

**Węgrzynkiewicz Sylwia, Hajduga Maciej, Sołek Dariusz, Jędrzejczyk Dariusz:** Wydział Budowy Maszyn i Informatyki, Akademia Techniczno- Humanistyczna, Bielsko- Biała

## **CYNKOWANIE OGNIOWE JAKO JEDEN ZE SPOSOBÓW ZABEZPIECZENIA PRZED KOROZJĄ SPRZĘTU MEDYCZNEGO**

Streszczenie. Konieczność skutecznego zabezpieczenia przed korozją sprzętu medycznego jest wciąż dyskutowanym zagadnieniem. Biorąc pod uwagę wyniki prowadzonych badań oraz wpływ cynku na poziom adhezji komórek bakteryjnych autorzy oceniali wykorzystanie powłok cynkowych ogniowych jako jednego ze sposobów zabezpieczenia przed korozją konstrukcji medycznych. Autorzy badali wpływ przygotowania warstwy wierzchniej stali na charakter powłoki Zn oraz jej odporność korozyjną. Próbki stali gat. 30MnB4 poddano obróbce strumieniowo - ścierniej (śrutowaniu, piaskowaniu) oraz obróbce chemicznej. Zastosowano również obróbkę wieloetapową polegającą na połączeniu tych metod. Efekt obróbki oceniono za pomocą pomiarów chropowatości i topografii powierzchni (przed i po cynkowaniu) oraz odporności korozyjnej, którą mierzono metodą potencjo-dynamiczną. Wykonano również analizę metalograficzną. Stwierdzono, że najlepsze efekty uzyskuje się dla powłoki Zn po uprzednim przygotowaniu powierzchni obróbką mechaniczną i chemiczną.

### 1. WSTĘP.

Wykorzystywane w warunkach szpitalnych konstrukcje stalowe zabezpieczone są przed korozją powłokami metalicznymi i malarskimi. Działanie środków chemicznych oraz flory bakteryjnej w znacznym stopniu obniża odporność korozyjną stosowanych powłok. Cynkowanie ogniowe z uwagi na wysoki współczynnik chropowatości powierzchni i estetykę stosowane jest rzadko. Stwierdzono, że ocynkowane ogniowo powierzchnie w znacznym stopniu wpływają na hamowanie adhezji bakterii [1-3]. Powłoki cynkowe stanowią jednak jedną z bardziej efektywnych metod ochrony. Trudno ulegają zniszczeniu ze względu na swoje właściwości chemiczne oraz dobre własności mechaniczne [4].

Nadanie powierzchni stali lub żelaza odporności na korozję może być w sposób:

- bezpośredni, poprzez osłonięcie powierzchni żelaza bądź stali przed działaniem środowisk agresywnych. Jest to tzw. pasywna ochrona przed korozją.
- pośredni, przez katodową ochronę wadliwych miejsc powłoki. [5]

Przed nałożeniem powłoki Zn, powierzchnia stali powinna być odpowiednio przygotowana. Niewłaściwe przygotowanie powoduje m.in. brak przyczepności powłoki do podłoża (powstanie pęcherzy i łuszczenie się powłoki). Skutkiem tego jest m.in. rozwój korozji podpowłokowej [6].

Proces cynkowania poprzedza obróbka powierzchniowa, od której zależy charakter warstwy wierzchniej. Przygotowanie powierzchni może przebiegać:

- mechanicznie - obróbka ubytkowa - strumieniowo - ścierna lub szlifowanie,
- chemicznie - obróbka chemiczna - odtłuszczanie, trawienie i pokrywanie topnikiem.

Własności powłoki cynkowej zależą od własności faz wchodzących w jej skład. Skutkiem dwukierunkowej dyfuzji cynku i żelaza jest powstanie międzymetalicznych faz Fe-Zn, które składają się na tworzoną powłokę cynkową. Powłoki cynkowe posiadają złożoną budowę. Składają się z warstwy dyfuzyjnej faz międzykrystalicznych Fe-Zn oraz warstwy zewnętrznej roztworu stałego Fe w Zn-  $\eta$ . Zewnętrzna warstwa fazy  $\eta$  w powłoce decyduje o dekoracyjnym wyglądzie powłoki. W zakresie odporności na korozję warstwa ta zapewnia niezbędną ochronę powłoki w jej początkowym etapie eksploatacji. Warstwy pośrednie powłoki zbudowane z faz Fe-Zn zmniejszają sumaryczną intensywność korozji w miarę jej postępu, co stanowi jedną z istotniejszych zalet w zachowaniu się powłok w środowisku korozyjnym [7].

Przygotowanie powierzchni do cynkowania jest skomplikowanym procesem w związku z tym należy dołożyć wszelkich starań tytułem otrzymania prawidłowej powłoki cynkowej. Celem pracy jest wskazanie optymalnego sposobu przygotowania warstwy wierzchniej ze względu na odporność korozyjną powłok Zn.

## 2. METODYKA BADAŃ

### 2.1. Przygotowanie próbek do badań.

Ze stali gat. 30MnB4 wycięto próbki w kształcie walca - średnica 14mm i grubości 4mm. Próbki podzielono na sześć grup (tabela 1). Wszystkie próbki po obróbce powierzchniowej pokryto roztworem topnika. Proces cynkowania przeprowadzono metodą zanurzeniową, w temperaturze: 460°C i czasie  $t=1$  min, w kąpielu cynkowej wzbogaconej niklem, bizmutem i aluminium, w ilościach standardowych.

Tabela 1. Podział próbek do badań

Numer próbki	Rodzaj powierzchni	Rodzaj obróbki powierzchniowej przed cynkowaniem
A	ŚRUTOWANA	Śrutowanie śrutem stalowym GL40 Topnikowanie
B	PIASKOWANA	Piaskowanie elektrokorundem 95A Topnikowanie
C	ŚRUTOWANA I TRAWIONA	Śrutowanie śrutem stalowym GL 40 Trawienie w 12% r-rze HCl Topnikowanie
D	PIASKOWANA I TRAWIONA	Piaskowanie elektrokorundem 95A Trawienie w 12% r-rze HCl Topnikowanie
E	TRAWIONA	Trawienie w 12% r-rze HCl Topnikowanie
F	SUROWA	Bez obróbki

### 2.2. Cynkowanie ogniowe.

Proces cynkowania przeprowadzono metodą zanurzeniową, w temperaturze: 460°C i czasie  $t=1$  min, w kąpielu cynkowej wzbogaconej niklem, bizmutem i aluminium, w ilościach standardowych.

### 2.3 Ocena chropowatości powierzchni przed i po cynkowaniu, badania metalograficzne i korozyjne.

Przed nałożeniem powłoki Zn na płaskich powierzchniach próbek dokonano w kilku losowo wybranych obszarach pomiaru chropowatości i topografii powierzchni w 3D. Badania przeprowadzono na profilometrze Perthometer Concept (MAHR). Chropowatości powierzchni oceniono na podstawie wielkości parametru Ra - średnia arytmetyczna rzędnych profilu. Wyniki przedstawiono w tabeli 2 i na rys. 1a i 1b.

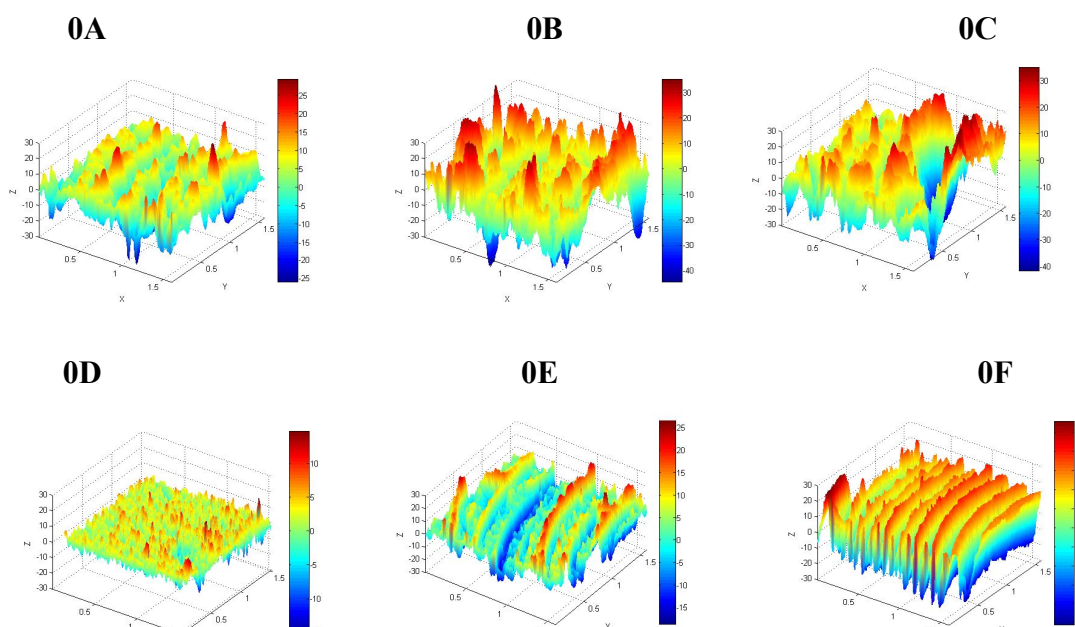
Badania metalograficzne mikroskopowe przeprowadzono dla wszystkich próbek pokrytych powłoką Zn. Zgłądy przygotowano w sposób klasyczny. Powierzchnię trawiono nitałem. Obserwacje przeprowadzono na mikroskopie Carl Zeiss Axiolmager M1m przy powiększeniu 200 i 500x. Wyniki przedstawiono na rys. 2. Podczas obserwacji dokonano pomiaru grubości powłoki Zn. Wartości średnie zestawiono w tab. 3.

Odporność korozyjną próbek określano za pomocą badań potencjodynamicznych. Zastosowano roztwór 0,5M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Próbkę poddano polaryzacji od potencjału -1000 mVNEK w kierunku anodowym, z szybkością 1 mV/s. Mierzono następujące parametry elektrochemiczne: E<sub>kor</sub> – potencjał korozyjny (stacjonarny) próbki po 24-godzinnej ekspozycji w roztworze korozyjnym; R<sub>p</sub> – opór polaryzacyjny; i<sub>kor</sub> – gęstość prądu korozyjnego. Krzywe polaryzacji badanych próbek przedstawiono na rys. 3.

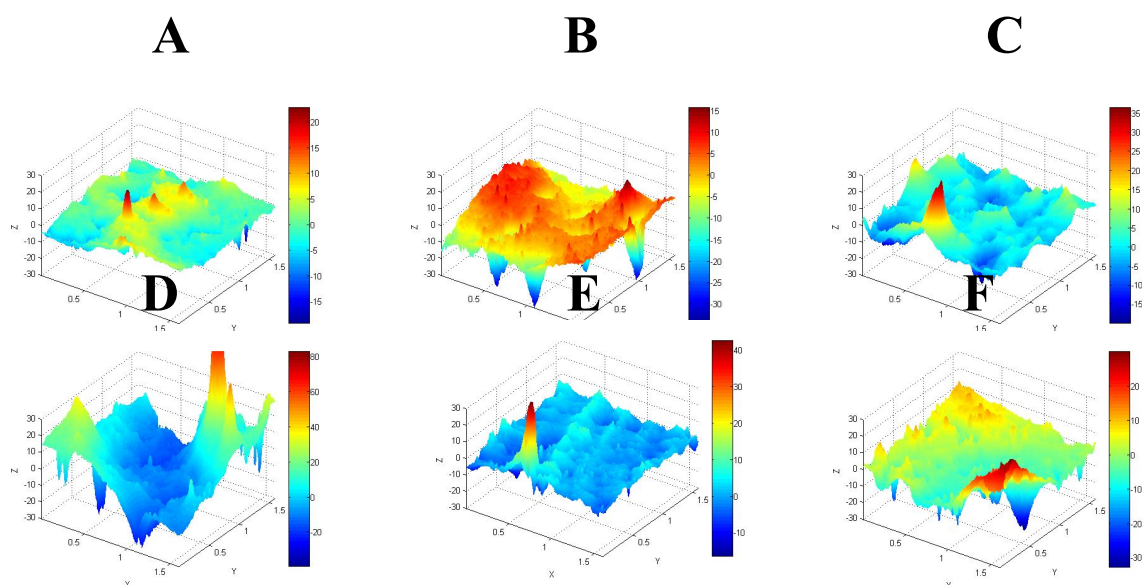
### 3. WYNIKI BADAŃ

Tabela 2) Wartości współczynnika Ra dla materiału bez powłoki Zn i z powłoką Zn.

Nr próbki	Materiał bez powłoki Zn Ra [μm]	Nr próbki	Materiał z powłoką Zn Ra [μm]
0A	8,41	A	0,96
0B	11,78	B	2,07
0C	5,26	C	2,04
0D	7,88	D	2,05
0E	5,19	E	3,37
0F	8,57	F	1,62



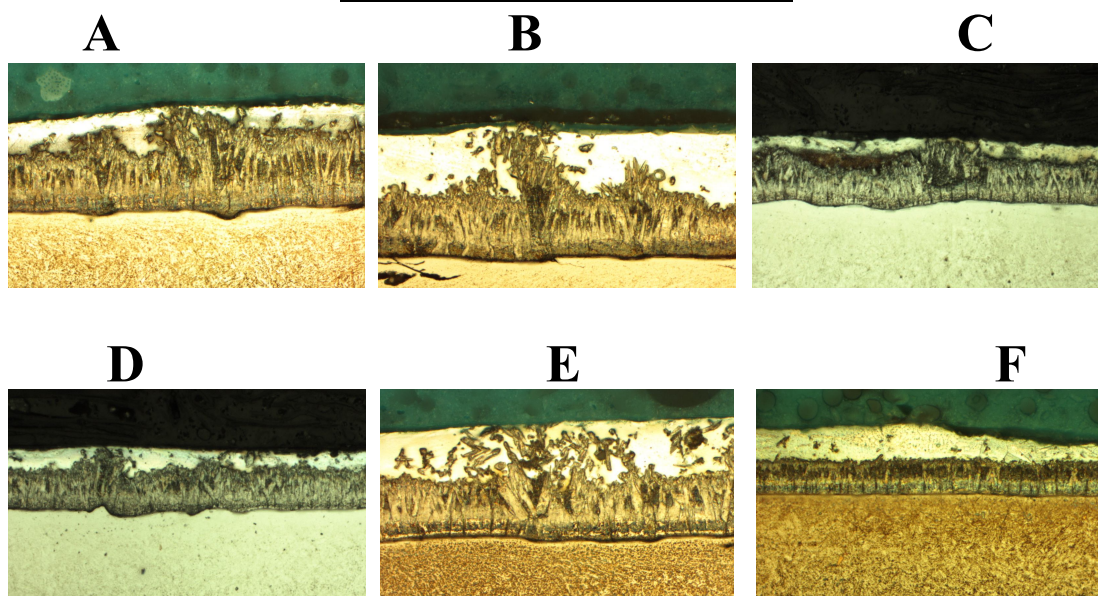
Rys. 1a. Topografia powierzchni badanych próbek bez powłoki Zn.



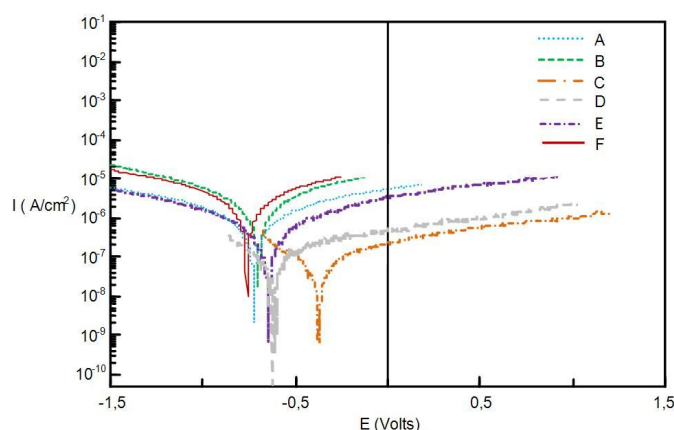
Rys. 1b. Topografia powierzchni badanych próbek z powłoką Zn.

Tabela 3) Średnia grubość powłoki Zn

Grupa próbek	Średnia grubość powłoki Zn
	[ $\mu\text{m}$ ]
A	<b>70</b>
B	<b>81</b>
C	<b>47</b>
D	<b>60</b>
E	<b>68</b>
F	<b>37</b>



Rys. 2. Struktura powłoki Zn.



Rys. 3. Krzywe polaryzacji badanych próbek.

### 3. Dyskusja wyników i wnioski

W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że skład chemiczny badanego materiału-stali 30MnB4 odpowiada zapisom normy PN-EN 10236-2004.

Wyniki badań korozyjnych wskazują, iż próbki przygotowane metodą wieloetapową charakteryzują się najlepszą odpornością korozyjną. Zakres wartości  $i_{kor}$  podłoża tych próbek wynosi:  $0,143 \cdot 10^{-7}$  A/cm<sup>2</sup> (próbka C) i  $0,449 \cdot 10^{-7}$  A/cm<sup>2</sup> (próbka D) (rys. 3). Najmniejszą odpornością korozyjną cechowały się próbki poddane piaskowaniu ( $9,25 \cdot 10^{-7}$  A/cm<sup>2</sup>), śrutowaniu ( $4,31 \cdot 10^{-7}$  A/cm<sup>2</sup>) i trawieniu ( $3,11 \cdot 10^{-7}$  A/cm<sup>2</sup>). Wartość  $i_{kor}$  próbki surowej wynosi tutaj  $11,9 \cdot 10^{-7}$  A/cm<sup>2</sup> (rys. 3).

Zastosowanie piaskowania, śrutowania lub trawienia powoduje wzrost potencjału przejścia katodowo - anodowego w stosunku do podłoża bez obróbki powierzchniowej. W grupie badanych próbek obserwowany poziom zmian to ok. 196 mV.

W wyniku przygotowania powierzchni poprzez piaskowanie otrzymano powłoki Zn o największej grubości (tab.3). Wartość średnia dla próbki B to ok. 81 μm (przy maks.: 116 μm i min. 61 μm). Najmniejszą grubość powłoki Zn zmierzono dla próbki surowej F ok. 37 μm (maks: 52 μm, min. 31 μm). Dla próbek, które posiadały największą odporność korozyjną grubość powłoki Zn wynosiła: 47 μm (próbka C) i 60 μm (próbka D). Grubość powłoki Zn zmierzona na próbce C jest o 33% mniejsza niż w przypadku próbki A, natomiast na próbce D o 26% mniejsza niż na próbce B.

Decydującym czynnikiem wpływającym na całkowitą grubość naniesionej powłoki Zn może być faza stopowa, która zależy od sposobu kształtowania warstwy wierzchniej. Największą grubość fazy stopowej zidentyfikowano dla próbek A i C. W przypadku próbek B i D stwierdzono, iż grubość fazy metalicznej jest porównywalna z grubością fazy stopowej.

Charakter powłoki- jej grubość oraz struktura pozostają także w funkcji klasy powierzchni- tj. jej przygotowania. Wartość średnia współczynnika Ra dla powierzchni bez obróbki wynosi 8,57 μm. Zastosowanie piaskowania powoduje zwiększenie Ra o 27% w stosunku do podłoża surowego, natomiast śrutowanie nie zmienia istotnie tej wartości (Ra zmniejsza się o 1,8%). W przypadku powierzchni trawionej następuje spadek Ra o 39,4% w porównaniu do stanu wyjściowego. Dla próbek C i D odnotowano zmniejszenie Ra na porównywalnym poziomie, tj. 38%. Profil powierzchni po nałożeniu powłoki Zn uległ znacznemu wygładzeniu śr. o 70%. Największą zmianę w profilu chropowatości odnotowano dla A - 88,6%, B - 82,4%, F - 81,1%.

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, co następuje:

1. Przygotowanie powierzchni wpływa znacząco na strukturę i ciągłość powłoki Zn.
2. Wykorzystanie metod wieloetapowych przed cynkowaniem tj. śrutowania i trawienia oraz piaskowania i trawienia daje najlepsze wyniki w zakresie odporności korozyjnej.

#### LITERATURA

- [1] A. Królikowski „Kilka uwag o działaniu ochronnym powłok cynkowanych na stali”, *Ochrona przed korozją*, 10 (2004) 258
- [2] Z. Janas „Czynniki kształtujące wygląd ogniowych powłok cynkowych”, *Ochrona przed korozją*, 10 (2009) 406
- [3] S. Węgrzynkiewicz, M. Hajduga, D. Jędrzejczyk, D. Sołek „Powłoki cynkowe jako propozycja zabezpieczeń antybakteryjnych i antykorozyjnych na sprzęcie stomatologicznym”, *Twój Przegląd Stomatologiczny*, 11 (2011) 64
- [4] P. Liberski, H. Kania, P. Podolski, J. Mendala, A. Talarek „Rola warstwy zewnętrznej powłoki cynkowej w ochronie stopów żelaza przed korozją” *Ochrona przed korozją*, 4 (2006) 132
- [5] P. Peißker, P. Maaß „Cynkowanie ogniowe” Agencja wydawnicza Placet, 1997
- [6] Węgrzynkiewicz S., Hajduga M., Sołek D., Jędrzejczyk D. „Charakter powłoki Zn w zależności od przygotowania warstwy wierzchniej elementów konstrukcyjnych”, *Ochrona przed korozją*, (5) 2012, 251 – 255
- [7] D. Kopycinski, E. Guzik, H. Woźnica „Formation of a gradient of zinc coating on ductile iron castings”, *Archives of Foundry Engineering*, 6, 22 (2006) 278 – 285