

Krzysztof JAMROZIAK*
Wiesław JARGULIŃSKI**

ANALIZA POTENCJAŁU ELEKTRODOWEGO POWŁOK OCHRONNYCH Z TWORZYW SZTUCZNYCH NA METALACH

W artykule omówiono metodę i podano przykładowe wyniki pomiarów potencjału elektrodowego powłok ochronnych z tworzyw sztucznych na metalach konstrukcyjnych. Zagadnienia te związane są z ochroną przed korozją i wnikaniem wodoru do pracującej zmęczeniowo konstrukcji.

Słowa kluczowe: tworzywa sztuczne, potencjał elektrodowy, powłoki ochronne, elektryczna warstwa podwójna, adhezja

WSTĘP

Badania potencjału elektrodowego metali powlekanych tworzywami sztucznymi prowadzono już w połowie minionego stulecia. Ich zakres ograniczano jedynie do powłok antykorozyjnych. W głównej mierze było to wykorzystywane w pomiarach do określania porowatości powierzchni [1, 2]. Obecność powłoki polimerowej na metalu ogranicza jego powierzchnię czynną elektrochemicznie do powierzchni odsoniętej w porach i kanalikach. Natomiast pory i kanaliki w powłokach wpływają na przepuszczalność dla cieczy i gazów. Przepuszczalność zależy od struktury chemicznej i fizycznej oraz jej grubości. Występujące przesunięcie potencjału elektrodowego metalu z powłoką polimerową do zakresu wartości dodatnich świadczy o mniejszej sumarycznej powierzchni odkrytego metalu w porach i kanalikach tej powłoki. Wzrost grubości powłoki utrudnia przepuszczalność przez nią cieczy i gazów.

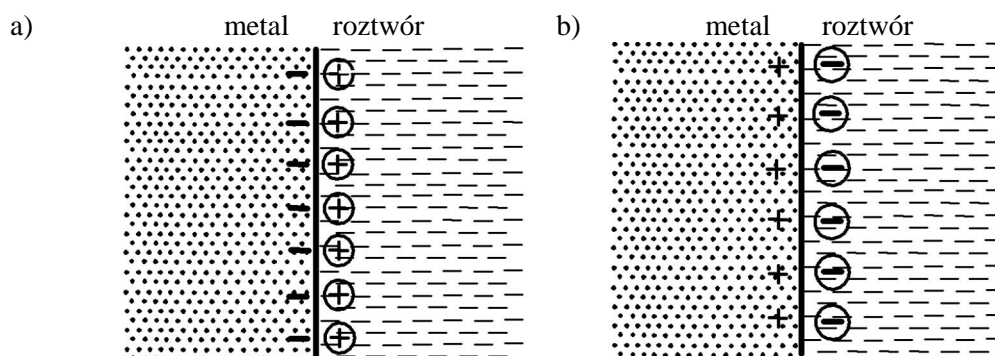
W niniejszym artykule skoncentrowano się na pomiarze przesunięć potencjałów elektrodowych, celem określenia sił adhezji pomiędzy metalem a powłoką, a tym samym poprawę trwałości zmęczeniowej badanego układu.

* ppłk dr inż. Krzysztof JAMROZIAK – Wydział Planowania i Koordynacji Badań Naukowych Wyższej Szkoły Oficerskiej Wojsk Lądowych

** dr inż. Wiesław JARGULIŃSKI – emerytowany nauczyciel akademicki Wyższej Szkoły Oficerskiej Wojsk Lądowych

1. UJĘCIE PROBLEMU I OPIS STANOWISKA

Zanurzona płytka metalowa w roztworze elektrolitu powoduje powstawanie elektrycznej warstwy podwójnej, będącej pochodną różnicy potencjału elektrycznego po zetknięciu się metalu i roztworu elektrolitu. W wyniku tworzenia się na granicy metal-roztwór elektrycznej warstwy podwójnej uzyskuje się pewien potencjał elektryczny, zwany potencjałem elektrody, którego wielkość zależy od rodzaju metalu, elektrolitu i aktywności jonów w roztworze. Powierzchnia metalu w ten sposób może zostać naładowana dodatnio lub ujemnie (rys. 1).



Rys. 1. Elektryczna warstwa podwójna na granicy metal-roztwór:

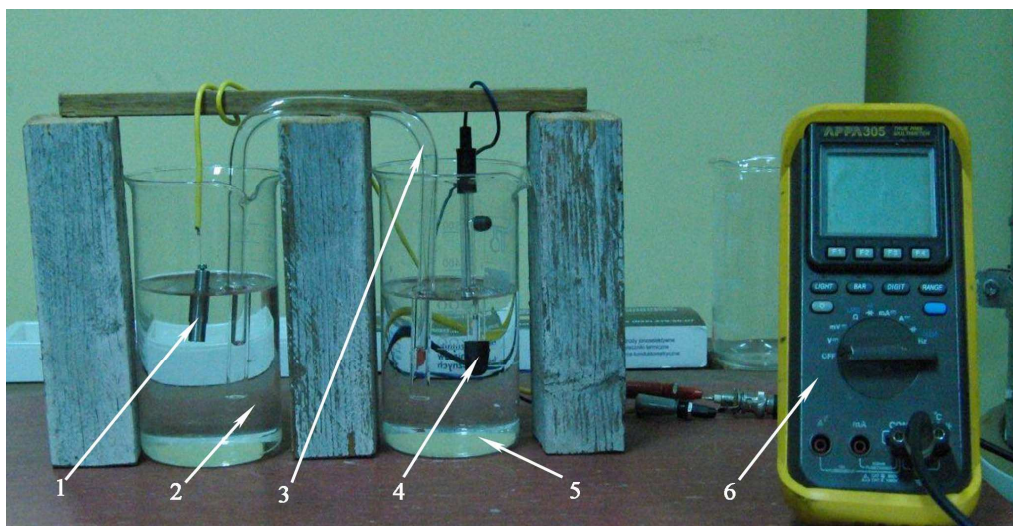
a) powierzchnia metalu naładowana ujemnie, b) powierzchnia metalu naładowana dodatnio

Źródło: Opracowanie własne

Do pomiaru potencjału elektrodowego powłok ochronnych z tworzyw sztucznych na metalach stosuje się wiele rozwiązań, które zostały przedstawione w opracowaniach [3, 4]. W analizowanym przypadku wykorzystano technikę pomiarów z wykorzystaniem elektrody kamelowej, stosując badania krótkotrwałe. Badania krótkotrwałe charakteryzują się przede wszystkim czasem, w jakim są realizowane. Ten czas to przedział od kilku godzin do kilku minut. Natomiast badania długotrwałe zazwyczaj realizowane są od kilku do jednej doby [5].

W celu wykonania badań pomiarów potencjału elektrodowego powłok ochronnych z tworzyw sztucznych na metalach skompletowano stanowisko badawcze, w którego skład wchodzi elementy, jak na rysunku 2.

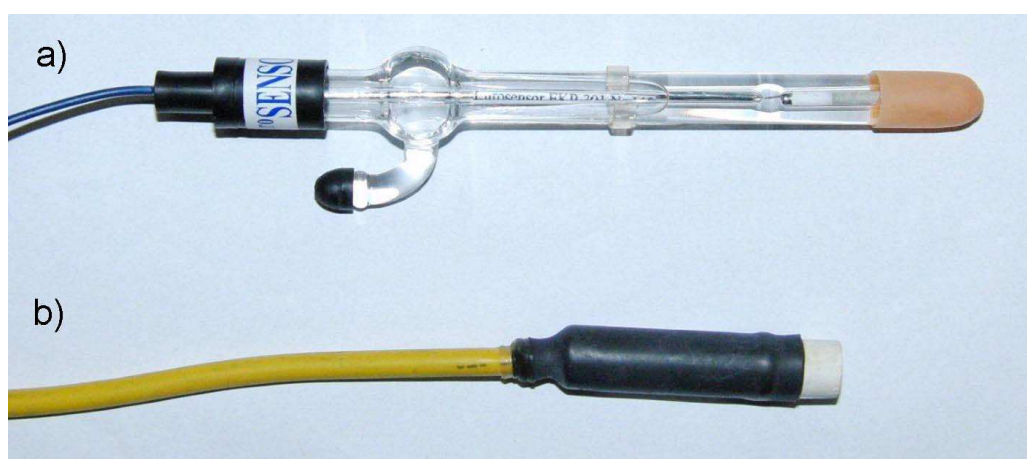
W zlewce pomiarowej (2) imitującej wodę morską znajdował się 3% roztwór soli NaCl i woda destylowana (0,51 molowy roztwór NaCl). Druga zlewka (5) została napełniona stężonym roztworem KCl i wodą destylowaną. Nasycenie utrzymywano przez nadmiar KCl, tworzącego na dnie zlewki cienką warstwę soli. W badaniach zastosowano próbki (1) o przekroju walcowym \varnothing 9mm i długości 36mm, powlekane różnymi tworzywami sztucznymi o zadanej grubości powłoki [3]. Próbka (1) i sonda (4) zostały podłączone do miernika (6), w wyniku czego następował pomiar potencjału rejestrowany przez układ sterowany komputerem. W eksperymencie zasadniczym elementem było wykonywanie pomiarów w określonym czasie (5 godzin) z wykorzystaniem elektrody porównawczej, kamelowej. Jej zalety i wady przedstawiono w opracowaniu [3]. Ze względu na pracochłonność pomiarów i niedostateczną efektywność, część pomiarów wykonano przy użyciu innej elektrody. W tym przypadku wykorzystano sondę do badania korozji betonów, w wyniku czego uzyskano zadowalające wyniki. Różnice w budowie elektrod przedstawiono na rysunku 3.



Rys. 2. Widok stanowiska pomiarowego:

1 – badana próbka, 2 – naczynie elektrolityczne z 3% NaCl, 3 – klucz elektrolityczny, 4 – elektroda kalomelowa, 5 – naczynie elektrolityczne z nasyconym KCl, 6 – mostek potencjometryczny z rejestratorem sterowanym komputerem

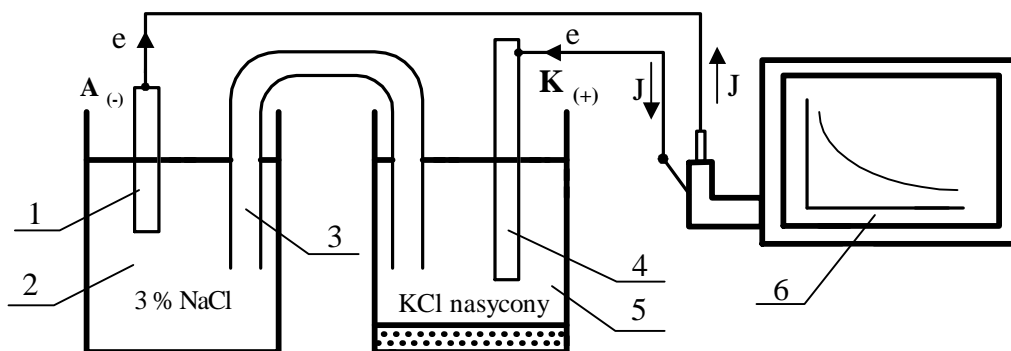
Źródło: Opracowanie [3]



Rys. 3. Widok elektrod wykorzystanych w pomiarach:
a) elektroda kamelowa, b) elektroda betonowa

Źródło: Opracowanie [3]

Jak można zauważyć badana próbka i sonda pomiarowa stanowią półogniwa tworzące razem źródło prądu. Należy nadmienić, że w ogniwach znak anody (próbka pomiarowa) i katody (sonda pomiarowa) jest odwrotny niż w procesie elektrolizy. W trakcie pomiarów obserwowano wydzielanie się cząstek gazu na elektrodzie (kamelowej i betonowej) oraz na ściankach zlewek. Próbkę pomiarową podłączono do plusowego zaczepek miernika, a elektroda była przyłączona do masy miernika potencjometrycznego. Elektrony wytwarzane w anodzie (-) były pochłaniane przez katody (+). Zjawisko schematycznie przedstawiono na rysunku 4.



Rys. 4. Układ połączeń elektrycznych stanowiska do pomiaru potencjału elektrodowego:
 e – kierunek ruchu elektronów, J – kierunek płynięcia prądu (umowny);
 1 – próbka, 2 – zlewka anodowa z 3% NaCl, 3 – klucz elektrolityczny,
 4 – elektroda kalomelowa (betonowa), 5 – zlewka katodowa z nasyconym KCl, 6 – układ pomiarowo-rejestrujący

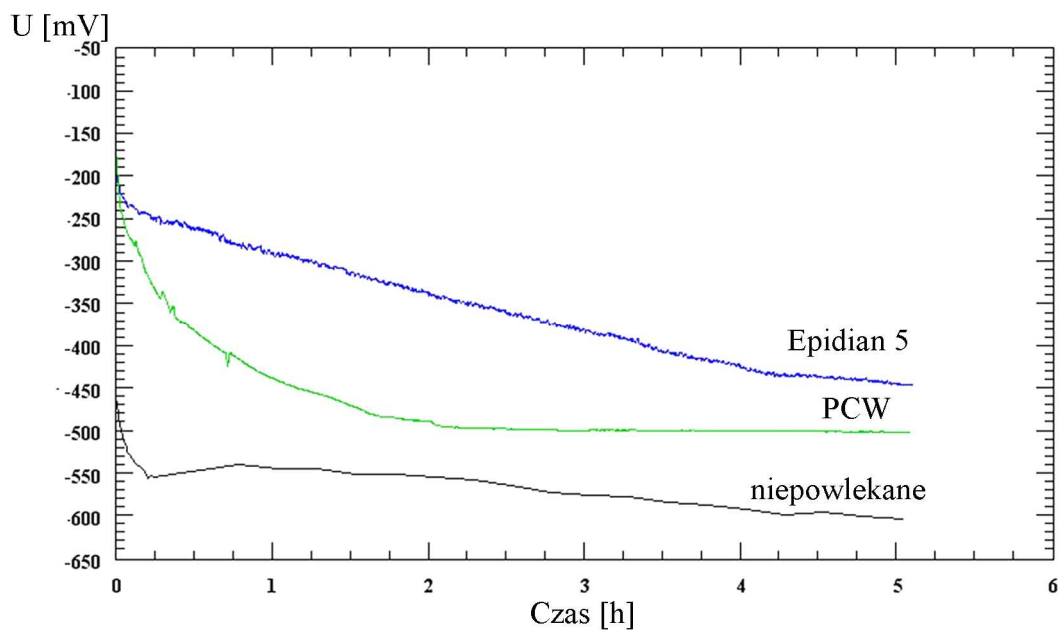
Źródło: Opracowanie własne

Według powyższego schematu elektrony przekazywane próbce pomiarowej (1) to jon Cl^{-} i jon OH^{-} . Elektroda pomiarowa (3) może oddać elektrony jonom H^{+} , K^{+} i Na^{+} . W przypadku analizowanego układu stwierdzono jedynie relacje zachodzące w stosunku do jonów Cl^{-} i H^{+} .

2. WYNIKI BADAŃ

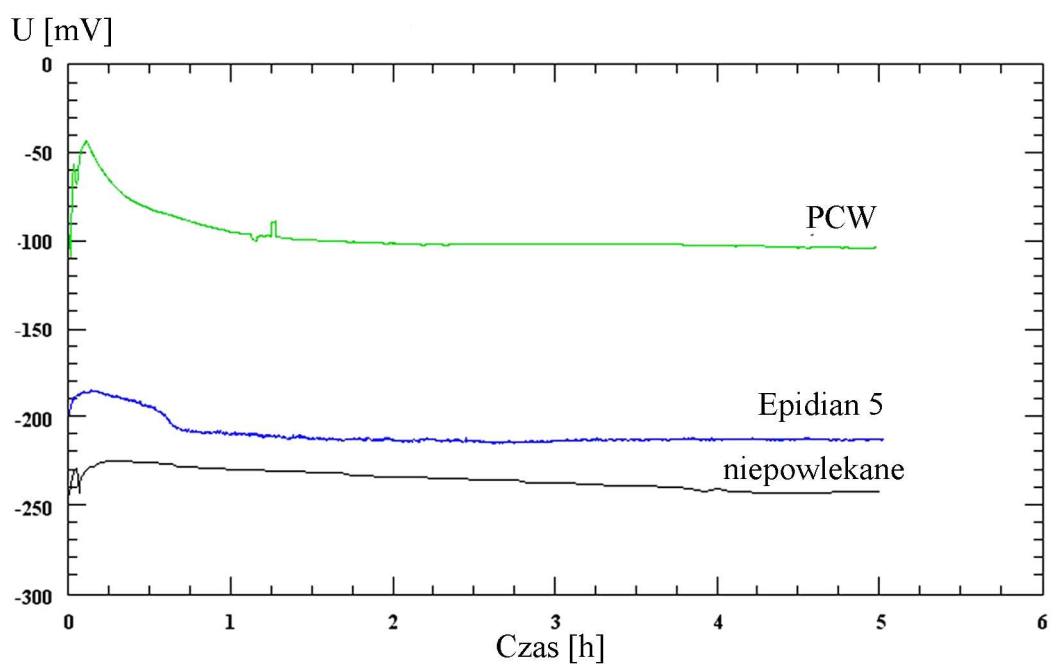
Powłoki z tworzyw sztucznych pokrywające metalowe próbki wykazują przesunięcie potencjału elektrodowego w kierunku dodatnim w zależności od rodzaju tworzywa i jego grubości. O tym, że tak jest, wskazują uzyskane wyniki z prowadzonych badań na próbkach stalowych i mosiężnych pokrytych dwoma rodzajami powłok. Uzyskane wyniki zostały przedstawione w formie wykresów w funkcji czasu na poniższych rysunkach. Wartości napięciowe ujemne wykazują metale nieszlachetne.

Pomiary potencjału elektrodowego świadczą o porowatości powłoki z tworzywa sztucznego. Im powierzchnia pór i kanalików jest mniejsza, tym większe trudności sprawia przepływ jonów elektrolitu do czystej powierzchni metalu, a także większe jest przesunięcie potencjału elektrodowego w kierunku wartości dodatnich, a stąd powłoka jest bardziej szczelna. Jak zobrazowano na rysunkach 7 ÷ 9 przesunięcie to zależy od grubości powłoki, dla grubszej powłoki jest większe. Nie są jednak znane zależności matematyczne dotyczące przesunięcia potencjału w kierunku dodatnim, w zależności zarówno od rodzaju materiału powłoki, jak i od jej grubości, ponieważ w samych porach i kanalikach występują zjawiska, które komplikują przepływ przez nie jonów np. bariera Donnana [6]. Z uzyskanych wyników wynika jednoznacznie, że rodzaj materiału powlekanego jak też zastosowanej powłoki ma decydujący wpływ na wielkość przesunięcia potencjału elektrodowego w kierunku dodatnim, co zostało zobrazowane na rysunkach 5 ÷ 6. Jak pokazano na rysunku 10, zastąpienie elektrody kamelowej elektrodą betonową jest ekonomiczne przy wartościach przesunięcia potencjału powyżej 150 mV.



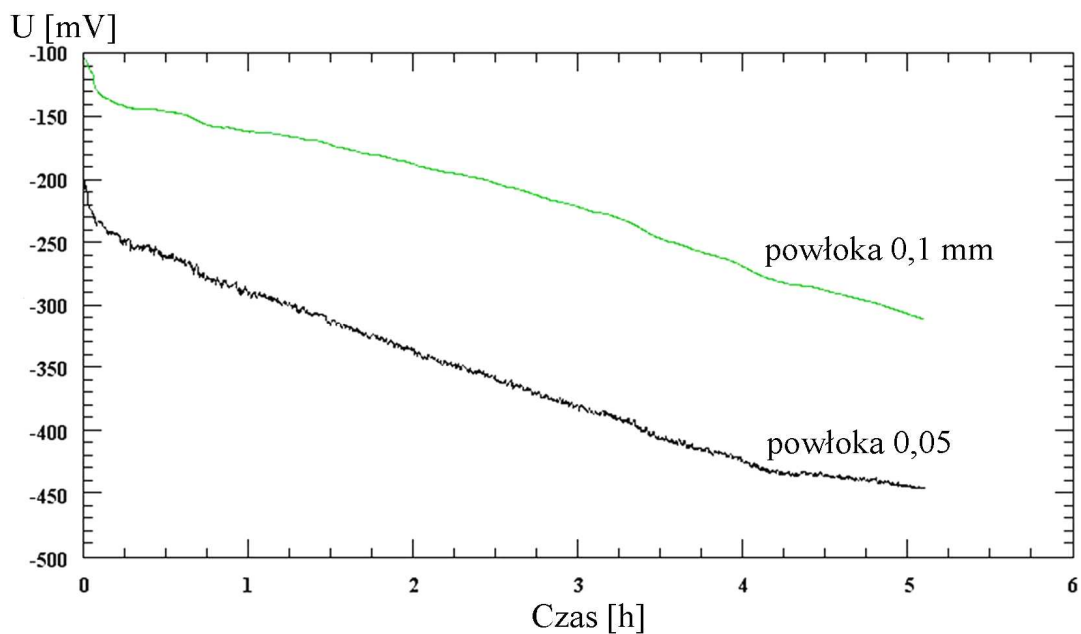
Rys. 5. Wykres pomiaru potencjału elektrodowego Stali 45 powlekanej PCW i Epidian 5 o grubości 0,05 mm i niepowlekanej w funkcji czasu

Źródło: Opracowanie [3]



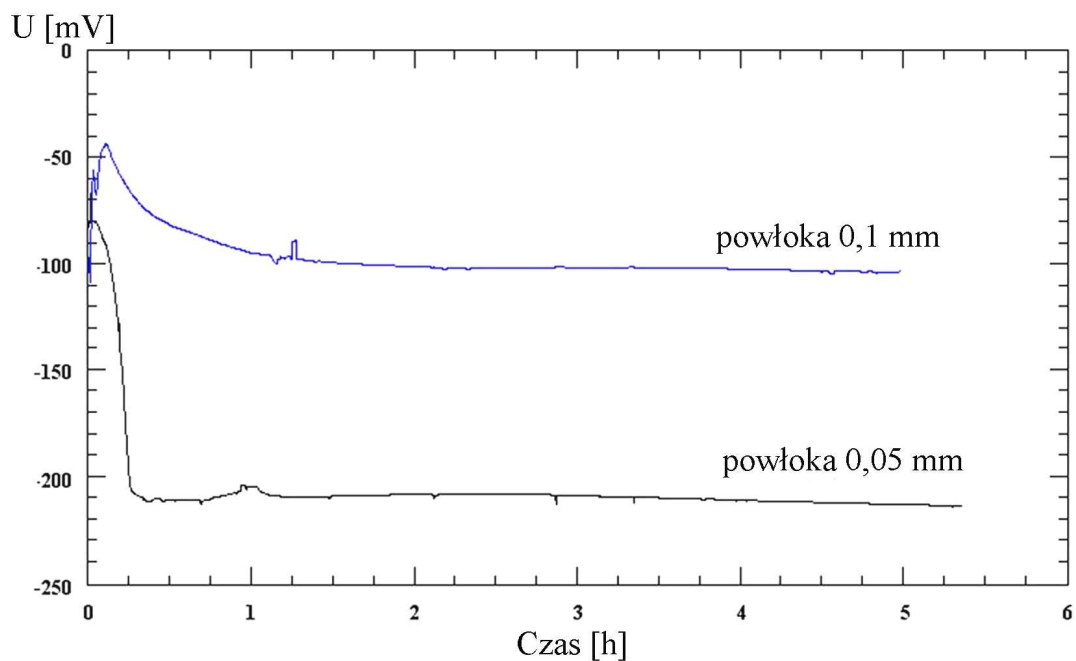
Rys. 6. Wykres pomiaru potencjału elektrodowego Mosiądz M63 powlekany PCW i Epidian 5 o grubości 0,1 mm oraz niepowlekanego w funkcji czasu

Źródło: Opracowanie [3]



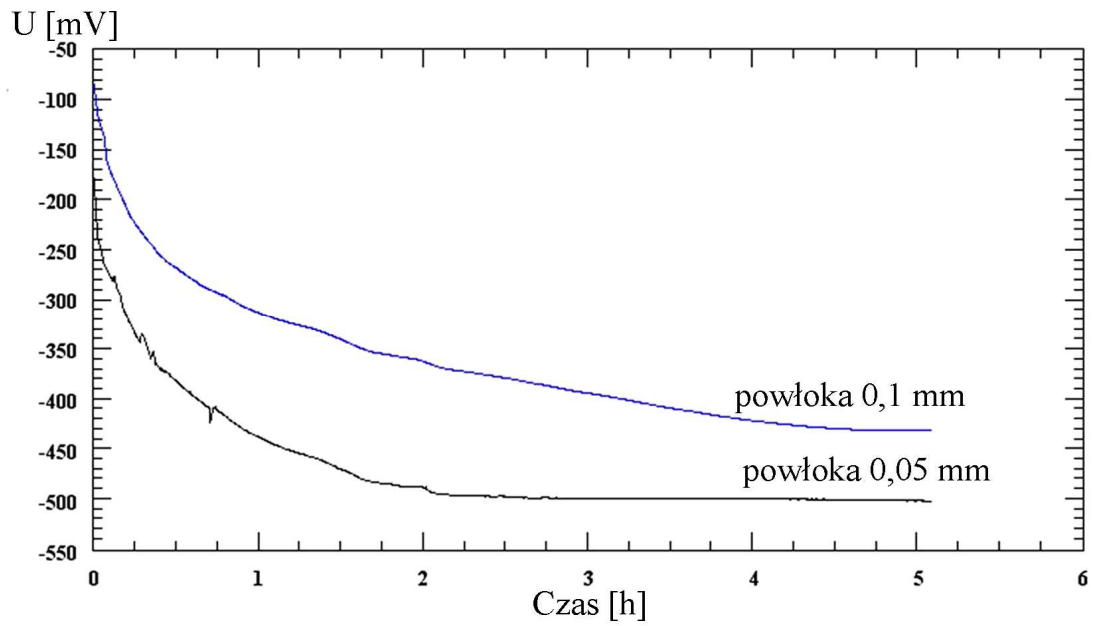
Rys. 7. Wykres pomiaru potencjału elektrodowego stali 45 powlekanej Epidian 5 dla zadanych grubości powłok w funkcji czasu

Źródło: Opracowanie [3]



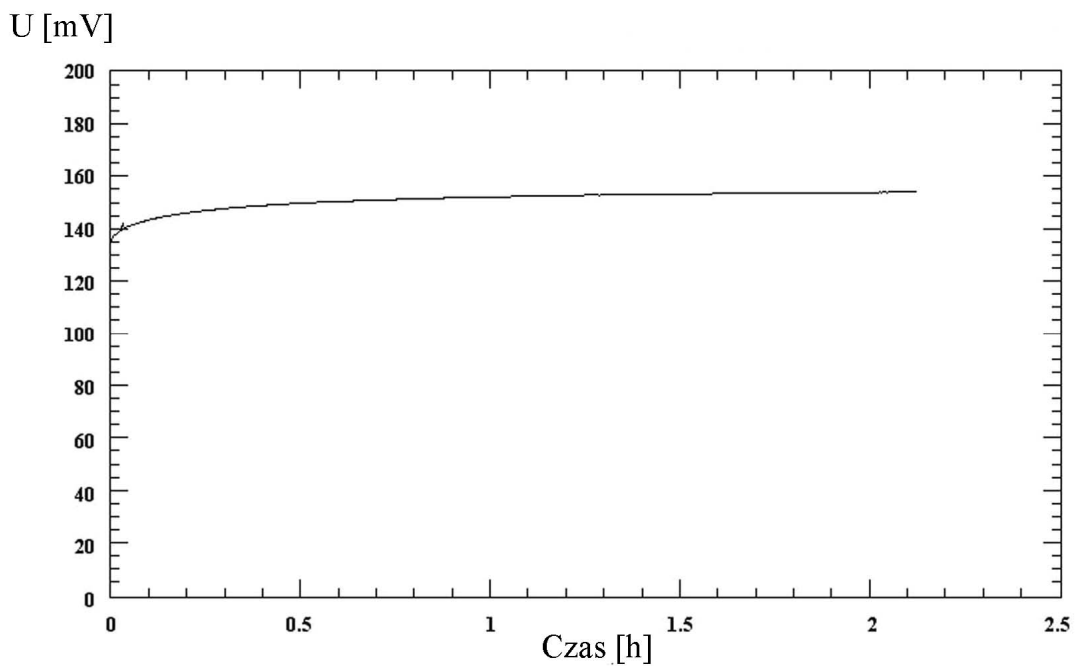
Rys. 8. Wykres pomiaru potencjału elektrodowego Mosiądzu M63 powlekanego PCW dla zadanych grubości powłok w funkcji czasu

Źródło: Opracowanie [3]



Rys. 9. Wykres pomiaru potencjału elektrodowego stali 45 powlekanej PCW dla zadanych grubości powłok w funkcji czasu

Źródło: Opracowanie [3]



Rys. 10. Wykres pomiaru potencjału elektrody betonowej względem kamelowej

Źródło: Opracowanie [3]

PODSUMOWANIE

Zaprezentowany fragment badań nad określeniem parametrów potencjału elektrodowego powłok ochronnych na metalach dotyczy zagadnień wpływu wytrzymałości zmęczeniowej materiałów powlekanych tworzywami sztucznymi. Cały ten proces odnosi się do wnikania wodoru w metalowe powłoki, co przyspiesza korozję i zmniejsza trwałość konstrukcji metalowej. Chcąc zapobiegać tym niekorzystnym zjawiskom, stosuje się różnego rodzaju zabiegi. Jednym z takich zabiegów jest powlekanie metali tworzywami sztucznymi. W celu opracowania skutecznych metod powlekania metali tworzywami sztucznymi należy poznać wszystkie mechanizmy i zależności wpływające na wzrost wytrzymałości zmęczeniowej danego elementu. Jednym ze sposobów mogących poprawić te zależności to analiza pomiaru potencjału elektrodowego powłok. W trakcie pomiaru potencjału elektrodowego można zaobserwować, jak przez pory i kanaliki w powłoce z tworzywa sztucznego naniesionego na metalowe próbki penetrują jony Cl^- , które dochodząc do metalu, oddają elektron, zubożniają się, wychodzą i łączą się jak każdy gaz w cząstki dwuatomowe i osadzają się lub ulatniają. Powłoka z tworzywa sztucznego służyć ma ochronie przed przenikaniem pary wodnej H_2O będącej głównym źródłem wodoru wnikającego w obciążoną zmiennie konstrukcję. W tym przypadku zadaniem pomiaru potencjału elektrodowego jest takie dobranie powłok, aby uzyskać wskazanie miernika 0 mV. Taki stan rzeczy osiągniemy, gdy w trakcie pomiarów jony Cl^- nie będą mogły przejść przez analizowane powłoki do metalowego podłoża. Tym bardziej cząstki H_2O nie będą mogły przejść przez kanaliki powłoki do metalowego podłoża i absorbować wodoru, który wpływa niekorzystnie na konstrukcję.

Reasumując, im bardziej potencjał elektrodowy zbliża się do wartości zerowych mierzonego napięcia, tym bardziej powłoka jest szczelna. Jak pokazano na wybranych wykresach (rys. 7 ÷ 9), wartości pomiaru potencjału elektrodowego przy określonych grubościach powłok przesuwają się do wartości 0 mV. Jest to wynik dalece odległy od wartości 0, ale prace zmierzają w kierunku uzyskania takich rozwiązań, aby osiągnąć powłoki zbliżone do stuprocentowej szczelności przeciwdziałaniu penetracji pary wodnej i wody powodującej wnikanie wodoru i powstawania korozji.

LITERATURA

- [1] Grzybowski Z., *Badania wpływu niektórych podstawników w modyfikowanym polietylenie na jego własności antykorozyjne*, Praca doktorska, Instytut Technologii Organicznej i Tworzyw Sztucznych Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1976.
- [2] Jarguliński W., *Pole elektrostatyczne, a wytrzymałość metali*, Wydawnictwo WSOWL, Wrocław 2006.
- [3] Jamroziak K., Kulisiewicz M., Piesiak S., Jarguliński W., *Badania wytrzymałości zmęczeniowej materiałów powlekanych tworzywami sztucznymi z wykorzystaniem elektrycznej warstwy podwójnej w aspekcie zastosowań do ochrony balistycznej*, Praca naukowo-badawcza, etap I: *Badanie mechanizmu przesunięcia potencjału elektrodowego*, WSOWL, Wrocław 2009.
- [4] Jamroziak K., Jarguliński W., *Electrical double layer and adhesive force in fatigue strength of metals coated with plastics*, [in:] "Archives of Materials Science and Engineering", Vol. 36, Issue 2, 2009, pp. 82–88.

- [5] Włodarczyk P., *Wpływ absorbowanego wodoru na własności mechaniczne konstrukcji ze stopów aluminium*, Praca doktorska, Wydział Mechaniczny Politechniki Opolskiej, Opole 2010.
- [6] Jamroziak K., Jarguliński W., *Powłoki antywodorowe na metalach*, [w:] „Zeszyty Naukowe WSOWL”, nr 1/2009, Wrocław 2009, s. 5-12.

ANALYSIS OF ELECTRODE POTENTIAL OF PLASTIC PROTECTIVE COATINGS ON METALS

Summary

The article discusses the method and provides sample results of measurements of electrode potential of plastic protective coatings on structural metals. These issues are related to anticorrosion protection and hydrogen penetration into fatigued structures.

Key words: *plastics, electrode potential, protective coatings, double electric layer, adhesion*

Artykuł recenzował: dr hab. inż. Jerzy CZMOCHOWSKI, prof. nadzw. PWr