edu.pl/pelneteksty/PL196721B1.pdf>.
- [6] Deutscher Ausschuss für Stahlbau, „Cynkowanie ogniowe nośnych budowlanych elementów stalowych”, Wytyczna DASt-022, sierpień 2009.
- [7] C. Memmi, U. Bottanelli, M. Cecchini 2009. "A new technology for batch hot dip galvanizing with a low-Al zinc alloy, session". *Bath Metallurgy*, paper 2, Proc. 22th International Galvanizing Conference, EGGA, Madrid 2009.
- [8] S. Sepper, P. Peetsalu, M. Saarna. 2011. "Methods for evaluating the appearance of hot dip galvanized coatings". *Agronomy Research Biosystem Engineering Special Issue* 1: 229-236.
- [9] J. Zervoudis, G. Anderson. 2000. "A Review of Bath Alloy Additives and their Impact on the Quality of the Galvanized Coating". Teck Cominco Metals Ltd, Toronto, Canada, 2000: 4-6.
- [10] M. Nowicka-Nowak, M. Zubielewicz, H. Kania, M. Sozańska. 2018. "Influence of Hot-Dip Galvanized Coating Morphology on the Adhesion of Organic Coatings Depending on the Zinc Bath Pb Content and the Post-galvanizing Cooling Method". *International Journal of Corrosion* (10):1-8. DOI: 10.1155/2018/2102086
- [11] S. K. Kim, J.S. Yoo. 2003. "Effect of Bismuth Addition on the Zinc Consumption in Hot-Dip Galvanizing". *Journal of the Korean Institute Of Surface Engineering*, 36 (1): 42-47.
- [12] W.D. Schulz, M. Thiele. 2012. *General Hot-Dip Galvanizing*, Eugen G. Leuze Verlag.
- [13] M. Zubielewicz, A. Królikowska. 2013. „Różnorodność cynkowych powłok zanurzeniowych i jej wpływ na właściwości antykorozyjne”. *Ochrona przed Korozją* 10: 430-435.
- [14] N. Katiforis, G. Papadimitriou. 1996. "Influence of copper, cadmium and tin additions in the galvanized bath on the structure, thickness and cracking behavior of the galvanized coatings". *Surface and Coatings Technology*, 78: 185-195.
- [15] Norma PN-EN 1179:2005P Cynk i stopy cynku – Cynk pierwotny.
- [16] D.I. Cameron, G.J. Harvey, M.K. Ormay. 1965. "The Spangle of Galvanized Iron", *Journal of the Australian Institute of Metals* 10 (3): 255-264.
- [17] P. Schubert, W. Schulz, R. RittigNach. 1999. "DIN EN ISO 1461 auf unberuhigten und verschieden Si-haltigen Baustählen unter besonderer Berücksichtigung des Sandelin- und des Sebisty-Effektes: Struktur und Eigenschaften von Feuerzinküberzügen". *Materials Science* 53: 175-177.
- [18] P.R. Sere, J.D. Culcasi, C.I. Elsner, A.R. Di Sarli. 1999. "Relationship between texture and corrosion resistance in hot-dip galvanized steel sheets". *Surface and Coatings Technology* 122 (2-3): 143-149.
- [19] N. Pistofidis, G. Vourlias, S. Konidaris, E. Pavlidou, A. Stergiou. 2007. "The effect of bismuth on the structure of zinc hot-dip galvanized coatings". *Materials Letters* 61: 994-997.
- [20] R. Fratesi, N. Ruffini, M. Malavolta, T. Bellezze. 2002. "Contemporary use of Ni and Bi in hot-dip galvanizing". *Surface and Coatings Technology* 157: 34-39.
- [21] Norma PN-EN ISO 1461:2011 Powłoki cynkowe nanoszone na wyroby stalowe i żeliwne metodą zanurzeniową -- Wymagania i metody badań.
- [22] Norma PN-EN ISO 14713-2:2010E Powłoki cynkowe, Wytyczne i zalecenia dotyczące ochrony przed korozją konstrukcji ze stopów żelaza – Część 2: Cynkowanie Ogniowe.
- [23] PN-EN ISO 9227:2012 Badania korozyjne w sztucznych atmosferach – Badania w rozpylonej solance.
- [24] A. Królikowska, L. Komorowski. 2015. "Effects of bismuth and lead alloy addition on the corrosion behavior of hot-dip galvanized coatings: Coating morphology". *Ochrona przed Korozją* 58 (10): 350-357; DOI 10.15199/40.2015.10.2
- [25] G.X. Zhang. 1996. *Corrosion and Electrochemistry of Zinc*. Springer US.

IZABELA KUNCE

ORCID: 0000-0002-1578-4771

Instytut Badawczy Dróg i Mostów, Warszawa

AGNIESZKA KRÓLIKOWSKA

ORCID: 0000-0002-0378-0386

Instytut Badawczy Dróg i Mostów, Warszawa

DOI: 10.15199/40.2021.12.3

Jak oceniać zniszczenia stali kortenowskich? Kiedy jednak malować?

How to assess the damage of weathering steels? When do they need to be painted?

Niskostopowe stale o podwyższonej odporności na oddziaływanie zmiennych warunków atmosferycznych, nazywane stalami kortenowskimi od wielu lat są powszechnie stosowanym materiałem konstrukcyjnym w krajach rozwiniętych, takich jak Stany Zjednoczone czy Japonia, ale również w Europie. Dzięki zjawisku samorzutnej pasywacji obiekty inżynierskie, w tym mostowe, wykonane ze stali kortenowskich, przy odpowiednich założeniach projektowych, nie muszą być dodatkowo zabezpieczone przed korozją. Brak konieczności przygotowania powierzchni i malowania konstrukcji daje oczywiste oszczędności zarówno na początkowym etapie cyklu życia konstrukcji, jak również w późniejszym okresie, jeśli konstrukcja w dalszym ciągu nie wymaga malowania konserwacyjnego, czego warunkiem jest okresowa ocena stanu warstwy pasywnej na stali. Nie bez znaczenia jest tu również aspekt ekologiczny, ponieważ brak konieczności malowania obiektów inżynierskich ogranicza uwalnianie do atmosfery lotnych związków organicznych. W pracy przedstawiono polowe i laboratoryjne metody określania jakości patyny na obiektach inżynierskich wykonanych ze stali kortenowskiej.

Słowa kluczowe: stal kortenowska, korozja, warstwa pasywna, analiza fazowa, stal trudnordzewiejąca

Low alloy steels with increased atmospheric corrosion resistance, known as corten or weathering steels, have been widely used for many years as a construction material in developed countries, such as the United States and Japan, but also in Europe. Due to the phenomenon of spontaneous passivation, engineering structures, including bridges, made of weathering steel, with appropriate design assumptions do not need to be additionally protected against corrosion. The lack of necessity to surface preparation and painting of structures gives obvious savings both at the initial stage of life cycle of the structure, as well as in the later period, if the structure still does not require maintenance painting, which is conditioned by periodic assessment of the state of passive layer on steel. The ecological aspect is also not negligible, as not requiring painting of engineering structures reduces the release of volatile organic compounds into the atmosphere. The paper presents field and laboratory methods for determining the quality of patina on engineering structures made of weathering steel.

Keywords: weathering steel, corrosion, passive layer, phase analysis

1. Wstęp

Stale kortenowskie (trudno rdzewiejące, typu korten, samopasynujące) to konstrukcyjne niskostopowe stale wykazujące podwyższoną odporność na oddziaływanie zmiennych warunków atmosferycznych. Tego typu grupa stali swoją nazwę zawdzięcza stali COR-TEN[®] zastrzeżonej znakiem towarowym United States Steel Corporation (USS) i została opracowana, aby uniknąć konieczności malowania stali niestopowej w celu zapewnienia jej ochro-

ny przed korozją. Za efekt ochrony przed korozją atmosferyczną odpowiadają dodatki stopowe głównie miedzi i chromu [1], które sprzyjają tworzeniu się na powierzchni stali szczelnej warstwy patyny o rdzawym zabarwieniu. Dodatkami stopowymi w stalach trudno rdzewiejących mogą być również mikrododatki V, Nb, Ti lub w niewielkim stężeniu pierwiastki takie jak P, Al i Ni [1]. Warstwa pasywna składa się głównie z tlenków i wodorotlenków żelaza wzbogaconych w chrom, możliwe jest również tworzenie się tlenków, siarczanów i węglanów miedzi [2].

Mgr inż. Izabela Kunce jest absolwentką Inżynierii Materiałowej na Wydziale Nowych Technologii i Chemii Wojskowej Akademii Technicznej w Warszawie. Od 2019 roku pracuje w Instytucie Badawczym Dróg i Mostów jako specjalista w Zespole Zabezpieczeń Antykorozyjnych Mostów.

E-mail: ikunce@ibdim.edu.pl

Dr inż. Agnieszka Królikowska jest absolwentką Wydziału Chemii Politechniki Warszawskiej w dziedzinie syntezy organicznej. Pracę doktorską obroniła na Politechnice Gdańskiej w zakresie badań antykorozyjnych powłok lakierowych metodą elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej. Przez wiele lat była kierownikiem pracowni powłok malarskich w Instytucie Mechaniki Precyzyjnej w Warszawie, obecnie jest kierownikiem zespołu zabezpieczeń antykorozyjnych w Instytucie Badawczym Dróg i Mostów. Prezes Polskiego Stowarzyszenia Korozyjnego.

E-mail: akrolukowska@ibdim.edu.pl

■ Otrzymano / Received: 07.10.2021. Przyjęto / Accepted: 27.11.2021



Rys. 1. Przykłady obiektów mostowych których ustrój nośny wykonano z zastosowaniem stali kortenowskiej: (a) most zespolony w Wirkowicach (w budowie) – stal Arcorox® 460 (zdjęcie ©ArcelorMittal Europe) oraz (b) most im. Obrońców Modlina 1939 r. w Zakroczymiu – stal gatunku 12HNNbA opracowana w Instytucie Metalurgii Żelaza.

Fig. 1. Examples of bridge structures using weathering steel: (a) the welded bridge in Wirkowice (under construction) – Arcorox® 460 steel (photo ©ArcelorMittal Europe) and (b) the 1939 Modlin Defenders bridge in Zakroczym – grade 12HNNbA steel developed at the Institute of Metallurgy of Iron.

Aby na powierzchni stali utworzyła się spowalniająca korozję zwarta i szczelna powłoka tlenkowa, chroniąca stal przed penetracją wilgoci, tlenu i zanieczyszczeń atmosferycznych, muszą zostać spełnione następujące warunki [3]:

- atmosfera zapewniająca zmienne cykle wilgotno-suche bez przedłużających się okresów mokrych,
- brak dużych stężeń zanieczyszczeń jonowych w atmosferze (jonów chlorkowych i siarczanowych),
- możliwość splukiwania odsłoniętych powierzchni przez wodę deszczową,
- odpowiedni projekt konstrukcji (brak tzw. „pułapek korozyjnych”, w których akumulują się wilgoć i zanieczyszczenia).

Szybkość korozji stali trudnordzewiejących w porównaniu do stali niestopowych jest niższa i nierównomierna w czasie [4,5]. W pierwszych 10 latach szybkość korozji stali kortenowskich jest najszybsza i dla środowiska korozyjnego C3 wynosi średnio $r_{av} = 2-8 \mu\text{m/rok}$, podczas gdy dla stali niestopowej współczynnik ten wynosi $r_{av} = 17-27 \mu\text{m/rok}$. Porównanie szybkości ubytków korozyjnych stali typu korten [4] oraz niestopowych [5] w zależności środowiska korozyjnego wg PN-EN ISO 9223 [6] przedstawiono w tabeli 1.

Z uwagi na ciekawy aspekt estetyczny patyny stal trudno rdzewiejąca jest często wykorzystywana w architekturze [7]. Drugim szerokim polem zastosowań tego typu stali są obiekty infrastruktury

drogowej takie jak bariery energochłonne czy dźwigary ustrojów nośnych obiektów mostowych [8], co jest związane z ich dobrymi właściwościami mechanicznymi (wytrzymałość na rozciąganie $R_m > 340 \text{ MPa}$, wydłużenie $A > 22\%$) oraz technologicznymi (możliwość obróbki plastycznej, dobra spawalność) [1]. Przykłady mostowych obiektów inżynierskich na terenie Polski, których ustrój nośny wykonano z zastosowaniem stali kortenowskiej przedstawiono na rysunku 1.

Przy poprawnym zaprojektowaniu obiektów i ich ekspozycji w środowisku zapewniającym zmienne cykle wilgotno-suche bez przedłużających się okresów mokrych, elementy obiektów infrastruktury drogowej ze stali o zwiększonej odporności na warunki atmosferyczne nie wymagają malowania w celu zabezpieczenia przed korozją. Szacuje się, że koszt wykonania tego samego obiektu ze stali kortenowskiej i stali niestopowej zabezpieczonej powłokami malarskimi jest porównywalny na etapie budowy [9]. Daje to potencjalne oszczędności w całym cyklu życia obiektu ze stali trudno rdzewiejącej z uwagi na brak konieczności malowania renowacyjnego, związanego z dodatkowymi kosztami, nie tylko przygotowania powierzchni i farb, ale również tych wynikających z zarządzania ruchem, zwłaszcza na obiektach nad autostradami. Dobrze zaprojektowany obiekt mostowy wykonany ze stali kortenowskiej w okresie swojej eksploatacji jest prawie bezobsługowy

i jest to niewątpliwą przewagą względem obiektów ze stali konstrukcyjnej zabezpieczonych powłokami malarskimi lub obiektami żelbetowymi.

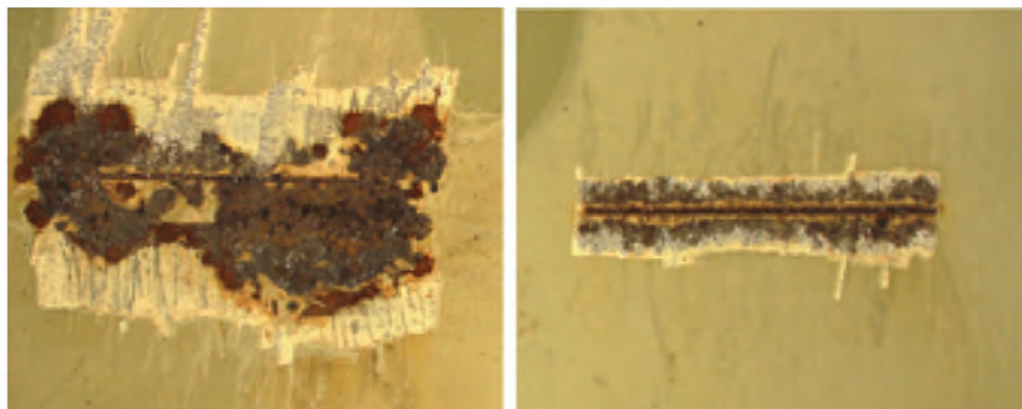
W praktyce, odpowiednie warunki sprzyjające tworzeniu się patyny na stalach typu korten mogą nie być spełnione. Na przykład: część dźwigarów stalowych wiaduktów drogowych jest osłonięta płytą pomostu, co uniemożliwia ich okresowe zwilżanie i przewietrzanie. Poziome powierzchnie elementów dźwigarów są podatne na akumulację wilgoci i zanieczyszczeń wzbijanych z niższych jezdni (zwłaszcza chlorkami pochodzącymi z soli odładowanych). W przypadku awarii systemów odwodnienia lub nieuszczelnienia w nawierzchni cała konstrukcja stalowa może być narażona na oddziaływanie wody spływowej zanieczyszczonej solami. Na mostach, zagrożeniem dla stali kortenowskich może być zbyt mała odległość konstrukcji od rzeki/zbiornika wodnego i zbyt długie okresy zawiłgocenia w cyklach sucho/mokro.

Z uwagi na powyższe zagrożenia w tworzeniu się poprawnej warstwy patyny oraz z powodu

Tabela 1. Szybkość ubytków korozyjnych stali kortenowskich i niestopowych w zależności od środowiska korozyjnego.

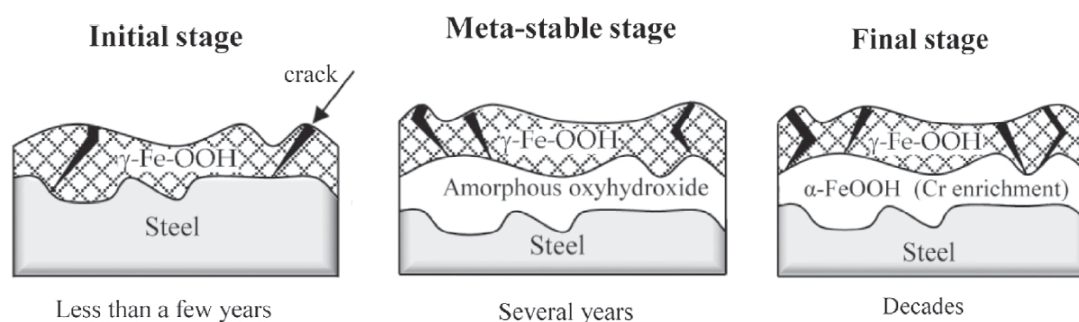
Table 1. Corrosion loss rates of weathering and unalloyed steels in different corrosion environments.

UBYTKI KOROZYJNE		Klasa korozyjności środowiska wg PN-EN ISO 9223				
		C1	C2	C3	C4	C5
STALE TYPU KORTEN	Średnia szybkość korozji w pierwszych 10 latach ekspozycji r_{av} [$\mu\text{m/rok}$]	≤ 0.1	0.1 - 2.0	2.0 - 8.0	8.0 - 15	15 - 80
	Średnia szybkość korozji po 10 latach ekspozycji r_{lin} [$\mu\text{m/rok}$]	≤ 0.1	0.1 - 1.0	1.0 - 5.0	5.0 - 10	10 - 80
STALE NIESTOPOWE	Średnia szybkość korozji w pierwszych 10 latach ekspozycji r_{av} [$\mu\text{m/rok}$]	≤ 0.4	8.3 - 17	17 - 27	27 - 67	67 - 233
	Średnia szybkość korozji po 10 latach ekspozycji r_{lin} [$\mu\text{m/rok}$]	≤ 0.3	4.9 - 10	10 - 16	16 - 39	39 - 138



Rys. 2. Odwarstwienie powłoki i skorodowanie podłoża wokół rysy powłoki malarskiej naniesionej na stal S420 (z lewej) oraz na stal trudnordzewiejącą SSAB Weathering 355 [10] po ekspozycji paneli testowych w warunkach naturalnych przez 6,5 roku.

Fig. 2. Coating delamination and substrate corrosion around the paint coating defect applied to S420 steel (left) and SSAB Weathering 355 weathering steel [10] after exposure of the test panels under atmospheric conditions for 6.5 years.



Rys. 3. Proces tworzenia się patyny na stali kortenowskiej w atmosferze przemysłowej wg Yamashita i in. [11]. Od lewej: w okresie kilku pierwszych lat tworzenia się patyny, w ciągu kilku kolejnych lat, w ciągu dekad.

Fig. 3. Patina formation process on weathering steel in industrial atmosphere according to Yamashita et al. [11]. From left: during the first few years of patina formation, during the next few years, during decades.

ryzyka zmęczenia korozyjnego, drogowe obiekty inżynierskie, a zwłaszcza obiekty mostowe, muszą być poddawane okresowym przeglądom pod kątem ochrony przed korozją. Jeśli warunki otoczenia obiektu ze stali trudno rdzewiejącej nie pozwalają na poprawne wytworzenie patyny i istnieje ryzyko przyspieszonej korozji obiektu, projektant może zastosować dodatkową miejscową lub całościową ochronę konstrukcji przed korozją w postaci powłok malarskich [9]. Do zabezpieczania stali kortenowskich stosuje się takie same systemy malarskie, jak w przypadku stosowanych stali konstrukcyjnych. Badania wskazują, że systemy malarskie zaaplikowane na stale kortenowskie są mniej podatne na propagację zniszczeń powłok malarskich w przypadku jej uszkodzenia. Wynika to z pasywacji uszkodzenia oraz mniejszej objętości produktów korozji, które zabezpieczają uszkodzenie powłoki malarskiej. Na rysunku 2 przedstawiono wygląd systemu malarskiego o grubości 160 μm (80 μm EP + 40 μm EP + 40 μm PU) testowanego w warunkach naturalnych w Bohus-Malmön przez 6,5 roku [10].

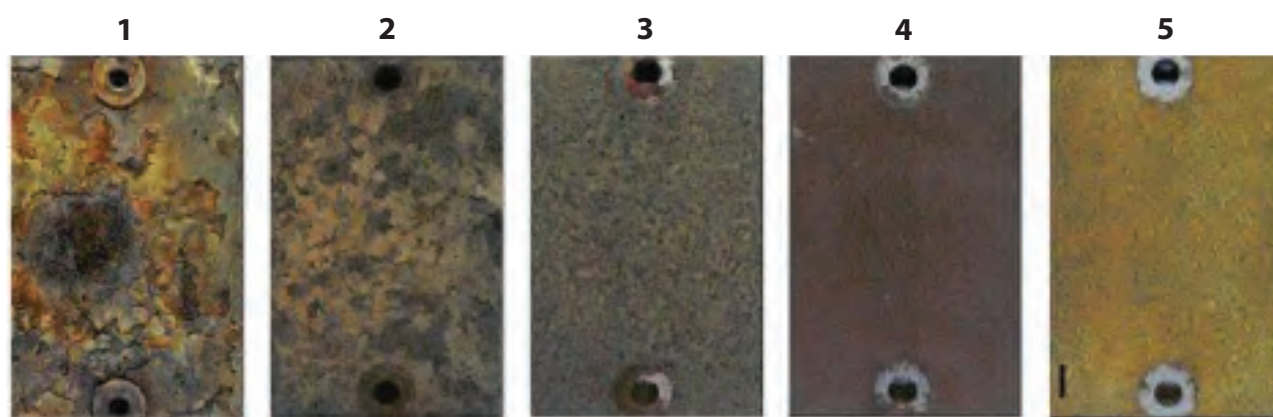
Aby obiekt inżynierski ze stali kortenowskiej nadal spełniał swoje zadanie, należy dokonywać okresowych przeglądów. Jeśli wymaga tego sytuacja, można prowadzić okresowe prace konserwacyjne, takie jak: mycie konstrukcji lub renowację powłok malarskich, jeśli takie zastosowano [9].

2. Mechanizm tworzenia się ochronnej warstwy patyny

W 1994 r. Yamashita i in. [11] scharakteryzowali produkty korozji atmosferycznej stali trudnordzewiejących poddanych działaniu

czynników atmosferycznych przez 26 lat w środowisku przemysłowym. Na podstawie przeprowadzonych badań z wykorzystaniem spektroskopii Ramana, stwierdzono, że w skład zewnętrznej warstwy patyny wchodzi głównie lepidokrokit $\gamma\text{-FeOOH}$, podczas gdy warstwę patyny związaną ściśle z podłożem stalowym stanowił ultradrobnokrystaliczny i nanokrystaliczny getyt $\alpha\text{-FeOOH}$ wzbogacony w chrom. Autorzy doszli do wniosku, że w początkowym okresie utleniania stali kortenowskich tworzy się lepidokrokit, następnie warstwa amorficzna i getyt. Schemat procesu tworzenia się patyny zaproponowany przez zespół Yamashita i in. przedstawiono na rysunku 3.

Najważniejszym etapem formowania się patyny jest etap tworzenia się amorficznej warstwy produktów korozji. Narażenie na oddziaływanie soli/zanieczyszczeń jonowych lub przedłużone okresy zawilgocenia powodują powstawanie innych produktów korozji, takich jak mniej ochronne i bardziej reaktywne związki krystaliczne (np. akaganeit, hematyt), co ma odzwierciedlenie w strukturze, przyczepności i barwie patyny. Krystaliczne produkty korozji mogące wchodzić w skład warstwy patyny na stalach trudnordzewiejących to tlenki oraz wodorotlenki, takie jak: hematyt: $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, magnetyt (spinel) Fe_3O_4 , maghemit: $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, ferrihydrit: $5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, getyt: $\alpha\text{-FeOOH}$, akaganeit: $\beta\text{-FeOOH}$, lepidokrokit: $\gamma\text{-FeOOH}$ [2]. Szczelna warstwa patyny, ograniczająca szybkość korozji stali, tworzy się stopniowo pod wpływem cykli zwilżania i suszenia jej powierzchni. W warunkach długotrwałego zanurzenia w wodzie słodkiej lub morskiej szybkość korozji stali trudnordzewiejącej jest taka sama jak w przypadku stali niestopowej [12]. Właściwości an-



Rys. 4. Wzorce wyglądu patyny oznaczone liczbami od 1 do 5 [15].

Fig. 4. Patina appearance indicators numbered 1 to 5 [15].



Rys. 5. Przykład struktury patyny określony metodą taśmową odpowiadający kategorii 5 (z lewej) oraz kategorii 1 (z prawej) [17] w 5-stopniowej skali przedstawionej w tabeli 2.

Figure 5. Example of patina structure determined by the tape method corresponding to category 5 (left) and category 1 (right) [17] on the 5-degree scale shown in Table 2.

tykorozyjne stali kortenowskich wynikają z charakteru tworzącego się w objętości patyny getytu, którego gęsto upakowana struktura jonów tlenu ogranicza szybkość dyfuzji innych jonów [13].

3. Metody oceny stanu patyny na obiektach inżynierskich

Jakość patyny stali kortenowskiej określamy jako dobrą, kiedy wykazuje drobnoziarnistą i zwartą strukturę, barwę w odcieniach brązu (od bardzo jasnego do bardzo ciemnego) i dobrą adhezję z chronioną powierzchnią stali [9].

Właściwa kontrola stanu patyny tworzącej się na stalach o zwiększonej odporności na warunki atmosferyczne ma zasadnicze znaczenie dla określenia jej właściwości ochronnych oraz wczesnego wykrywania obszarów, w których z różnych przyczyn nastąpiło pogorszenie jakości tego typu zabezpieczenia. Wśród metod oceny stanu patyny można wyróżnić polowe oraz laboratoryjne metody badań [14].

3.1. Ocena wizualna patyny na obiekcie

W celu weryfikacji jakości patyny na obiekcie można określić jej przyczepność, strukturę, grubość oraz barwę, zgodnie z np. raportem NCHRP (National Cooperative Highway Research Program) dla patyny starszej niż 9-letnia [3]. Wzorce wyglądu patyny oznaczone liczbami od 1 do 5 przedstawiono na rysunku 4, natomiast zależ-

Tabela 2. Struktura i grubość patyny odniesione do wskaźników wyglądu [15].

Table 2. Patina structure and thickness related to appearance indicators [15].

Wskaźnik wyglądu	Grubość warstwy patyny	Charakterystyka	Struktura patyny (wielkość krystalitów)
1	> 800 μm	Warstwa w postaci dużych, spęszczających i samoistnie delaminujących łusek	> 25 mm
2	> 400 μm	Częściowo delaminująca warstwa patyny w postaci łusek	5- 25 mm
3	< 400 μm	Patyna o niejednorodnej barwie i strukturze w postaci drobnych łusek	1- 5 mm
4	< 400 μm	Zwarta, jednolita warstwa barwy ciemno brązowej	< 1 mm
5	< 200 μm	Barwa jasno brązowa o dobrej adhezji	< 1 mm

ność między wskaźnikami wyglądu a grubością patyny i jej strukturą przedstawiono w tabeli 2 [3,15].

Stan patyny w zależności od jej struktury przedstawiono w tabeli 3 [15]. Przyczepność patyny można zweryfikować za pomocą ostrego narzędzia, szczotki drucianej lub obstukując młotkiem badaną powierzchnię. W ten sposób możliwe jest określenie, czy i w jaki sposób odpadają się warstwa tlenków (ziarna, cienkie płatki lub grube, lite fragmenty) [14]. Struktura patyny (wielkość ziaren odspojonych od zewnętrznej powierzchni patyny) może być określona np. zgodnie z normą ASTM D3359 [16] z wykorzystaniem taśmy klejącej, którą przykleja się na badaną powierzchnię i po odspojeniu określa wielkość pozostałych na taśmie produktów korozji. Zmierzone wielkości odspojonych fragmentów warstwy tlenków służą do określenia na jakim etapie tworzenia się jest aktualnie patyna [17]. Wskaźnik wyglądu patyny 5 lub 4 oznacza ochronną, trwałą patynę o grubości poniżej ok. 400 µm, której szybkość korozji jest już na stabilnym poziomie. Gdy wskaźnik wyglądu określono jako 1, 2 lub 3 patyna ma grubość powyżej 400 µm i nie ma już właściwości ochronnych. Grubość warstwy patyny można określić za pomocą miernika elektromagnetycznego [18]. Przykład struktury patyny określony metodą taśmową odpowiadający kategorii 5 (z lewej) oraz kategorii 1 (z prawej) w 5-stopniowej skali określonej w tabeli 2, przedstawiono na rysunku 5.

Tabela 3. Właściwości ochronne patyny odniesione do jej struktury wg NCHRP 314 [3].

Table 3. Protective properties of patina related to its structure according to NCHRP 314 [3].

Struktura patyny	Właściwości patyny
ściśle przylegająca do podłoża warstwa odporna na uderzanie młotkiem lub szorowanie szczotką drucianą	Warstwa ochronna
Powłoka drobnopowłokowa, pokryta „pyłem”	Wczesne lata eksploatacji, warstwa ochronna
Powłoka ziarnista	W zależności od warunków i czasu eksploatacji możliwe początki utraty ochronnych właściwości patyny
Powłoka w postaci łusek o rozmiarze powyżej 12 mm	Warstwa nieochronna
Powłoka w postaci płatków o znacznej grubości, słabo przyczepna	Warstwa nieochronna, zaawansowana korozja podłoża

3.2. Pomiar ubytków korozyjnych

Znając nominalną grubość elementów konstrukcji wykonanych ze stali kortenowskiej za pomocą miernika ultradźwiękowego można określić ubytki korozyjne na przestrzeni lat oraz oszacować przybliżoną szybkość korozji lub stwierdzić czy szybkość procesów korozyjnych ustabilizowała się [14]. Niepewność pomiarów jest związana z faktem, czy zmierzono początkową grubość blachy stalowej, czy jako wartość wyjściową przyjęto jej grubość nominalną, która jest w pewnym zakresie tolerancji wymiarowej.

4. Laboratoryjne metody oceny stanu patyny stali trudnordzewiejących – analiza fazowa XRD

Warstwa patyny, tworząca się samorzutnie na stalach trudnordzewiejących, ma złożony skład chemiczny i fazowy [19]. Jest to mieszanina różnych faz krystalicznych i amorficznych, złożona głównie z tlenków i wodorotlenków żelaza. Niektóre z produktów korozji stali trudnordzewiejących wskazują na obecności jonów chlorkowych (akaganeit [20]) lub siarczanowych (hematyt [21]) w środowisku eksploatacji obiektu. Mając na uwadze

niepewność pomiaru związaną z obecnością faz amorficznych, skład fazowy patyny można określić wykorzystując jakościową i ilościową rentgenowską analizę fazową XRD (ang. X-Ray Diffraction Analysis).

Korelacja pomiędzy składem fazowym patyny na powierzchni stali trudnordzewiejących i jej stabilnością, mającą bezpośredni wpływ na szybkością korozji, jest istotnym czynnikiem w ocenie stanu obiektów inżynierskich. Transformacja najbardziej reaktywnej fazy w objętości patyny, czyli lepidokrokitu w getyt jest uwzględniona we wskaźniku zdolności ochronnej warstwy tlenkowej PAI (ang. Protective Ability Index), obliczanego na podstawie udziałów masowych getytu i lepidokrokitu α/γ . Stosunek α/γ informuje o reaktywności ($\alpha/\gamma < 1$) lub stabilności warstwy ochronnej ($\alpha/\gamma > 1$). Przemiana lepidokrokitu w stabilny getyt zachodzi wraz z czasem ekspozycji na warunki atmosferyczne, zmniejszając szybkość korozji stali. Stosunek α/γ wynosi około 1 podczas pierwszych 5-10 lat ekspozycji i jest wyższy niż 2 dla patyny obiektów narażonych na działanie czynników atmosferycznych przez okres dłuższy niż 10 lat [22]. Wysoki stosunek α/γ zapewnia pożądaną zdolność ochronną warstwy rdzy wydłużającą trwałość konstrukcji ze stali o zwiększonej odporności na warunki atmosferyczne. Hara i in. [23] do oceny ochronności warstwy patyny tworzącej się na stali o zwiększonej odporności na warunki atmosferyczne wykorzystali wskaźniki PAI_{α} oraz PAI_{β} uwzględniające różne fazy krystaliczne patyny. We wskaźnikach tych istotna jest obecność faz reaktywnych, ponieważ akaganeit (β -FeOOH) tworzy się w obecności chlorków i łatwo ulega redukcji, co znacząco zwiększa szybkość korozji. Magnetyt Fe_3O_4 jako faza spinelowa często tworzy się w wyniku redukcji akaganeitu i poprzez wysoką przewodność, również zwiększa szybkość reakcji redoks, zwłaszcza, gdy warstwa patyny przez dłuższy czas pozostaje wilgotna. Wskaźniki PAI_{α} (1) oraz PAI_{β} (2) są wyrażone udziałami masowymi odpowiednich faz wchodzących w skład patyny stali trudnordzewiejących:

$$PAI_{\alpha} = \frac{\alpha}{\beta + \gamma + s} \quad (1)$$

$$PAI_{\beta} = \frac{\beta + s}{\beta + \gamma + s} \quad (2)$$

Wskaźnik PAI_{α} , podobnie jak PAI, stanowi kryterium zdolności ochronnej warstwy patyny, natomiast wskaźnik PAI_{β} określa szybkość korozji warstwy tlenkowej. Jeśli $PAI_{\alpha} > 1$ – szybkość korozji stali wynosi poniżej 0,01 mm/rok, natomiast jeśli $PAI_{\alpha} < 1$ – szybkość korozji może być zróżnicowana i zależy od wskaźnika PAI_{β} :

- $PAI_{\beta} < \approx 0,5$, szybkość korozji nie przekracza 0,01 mm/rok,
- $PAI_{\beta} > \approx 0,5$, szybkość korozji przekracza 0,01 mm/rok.

W 2020 roku Zespół Zabezpieczeń Antykorozyjnych Mostów IBDiM brał udział w ekspertyzie określającej m.in. stan naturalnej patyny na stali trudnordzewiejącej, będącej materiałem konstrukcyjnym dźwigarów skrzynkowych mostu im. Obrońców Modlina 1939 r. Zastosowano tam polską stal trudnordzewiejącą 12HNNbA. W raporcie, wyniki pomiarów ubytków korozyjnych stali zostały uzupełnione o ocenę stanu patyny, bazującą na określeniu wskaźników zdolności ochronnej patyny PAI, obliczoną na podstawie wyników ilościowej analizy fazowej XRD. Rodzaje zaobserwowanej na obiekcie patyny oraz odpowiadające im wskaźniki PAI przedstawiono również w pracy „Corrosion Assessment of a Weathering Steel Bridge Structure after 30 Years of Service” [24]. Badania wykazały bardzo zróżnicowany charakter patyny- od ochronnej na zewnątrz konstrukcji, do reaktywnej i nieochronnej wewnątrz konstrukcji skrzynkowej. Wewnątrz skrzyń dźwigarów warunki dla tworzenia się patyny nie były optymalne, a dodatkowo, na skutek szczelności w nawierzchni, w zamkniętych przestrzeniach żeber ortotropowej płyty pomostowej nastąpiły znaczne uszkodzenia korozyjne.



Rys. 6. Przykład skutecznego i nieskutecznego miejscowego zabezpieczenia powłoką malarską żeber płyty ortotropowej wykonanych ze stali kortenowskiej. Powłoką malarską zabezpieczono miejsca, w których z powodu zbyt dużych zniszczeń korozyjnych konieczne było usunięcie fragmentów żeber.

Fig. 6. Example of effective and ineffective local paint protection of orthotropic plate ribs made of weathering steel. The paint coating was used to protect places where it was necessary to remove fragments of the ribs due to excessive corrosion damage.



Rys. 7. Przykład zabezpieczenia stali kortenowskiej powłokami malarskimi w kilku sekcjach dźwigara skrzynkowego.

Fig. 7. Example of weathering steel protection with paint coatings in several sections of a box girder.

5. Malowanie stali kortenowskich

Badanie przeprowadzone przez American Iron and Steel Institute [25] wykazało, że większość analizowanych mostów ze stali kortenowskich, nie pokrytych systemem malarskim oraz zaprojektowanych i wykonanych zgodnie z zaleceniami technicznymi FHWA T5140.22 (The Federal Highway Administration USA), które skontrolowano po 18-30 latach eksploatacji, nie wymagała malowania z wyjątkiem miejsc w okolicy nieszczelnych połączeń pomostów [25]. Na podstawie przedstawionych wyników badań Departament Transportu Stanu Missouri oszacował, że przewidywane oszczędności w całym cyklu życia mostów ze stali trudno rdzewiejących bez powłoki malarskiej wynoszą 28-31% w porównaniu z utrzymaniem malowanych konstrukcji.

Po przeprowadzeniu okresowej kontroli wizualnej stanu patyny na konstrukcji wykonanej ze stali kortenowskiej można zidentyfikować obszary, w których patyna ochronna nie tworzy się w sposób właściwy, na przykład z powodu długotrwałego zawilgocenia,

zalegania zanieczyszczeń lub narażenia na zanieczyszczenia jono-we. Obszary konstrukcji o zbyt szybko postępującej korozji można zabezpieczyć powłokami malarskimi, ale podstawową kwestią jest usunięcie pierwotnej przyczyny zbyt szybkiej korozji stali trudno rdzewiejącej [25].

Na rysunku 6 przedstawiono przykład skutecznego i nieskutecznego miejscowego zabezpieczenia żeber płyty ortotropowej powłoką malarską (bez usunięcia nieszczelności nawierzchni, przez którą stal miała kontakt z solami odladzającymi). Na rysunku 7 przedstawiono fragment dźwigara skrzynkowego, z pomostem w formie płyty ortotropowej z żebrami zamkniętymi w kształcie litery U, w którym zdecydowano się na zabezpieczenie stali kortenowskiej powłokami malarskimi w kilku sekcjach dźwigara. Rysunki 6-7 przedstawiają elementy konstrukcji mostu przez Wisłę im. Bohaterów Modlina w Zakroczymiu.

Malowanie jest skutecznym środkiem zaradczym w przypadku obszarów nadmiernej korozji stali kortenowskiej lub ochrony obszarów, na których nie wytworzyła się patyna, jednak koszt przygo-

towania powierzchni i malowania obiektów mostowych będących w eksploatacji może niwelować początkowe korzyści kosztowe wynikające z zastosowania stali trudno rdzewiejących.

6. Podsumowanie

Artykuł przedstawia polowe i laboratoryjne metody oceny jakości i stanu patyny, wytwarzającej się samorzutnie na stalach trudno rdzewiejących. Jasne wytyczne w kwestii dopuszczalnego wyglądu, barwy i struktury warstwy utlenionej mogą być uzupełnione analizą fazową produktów korozji oraz określeniem wskaźników zdolności ochronnej warstwy tlenkowej PAI, co stanowi podstawę do oceny zdolności barierowych patyny. Tworzenie się warstwy ochronnej patyny na inżynierskich obiektach mostowych może być zaburzone na skutek czynników, takich jak: błędy projektowe, zbyt duży poziom zanieczyszczeń jonowych, akumulacja wilgoci i zanieczyszczeń lub zalewanie wodą w wyniku nieciągłości w nawierzchni. W takim przypadku inspekcja stanu naturalnej patyny jest niezbędna do określenia momentu, w którym fragmenty konstrukcji szczególnie narażone na korozję lub cała konstrukcja powinny być dodatkowo zabezpieczona systemem malarskim.

BIBLIOGRAFIA

- [1] L. A. Dobrzański. 2002. *Podstawy nauki o materiałach i metaloznawstwo*. WNT 2002.
- [2] M. Morcillo, I. Díaz, H. Cano, B. Chico, D. de la Fuente. 2019. "Atmospheric corrosion of weathering steels. Overview for engineers. Part I: Basic concepts". *Construction and Building Materials* 213 : 723-737.
- [3] P. Albrecht, S. K. Coburn, F. M. Wattar, G. L. Tinklenberg, W. P. Gallagher. 1989. *NCHRP Report 314 - Guidelines For The Use Of Weathering Steel In Bridges*. Transportation Research Board.
- [4] V. Krivy. 2011. "Calculation of Corrosion Allowances on Weathering Steel Bridges". *Transactions of the VŠB - Technical University of Ostrava Civil Engineering Series, Series XI* (1) : 1-9.
- [5] PN-EN ISO 9224:2012 Korozja metali i stopów- Korozyjność atmosfer - Ilościowe charakterystyki kategorii korozyjności.
- [6] PN-EN ISO 9223:2012 Korozja metali i stopów- Korozyjność atmosfer- Klasyfikacja, określanie i ocena.
- [7] D. Kowalski. 2016. „Materiały i elementy stosowane do wykonania lekkiej obudowy (cz. 1)”. *Izolacje* 9 : 61.
- [8] T. Wierzbicki. 2017. "Stal trudno rdzewiejąca w budownictwie mostowym" *Mosty* 2 : 53-55.
- [9] ECCS "European Design Guide For The Use of Weathering Steel in Bridge Construction", ed. 2, nr 143, 2021, ECCS – European Convention for Constructional Steelwork.
- [10] SSAB Report "Corrosion test of painted weathering steel samples". <https://www.ssab.com/products/brands/ssab-weathering-steel/corrosion-test-article>
- [11] M. Yamashita, H. Miyuki, Y. Matsuda, H. Nagano. 1994. "The long term growth of the protective rust layer formed on weathering steel by atmospheric corrosion during a quarter of a century". *Corrosion Science* 36 : 283-299.
- [12] Corbun S.K., Kim Y.W. 1990. *Weathering steel*. In: *Metals handbook*. Materials Park, OH: ASM, Vol 1, p. 515.
- [13] Y. Waseda, S. Suzuki 2005. *Characterization of Corrosion Products on Steel Surfaces*. Springer, Berlin, 2005.
- [14] M. Morcillo, I. Díaz, H. Cano, B. Chico, D. de la Fuente. 2019. "Atmospheric corrosion of weathering steels. Overview for engineers. Part II: Testing, inspection, maintenance". *Construction and Building Materials* 222 : 750-765.
- [15] S. Hara, T. Kamimura, H. Miyuki, M. Yamashita. 2007. "Taxonomy for protective ability of rust layer using its composition formed on weathering steel bridge". *Corrosion Science* 49 : 1131-1142.
- [16] ASTM D3359-17 Standard Test Methods for Rating Adhesion by Tape Test.
- [17] D. D. Crampton, K. P. Holloway, J. Fraczek. 2013. Final Report SPR 90-00-RB17-012 "Assessment Of Weathering Steel Bridge Performance In Iowa And Development of Inspection and Maintenance Techniques". Iowa Department of Transportation, Federal Highway Administration, Wiss, Janney, Elstner Associates, Inc.
- [18] V. Krivy, V. Urbana, M. Kubzov. 2016. "Thickness of Corrosion Layers on Typical Surfaces of Weathering Steel Bridges". *Procedia Engineering* 142 : 56-62.
- [19] T. Mizoguchi, Y. Ishii, T. Okada, M. Kimura, H. Kihira. 2005. "Magnetic property based characterization of rust on weathering steels". *Corrosion Science* 47 (10) : 2477-2491.
- [20] Q. X. Li, Z. Y. Wang, W. Han, E. H. Han. 2008. "Characterization of the rust formed on weathering steel exposed to Qinghai salt lake atmosphere". *Corrosion Science* 50 (2) 365-371.
- [21] D. de la Fuente, I. Díaz, J. Simancas, B. Chico, M. Morcillo. 2011. "Long-term atmospheric corrosion of mild steel". *Corrosion Science* 53 (2) 604-617.
- [22] D. A. Scott, G. Eggert. 2009. *Iron and steel in art*. Archetype, London.
- [23] S. Hara, T. Kamimura, H. Miyuki, M. Yamashita. 2007. "Taxonomy for protective ability of rust layer using its composition formed on weathering steel bridge". *Corrosion Science* 49 (3) : 1131-1142.
- [24] A. Królikowska, L. Komorowski, I. Kunce, D. Wojda, K. Zacharuk, U. Paszek, T. Wierzbicki, K. Bilewska. 2021. "Corrosion Assessment of a Weathering Steel Bridge Structure after 30 Years of Service". *Materials* 14 (14) : 3788.
- [25] T. Hopwood, S. Palle, B. W. Meade, R. Younce. 2016. Kentucky Transportation Center Research Report - KTC-16-09/SPR10-407-1F "Evaluation of the Use of Painted and Unpainted Weathering Steel on Bridges". University of Kentucky.



Szkolenia Instytutu Badawczego Dróg i Mostów w 2022 roku – antykorozyja stali i betonu

ANTYKOROZJA STALI – szkolenie

„Projektowanie i nadzór nad wykonywaniem zabezpieczeń antykorozyjnych na konstrukcjach stalowych”

Program kursu 1 stopnia zawiera wiadomości nt.: korozji i elektrochemii, technologii i urządzeń dotyczących różnych metod przygotowania powierzchni, zanieczyszczeniach powierzchni i metodach oceny jakości powierzchni przed malowaniem oraz materiałów malarskich.

Program kursu 2 stopnia obejmuje wiadomości nt.: materiałów malarskich ze szczególnym uwzględnieniem wyrobów ekologicznych, powłok metalowych i powłok duplex, metod badań farb i powłok, oceny powłok, normy PN-EN ISO 12944 o zabezpieczeniach antykorozyjnych, aplikacji materiałów malarskich, zużycia praktycznego wyrobów, przepisów związanych z zabezpieczeniami antykorozyjnymi oraz bezpieczeństwa pożarowego konstrukcji.

Program kursu 3 stopnia obejmuje wiadomości nt.: wad farb wynikających z przechowywania, transportu i przygotowania wyrobów, wad aplikacyjnych i degradacji powłok, projektu zabezpieczeń antykorozyjnych, specyfiki problemów korozyjnych w różnych gałęziach gospodarki, sposobach zapewnienia właściwych warunków prowadzenia prac antykorozyjnych oraz opracowywania dokumentów potrzebnych Inspektorowi Nadzoru oraz jego obowiązkach.

ANTYKOROZJA BETONU – szkolenie

„Projektowanie i nadzór nad wykonywaniem zabezpieczeń antykorozyjnych na konstrukcjach betonowych”

Program kursu 1 stopnia obejmuje wiadomości nt.: obowiązujących dokumentów w zakresie antykorozyj, polimerów w zabezpieczeniach betonu, impregnacji hydrofobizującej, tendencji rozwojowych w produkcji betonów w Polsce, przygotowania powierzchni betonu, charakterystyki produktów do zabezpieczania i napraw antykorozyjnych betonu w odniesieniu do normy PN EN ISO 1504, korozji betonu i zbrojenia, diagnostyki i kontroli jakości wykonania prac antykorozyjnych przy użyciu współczesnych badań „in-situ” i zaawansowanych technik nieniszczących.

Program kursu 2 stopnia obejmuje wiadomości nt.: oceny stanu konstrukcji betonowych oraz systemów i technologii naprawczych i ochronnych, zapraw naprawczych, połączeń elastycznych, technik iniekcji, przyczyn powstawania rys, torkretów, wzmocnień, powłok antygraffiti, wady powłok, izolacji-nawierzchni.

Po ukończeniu cyklu kursów wydawany jest certyfikat zbiorczy, który ma ważność 5 lat. W celu przedłużenia jego ważności o kolejne 5 lat, należy odbyć **3-dniowy kurs aktualizujący wiedzę**.

Informacje o bieżących i dodatkowych kursach organizowanych przez IBDiM znajdują się na stronie: www.ibdim.edu.pl

Plan kursów w 2022 roku

„Projektowanie i nadzór nad wykonywaniem zabezpieczeń antykorozyjnych na konstrukcjach stalowych”:

- STAL 1/2022: 17 – 21 stycznia 2022 r.
- STAL 2/2022: 28 lutego – 04 marca 2022 r.
- STAL 3/2022: 03 – 07 października 2022 r.

„Projektowanie i nadzór nad wykonywaniem zabezpieczeń antykorozyjnych na konstrukcjach betonowych”:

- BETON 1/2022: 07 – 11 lutego 2022 r.
- BETON 2/2022: 24 – 28 października 2022 r.

Przedłużenie Certyfikatu STAL-BETON/2021:

- 30 marca – 01 kwietnia 2022 r.



Wykłady odbywają się w trybie zdalnym. Należy zalogować się poprzez link podany każdorazowo przed wykładem na stronie:

www.sitpchem.org.pl

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

Wykład / Temat	Data, godz.	Wykładowca	Instytucja
Elektronika organiczna – rozwój i perspektywy	11.01.2022 godz. 17.00	dr inż. Małgorzata Czichy	Politechnika Śląska
Czy Wuhan zaskoczył naukowców. Pandemia Covid-19 w dobie globalizacji	20.01.2022 godz. 17.00	dr Aneta Afelt	Interdisciplinary Center for Mathematical and Computational Modelling, University of Warsaw. Visiting researcher at the Espace-DEV, IRD - Institut de Recherche pour le Développement, Montpellier
Czy energetyka wiatrowa jest naprawdę „zielona”?	25.01.2022 godz. 17.00	Stanisław Oczkiewicz	Zarząd Główny SITPChem, Sekretarz Generalny
Katastrofy, straty i utrudnienia życia związane z korozją	8.02.22 godz. 17.00	dr inż. Agnieszka Królikowska	Instytut Badawczy Dróg i Mostów, Warszawa
Specjacja i jej konsekwencje w inżynierii środowiska	22.02.22 godz. 17.00	dr hab. Anna Rabajczyk	Centrum Naukowo-Badawcze Ochrony Przeciwpowodziowej, Warszawa



Konferencja Polskiego Stowarzyszenia Korozyjnego w 2022 roku

XV Konferencja Naukowo-Techniczna PSK **PRAKTIKOR STAL-BETON'2022**

jest planowana dniach 01-03.06.2022 r. w hotelu Holiday Inn w Józefowie pod Warszawą

Coroczne konferencje PSK umożliwiają zdobycie wiedzy w zakresie nowych materiałów i technologii przeciwkorozyjnych stosowanych w różnych gałęziach przemysłu, zapoznanie się z wynikami badań prowadzonych w dziedzinie ochrony przed korozją a może, przede wszystkim, wymianę doświadczeń między inwestorami, projektantami, kadrą naukową, wykonawcami prac przeciwkorozyjnych i producentami materiałów.

Wstępnie przewidziane są Sesje: Plenarna, Powłok, Betonowa, Sesja Studiów Przypadków oraz dyskusja na podstawie wybranych realizacji przedstawionych przez 3-4 firmy wykonawcze.

Jeżeli chcą Państwo wygłosić referat nie mieszczący się w tych Sesjach, proszę przesłać informację na adres e-mail:

prezes@psk.org.pl

Liczba miejsc na referaty jest ograniczona.

Informacje nt. kosztów i zgłoszenia uczestnictwa będą podane wkrótce na stronie www.psk.org.pl

Ważne terminy konferencyjne:

Do 15.01.2022 r. - zgłaszanie tematów referatów wraz z abstraktem (od 600 do 1000 znaków ze spacjami)

Do 20.01.2022 r. - informacja o akceptacji referatów

Do 30.02.2022 r. - przysłanie pełnego tekstu referatu zgodnego ze wskazówkami dla autorów (na stronie [www](http://www.psk.org.pl))

Do 30.03.2022 r. - przesłanie uwag recenzentów

Do 15.04.2022 r. - przysłanie poprawionych referatów

Do 15.05.2022 r. - przysłanie prezentacji na wzorze prezentacji umieszczonej na stronie www.psk.org.pl zgodnie ze wskazówkami zawartymi na ww. stronie

Do wygłoszenia zakwalifikowane będą jedynie zgłoszenia zawierające tekst referatu i prezentację.

Abstrakty można przysłać już teraz na adres: prezes@psk.org.pl

KONTAKT: Urszula Paszek, e-mail: sekretarz@psk.org.pl



Najbliższe wydarzenia pod patronatem EFC w 2022 roku



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 zol-żel i kompozytowych o właściwościach samonaprawiających i antykorozyjnych.

EFC Event nr 477

Chengdu, Chiny
27-29.05.2022

2022 International Conference on Corrosion Protection and Application (ICCPA2022)

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

Zgłaszanie referatów do:
14.01.2022.

Wczesna rejestracja do:
31.05.2022

Kontakt:

andrea.koehl@dechema.de
jacqueline.luque@dechema.de
www.eurocorr2022.org



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

Badania korozji zmagazynowanych odpadów nuklearnych

Naukowcy i inżynierowie z University of Virginia (UVA) (Charlottesville, Virginia, USA) we współpracy z innymi uniwersytetami, laboratoriami i sektorem prywatnym pracują nad zrozumieniem przyczyn i zwalczaniem korozji występującej podczas przechowywania i składowania odpadów nuklearnych. Ostatnio Komisja Dozoru Jądrowego (Nuclear Regulatory Commission, NRC) udzieliła dotacji w wysokości 718 000 \$ grupie naukowców kierowanych przez UVA na trzyletnie badania w celu opracowania nowego narzędzia modelowania umożliwiającego ocenę skłonności do korozji 3000 kontenerów zawierających zużyte rdzenie paliwowe.

Przed dwudziestu laty przemysł nuklearny i organizacje nadzorujące uważały, że tymczasowe przechowywanie zużytych rdzeni paliwa nuklearnego będzie bezpieczne do czasu znalezienia miejsc i metod stałego ich magazynowania. Od tego czasu wielkość tych odpadów zwiększyła się do 80 000 ton przechowywanych w 3 000 kontenerach znajdujących się w różnych miejscach kraju. Obecnie NRC prowadzi audyt recertyfikujący miejsca tymczasowego przechowywania zużytych rdzeni paliwowych.

W projekcie finansowanym z grantu naukowcy pod kierownictwem dwóch profesorów z UVA: Roberta G. Kelly'ego i Jamesa T. Burnsa badają kilka zagadnień technicznych, m.in. obudowy betonowe na zużyte pręty paliwowe. Pręty umieszczane są w pojemnikach ze stali nierdzewnej, które następnie są przechowywane w betonowych pojemnikach. Na końcu każdego betonowego pojemnika wiercone są otwory umożliwiające pasywne chłodzenie. Powoduje to powstawanie korozji lokalnej i korozji naprężeniowej górnych części pojemników stalowych. Niebezpieczne dla tych pojemników są aerozole zawierające sól, które mogą się przemieszczać nawet do 100 mil od wybrzeża, powodując zagrożenie dla trwałości pojemników zawierających pręty.

Dzięki opracowaniu narzędzi modelujących pozwalających na oszacowanie ryzyka w zależności od lokalizacji tymczasowych miejsc przechowywania zużytych prętów, naukowcy mogą ocenić narażenie na działanie aerozoli i innych zanieczyszczeń, a także dynamikę temperatury w betonowym pojemniku. Jeżeli będzie można wykazać, że w danej lokalizacji nie istnieje niebezpieczeństwo powstawania pęknięć stalowego kontenera, wówczas można zawęzić listę miejsc przechowywania zużytych prętów, które wymagają fizycznej inspekcji.

Badania przeprowadzone przez studentów UVA pozwoliły na ogólne sformułowanie przewidywania powstawania w pojemnikach stalowych pęknięć i ich wzrostu pod wpływem osadów soli i innych czynników korozyjnych. Monitorowanie prawdopodobieństwa trwałości pojemników stalowych prowadzone jest przez firmę Vextec, modelowanie to można zastosować także do warunków realnych. Dotacje DOE wspierają mocne strony badań UVA w dziedzinie korozji i elektrochemii.

Na podstawie: UVA Engineering, <https://engineering.virginia.edu>

Powstawanie biofilmu i powłoki przeciwporostowe

Międzynarodowy przemysł okrętowy mierzy się z wyzwaniami, które uniemożliwiają osiągnięcie oczekiwanych wymagań związanych z ochroną środowiska, w tym zmniejszenia emisji gazów cieplarnianych.

Jednym z wielu istotnych problemów jest powstawanie i obecność biofilmu na kadłubach statków, co negatywnie wpływa na zużycie paliwa. Niezależnie od wpływu porostania na koszty eksploatacyjne statków powoduje ono negatywne skutki dla środowiska, przyczyniając się do przenoszenia lokalnych morskich gatunków wodnych w inne regiony, gdzie mogą być potencjalnie inwazyjne.

Skuteczne zwalczanie porostania kadłubów statków wymaga stosowania odpowiednich środków zwalczania mikroorganizmów w połączeniu z odpowiednio zaplanowanymi przeglądami kadłuba. Na rynku znajduje się wiele rodzajów powłok przeciwporostowych wpływających na przewidywaną i rzeczywistą wydajność, a ich dobór jest złożonym zadaniem w zależności od producenta, rodzaju technologii, różnic w składzie i innych czynników. Naciski związane z ochroną środowiska wymuszają innowacje w tej dziedzinie, ale ze względu na zwiększone rozdrobnienie rynku i częste wprowadzanie na rynek nowych produktów bez udokumentowania i potwierdzenia ich skuteczności w dłuższym przedziale czasowym, proces doboru staje się tym bardziej złożony.

Dobór powłok przeciwporostowych opiera się często na ich cenie, postrzeganiu ich jakości, właściwościach i innowacyjności, a rywalizacja na rynku często wymusza agresywne strategie sprzedaży. Ponadto zakupy grupowe i zniżki dla dużych flot wpływają na dobór powłok przeciwporostowych dla grupy statków, bez uwzględnienia wymagań dla poszczególnych jednostek floty.

Optymalnym rozwiązaniem jest uwzględnienie różnych czynników charakterystycznych dla danego statku związanych z takimi zagadnieniami jak typowy profil operacyjny jednostki, parametry środowiskowe, przewidywana struktura prędkości statku, opcje zarządzania porastaniem, dostępność urządzeń do czyszczenia podłoża, itp. Taka analiza metodologiczna nazywana jest „funkcjonalną specyfikacją”, w odróżnieniu od stosowanych obecnie wymagań ogólnych.

Inne czynniki, które powinny być uwzględnione w celu poprawy osiągnięcia przez powłokę przeciwporostową optymalnej skuteczności to przygotowanie podłoża, metody nakładania i odpowiednie zarządzanie eksploatacją oraz konserwacją.

Istnieją przemysłowe zalecenia i publicznie dostępne informacje na temat rodzajów technologii zwalczania porostania, jednak coraz większa liczba organizacji uznaje konieczność korzystania z pomocy niezależnych ekspertów, aby można było poprawić obecne procedury zarządzania związane z porastaniem kadłubów statków i opracować takie rozwiązania, które będą stanowiły niezbędne podstawy do osiągnięcia optymalnej wydajności.

Na podstawie: R. Mihaylova, Prot. Coat. Eur. 2020, vol.12, nr 4, s. 17–21

Czasopisma związane z tematyką korozji (cz. 8)



Tytuł: **Journal of Protective Coatings and Linings**

Wydawca: **Technology Publishing Co., USA**

ISSN: **8755-1985**

Częstotliwość: **miesięcznik**

Punkty ministerialne: 20 punktów (lista z 2019 r.)

Czasopismo techniczne wydawane od 37 lat. Dysponuje archiwalnymi artykułami z ostatnich 25 lat.

Co miesiąc JPCL dostarcza rzetelne, bezstronne informacje na temat nowych technologii i dobrych praktyk w zakresie stosowania wysokowydajnych, antykorozyjnych powłok na konstrukcje stalowe i betonowe, takie jak mosty, statki, obiekty naftowe i gazowe, platformy morskie, energetyka instalacje wytwórcze, obiekty magazynowania i uzdatniania wody, oczyszczanie ścieków, rurociągi, wagony kolejowe i wszelkiego rodzaju zakłady przemysłowe.

Magazyn Journal of Protective Coatings and Linings (JPCL) był „oficjalnym głosem” SSPC (The Society for Protective Coatings) do marca 2021 roku. Po połączeniu NACE i SSPC jej liderzy ogłosili rozwiązanie umowy wydawniczej między Technology Publishing Company a SSPC, co zakończyło to 37-letnią współpracę. Archiwum artykułów JPCL jest dostępne wyłącznie na stronie: paintsquare.com/archive. Roczna subskrypcja wersji drukowanej dla odbiorcy indywidualnego z zagranicy: 100 \$ wersja drukowana + cyfrowa, 39 \$ wersja cyfrowa.



Tytuł: **Corrosion Science**

Wydawca: **Elsevier**

ISSN: **0010-938X**

Punkty ministerialne: 140 punktów (lista z 2019 r.)

Impact Factor: 7,205

Oficjalne czasopismo Institute of Corrosion. Indeksowane w 20 międzynarodowych bazach.

Czasopismo hybrydowe, niektóre artykuły publikowane są w Otwartym Dostępie.

Opublikowane artykuły, od wysoce teoretycznych do techniczno-praktycznych, obejmują takie obszary tematyczne, jak: utlenianie wysokotemperaturowe, utlenianie anodowe, korozja biochemiczna, pękanie korozyjne naprężeniowe oraz mechanizmy i metody monitorowania korozji. Czasopismo stanowi ważny łącznik między metalurgami, materiałoznawcami i wszystkimi badaczami zjawisk korozji i degradacji materiałów.

Roczna subskrypcja wersji drukowanej dla odbiorcy indywidualnego: 539 €, odbiorca instytucjonalny: 7 265 €



Tytuł: **Corrosion and Materials Degradation (CMD)**

Wydawca: **MDPI, Szwajcaria**

ISSN: **2624-5558**

Częstotliwość: **kwartalnik**

Międzynarodowe recenzowane czasopismo założone w 2020 roku, publikujące artykuły w Otwartym Dostępie. Aktualnie w bazie znajduje się 56 artykułów.



Nr 1/2021

ARTYKUŁY NAUKOWE

O polaryzacji anodowej stali 316 w rozpuszczalniku eutektycznym chlorek choliny : glikol etylenowy i jej wpływie na topografię powierzchni i odporność na korozję — J. Winiarski, M. Marczewski, M. Urbaniak, s. 3
 Badania sedymentacyjne zawieszin nano-ZnS wytrąconych na nośnikach nieorganicznych — W. Stanek, s. 8

ARTYKUŁY PROMOCYJNE

PREMIX – polski producent z własnymi rozwiązaniami — M. Proszowski, K. Saramowicz, s.16
 Naprawa i wzmocnienie podłogi przemysłowej — R. Masek, s.19
 Ochrona katodowa stali zbrojeniowej z wykorzystaniem protektorów cynkowych TopZinc® po 10 latach eksploatacji — M. Majewski, T. Kordjak, s. 22



Nr 2/2021

ARTYKUŁY NAUKOWE

Głębokościowa charakterystyka odporności korozyjnej azotowanego stopu Ti6Al4V — K. Jagielska-Wiaderek, s. 34
 Zrównoważone gospodarowanie odpadami niebezpiecznymi w przemyśle galwanotechnicznym w świetle założeń GOZ — J. Krupanek, M. Kalisz, s. 38

OCHRONA PRZED KOROZJĄ W PRAKTYCE

Przemysł 4.0 – kształtowanie procesów produkcyjnych — B. Kawalec-Pietrenko, s. 46

ARTYKUŁY PROMOCYJNE

Zapewnianie bezpieczeństwa i wartości w całym łańcuchu dostaw — P. Scott, s. 50
 Szkolenia Instytutu Badawczego Dróg i Mostów w 2021 roku – antykorozja stali i betonu, s. 53
 Polskie Stowarzyszenie Korozyjne – działalność edukacyjna, s. 54
 Zabezpieczenia antykorozyjne konstrukcji stalowych. Wiedza najlepszą ochroną przed korozją, s. 55
 Kompozyty Belzona do napraw, regeneracji i zabezpieczeń w przemyśle. Zapraszamy do udziału w bezpłatnych szkoleniach on-line, s. 56
 Łukasiewicz Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników – działalność edukacyjna, s. 57
 Badania korozyjne – szkolenia oferowane przez Laboratorium Corr-Lab, s. 58



Nr 3/2021

ARTYKUŁY NAUKOWE

Powłoki malarskie z farb proszkowych na wyrobach stalowych ocynkowanych zanurzeniowo – porównanie wymagań jakościowych — I. Kunce, A. Królikowska, s. 67
 Modyfikacja wodnych farb na pokrycia dachowe pod kątem poprawy estetyki wymalowania i zachowania współczynnika odbicia promieniowania słonecznego — M. Zubielewicz, E. Langer, s. 74

OCHRONA PRZED KOROZJĄ W PRAKTYCE

Systemy biernego zabezpieczenia ogniochronnego konstrukcji stalowych na polskim rynku budowlanym — Ł. Radosiński, A. Porębska, M. Rosiński, s. 80
 Kilka słów o oczyszczaniu ścieków galwanicznych — B. Gulbiński, s. 82

ARTYKUŁY PROMOCYJNE

Akredytowane laboratorium badań antykorozji, s. 85
 Zakład Chemii Analitycznej Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Metali Nieżelaznych. Doświadczony personel i nowoczesna aparatura, s. 88
 Badania odporności korozyjnej w rękach specjalistów, s. 90
 Badania korozyjne w rozpylonej solance, s. 92



Nr 4/2021

OD REDAKCJI

24 kwietnia – Dzień Świadomości Korozyjnej — A. Królikowska, s. 98
 Najważniejsze organizacje zajmujące się korozją oraz Dzień Świadomości Korozyjnej – w skrócie, s. 99

ARTYKUŁY NAUKOWE

Porównanie kinetyki degradacji korozyjnej metalicznych i jonowych materiałów ujemnych elektrod baterii typu NiMH — W. Zayani, M. Dymek, H. Bala, s.100
 Ocena archeometalurgicznych stopów miedzi po wytworzeniu i po badaniach grawimetrycznych w roztworze imitującym kwaśną glebę — A. Brojanowska, K. Budniak, E. A. Miśta-Jakubowska, D. Moszczyńska, s.106

ARTYKUŁY PROMOCYJNE

Prawidłowość doboru systemów powłokowych w oparciu o wyniki badań laboratoryjnych i doświadczenia polowe, s.118
 Sieć Badawcza Łukasiewicz Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników – działalność naukowo-badawcza Oddziału Farb i Tworzyw w Gliwicach, s.120
 Urządzenia do przygotowania powierzchni, s.122



Nr 5/2021

ARTYKUŁY NAUKOWE

Charakterystyka nanoporowatych warstw niklowych na elektrodach do wydzielania wodoru, wytwarzanych na drodze selektywnego ługowania — A. Bakr, A. M. El-Aziz, R. Abdel-Karim, s.134

Zabezpieczenie konstrukcji podatnych pracujących w warunkach wysokiej abrazji — E. Kościńska, s.140

ARTYKUŁY PROMOCYJNE

TIB Clean A300 – obniżenie temperatury odtłuszczania alkalicznego — P. Hamera, A.D. Bennison, s.144

Krótki przegląd parametrów zniszczeń po badaniach w komorach solnych i klimatycznych — A. Eksterowicz, s.148

Przygotowanie powierzchni wyrobów w cynkowniach ogniowych — L. Parol, J. Sipa, s.150

Akredytowane laboratorium badań antykorozji, s.155

Dziesięciokrotne zwiększenie okresu sprawności i większe bezpieczeństwo procesu, s.158

Przygotowanie powierzchni przed malowaniem — B. Kuich, s.160



Nr 6/2021

ARTYKUŁY NAUKOWE

Charakterystyka powierzchni powłok TBC typu $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7 + 8\text{YSZ}$ w warunkach korozji wysokotemperaturowej w środowisku ciekłych osadów solnych $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{V}_2\text{O}_5$ — T. Malurdy, M. Mocek, A. Jasik, G. Moskał, s.170

Optymalizacja wyboru metod badawczych właściwości użytkowych taśm uszczelniających z plastifikowanego polichlorku winylu w kontekście ich zastosowania w budownictwie mostowym — A. Jivan-Coteti, A. Sakowski, s.177

OCHRONA PRZED KOROZJĄ W PRAKTYCE

Zabezpieczenie szczelin konstrukcji stalowych — A. Królikowska, s.186

ARTYKUŁY PROMOCYJNE

Rozwój przez innowacje – 30 lat firmy ANTICOR w branży gazowniczej, s.190

Ochrona materiałów inżynierskich przed mechanicznym wycieraniem, s.194

Dron jako narzędzie inspektora jakości powłok antykorozyjnych, s.198



Nr 7/2021

ARTYKUŁY NAUKOWE

Kierunki rozwoju farb pęczniących do zabezpieczania konstrukcji stalowych i nowe związane z nimi oczekiwania — M. Zubielewicz, E. Langer, A. Królikowska, s.212

Zabezpieczenia ogniochronne podłoża drewnianych — M. Nowicka-Nowak, s.221

OCHRONA PRZED KOROZJĄ W PRAKTYCE

Metody kontroli formulacji i właściwości użytkowych ogniochronnych farb pęczniących

— Ł. Radosiński, R. Havriliv, A. Porębska, M. Rosiński, s.226

Trwałość systemów ogniochronnych. Deklaracje i rzeczywistość — I. Gajecka, s.231

WYWIAD

FireCORR 2021 Virtual Conference – inicjatywa PSK, międzynarodowa wirtualna konferencja, s.234

ARTYKUŁY PROMOCYJNE

Inżynieria pożarowa z uwzględnieniem powłok pęczniących — S. Gajecka, s.236

PRODUCENCI FARB POLECAJĄ

Powłoki malarskie firmy PPG, s.238



Nr 8/2021

OD REDAKCJI

Jak COVID-19 zmienił naszą pracę, nowe Stowarzyszenie AMPP, nowa konferencja FireCORR i konferencja PKEOpK SEP, — W. Sokółski, s.244

ARTYKUŁY NAUKOWE

Powłoki izolacyjne a naprężeniowe pękanie korozyjne stalowych gazociągów – Cz. I — M. Fiedorowicz, s.248

Mechanical degradation of steel partially fixed in concrete — M. B. Lachowicz, M. M. Lachowicz, s.260

ARTYKUŁY PROMOCYJNE

Kompozytowe wzmocnienie oraz ochrona osłabionych rurociągów i zbiorników — R. Masek, s.268



Nr 9/2021

ARTYKUŁY NAUKOWE

Zależność właściwości anty-graffiti powłok lakierowych od swobodnej energii powierzchniowej

— M. Zubielewicz, E. Langer, M. Nowicka-Nowak, s. 282

Wpływ płynu do mycia szyb na destrukcję powłok akrylowych nadwozi samochodowych

— D. Kotnarowska, P. Urban, s. 288

OCHRONA PRZED KOROZJĄ W PRAKTYCE

Historyczny zarys ochrony przed korozją. Cz. 1 Farby — M. Jaczewski, s. 294

ARTYKUŁY PROMOCYJNE

Farby przeciwrzdzewne i zestawy farb produkowane przez Polifarb Łódź, s. 302

Farby polecane przez VESTOCOR Polska Sp. z o.o., s. 304

Naprawy oraz ochrona kompozytami polimerowymi urządzeń HVAC — R. Masek, s. 305



Nr 10/2021

OD REDAKCJI

Przemysł cynkowniczy wczoraj i dziś — P. Liberski, s. 319

ARTYKUŁY NAUKOWE

Ocena właściwości antykorozyjnych powłok konwersyjnych wytworzonych na magnezie i jego stopach w procesie elektrolitycznego utleniania plazmowego – przegląd — Ł. Florczak, s. 320

Wybrane przypadki wad systemów żywicznych: na izolacji-nawierzchni i posadzce — U. Paszek, s. 332

OCHRONA PRZED KOROZJĄ W PRAKTYCE

Historyczny zarys ochrony przed korozją. Cz. 1 Powłoki metalizacyjne, ochrona katodowa — M. Jaczewski, s. 338

ARTYKUŁY PROMOCYJNE

Kursy FROSIO w języku polskim, certyfikacja wg FROSIO, kursy personelu antykorozyjnego, szkolenia – prowadzone przez SLV-GSI Polska oraz SLV Duisburg, s. 342

Nowa powłoka ZMspin®, s. 343

Cynkowanie ogniowe. Rozwiązania holistyczne, s. 344



Nr 11/2021

OD REDAKCJI

Galwanotechnika w Polsce – dokąd zdążamy? — I. Ciepac, s. 356

ARTYKUŁY NAUKOWE

Electrolytic deposition of zinc-nickel alloy coatings with organic addition — A. J. Domańska, P. M. Skitał, s. 358

Właściwości ochronne niskotemperaturowych poliuretanowych lakierów proszkowych o zwiększonej hydrofobowości — D. Czachor-Jadacka, B. Pilch-Pitera, Ł. Florczak, s. 363

OCHRONA PRZED KOROZJĄ W PRAKTYCE

Problemy z korozją powłok chromowych na stali — M. Kołodziej, s. 370

Zastosowanie promotorów adhezji w systemie duplex — A. Kazmierska, T. Skotnicki, W. Urbaniak, s. 373

Mniejszy jednostkowy koszt mycia dzięki wyższej wydajności i niższemu zużyciu energii, s. 376



Nr 12/2021

OD REDAKCJI

Podsumowanie roku 2021, s. 384

ARTYKUŁY NAUKOWE

Tribokorozja jako efekt działania pary trącej w medium płynu synowialnego na przykładzie implantu – endoprotezy stawu biodrowego — W. Stanek, s. 387

Wpływ dodatków stopowych bizmutu i ołowiu na odporność korozyjną powłok cynkowych zanurzeniowych – Analiza stereologiczna i odporność korozyjna — L. Komorowski, A. Królikowska, Z. Gałajda, s. 396

Jak oceniać zniszczenia stali kortenowskich? Kiedy jednak malować? — I. Kunce, A. Królikowska, s. 405

Autorzy 2021

Abdel-Karim R.	5/2021	Kawalec-Pietrenko Bożenna	2/2021	Nowicka-Nowak Marzena ...	7/2021, 9/2021
Bakr A.	5/2021	Kazimierska Anna	11/2021	Paszek Uszula	10/2021
Bala Henryk	4/2021	Kołodziej Mateusz	11/2021	Pilch-Pitera Barbara	11/2021
Bennison Andrew D.	5/2021	Komorowski Leszek	12/2021	Porębska Aleksandra	3/2021, 7/2021
Brojanowska Agnieszka	4/2021	Kordjak Tomasz	1/2021	Proszowski Marek	1/2021
Czachor-Jadacka Dominika	1/2021	Kościńska Ewa	5/2021	Radościński Łukasz	3/2021, 7/2021
Domańska Aleksandra J.	11/2021	Kotnarowska Danuta	9/2021	Rosiński Maciej	3/2021, 7/2021
Ducher Maria	3/2021	Królikowska Agnieszka	Sakowski Artur	6/2021
Dymek Martyna	4/2021	3/2021, 6/2021, 7/2021, 12/2021(2)	Saramowicz Krzysztof	1/2021
El-Aziz A.M.	5/2021	Krupanek Janusz	2/2021	Scott Peter	2/2021
Fiedorowicz Marek	8/2021	Kuich Bożena	4/2021, 5/2021	Skitał Piotr M.	11/2021
Florczak Łukasz	10/2021, 11/2021	Kunce Izabela	3/2021, 12/2021	Skotnicki Tomasz	11/2021
Gajecka Iwona	7/2021	Lachowicz Maciej B.	8/2021	Słaby Marcin	6/2021
Gajecka Sara	7/2021	Lachowicz Marzena M.	8/2021	Stanek Wiktor	1/2021, 12/2021
Gałąbda Zofia	12/2021	Langer Ewa	3/2021, 7/2021, 9/2021	Starzyczny Dawid	6/2021
Gorewoda Tadeusz	3/2021	Majewski Marcin	1/2021	Topolska Santina	2/2021
Gulbiński Bogusław	3/2021	Malurdy Tomasz	6/2021	Urban Paulina	9/2021
Hamera Piotr	5/2021	Marczewski Marek	1/2021	Urbaniak Martyna	1/2021
Havrilić Roman	7/2021	Masek Roman	Urbaniak Włodzimierz	11/2021
Jaczeński Michał	9/2021, 10/2021	1/2021, 6/2021, 8/2021, 9/2021	Winiarski Juliusz	1/2021
Jagielska-Wiaderek Karina	2/2021	Miśta-Jakubowska Ewelina	4/2021	Zubielewicz Małgorzata
Jasik Anna	6/2021	Mocek Mirosław	6/2021	3/2021, 7/2021, 9/2021
Jivan-Coteti Aleksandra	6/2021	Moskał Grzegorz	6/2021	Zayani Wissem	4/2021
Kalisz Mariusz	2/2021	Moszczyńska Dorota	4/2021		

Lista Recenzentów 2021

Henryk Bala	Danuta Kotnarowska	Grażyna Pawłowska
Marek Baraniak	Halina Krawiec	Barbara Pilch-Pitera
Jacek Bordziłowski	Agnieszka Królikowska	Norbert Radek
Łukasz Burczyk	Andrzej Królikowski	Krzysztof Saramowicz
Ireneusz Ciepacz	Marzena Lachowicz	Jacek Sipa
Agata Dudek	Piotr Lamparski	Wojciech Sokółski
Jolanta Drabik	Ewa Langer	Bożena Szczucka-Lasota
Andrzej Figiel	Przemysław Ledwoń	Adam Tatarek
Krzysztof Germaniuk	Tomasz Łakomy	Matthias Wanner
Maciej Hajduga	Joanna Małecka	Sylvia Waśkiewicz
Piotr Hamera	Krzysztof Nowacki	Sylvia Węgrzynkiewicz
Anna Jasik	Agnieszka Nowak	Maria Zielecka
Henryk Kania	Marzena Nowicka-Nowak	



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

Procedura recenzowania materiałów autorskich publikowanych w czasopiśmie „Ochrona przed Korozją”

- 1) Po zakwalifikowaniu artykułu naukowego jako zgodnego z profilem czasopisma, Redaktor Naczelny dokonuje wyboru dwóch Recenzentów spośród autorytetów uznanych w danej dziedzinie, przy czym wybrany Recenzent – najlepiej z tytułem naukowym profesora lub doktora habilitowanego – musi gwarantować:
 - niezależność opinii,
 - brak konfliktu interesów, wyrażający się w szczególności brakiem relacji osobistych bądź służbowych z Autorem artykułu,
 - zachowanie poufności co do zawartości merytorycznej materiałów, jak i opinii o nich.
- 2) Po wyborze Recenzentów, Redaktor Naczelny kieruje do nich pisemną ofertę, do której dołącza opis lub streszczenie artykułu zakwalifikowanego do recenzji, określając równocześnie wymagany zakres recenzji i termin jej sporządzenia.
- 3) Po przyjęciu oferty przez Recenzentów, Redakcja wysyła im pełen tekst artykułu wymagającego recenzji wraz z formularzem recenzji obowiązującym w tej Redakcji.
- 4) Personalia Recenzenta są niejawne i mogą być odtajnione wyłącznie na prośbę Autora i za zgodą Recenzenta w przypadku recenzji negatywnej lub artykułu zawierającego elementy dyskusyjne. Raz w roku Redakcja zamieszcza w czasopiśmie pełną listę Recenzentów, z którymi współpracuje.
- 5) Recenzent przekazuje sporządzoną recenzję w postaci elektronicznej na adres mailowy Redakcji podany na formularzu recenzji. Po wpłynięciu recenzji, Sekretarz Redakcji:
 - informuje Autora o jej wpłynięciu (w przypadku recenzji nie wymagającej poprawek lub konieczności wprowadzenia tylko drobnych zmian o charakterze redakcyjnym),
 - kieruje recenzję zawierającą uwagi krytyczne do Autora, który dokonuje wymaganych poprawek, a w przypadku uwag, z którymi się nie zgadza – przygotowuje odpowiedź na recenzję,
 - kieruje ponownie artykuł do Recenzenta po wprowadzeniu przez Autora zmian – jeżeli Recenzent stwierdzi konieczność ponownej recenzji.
- 6) Decyzję ostateczną o druku artykułu naukowego podejmuje Redakcja na podstawie analizy uwag zawartych w recenzji i ostatecznej wersji artykułu dostarczonej przez Autora.
- 7) W przypadku jednej recenzji dyskwalifikującej artykuł, Redaktor Naczelny podejmuje decyzję o odrzuceniu pracy bądź kieruje artykuł do innego Recenzenta. W przypadku dwóch recenzji dyskwalifikujących artykuł, Redaktor Naczelny odrzuca pracę.
- 8) Końcowa wersja artykułu (po złamaniu) zostaje wysłana do Autora.
- 9) Teksty o charakterze nienaukowym nie wymagają recenzji i są kwalifikowane do druku bezpośrednio przez Redaktora Naczelnego.

Wskazówki dla Autorów

Tematyka czasopisma

Nasze czasopismo drukuje oryginalne artykuły naukowe dotyczące wszystkich dziedzin ochrony przed korozją i korozją: zjawisk korozyjnych, metod badań, technologii ochrony przed korozją – farb, ochrony elektrochemicznej, warstw konwersyjnych, powłok metalicznych, inhibitorów korozji, tworzyw sztucznych, galwanizacji, korozji metali, betonu, drewna, korozji mikrobiologicznej, inżynierii korozyjnej. Nie akceptujemy artykułów nie związanych z ww. tematyką.

Złożenie artykułu

Prosimy o przesłanie artykułu e-mailem na adres: redakcja@ochronaprzedkorozja.pl. Artykuł powinien zawierać: tytuł w językach polskim i angielskim, imiona i nazwiska autorów z ich afiliacjami, numery ORCID autorów, streszczenie artykułu i słowa kluczowe w j. polskim i angielskim, podpisy do zdjęć i ilustracji w j. polskim i angielskim, tekst (format IMRAD), informację o finansowaniu (w razie potrzeby), bibliografię wg wskazówek redakcji. Prosimy również o przesłanie adresu e-mail i krótkiej notki zawodowej autorów do opublikowania wraz z artykułem. Ryciny (rysunki, wykresy, zdjęcia) mogą być w treści artykułu lub oddzielnie.

Redakcja przyjmuje do publikacji tylko prace oryginalne, nie publikowane wcześniej w innych czasopismach ani materiałach konferencji (kongresów, sympozjów), chyba, że publikacja jest zama-

wiana przez redakcję. Artykuł przekazany do redakcji nie może być wcześniej opublikowany w całości lub części w innym czasopiśmie, ani równocześnie przekazany do opublikowania w nim. Fakt nadesłania pracy do redakcji uważa się za jednoznaczny z oświadczeniem Autora, że warunek ten jest spełniony.

Autorzy materiałów nadesłanych do publikacji w czasopiśmie są odpowiedzialni za przestrzeganie prawa autorskiego – zarówno treść pracy, jak i wykorzystywane w niej ilustracje czy zestawienia powinny stanowić własny dorobek Autora lub muszą być opisane zgodnie z zasadami cytowania, z powołaniem się na źródło cytatu. Z chwilą otrzymania artykułu przez redakcję następuje przeniesienie praw autorskich na Wydawcę, która ma odtąd prawo do korzystania z utworu, rozporządzania nim i zwielokrotniania dowolną techniką, w tym elektroniczną oraz rozpowszechniania dowolnymi kanałami dystrybucyjnymi. Redakcja nie zwraca materiałów nie zamówionych oraz zastrzega sobie prawo redagowania i skracania tekstów i do dokonywania streszczeń. Redakcja nie odpowiada za treść materiałów reklamowych.

Zachęcamy do zapoznania się ze wskazówkami EASE (European Association of Science Editors) dla autorów i tłumaczy artykułów naukowych publikowanych w języku angielskim. Dostępne są na stronie: <http://www.ochronaprzedkorozja.pl/dla-autorow.html>



Zapraszamy do zapisania się na nasz newsletter na stronie
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

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

poprzez Internet: www.sigma-not.pl

telefonicznie: 22 840 30 86 lub 22 840 35 89

listownie: Zakład Poligrafii i Kolportażu Wydawnictwa

SIGMA-NOT Sp. z o.o., ul. Popiełuszki 19/21, 01-595 Warszawa

dokonując wpłaty na konto:

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

w redakcji: tel. 32 231 02 24

e-mail: redakcja@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

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



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

