

Marian GŁUSZKO

**ZAGADNIENIA OCHRONY ANTYKOROZYJNEJ
KONSTRUKCJI STALOWYCH
ORAZ URZADZEŃ ELEKTROENERGETYCZNYCH
EKSPLOATOWANYCH W WARUNKACH ATMOSFERYCZNYCH**

STRESZCZENIE *W niniejszej rozprawie przedstawiono rezultaty wykonanych badań własnych, których celem było zwiększenie efektywności antykorozyjnej ochrony konstrukcji i urządzeń metalowych eksploatowanych w warunkach atmosferycznych. Dokonano oceny i klasyfikacji korozyjnej agresywności środowisk atmosferycznych na terenie miasta Wrocławia i na wybranych obszarach Polski. Określono produkty atmosferycznej korozji podstawowych metali konstrukcyjnych powstające po różnym czasie eksploatacji w naturalnych warunkach atmosferycznych. Wyznaczono intensywność korozji galwanicznej różnych połączeń metalicznych i dokonano klasyfikacji stykowych połączeń metali. Otrzymano nietoksyczny, efektywny pigment aktywny dla antykorozyjnych farb gruntowych. Zmodyfikowano klasyczną zanurzeniową powłokę cynkową wybranymi dodatkami stopowymi w celu zwiększenia jej odporności korozyjnej. Zastosowano porównawczą analizę widm IR i ATR oddziaływań na granicy faz polimer-metal dla oceny adhezji powłok lakierowych do powierzchni cynku. Opracowano dwie oryginalne metody przyspieszonych badań korozyjnych o znacznie zwiększonej agresywności środowisk probierczych dla oceny powłok lakierowych o wysokich właściwościach ochronnych.*

Słowa kluczowe: *korozja atmosferyczna, korozja galwaniczna, powłoki ochronne, pigmenty aktywne, powłoki stopowe, metody badań*

1. WPROWADZENIE

Napowietrzne konstrukcje i instalacje elektroenergetyczne eksploatowane są w warunkach atmosferycznych na terenie całego kraju. Konstrukcje te narażone są na działanie środowisk o zróżnicowanej agresywności korozyjnej. Największe ich zagęszczenie występuje na obszarach uprzemysłowionych i miejskich, a więc tam gdzie wskutek podwyższonej zawartości zanieczyszczeń atmosferycznych, korozyjna agresywność atmosfer jest wysoka lub bardzo wysoka. Antykorozyjne zabezpieczanie konstrukcji elektroenergetycznych jest szczególnie praco- i kapitałochłonne. Wynika to z konieczności antykorozyjnego zabezpieczania różnych metali konstrukcyjnych, występowania miejsc trudnodostępnych oraz wymaganego krótkiego czasu realizacji prac antykorozyjnych. Dlatego też prace te powinny być wykonane bardzo starannie, przy doborze najlepszych materiałów. Dobór odpowiednich zabezpieczeń antykorozyjnych wymaga dokładnej znajomości rodzaju i intensywności narażeń środowiskowych. Wymaga także stosowania odpowiednich metod atestacji powłok ochronnych w celu dokonania właściwej selekcji i wyboru najlepszych zestawów powłok, spośród dużej ich ilości dostępnej na rynku krajowym. Obecnie do antykorozyjnego zabezpieczania urządzeń elektroenergetycznych stosowane są różnego typu pokrycia ochronne takie jak: powłoki lakierowe, powłoki metaliczne, bądź też najbardziej efektywny system „DUPLEX” złożony z powłoki metalicznej (głównie z zanurzeniowej powłoki cynkowej) oraz odpowiednio dobranych powłok lakierowych o dobrej przyczepności do cynku.

Stwierdzono, że dotychczas stosowane, znormalizowane metody badań korozyjnych nie pozwalają na właściwą ocenę i selekcję nowoczesnych antykorozyjnych systemów powłok ochronnych.

Jednocześnie dokonana ocena stanu zniszczenia zabezpieczeń antykorozyjnych konstrukcji stalowych, a także metalicznych połączeń stykowych metali, występujących w urządzeniach i aparaturze elektroenergetycznej oraz liniach przesyłowych WN, eksploatowanych w warunkach atmosferycznych, wykazała znaczne zniszczenie korozyjne badanych obiektów po względnie krótkim czasie ich eksploatacji.

W ramach niniejszej pracy opracowano efektywne sposoby ochrony antykorozyjnej konstrukcji metalowych oraz skuteczne metody badań i selekcji powłok ochronnych.

2. CEL I ZAKRES PRACY

W niniejszej pracy przedstawiono wybrane tematy badawcze mające na celu zwiększenie efektywności ochrony antykorozyjnej eksploatowanych w warunkach atmosferycznych, maszyn, aparatów i urządzeń elektroenergetycznych, stalowych i stalowych-ocynkowanych konstrukcji wsporczych linii WN oraz obiektów infrastruktury miejskiej Wrocławia.

Wykonane prace badawcze obejmują:

- ocenę i klasyfikację korozyjności środowisk atmosferycznych występujących na terenie miasta Wrocławia i na wybranych miejscach obszaru Polski;
- badania składu fazowego produktów korozji atmosferycznej podstawowych metali konstrukcyjnych;
- badania intensywności korozji połączeń stykowych metali i ich klasyfikację;
- opracowanie nietoksycznego pigmentu aktywnego zwiększającego odporność korozyjną farb gruntowych nakładanych na powierzchnię stali;
- modyfikację zanurzeniowej powłoki cynkowej wybranymi dodatkami stopowymi w celu zwiększenie jej odporności korozyjnej;
- opracowanie nowej metody oceny adhezji powłok lakierowych do powierzchni cynku;
- opracowanie laboratoryjnych metod badań powłok lakierowych o wysokiej odporności korozyjnej.

Klasyfikacji ostrości narażeń korozyjnych dokonano na podstawie pomiarów szybkości korozji czterech podstawowych metali konstrukcyjnych tj: miedzi, aluminium, cynku i stali oraz pomiarów strumieni depozycji stymulatorów korozji dominujących w agresywnych środowiskach atmosferycznych (dwutlenku siarki, chlorków i pyłów). Klasyfikacji tej dokonano w celu opracowywania optymalnych dla danych środowiskowych warunków atmosferycznych, technologii antykorozyjnego zabezpieczania konstrukcji metalowych, aparatów i urządzeń elektroenergetycznych eksploatowanych w warunkach atmosferycznych.

Określono skład fazowy produktów korozji (czterech podstawowych metali konstrukcyjnych) powstających w pierwszym okresie eksploatacji w warunkach atmosferycznych.

Badania intensywności korozji połączeń stykowych metali oraz określenie tych połączeń jako zalecanych, dopuszczalnych i niedopuszczalnych, miało na celu wyeliminowanie już na etapie projektowania możliwości występowania korozji galwanicznej w aparaturze elektroenergetycznej z natury swojej zbudowanej z różnych metali konstrukcyjnych odznaczających się różnymi potencjałami elektrochemicznymi. Potrzeba opracowanie nietoksycznego pigmentu aktywnego dla farb gruntowych nakładanych na powierzchnię stali, wynika z konieczności zastąpienia wycofanych z użycia pigmentów chromianowych i minii ołowiowej.

Celem opracowania nowego pigmentu było zwiększenie odporności korozyjnej powłok stosowanych farb gruntowych. Skuteczność działania tego pigmentu w powłoce lakierowej potwierdzono badaniami w komorach korozyjnych oraz badaniami spektroskopii impedancyjnej. Właściwości inhibujące zsyntetyzowanego pigmentu zbadano metodą potencjokinetyczną.

Modyfikacji klasycznej, zanurzeniowej powłoki cynkowej, wybranymi dodatkami stopowymi wykonano w celu sprawdzenia ich wpływu na odporność korozyjną otrzymanych stopowych powłok cynkowych w różnych środowiskach korozyjnych. Klasyczną powłokę cynkową modyfikowano stopami PA2 i PA6 w ilości 3, 5 i 8% mas. Odporność korozyjną otrzymanych powłok stopowych określono metodami przyspieszonych badań korozyjnych w środowisku mgły solnej i wilgotnego SO₂ oraz metodą potencjodynamiczną w roztworach NaCl i Na₂SO₄.

Badaniami skaningowej mikroskopii elektronowej pokazano warstwową strukturę otrzymanych powłok cynkowych.

W związku z brakiem odpowiedniej przyczepności powłok lakierowych wielu gatunków farb do powierzchni cynku, spowodowanych niską energią powierzchniową tego metalu, opracowano własną metodę oceny adhezji powłok lakierowych przeznaczonych do zabezpieczenia powierzchni cynku. Metodę tę opartą na analizie widm spektroskopowych IR i ATR uzyskanych dla badanej powłoki lakierowej nałożonej na płytce KCl i na powierzchni cynku. Badania oddziaływań występujących na granicy faz polimer-metal wykonano dla powłok 4 farb przeznaczonych do malowania powierzchni cynku.

Wyniki tych badań porównano z pomiarami przyczepności powłok wykonanymi metodami: siatki nacięć oraz odrywową.

W celu zbadania walorów ochronnych, zwłaszcza powłok farb wykazujących zwiększoną odporność korozyjną i podwyższoną odporność na destrukcyjne działanie promieniowania UV oraz w celach dokonania ich właściwej selekcji, opracowano dwie własne metody przyspieszonych badań laboratoryjnych o znacznie zwiększonej agresywności środowisk probierczych:

- metodę badań w komorze klimatycznej z zastosowaniem wysokoenergetycznego promieniowania UV i wody;
- metodę badań odporności korozyjnej powłok w komorze z odpowiednio dobranym składem chemicznym rozpylanej solanki oraz dobowym cyklem narażeń (komora z testem specjalnym).

Z wykorzystaniem tych metod dokonano oceny i selekcji wszystkich dostępnych na rynku zestawów powłok czołowych producentów krajowych i zagranicznych.

Właściwa ocena jakości tych powłok nie jest możliwa przy zastosowaniu obecnie obowiązujących, znormalizowanych metod badań.

CZEŚĆ TEORETYCZNA

3. KOROZJA ATMOSFERYCZNA METALI

Korozja atmosferyczna powoduje największe straty ekonomiczne spośród wszystkich znanych rodzajów korozji. Ocenia się, że koszty ochrony przed korozją atmosferyczną wynoszą około 70% nakładów ponoszonych na wszystkie rodzaje zabezpieczeń antykorozyjnych [1].

Na przebieg procesów korozji atmosferycznej zasadniczy wpływ ma skład chemiczny atmosfery, w tym głównie jej zanieczyszczenia przemysłowe oraz parametry klimatyczne. Wśród naturalnych składników atmosfery podstawowe znaczenie dla przebiegu korozji mają [2]:

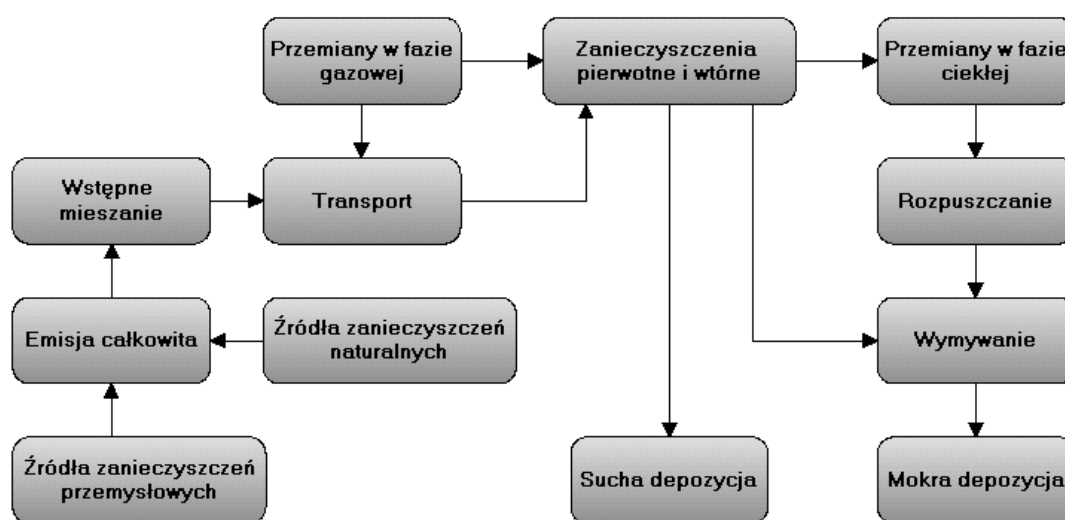
- Tlen, który jako składnik atmosfery o dużej prężności parcjalarnej (ok.20% całkowitego ciśnienia atmosferycznego) oraz jako akceptor elektronów wywiera zasadniczy wpływ na korozję metali. Bez dostępu tlenu przebieg elektrochemicznych procesów korozyjnych jest niemożliwy. Szczególnie aktywny w procesach korozyjnych jest ozon, którego stężenie w powietrzu zawiera się w granicach $10\div 50 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

- Woda, będąca trzecim pod względem zawartości składnikiem atmosfery, w odróżnieniu od pozostałych, charakteryzuje się zmiennym, zależnym od czasu i miejsca stężeniem. Poza tym woda występuje w różnych stanach skupienia i postaciach (śnieg, szron, lód, mgła, deszcz lub para wodna). Ponieważ woda gromadzi się na powierzchni metali nie tylko poprzez opady atmosferyczne, lecz także poprzez procesy kondensacji i adsorpcji pary wodnej, dlatego przy określeniu jej roli w procesach korozyjnych w danych warunkach atmosferycznych, należy brać pod uwagę: ilość opadów atmosferycznych w ciągu roku [mm], średnią wilgotność względną powietrza [%] oraz temperaturę [°C]. Czynniki te determinują długość tzw. „czasu zwilżania powierzchni metalu”. Obecność ciekłej warstewki wody na powierzchni metalu powoduje absorpcję obecnych w atmosferze agresywnych substancji korozyjnych i znaczne przyspieszenie szybkości korozji. Dlatego woda obecna na powierzchni metalu powoduje wytworzenie warstwy elektrolitu, który umożliwia przebieg procesów elektrochemicznych odpowiedzialnych za atmosferyczną korozję metali. W praktyce przyjmuje się, że cienka warstwa elektrolitu na powierzchni metalu występuje po przekroczeniu tzw. krytycznej wilgotności względnej powietrza, wynoszącej według źródeł literaturowych od 70÷80% [3, 4]. Ponadto, podczas eksploatacji urządzeń w warunkach atmosferycznych, gdy wilgoć z powietrza przenika do wnętrza konstrukcji metalowych oraz w szczeliny pomiędzy elementami konstrukcyjnymi, już niewielkie zmiany temperatury prowadzą do kondensacji i wykraplania się wody w stopniu umożliwiającym przebieg korozji. Zjawisko to występuje już przy wilgotności względnej powietrza, leżącej znacznie poniżej jej wartości krytycznej [5].
- Dwutlenek węgla, którego stężenie jako naturalnego składnika atmosfery wynosi około 10⁻²%, charakteryzuje się wysoką rozpuszczalnością w wodzie (0,232 g CO₂ w 100 g H₂O w temp. 10 °C), co powoduje, że tworzy on z zawartą w powietrzu wodą roztwory kwaśne o pH 5,0 ÷ 5,6 [3]. Odgrywa on, więc ważną rolę w procesach atmosferycznej korozji metali, a w szczególności cynku i miedzi, przyczyniając się do tworzenia ochronnych warstw produktów korozji na powierzchniach tych metali [4, 6].

Spośród czynników fizycznych, podstawowe znaczenie dla przebiegu atmosferycznej korozji metali mają temperatura i jej zmiany oraz ruch powietrza. Przy temperaturach ujemnych procesy korozji atmosferycznej metali praktycznie nie zachodzą. Wzrost temperatury powietrza w dodatnim zakresie jej wartości, w niewielkim stopniu zwiększa szybkość reakcji chemicznych, odpowiedzialnych za przebieg procesów korozji atmosferycznej. Natomiast dobowe zmiany temperatury wywierają znaczący wpływ na szybkość korozji metali, poprzez wydłużanie czasu zwilżania, wynikającego z kondensacji wody na korodującej powierzchni.

Wiatry powodujące gwałtowne przemieszczanie się mas powietrza o zróżnicowanej wilgotności względnej i temperaturze mogą również znacząco wpływać na czas zwilżania powierzchni metalu. Ponadto, w atmosferze nadmorskiej, przyczyniają się one do rozprzestrzeniania aerozolu wody morskiej, a w środowiskach przemysłowych i miejsko-przemysłowych przenoszą one zanieczyszczenia gazowe i pyły na znaczne odległości od źródeł ich emisji.

Atmosfera ziemską zanieczyszczana jest różnorodnymi substancjami pochodzącymi ze źródeł naturalnych i przemysłowych. Ulegają one różnorodnym wtórnym przemianom chemicznym i fotochemicznym. Zanieczyszczenia pierwotne i wtórne osadzają się na powierzchniach metali korodujących poprzez depozycję „suchą” i „mokrą”. Depozycja sucha oznacza nanoszenie i powierzchniową adsorpcję zanieczyszczeń bez udziału wilgoci atmosferycznej. Dominuje ona wewnątrz pomieszczeń i w silnie zanieczyszczonych obszarach w pobliżu źródeł ich emisji [7]. Zdecydowanie większa ilość zanieczyszczeń atmosferycznych nanoszona jest na powierzchnie metali w procesie depozycji „mokrej”. Termin ten odnosi się do transportu zanieczyszczeń rozpuszczonych w zawartej w powietrzu wilgoci. [8÷10]. Schemat obiegu zanieczyszczeń w atmosferze przedstawiono na rysunku 3.1 [8].



Rys. 3.1. Obieg zanieczyszczeń atmosferycznych w przyrodzie [8]

TABELA 3.1

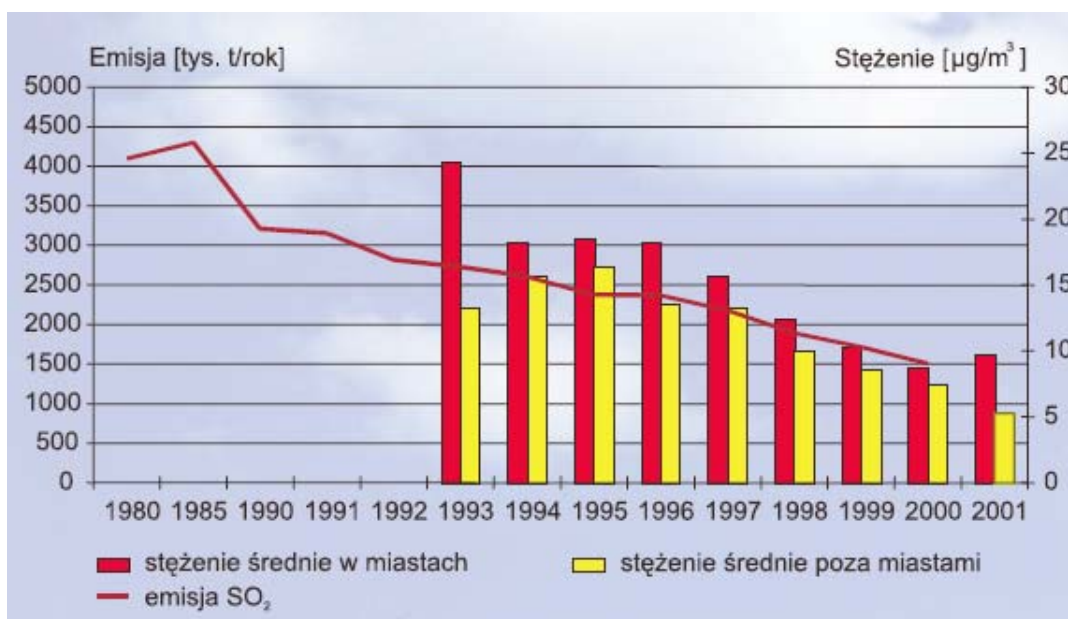
Wilgotność względna powietrza, odpowiadająca nasyconym roztworom soli w temperaturze 293 K (20 °C) [15]

Rodzaj soli	Wilgotność względna powietrza [%]
Chlorek cynku	10
Chlorek wapnia	25
Chlorek magnezu	34
Chlorek sodu	74
Siarczan cynku	90
Siarczan sodu	97

Higroskopijne sole mineralne, obecne na powierzchni korodującego metalu, mogą znacząco wpływać na czas zwilżania jego powierzchni. W tabeli 3.1 podano wilgotności względne powietrza odpowiadające warunkom równowagi z nasyconymi wodnymi roztworami soli, najczęściej występującymi na powierzchni metali.

Spośród zanieczyszczeń gazowych, dwutlenek siarki wywiera największy wpływ na procesy korozji atmosferycznej [11÷13]. Stanowi on typowe zanieczyszczenie atmosfer prze-

mysłowych i miejsko-przemysłowych. Powstaje głównie w wyniku spalania w elektrowniach węglowych paliw stałych zawierających siarkę. Pomimo przedsięwzięć zmierzających do ograniczenia emisji SO_2 do atmosfery, wynosi ona obecnie około 100 mln t/rok w skali światowej. W Polsce emisja dwutlenku siarki ze źródeł przemysłowych systematycznie malała. Zmiany te przedstawiono na rysunku 3.2 w aglomeracjach miejskich i poza nimi [14, 15].



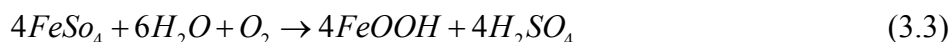
Rys. 3.2. Zmiany średnich rocznych stężeń SO_2 w Polsce w latach 1980-2001 [14]

Poziom stężenia SO_2 w miastach takich jak Nowy Jork czy Londyn zmniejszył się 20 razy w ciągu ostatnich 40 lat [16].

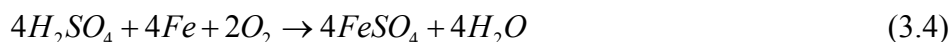
Ocenia się, że stężenie SO_2 wyższe od $0,1 \text{ [mg m}^{-2} \text{ doba}^{-1}]$, ma znaczny wpływ na atmosferyczną korozję stali i metalicznych powłok ochronnych [17]. Stężenie SO_2 w atmosferze określa się w $\mu\text{g}/\text{m}^3$ lub w przypadku pomiaru jego strumienia depozycji, metodą absorpcyjną wg PN-ISO 9225:1999 w $\text{SO}_2 \text{ m}^{-2} \text{ doba}^{-1}$. W procesach korozji atmosferycznej dwutlenek siarki ulega na powierzchni metali utlenianiu. Następuje proces redukcji tlenu i utleniania siarki. W przypadku stali reakcje tego procesu przedstawiają się następująco [5]:



Ponieważ w wyniku hydrolizy powstałego siarczanu żelaza (II) może powstać kwas siarkowy:

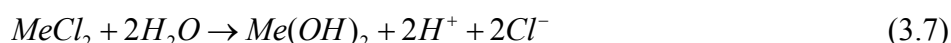
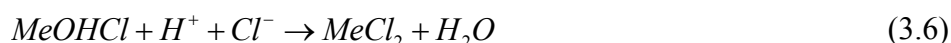
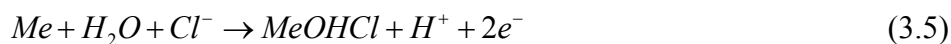


to reakcja korozji spowodowanej oddziaływaniem SO_2 ulega autokatalitycznemu przyspieszeniu:



Uważa się, że jedna cząsteczka SO_2 może spowodować korozję 150 atomów żelaza, zanim utworzą się trudno rozpuszczalne związki trwale wiążące jon SO_4^{2-} [10].

Innym podstawowym promotorem korozji atmosferycznej są chlorki występujące w postaci aerozolu w atmosferze morskiej i w strefie przybrzeżnej oraz zawarte i przenoszone w pyłach atmosfer przemysłowych. W warunkach atmosfer przemysłowych i miejsko-przemysłowych głównym źródłem powstawania chlorków są produkty spalania paliw stałych oraz stosowanie soli do zwalczania gołoledzi zimowej. Dla strefy przybrzeżnej stężenie chlorków spada od ok. $250 \text{ mg m}^{-2} \text{ doba}^{-1}$ do ok. $10 \text{ mg m}^{-2} \text{ doba}^{-1}$ w odległości ok. 8 km od brzegu [18]. W środowiskach miejskich i przemysłowych maksymalne zmierzone stężenia chlorków wynoszą ok. $30 \text{ mg m}^{-2} \text{ doba}^{-1}$ [5]. Obecnie na powierzchni metalu chlorki, oprócz wydłużania czasu zwilżania, bezpośrednio wpływają na szybkość korozji, przenikając przez warstwę produktów korozji do powierzchni metalu gdzie przyspieszają korozyjne procesy elektrochemiczne [19÷21]. Elektrochemiczne procesy korozyjne związane z obecnością chlorków na powierzchni metalu, można przedstawić następująco:



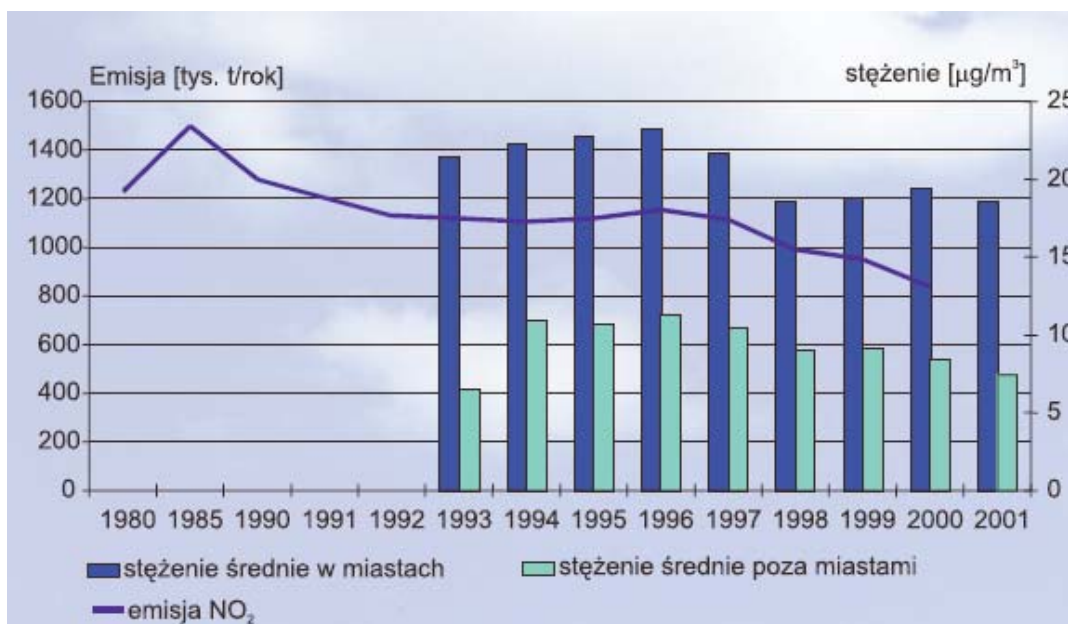
Bardzo dobra rozpuszczalność chlorków w wodzie pozwala na łatwe ich wymywanie z powierzchni metalu. Dlatego też koncentracja jonów chlorkowych w produktach atmosferycznej korozji metali jest względnie niska [22, 23]. Oddziaływanie chlorków na korozję stali konstrukcyjnych oraz powłok cynkowych, polega także na zwiększaniu przewodności warstwy elektrolitu, co ułatwia przebieg procesów korozyjnych [5]. Stwierdzono także, że chlorki są bezpośrednią przyczyną wżerowej korozji metali [24, 25].

Wzrastające wymogi ochrony środowiska doprowadziły do znacznego ograniczenia emisji dwutlenku siarki, uważanego dotychczas za główny stymulator korozji atmosferycznej. Nie wpłynęło to jednak w sposób znaczący na stwierdzoną szybkość korozji metali [26, 27].

Do niedawna nie uwzględniano wpływu ilości zawartych w atmosferze tlenków azotu, tłumacząc to ich nieznaczną rozpuszczalnością w wodzie [2, 27, 28]. Naturalnym źródłem emisji tlenków azotu do atmosfery są biologiczne procesy degradacji materii

organicznej, a wielkość emisji z tych źródeł jest praktycznie stała [29]. Innymi źródłami emisji tlenków azotu są: przemysł ciężki, chemiczny, energetyka i środki transportu. Ogólna emisja tlenków azotu ze źródeł przemysłowych jest znacznie mniejsza od emisji naturalnej, lecz jest ona silnie skoncentrowana w miejscach powstawania np. w centrach ośrodków przemysłowych i w pobliżu szlaków komunikacyjnych. Stężenia NO_2 w atmosferze utrzymują się w granicach od $0,50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ dla środowisk wiejskich, do około $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ dla atmosfer miejsko-przemysłowych [29, 30]. Tlenki azotu wywierają szczególny wpływ na szybkość korozji miedzi i cynku. W badaniach laboratoryjnych stwierdzono [30], że przy wilgotności względnej powietrza powyżej 70%, obecność tlenków azotu znacznie zwiększa szybkość korozji cynku. Wykazano [31, 32, 33], że obecność dwutlenku azotu zwiększa korozyjne działanie SO_2 w stosunku do cynku przy wysokich (>90%) wartościach wilgotności względnej powietrza. Uważa się, że efekt ten zachodzi wskutek zwiększania szybkości absorpcji SO_2 w warstwie elektrolitu poprzez katalityczny wpływ tlenków azotu na proces utleniania SO_2 do SO_4^{2-} [34].

Zmiany średnich rocznych stężeń NO_2 w Polsce w aglomeracjach miejskich i poza nimi pokazano na rysunku 3.3 [14].

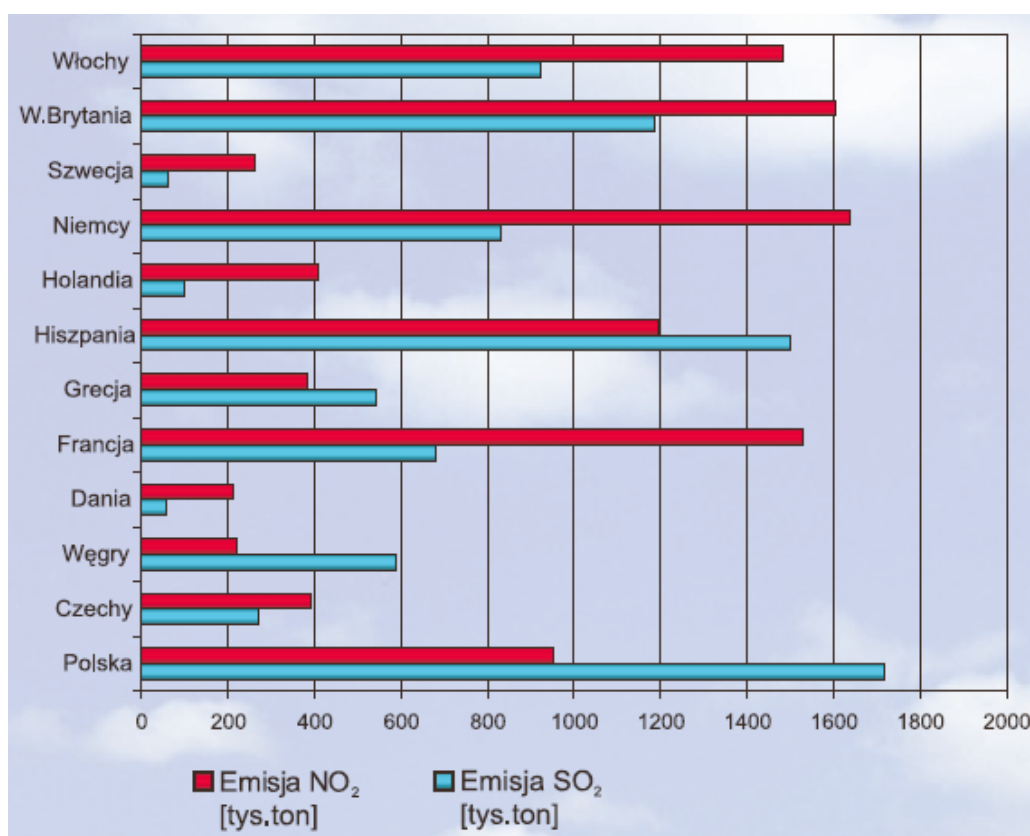


Rys. 3.3. Zmiany średnich rocznych stężeń NO_2 w Polsce w latach 1980-2001 [14]

Polowe badania szybkości atmosferycznej korozji stali, wykonane w miejscach o różnej zawartości N_xO_y i SO_2 nie dały jednoznacznych wyników potwierdzających synergetyczny efekt działania tlenków azotu i siarki na procesy korozyjne [35-41]. Natomiast rezultaty badań laboratoryjnych doprowadziły do wniosku, że równoczesne korozyjne oddziaływanie N_xO_y i SO_2 w stosunku do stali jest szczególnie silne przy wilgotności względnej powietrza, leżącej poniżej wartości krytycznej [31, 43]. Stwierdzono także, że obecność NO_2 ułatwia mokrą depozycję SO_2 na powierzchni stali. Przy dużych wartościach wilgotności względnej powietrza, tworzące się produkty korozji

stali są dostatecznie higroskopijne, aby zapewnić utrzymywanie się warstwy elektrolitu, odpowiedzialnej za przebieg procesów elektrochemicznych [44]. Nawet przy niskich wartościach wilgotności względnej powietrza, dwutlenek azotu tworzy na powierzchni stali higroskopijny azotan żelaza $[\text{Fe}(\text{NO}_3)]_{\text{aq}}$ umożliwiając przez to powstanie warstwy wilgoci będącej środowiskiem dla odpowiednich reakcji korozyjnych z udziałem SO_2 . Mechanizm korozyjnego działania tlenków azotu, zawartych w atmosferze na powierzchni miedzi [45] i cynku [46] jest podobny do atmosferycznej korozji stali. Na podstawie badań laboratoryjnych [44, 46, 47] stwierdzono, że w wilgotnej atmosferze ($>90\%$ RH) występuje silny synergetyczny efekt korozyjnego działania SO_2 i NO_2 w stosunku do miedzi, z utworzeniem znacznych ilości hydroksysiarczynu (VI) miedzi, jako głównego produktu jej korozji.

Wielkość emisji podstawowych zanieczyszczeń atmosfery w 2000 r. tj. SO_2 i NO_2 w wybranych krajach europejskich i w Polsce pokazano na rysunku 3.4. [14].



Rys. 3.4. Emisja podstawowych zanieczyszczeń atmosfery w 2000 r. w wybranych krajach europejskich i w Polsce [14]

3.1. Klasyfikacja atmosferycznych narażeń korozyjnych

Klasyfikacja korozyjności atmosfery stanowi umowny podział naturalnych atmosferycznych środowisk korozyjnych, determinowany szybkością korozji metali konstrukcyjnych, a także występującymi w danym miejscu stężeniami podstawowych atmosferycznych promotorów korozji. Określenie korozyjnej agresywności atmosfery, zgodnie z wymaganiami normy PN-EN ISO 12944-2:2001, jest konieczne dla optymalnego doboru zestawów i systemów lakierowych powłok ochronnych, przeznaczonych do antykorozyjnego zabezpieczania konstrukcji metalowych eksploatowanych w środowisku o określonej kategorii. Oznaczania agresywności atmosfery i podziału na poszczególne kategorie korozyjności, dokonuje się w miejscach eksploatacji zabezpieczanych obiektów, na podstawie pomiaru szybkości korozji podstawowych metali konstrukcyjnych (tab. 3.2). Klasyfikację atmosferycznych środowisk korozyjnych dokonuje się zgodnie z wymaganiami norm: PN-EN ISO 12944-2:2001 (tab. 3.3) oraz PN-EN ISO 12500:2000 (tab. 3.4). Ponadto, klasyfikacji korozyjności atmosfery dokonuje się na podstawie wyznaczenia poziomu wielkości strumieni depozycji podstawowych stymulatorów korozji atmosferycznej tj. SO_2 i Cl^- (według norm PN-ISO 9225:1999, PN-ISO 9223:1992) oraz pomiaru opadów pyłów przemysłowych (zgodnie z normą PN-67/Z-04010).

TABELA 3.2
Skład chemiczny metali testowych

Rodzaj metalu	Gatunek	Podstawowe składniki udział [%]	Zanieczyszczenia maks. [%]
Stal węglowa	St3	C maks. 0,5	0,005
Cynk	EO-2	Zn 99,95	0,005
Miedź	M-1E	Cu 99,9	0,1
Aluminium	A-1	Al 99,5	0,5

TABELA 3.3

Klasyfikacja atmosferycznych środowisk korozyjnych dla klimatu umiarkowanego wg PN-EN ISO 12944-2:2000

Klasyfikacja korozyj atmosferycznej Kategorie korozyjności	Szybkość korozyj w [g m ⁻² ·rok ⁻¹] dla korozyj równomiernej, dla korozyj liniowej w μm/rok (w pierwszym roku ekspozycji)				Typowe przykłady występowania korozyj	
	Stal niskowęglowa		Cynk		na zewnątrz	wewnątrz
	g m ⁻² ·rok ⁻¹	μm rok ⁻¹	g m ⁻² ·rok ⁻¹	μm rok ⁻¹		
C 1 Bardzo słaba	< 10	< 1,3	< 0,7	< 0,1	-	Wewnątrz budynków klimatyzowanych z czystą atmosferą (np. sklepy, biura, hotele)
C 2 Słaba	10 – 200	1,3 – 25	0,7 – 5	0,1 - 0,7	Atmosfera z niską zawartością zanieczyszczeń i suchym klimatem: głównie obszary wiejskie	Budowle nieogrzewane z możliwością występowania kondensacji (np. magazyny)
C 3 Średnia	200 – 400	25 – 30	5 – 15	0,7 - 2,1	Miejska i przemysłowa atmosfera średnio zanieczyszczona SO ₂ . Rejony przybrzeżne: atmosfera o małym zasoleniu	Przemysł lekki z wysoką wilgotnością i zanieczyszczeniami powietrza (produkcja spożywcza, pralnie itp.)
C 4 Duża	400 – 650	50 – 80	15 – 30	2,1 - 4,2	Rejony przemysłowe i nadmorskie atmosfera średnio zasolona	Zakłady chemiczne, baseny kąpielowe, statki żeglugi przybrzeżnej itp.
C 5-I Bardzo duża (atmosfera przemysłowa)	650-1500	80 – 200	30 – 60	4,2 - 8,4	Rejony przemysłowe o wysokiej wilgotności powietrza z zanieczyszczeniami o dużej agresywności korozyjnej	Budynki i obszary z występującą kondensacją wilgoci i dużym skażeniem atmosfery
C 5-M. Bardzo duża (atmosfera morska)	650-1500	80 – 200	30 – 60	4,2 - 8,4	Rejony nadmorskie atmosfera o dużym zasoleniu	Budynki i obszary z występującą kondensacją wilgoci i dużym skażeniem atmosfery

TABELA 3.4

Klasyfikacja atmosferycznych środowisk korozyjnych dla klimatu umiarkowanego wg PN-EN ISO 12500:2000

Ubytek masy na jednostkę powierzchni g m ⁻² ·rok ⁻¹				Kategoria korozyjności	
Stal węglowa	Cynk	Miedź	Aluminium		
≤ 10	≤ 0,7	≤ 0,9	nieistotny	bardzo mała	C 1
>10 do 200	>0,7 do 5	>0,9 do 5	≤ 0,6	mała	C 2
>200 do 400	>5 do 15	>5 do 12	>0,6 do 2	średnia	C 3
>400 do 650	>15 do 30	>12 do 25	>2 do 5	wysoka	C 4
>650 do 1500	>30 do 60	>25 do 50	>5 do 10	bardzo wysoka	C 5

W wytypowanych miejscach pomiarowych na terenie miasta Wrocławia i kraju, wykonano zgodnie z ww. metodyką pomiary agresywności środowisk atmosferycznych i określono kategorie ich korozyjnej agresywności. Uzyskane wyniki badań podano w rozdziale 9, drugiej części niniejszej pracy.

3.2. Produkty atmosferycznej korozji metali

Skład fazowy produktów atmosferycznej korozji metali zależy od warunków atmosferycznych, w których dany metal jest ekspozycyjny, a w szczególności od zawartości w atmosferze promotorów korozji głównie SO₂, chlorków i pyłów [48÷55]. Znajomość produktów korozji tworzących się na metalach w warunkach atmosferycznych jest konieczna dla opracowania właściwych metod przygotowania powierzchni przed malowaniem. Dotyczy to głównie stosowania obróbki chemicznej dla przygotowania powierzchni miedzi i cynku, przed nałożeniem lakierowych powłok ochronnych. Poniżej przedstawiono rodzaje produktów korozji i mechanizmy ich powstawania na podstawowych rodzajach metali eksploatowanych w naturalnych środowiskach korozyjnych.

3.2.1. Stal

Skład fazowy stali i struktura tworzącej się rdzy ma zasadnicze znaczenie dla jej właściwości ochronnych tworzących się produktów korozji [54÷56]. Rdza porowata nie stanowi dostatecznej bariery dla dostępu agresywnych czynników atmosferycznych do powierzchni stali, a ponadto łatwo ulega złuszczeniu. Produkty korozji o budowie zwartej skutecznie hamują dalszy postęp korozji atmosferycznej. Z danych literaturowych [54÷60] wynika, że rdza o zwartej strukturze zbudowana jest na ogół z amorficznych faz lub z magnetytu oraz hydroksytlenku δ-FeOOH krystalizującego w układzie tetragonalnym. Produkty korozji o strukturze porowatej składają się głównie z hydroksytlenku γ-FeOOH – lepidokrokitu krystalizującego w układzie rombowym, często w postaci dendrytycznej.

Mechanizm tworzenia się produktów korozji żelaza i stali badany był przez wielu autorów [54÷68]. W warunkach jednoczesnego działania na stal tlenu i wody, proces powstawania poszczególnych składników fazowych rdzy może mieć różny przebieg w zależności od pH środowiska korozyjnego, zawartości w środowisku różnych anionów oraz dostępu tlenu do powierzchni metalu [54÷56, 61]. W procesie tworzenia się rdzy w warunkach atmosferycznych, w etapach pośrednich mogą powstawać następujące (nie trwałe) przejściowe produkty korozji:

- rozpuszczalne zielone kompleksy wodorotlenku,
- rozpuszczalny kompleks ciemno czerwony,
- rdza wytrącająca się z zielonych kompleksów,
- rozpuszczalne polikationy typu $[Fe(OH)_{3-x}]_n^{x+}$.

Zielone kompleksy, którym można przypisać następujące wzory chemiczne [54]:

- $[Fe(II)_2 Fe(III)_1 O_x(OH)_y]^{(7-2x-y)+}$ – zielony kompleks I,
- $[Fe(II)_1 Fe(III)_1 O_x(OH)_y]^{(5-2x-y)+}$ – zielony kompleks II.

powstają w obojętnych lub w słabo alkalicznych roztworach zawierających chlorki (zielony kompleks I) lub siarczany (zielony kompleks II).

Jony Fe^{3+} tworzą w kwaśnych roztworach polikationy $[Fe(OH)_{3-x}x^+]_n$. W takich roztworach możliwe jest także tworzenie się zielonego kompleksu o wzorze $[Fe(II)_1 O_x Fe(III)_3]^{(11-2x)+}$. Kompleks ten w obecności jonów Fe^{2+} , może podczas zobojętnienia roztworu przekształcić się w ciemno-czerwony kompleks $[Fe(II)_1 Fe(III)_2 O(III)_x(OH)_{2(3-x)}]_m^{2m+}$. Wymienione wyżej związki przejściowe przekształcają się w określonych warunkach w podstawowe składniki rdzy:

- zielone kompleksy I i II oraz zielone produkty stałe I i II w roztworach obojętnych i słabo alkalicznych mogą przekształcić się w lepidokrokit (γ -FeOOH) i magnetyt (Fe_3O_4),
- zielone kompleksy stałe I i II w środowiskach alkalicznych mogą przekształcić się w fazę δ -FeOOH,
- ciemno-czerwony kompleks może w środowisku słabo alkalicznym wytworzyć magnetyt,
- zielone kompleksy w środowisku słabo alkalicznym mogą przekształcić się w amorficzne hydroksytlenki $[FeO_x(OH)_{3-2x}]$,
- polikationy Fe (III) przekształcają się w słabo kwaśnych roztworach w amorficzne hydroksytlenki.

Akagenit powstaje w obecności jonów chlorkowych (lub fluorkowych), prawdopodobnie poprzez hydrolizę kompleksów $FeCl_n(OH)_{2-n}$ lub związku $FeOCl$ [61, 63, 69]. Niektóre ze składników fazowych rdzy mogą ulegać dalszym przemianom:

lepidokrokit w getyt [61÷63, 70, 71], amorficzne hydroksytlenki żelaza [61], hematyt (α - Fe_2O_3) [63], magnetyt [63] i maghemit (γ - Fe_2O_3) [70, 71],

- getyt w hematyt [70, 71, 72],
- akagenit w hematyt [63],
- magnetyt w maghemit [70, 71].

W składach produktów korozji, występujących na powierzchni stali gorąco-walcowanej, stwierdzono również obecność wustytu (FeO). Pochodzi on z wewnętrznej

warstwy zgorzeli powstaje na powierzchni stali. Zwykle podczas procesu korozji stali przekształca się on w magnetyt i hematyt, jednak w niektórych przypadkach może pozostać on w składzie rdzy w czasie kilku lat [71].

Oprócz podstawowych składników takich jak tlenki i hydroksytlenki żelaza, w rdzy występują różnego rodzaju sole. W środowisku atmosferycznym zawierającym SO_2 mogą występować siarczany, przede wszystkim rozenit ($\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) i melanteryt ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), a także inne siarczany żelaza II i III o różnym stopniu uwodnienia [71, 73]. W obecności chlorków w atmosferze, rdza może zawierać związki: $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [74], a także $\text{Fe}(\text{OH})_2 \cdot \text{FeCl}_2$ i $2\text{Fe}(\text{OH}) \cdot \text{FeCl}_2$ [75]. Układy krystalograficzne składników fazowych rdzy zamieszczono w tabeli 3.5 [54].

TABELA 3.5

Dane krystalograficzne fazowych składników rdzy [54]

Składniki			Układ krystalograficzny	Wartościowość żelaza	Stałe sieciowe
Nazwa	Wzór	Barwa			
Getyt	$\alpha\text{-FeOOH}$	jasno-brązowa	rombowy	III	a = 4,64 b = 10,0 c = 3,03
Akagenit	$\beta\text{-FeOOH}$	jasno-brązowa	tetragonalny	III	a = 10,48 c = 3,023
Lepidokrokite	$\gamma\text{-FeOOH}$	jasno-pomarańczowa	rombowy	III	a = 3,88 b = 12,54 c = 3,07
	$\delta\text{-FeOOH}$	Brązowa	tetragonalny	III	a=2,941 c=4,49
Hematyt	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	brunatno-czerwona	heksagonalny	III	a = 5,04 c = 13,77
Maghemit	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Brunatna	regularny	III	a = 8,33
Magnetyt	Fe_3O_4	Czarna	regularny	II i III	a = 8,39
Wustyt	FeO	Czarna	regularny	II	a = 4,29
Zielona rdza I	$[\text{Fe}(\text{II})_2 \text{Fe}(\text{III})_1 \text{O}_x(\text{OH})_y]^{(7-2x-y)+}$	Zielona	heksagonalny	II i III	a = 3,19 c = 24,2
Zielona rdza II	$[\text{Fe}(\text{II})_1 \text{Fe}(\text{III})_1 \text{O}_x(\text{OH})_y]^{(5-2x-y)+}$	Zielona	heksagonalny	II i III	a = 3,17 c = 10,9

Badania struktury warstw rdzy [52÷60, 76÷81] wykazały, że lepidokrokite występuje w jej zewnętrznej warstwie, getyt i akagenit w warstwach pośrednich, a magnetyt, maghemit i faza $\delta\text{-FeOOH}$, w warstwach najbliższych powierzchni stali. Amorficzne hydroksytlenki występują zarówno w warstwie zewnętrznej jak i w warstwach pośrednich.

Bielnik i inni [56] zbadali strukturę produktów korozji atmosferycznej wybranych gatunków trudnordzewiających stali niskostopowych 10HNAP, 12H1JA i 12PJA w odniesieniu do stali zwykłej jakości St3SX ekspozowanej bez zadania w atmosferach określonych jako przemysłowa, miejska i wiejska w czasie 3, 6, 9 i 12 miesięcy. Mikroskopowe obserwacje zglądów metalograficznych wykazały, że na większości badanych próbek po pierwszych 3 miesiącach ekspozycji wystąpiły wżery o zróżnicowanej głębokości i rozległości. Korozja wszystkich gatunków stali po dalszych miesiącach ekspozycji wykazywała przebieg równomierny. Stwierdzono, że głównym składnikiem fazowym produktów korozji wszystkich badanych gatunków stali był lepidokrokite ($\gamma\text{-FeOOH}$). Produkty korozji stali trudnordzewiających zawierały zdecy-

dowanie więcej magnetytu (Fe_3O_4) i podwyższoną zawartość akagenitu ($\beta\text{-FeOOH}$), w porównaniu do rdzy występującej na stali węglowej St3SX. Zawartość getytu ($\alpha\text{-FeOOH}$) w warstwie produktów korozji stali 12H1JA była zbliżona do wszystkich badanych gatunków stali. Największy stopień uszkodzeń powierzchni w warstwie rdzy, w postaci pęknięć poprzecznych i rozwarstwień obserwowany był dla stali zwykłej jakości. Warstwy rdzy na stalach trudnordzewiejących wykazały znacznie mniejszy stopień zdefektowania.

W pracy Czyżewicza [82] przedstawiono analizę rdzy pobranej z wewnętrznej i zewnętrznej strony kątownika wyciętego ze słupa linii energetycznej po 15 letniej eksploatacji w warunkach atmosferycznych. Konstrukcja wsporcza tej linii wykonana była ze stali trudnordzewiejącej z gatunku 10HNAP. Uzyskane wyniki wykazały, że głównymi składnikami rdzy występującymi na zewnętrznej stronie kątownika były getyt (FeOOH), lepidokrokite ($\gamma\text{-FeOOH}$), hematyt ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) oraz magnetyt (Fe_3O_4). W warstwie rdzy występującej po wewnętrznej stronie kątownika dominującą fazą był getyt ($\alpha\text{-FeOOH}$). Autor sugeruje, że stale trudnordzewiejące zawdzięczają swą odporność korozyjną występowaniu w rdzy jako dominującej fazy getytu, który jest najtrwałszym termodynamicznie hydroksytlenkiem żelaza. Nadaje on warstwie rdzy zwarty charakter, co powoduje jej bardzo dobre właściwości ochronne.

3.2.2. Miedź

Miedź wykazuje dużą odporność na korozję atmosferyczną, tworząc na powierzchni ochronne warstewki różnorodnych związków chemicznych, które hamują szybkość korozji [83]. Produkty atmosferycznej korozji miedzi są chemicznie i metalurgicznie złożonymi strukturami powstającymi w wyniku chemicznej reakcji miedzi ze śladowymi zanieczyszczeniami atmosfery, a zwłaszcza z siarczkami i chlorkami. Powierzchnia metalicznej miedzi posiada jasno pomarańczowy (łososiowy) kolor. Po kilku miesiącach ekspozycji w warunkach atmosferycznych jej powierzchnia pokrywa się jednorodną, ochronną warstwą kuprytu (Cu_2O), którego początkowa matowo brązowa warstwa ulega ciemieniu wraz z czasem ekspozycji. Następnie na warstwie kuprytu zaczyna się tworzyć niebiesko-zielona powłoka patyny, której kolor zależy od lokalnych zanieczyszczeń atmosfery. Proces powstawania kompletnych, naturalnych patyn miedziowych może trwać przez ok. 50 lat [84, 85]. Głównym składnikiem patyn miedziowych jest zwykle brochantyt utworzony w reakcji z SO_2 zawartym w atmosferze. Nawet w środowiskach morskich brochantyt często stanowi składnik patyny [86]. W atmosferach miejsko-przemysłowych o wysokim poziomie zanieczyszczeń powstaje ciemnozielona warstwa produktów korozji miedzi zawierającej głównie antleryt, natomiast w atmosferach średnio zanieczyszczonych powstają jasnozielone patyny zawierające głównie brochantyt. W rejonach nadbrzeżnych w produktach korozji miedzi występuje jako główny składnik atakamit [87]. W środowisku silnie zanieczyszczonym związkami siarki w produktach korozji miedzi stwierdzono występowanie kuprytu, posnjakitu, brochantytu, antlerytu i girytu (Cu_8S_5) [88]. W warunkach tropikalnych w patynie miedzi stwierdzono obecność kuprytu, paratakamitu, posnjakitu i brochantytu [89]. Charakterystycznym przykładem korozji miedzi jest tworzenie się, w miarę upływu czasu, typowej zielonej patyny, np. na dachach wykonanych z blachy miedzianej. Podobnie jak w przypadku innych metali, skład produktów atmosferycznej korozji miedzi w dużym stopniu zależy od rodzaju i stężenia, obecnych w środowisku agresywnych

promotorów korozji [90]. Wykaz związków, których obecność została stwierdzona w produktach atmosferycznej korozji miedzi (patynie) podano w tabeli 3.6 [83].

TABELA 3.6

Związki chemiczne występujące w produktach atmosferycznej korozji miedzi [83]

Nazwa mineralu	Wzór chemiczny	Układ krystalograficzny
Kupryt	Cu_2O	regularny
Tenoryt	CuO	jednoskośny
Wodorotlenek miedzi	$\text{Cu}(\text{OH})_2$	regularny
Chalkozyn	Cu_2S ($\alpha\text{-Cu}_2\text{S}$)	jednoskośny
Kowelin	CuS	heksagonalny
Chalkantyt	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	trójskośny
Antleryt	$\text{Cu}_3(\text{OH})_4\text{SO}_4$	rombowy
Brochantyt	$\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$	jednoskośny
Azuryt	$2\text{CuCO}_3 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$	jednoskośny
Malachit	$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	jednoskośny
Nantokit	CuCl	regularny
Eriochalcyt	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	rombowy
Uwodniony chlorek miedzi	$\text{Cu}_7\text{Cl}_4(\text{OH})_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$	rombowy
Atakamit	$\delta\text{-Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$	rombowy
Paratakamit	$\gamma\text{-Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$	rombowy
Botallackit	$\alpha\text{-Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$	jednoskośny
Connellit	$\text{Cu}_{19}\text{Cl}_4\text{SO}_4(\text{OH})_{32} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	heksagonalny
Gerhardyt	$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$	rombowy
Posnjakit	$\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	jednoskośny

Tlenki i wodorotlenki miedzi

Kupryt (Cu_2O) jest pierwotnym produktem atmosferycznej korozji miedzi. Jest on nierozpuszczalny w wodzie i słabo rozpuszczalny w kwasach mineralnych. Stwierdzono, że tenoryt (CuO) występuje w małej koncentracji w produktach korozji miedzi. W warstwie 200-letniej patyny, powstałej w czystej atmosferze w pomieszczeniach zamkniętych, stanowił on niewielką domieszkę do kuprytu [91]. Wykazano, że w przeciwieństwie do stali, pierwotnymi produktami atmosferycznej korozji miedzi, nawet w bardzo zanieczyszczonych środowiskach, są tlenki i wodorotlenki, ulegające dalszej konwersji w miarę postępu procesów korozyjnych [92, 93]. W przypadku korozji miedzi w pomieszczeniach zamkniętych kupryt (Cu_2O) stanowi cienką (100÷150 nm) warstwę bezpośrednio przylegającą do metalu [91]. Wodorotlenek $\text{Cu}(\text{OH})_2$ jest związkiem łatwo rozpuszczalnym w wodzie. Był on identyfikowany jako stabilny produkt korozji miedzi w specyficznych środowiskach atmosferycznych zawierających gazowy amoniak [83]. W wieloletniej warstwie produktów atmosferycznej korozji miedzi, jon hydroksylowy (OH^-) występuje tylko w hydroksysiarczanach, hydroksywęglanach i hydroksychlorokach [91, 93].

Siarczki miedzi

Siarczki są rzadko spotykane w produktach atmosferycznej korozji miedzi. W środowiskach atmosferycznych zawierających gazowy siarkowodór, tworzący się na powierzchni nalot zawiera siarczki miedzi, jednak głównym jego składnikiem jest kupryt (Cu_2O). Ustalono, że jako stabilny składnik patyny chalkozyn (Cu_2S) powstaje obok kowelinu (CuS) tylko w podwyższonych temperaturach [83].

Siarczany miedzi

Siarczany występują w patynie najczęściej w postaci hydroksyzwiązków. Hydroksysiarczany i siarczany powstają na powierzchni granicznej produktów korozji i metalu z wodorotlenków miedzi jako produktów pośrednich [94÷97]. Hydroksysiarczany miedzi są związkami nierozpuszczalnymi w wodzie. Brochantyt jest mieszaniną siarczano – wodorotlenkowej soli miedzi. Jest zawsze obecny w zielonej patynie. W środowiskach zasadowych brochantyt przechodzi w antleryt. W środowisku kwaśnym jest związkiem stabilnym. Po raz pierwszy zidentyfikowany w produktach korozji miedzi przez T. Biestka i M. Drysiową [83], po prostu stechiometrycznie odpowiada brochantytowi, stanowiąc jego jednowodny hydrat. Przy bardzo dużych stężeniach gazowego SO_2 , na powierzchni miedzi może powstawać krystaliczny siarczan $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, jako główny produkt jej korozji atmosferycznej [97].

Węglany miedzi

W niektórych pracach badawczych stwierdzono, że hydroksywęglany powstają jako produkty atmosferycznej korozji miedzi głównie w czystych atmosferach wiejskich [83]. W wieloletniej warstwie produktów korozji miedzi eksponowanej w pomieszczeniach zamkniętych w czystym środowisku atmosferycznym jedynym zidentyfikowanym węglanem był malachit [91].

Chlorki miedzi

W warstwie produktów korozji atmosferycznej miedzi chlorki obecne są w postaci stabilnych nierozpuszczalnych w wodzie hydroksyzwiązków. Rzadziej w produktach korozji miedzi występują chlorki obojętne – nantokit i eriochalcyt [83, 91].

Azotany miedzi

Nieliczne doniesienia literaturowe wskazują na możliwość powstawania w czystym środowisku atmosferycznym gerhardytytu czyli hydroksyazotanu miedzi II [83].

W tabeli 3.7 podano zestawienie produktów korozji miedzi, powstających w różnych środowiskach atmosferycznych [83].

W żadnym z badanych środowisk atmosferycznych w powstałych produktach korozji miedzi nie zidentyfikowano hydroksywęglanów-azurytu i malachitu. Zastanawiający jest także brak hydroksychlorków w produktach korozji powstałych w atmosferze morskiej. Ustalono jednak, że przy zupełnym braku związków siarki głównymi składnikami produktów korozji miedzi w niezanieczyszczonym środowisku pomieszczeni zamkniętych są kupryt, malachit, nantokit, eriochalcyt [91]. Można stąd wnioskować, że hydroksysiarczany są dominującymi składnikami patyny w przypadku ekspozycji zewnętrznej, natomiast w pomieszczeniach zamkniętych głównymi produktami korozji miedzi są hydroksywęglany i hydroksychlorki.

R. Opila [98] wykazał, że w warunkach ekspozycji zewnętrznej w miarę starzenia się warstwy patyny, kupryt ulega konwersji do hydroksysiarczanów, hydroksychlorków i chlorków, przy braku węglanów w produktach korozji miedzi. Znajduje to

potwierdzenie w wynikach pracy J. Stocha i innych [99], której autorzy metodą FTIR i XPS badali skład wielowiekowej patyny powstałej na pokrytych miedzią dachach Krakowa i Lublina. Stwierdzili oni, że podstawowym produktem atmosferycznej korozji miedzi, zachodzącej w długim okresie czasu jest brochantyt ($\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$).

TABELA 3.7

Produkty korozji miedzi powstające w różnych środowiskach atmosferycznych [83]

Rodzaj atmosfery	Zidentyfikowane produkty korozji	
	Wzór chemiczny	Nazwa mineralogiczna
Przemysłowa	Cu_2O $\text{Cu}_3(\text{OH})_4\text{SO}_4$ $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$ $\gamma\text{-Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ $\delta\text{-Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$	Kupryt Antleryt Brochantyt Paratakamit Atakamit
Miejsko-przemysłowa	Cu_2O $\text{Cu}_3(\text{OH})_4\text{SO}_4$ $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$ $\alpha\text{-Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$	Kupryt Antleryt Posnjakit Brochantyt Botallackit
Miejska	Cu_2O $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $\text{Cu}_3(\text{OH})_4\text{SO}_4$	Kupryt Posnjakit Antleryt
Morska	Cu_2O $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$ $\text{Cu}_3(\text{OH})_4\text{SO}_4$ $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Kupryt Brochantyt Antleryt Nantokit
Wiejska	Cu_2O $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$ $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $\text{Cu}_3(\text{OH})_4\text{SO}_4$	Kupryt Brochantyt Posnjakit Antleryt

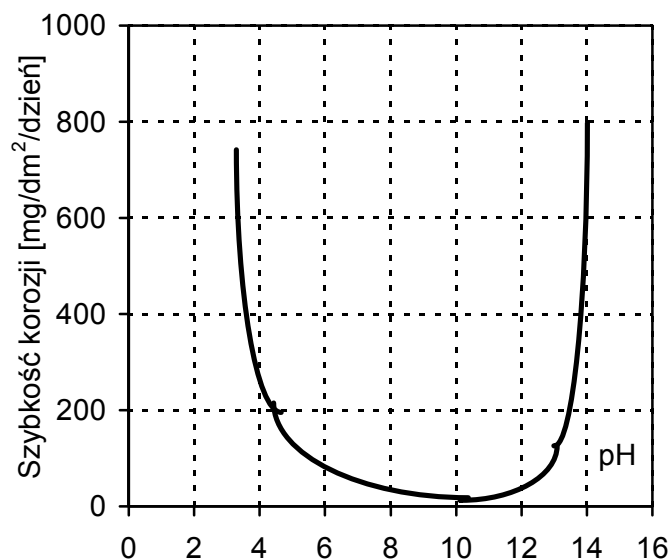
3.2.3. Cynk i powłoki cynkowe

Badania szybkości korozji cynku wykazały, że ochronne warstwy produktów korozji tworzą się w granicach pH 6÷12, a minimum szybkości korozji stwierdzono w zakresie pH 10÷12. Wpływ wartości pH roztworu na szybkość korozji cynku przedstawiono na rysunku 3.5 [100].

Podane na rysunku 3.5 wartości szybkości korozji cynku wyznaczone zostały w roztworach wodnych, dla poszczególnych wartości pH, dlatego też nie mogą stanowić podstawy do oceny szybkości korozji cynku w warunkach atmosferycznych.

Cynk jest powszechnie stosowany do antykorozyjnego zabezpieczania konstrukcji stalowych eksploatowanych w warunkach atmosferycznych. Stosowany jest on w postaci powłok ochronnych nakładanych na powierzchnię stali zanurzeniowo (ogniowo), metodą metalizacji natryskowej lub galwanicznie. Warstwa cynku na stali stanowi

tw. anodową powłokę ochronną. Powłoki anodowe w określonym środowisku korozyjnym [101, 102, 104], wykazują potencjał elektrojenny w stosunku do potencjału chronionego metalu. W praktyce oznacza to, że w przypadku uszkodzenia powłoki nie następuje niszczenie metalu podłoża, lecz metalicznej powłoki ochronnej.



Rys. 3.5. Wpływ wartości pH roztworu na szybkość korozji cynku [100]

Mechanizm ochronnego działania anodowej powłoki cynkowej polega na:

- barierowym odizolowaniu metalu podłoża od otaczającego środowiska,
- ochronie elektrochemicznej wynikającej z różnic potencjałów metali powłoki i podłoża,
- tworzeniu się na powierzchni cynku ochronnej warstewki produktów korozji, tzw. „cynk-patyny”.

Właściwości ochronne warstwy „cynk-patyny” zależą od rodzaju związków chemicznych wchodzących w skład produktów korozji, grubości tej warstwy, jej rozpuszczalności, zwartości oraz jej przyczepności. Chemiczny skład produktów korozji cynku i struktura powstającej warstwy „cynk-patyny” zależą od wilgotności względnej powietrza, temperatury i zanieczyszczeń zawartych w atmosferycznym środowisku korozyjnym. W czystej atmosferze, przy niskiej wilgotności względnej powietrza, powierzchnia cynku szybko pokrywa się ciekłą warstewką tlenku ZnO o grubości 10÷20 nm [103]. Utworzony tlenek cynku przechodzi w wodorotlenek Zn(OH)₂, a następnie w obecności wody i dwutlenku węgla w węglan ZnCO₃ smitsonit oraz w zasadowe węglany cynku Zn₅(CO₃)₂(OH)₆-hydrocynkit i 2ZnCO₃·3Zn(OH)₂·H₂O [103÷105, 106]. Wymienione produkty korozji cynku są nierozpuszczalne w wodzie, a ich szczelna i dobrze przyczepna warstwa stanowi bardzo dobrą ochronę antykorozyjną powierzchni cynku w czystym środowisku atmosferycznym.

W warunkach atmosfer przemysłowych i miejsko-przemysłowych, zanieczyszczonych dwutlenkiem siarki i chlorkami, w produktach korozji atmosferycznej cynku występują uwodnione siarczany cynku oraz zasadowe siarczany cynku [107÷110]:

- $\text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- $\text{ZnSO}_4 \cdot 3\text{Zn(OH)}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
- $\text{Zn}_4\text{Cl}_2(\text{OH})_4\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

W atmosferze morskiej powstają głównie zasadowe chlorki cynku [111, 112]:

- $4\text{Zn(OH)}_2 \cdot \text{ZnCl}_2$
- $6\text{Zn(OH)}_2 \cdot \text{ZnCl}_2$.

Powstająca w warunkach atmosfer przemysłowych i morskich, warstwa produktów korozji cynku jest porowata, słabo przyczepna do podłoża, rozpuszczalna w wodzie i nie stanowi dobrej warstwy ochronnej powierzchni cynku.

W atmosferze suchego powietrza (poniżej wilgotności krytycznej) na powierzchni cynku powstaje wyłącznie tlenek cynku ZnO . W obecności wilgoci, przy braku atmosferycznych promotorów korozji, tworzy się tzw. cynk-patyna zawierająca w swym składzie nierozpuszczalne w wodzie związki: tlenek cynku ZnO , smitsonit ZnCO_3 i hydrocynkit $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ lub $2\text{ZnCO}_3 \cdot 3\text{Zn(OH)}_2$.

W czystym środowisku atmosferycznym cynk-patyna bardzo dobrze chroni metal przed dalszą korozją atmosferyczną. W środowiskach miejsko-przemysłowych zawierających główne promotory atmosferycznej korozji metali tj. SO_2 i Cl^- , cynk-patyna zawiera w swym składzie: hydroksysiarczan cynku $\text{ZnSO}_4 \cdot 4\text{Zn(OH)}_2$, siarczan cynku $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ oraz złożone związki kompleksowe jak np. $[\text{Zn}_4\text{Cl}_2(\text{OH})_4\text{SO}_4] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Związki te są rozpuszczalne w wodzie i odpowiedzialne za dużą szybkość korozji cynku w atmosferach miejsko-przemysłowych.

W atmosferze morskiej tworzą się głównie hydroksychlorki cynku $4\text{Zn(OH)}_2 \cdot \text{ZnCl}_2$ i $6\text{Zn(OH)}_2 \cdot \text{ZnCl}_2$, powodujące bardzo intensywną korozję metalu. W atmosferach miejsko-przemysłowych i morskich we względnie krótkim czasie (do 1 roku) na powierzchni cynku powstaje gruba warstwa luźno związanych białoszarych produktów korozji.

3.2.4. Aluminium

Aluminium jest metalem bardzo aktywnym chemicznie, o wysokim powinowactwie do tlenu. Metal ten jest jednakże odporny na działanie wielu środowisk korozyjnych. Swą korozyjną odporność zawdzięcza ochronnemu działaniu tworzącej się na powierzchni warstwy tlenkowej [104]. Dzięki temu w większości środowisk szybkość korozji aluminium gwałtownie maleje w czasie ekspozycji. Aluminium jest pod tym względem, podobne do stali nierdzewnych, które swoją odporność korozyjną również zawdzięczają warstwie tlenków tworzących się po bardzo krótkim czasie oddziaływania środowisk korozyjnych. Ochronne działanie pasywnej warstewki tlenkowej na powierzchni aluminium zaznacza się już przy grubości ok. 10 nm. W temperaturze otoczenia, w warunkach atmosferycznych powierzchnia aluminium pokrywa się warstwą hydrargilitu $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Hydrargilit w temperaturze ok. 80°C przechodzi w bemit $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Warstwa bemitu oznacza się bardzo dobrą szczelnością i ochronnym działaniem antykorozyjnym [113].

Podobnie jak cynk, aluminium jest metalem amfoterycznym. W temperaturze otoczenia, w szerokim zakresie pH 4,0÷8,5 aluminium wykazuje wysoką odporność ko-

rozyjną. Odporność ta wynika ze zdolności odtwarzania się ochronnej warstwy tlenkowej po każdym uszkodzeniu mechanicznym lub chemicznym.

Fazowy skład produktów korozji atmosferycznej tworzących się na powierzchni stali nie ma bezpośredniego znaczenia dla procesów jej antykorozyjnego zabezpieczenia, ponieważ zarówno przed nakładaniem powłok metalicznych jak i powłok lakierowych powierzchnia stali musi być dokładnie oczyszczona. Natomiast znajomość powstających produktów szczelinowej korozji stali pozwala na poznanie jej mechanizmu i zapobieganiu występowania w praktyce. W przypadku powierzchni miedzi i cynku, znajomość powstających produktów korozji jest pomocna przy opracowaniu właściwych kąpieli dla obróbki chemicznej powierzchni tych metali, przed nakładaniem powłok ochronnych. Powstająca na powierzchni aluminium, cienka, dobrze przyczepna pasywna warstwa tlenkowych produktów korozji, korzystnie wpływa na adhezję, nakładanych lakierowych powłok ochronnych.

Wyniki badań, powstających w warunkach atmosferycznych, produktów korozji czterech podstawowych metali konstrukcyjnych podano w doświadczalnej części niniejszej pracy.

4. KOROZJA GALWANICZNA METALI

Korozja galwaniczna (stykowa, kontaktowa) jest to zlokalizowana korozja występująca na powierzchni jednego metalu w miejscu styku z innym metalem o różnym potencjale elektrochemicznym. Prawdopodobieństwo wystąpienia korozji stykowej można określić na podstawie analizy szeregu napięciowego metali. Jednakże szereg taki podaje potencjał czystej powierzchni danego metalu wobec normalnej elektrody wodorowej. W warunkach rzeczywistych powierzchnia stykowa połączenia metali pokrywa się produktami korozji, których skład chemiczny i strukturalny ściśle zależy od danego środowiska korozyjnego. Skład produktów korozji w sposób zasadniczy wpływa na szybkość procesu korozji połączeń metalicznych. Dla wyznaczenia właściwej intensywności procesów korozyjnych zachodzących na połączeniu stykowym dwóch metali, prowadzi się pomiary szybkości korozji zdefiniowanych połączeń metalicznych w naturalnych atmosferycznych warunkach środowiskowych o określonej agresywności korozyjnej. Metal lub stop metaliczny w środowisku o danej agresywności korozyjnej ulega w czasie procesom korozyjnym o określonej intensywności wyrażanej np. w $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{rok}^{-1}$ lub $\mu\text{m}\cdot\text{rok}^{-1}$.

Wzrost szybkości korozji danego metalu pozostającego w połączeniu stykowym z innym metalem w odniesieniu do szybkości korozji indywidualnego metalu w tym samym środowisku korozyjnym, stanowi miarę szybkości korozji kontaktowej.

Ten typ korozji występuje najczęściej w wyrobach, aparatach i urządzeniach elektrotechnicznych wytwarzanych z różnych metali, w których zastosowano niewłaściwe połączenia stykowe metali konstrukcyjnych o dużej różnicy potencjałów elektrochemicznych. Tego rodzaju połączenia stykowe metali są szczególnie niebezpieczne w przypadku elementów przewodzących prąd, ponieważ powstające na łączach prądowych produkty korozji powodują wzrost oporu przejścia, co często, zwłaszcza w warunkach o podwyższonej wilgotności i zwiększonej agresywności korozyjnej środowiska, prowadzi do całkowitego zniszczenia danego układu stykowego.

Typowe przykłady zniszczeń korozyjnych elementów konstrukcyjnych i aparatury elektrotechnicznej spowodowanej, korozją stykową pokazano na rysunkach 11.1-11.3 w drugiej (doświadczalnej) części niniejszej pracy.

4.1. Czynniki wpływające na korozję kontaktową metali

4.1.1. Wpływ natężenia prądu korozyjnego

W wyniku procesów korozji galwanicznej zachodzącej w warunkach naturalnych na styku dwóch metali, prawie nigdy nie jest osiągnięty stan równowagi między metalem anody, a roztworem jego jonów. Natężenie prądu korozyjnego tylko częściowo zależy od różnicy potencjałów dwóch stykających się ze sobą metali tworzących ogniwo galwaniczne. Powstające na anodzie, w naturalnych warunkach korozyjnych, warstwy produktów korozji wpływają w sposób zasadniczy na opór elektryczny układu i jednocześnie na wielkość prądu korozyjnego. Szybkość korozji galwanicznej metali może być w związku z tym wyznaczana najbardziej wiarygodnie tylko poprzez bezpośredni grawimetryczny pomiar zmiany masy, badanych układów metali w określonym środowisku korozyjnym.

4.1.2. Działanie tlenu

W praktyce korozja galwaniczna przebiega najczęściej w obecności tlenu rozpuszczonego w elektrolicie obecnym w miejscu styku dwóch metali. Dlatego też podstawowym katodowym procesem korozyjnym jest redukcja tlenu, zachodząca w roztworze na powierzchni metalu:



Maksymalna szybkość redukcji katodowej tlenu, przy określonym pH, jest ograniczona szybkością jego dyfuzji z roztworu elektrolitu do powierzchni katody. W nieruchomych roztworach występuje pewna maksymalna, w danej temperaturze, szybkość dyfuzji rozpuszczonego tlenu, która bezpośrednio wpływa na wartość prądu korozyjnego. Prąd ten z kolei określa szybkość korozji, która zależy od szybkości dyfuzji tlenu, a tym samym jego redukcji w procesie katodowym. W warunkach atmosfer wilgotnych, na przykład w środowiskach kopalnianych, tropikalnych, morskich w atmosferze przemysłowej oraz miejsko-przemysłowej, elektrolit stanowi powstająca w wyniku kondensacji pary wodnej cienka warstewka wilgoci na powierzchni metalu. Dyfuzja tlenu do katody jest więc w tych warunkach znacznie ułatwiona. Szybkość dyfuzji tlenu zwiększa również podwyższona temperatura charakterystyczna dla środowisk, w których pracują urządzenia elektryczne. Ponadto szybkość rozpuszczania tlenu zależy od stanu powierzchni metalu stanowiącego katodę. Jeśli np. metal tworzący katodę nie jest pokryty warstewką tlenku lub sam tlenek ulega redukcji,

to redukcja rozpuszczonego tlenu na katodzie przebiega łatwiej i proces korozji intensyfikuje się. Obecność natomiast na katodzie trwałej warstewki tlenkowej powoduje zmniejszenie szybkości korozji metalu anody. Whitman i Russel [114] wykazali, że całkowita szybkość korozji galwanicznej jest wprost proporcjonalna do wielkości powierzchni metalu stanowiącego katodę. Według tych autorów, szybkość korozji anody stykającej się z katodą jest odwrotnie proporcjonalna do powierzchni anody. Powyższą zależność można przedstawić w następującej postaci:

$$p = p_0(1 + A_k / A_a) \quad (4.2)$$

gdzie :

- p – szybkość korozji anody połączonej z metalem bardziej szlachetnym,
- p_0 – szybkość korozji anody w danym środowisku bez kontaktu z katodą,
- A_k – powierzchnia katody,
- A_a – powierzchnia anody.

Zależność ta ma duże znaczenie praktyczne, bowiem umożliwia ograniczenie szybkości korozji galwanicznej poprzez dobór właściwego stosunku powierzchni stykających się metali stanowiących anodę i katodę. W trakcie projektowania aparatury elektrycznej należy więc dążyć do tego, by stykające się ze sobą metale posiadały jak najbardziej zbliżony do siebie potencjał elektrodowy. W przypadku konieczności zastosowania styku metali o znacznie różniących się potencjałach elektrodowych, bardziej szlachetny metal (stanowiący katodę) powinien posiadać jak najmniejszą powierzchnię w stosunku do metalu aktywniejszego, stanowiącego anodę. Tak więc małe elementy, jak np. nakrętki, wkręty, podkładki itp. należy wykonywać z metalu bardziej szlachetnego niż łączone z nimi większe części konstrukcji. Nie jest natomiast dopuszczalne stosowanie odwrotnej zasady, np. łączenie szyn miedzianych śrubami stalowymi lub stalowymi - ocynkowanymi.

4.1.3. Wpływ elektrolitu

Duży wpływ na wartość, a często również na kierunek przepływu prądu galwanicznego oraz rozkład korozji galwanicznej na powierzchni anody, wywiera elektrolit [115]. W przypadku elektrolitu o dużym przewodnictwie (np. wody morskiej), korozja galwaniczna rozkłada się stosunkowo równomiernie na całej powierzchni anody i ogólny ubytek masy jest bardzo duży. Natomiast w miarę obniżania się przewodnictwa elektrolitu, obszar objęty korozją ulega zmniejszeniu i ogranicza się tylko do tych miejsc na anodzie, które są w bezpośrednim styku z katodą. W tym przypadku całkowity ubytek masy maleje.

Zasolone wody kopalniane, podobnie jak wodę morską, zaliczyć należy do elektrolitów o dużym przewodnictwie, a to z racji znacznego stężenia w nich soli, zwłaszcza chlorków [116, 117, 118]. Elektrolit w środowisku kopalnianym stanowi cienka warstewka wilgoci lub wody kopalnianej o wysokim stopniu mineralizacji, zawierająca oprócz jonów chlorkowych, również jony siarczanowe oraz jony wielu innych soli.

Obecność takiego elektrolitu powoduje znacznie szybszą redukcję tlenu w cienkiej jego warstwie w porównaniu z szybkością redukcji na powierzchni metalu całkowicie zanurzonego w roztworze [115].

Ten typ elektrolitu wykazuje dwie charakterystyczne właściwości:

- katodowa redukcja tlenu w cienkiej warstwie elektrolitu powstałej na powierzchni metalu następuje o wiele szybciej, niż w przypadku metalu zanurzonego całkowicie w roztworze,
- przewodnictwo elektryczne cienkiej warstwy elektrolitu w kierunku równoległym do powierzchni metalu jest małe nawet wtedy, gdy zawiera ono rozpuszczone kwasy. Prowadzi to do znacznego przyspieszenia procesów korozyjnych. Powodem tego jest duża łatwość dyfuzji tlenu w warunkach, gdy powierzchnia rozdziału faz powietrze-roztwór jest bardzo duża w stosunku do objętości roztworu.

Ponadto, w warunkach kopalnianych lub morskich, szybkie odparowywanie roztworu z powierzchni metalu, zachodzące w wyniku przewietrzania podziemi kopalni lub działania wiatrów, powoduje wzmożone konwekcyjne mieszanie warstwy elektrolitów, a tym samym przyspieszenie dopływu tlenu do katody i zmniejszenie polaryzacji. W efekcie prowadzi to do znacznego przyspieszenia korozji kontaktowej.

Korozja stykowa jest jednym z ważniejszych czynników działających niszcząco, na maszyny, aparaty i urządzenia elektrotechniczne eksploatowane zwłaszcza w atmosferach o podwyższonej agresywności korozyjnej. Procesowi temu sprzyja nie tylko agresywność środowiska, ale również, często spotykane stosowanie w urządzeniach elektrotechnicznych, niewłaściwych połączeń stykających się ze sobą metali konstrukcyjnych.

W celu wyeliminowania już na etapie projektowania konstrukcji, możliwości występowania korozji galwanicznej we wszelkiego rodzaju urządzeniach elektrotechnicznych, w części doświadczalnej niniejszej pracy (II część), zbadano intensywność korozji galwanicznej zachodzącej na styku powszechnie stosowanych w technice metali, stopów i metalicznych powłok ochronnych oraz opracowano tabelaryczne zestawienie zalecanych, dopuszczalnych i niedopuszczalnych połączeń stykowych metali.

5. PIGMENTY W FARBACH ANTYKOROZYJNYCH

W celu zahamowania procesu korozji atmosferycznej metali stosuje się między innymi lakierowe powłoki ochronne, powodujące odcięcie dostępu tlenu i wody do powierzchni metalu. Na ogół zakłada się, że tylko powłoki lakierowe zawierające inhibitory korozji zapewniają efektywną ochronę antykorozyjną stali. Powłoka taka spełnia dwa podstawowe warunki ochrony tj. wykazuje efekt barierowy w stosunku do atmosferycznych czynników korozyjnych oraz posiada właściwości inhibitujące procesy korozyjne. Niektórzy autorzy [119] podkreślają podstawowe znaczenie barierowego działania organicznych powłok ochronnych, jednakże przyznają, że nie jest możliwe całkowite zahamowanie dyfuzji atmosferycznych czynników korozyjnych

poprzez tego rodzaju powłoki. Z tego też powodu powłoki organiczne powinny zawierać substancje inhibitujące, powodujące przesunięcie potencjału korozyjnego stali w kierunku ujemnym, przy jednocześnie możliwie dużej szczelności powłoki [119, 120]. Dodatek inhibitorów do powłoki malarskiej ma szczególne znaczenie w agresywnych środowiskach atmosferycznych powodujących przyspieszoną degradację powłoki, a przez to względnie szybki zanik jej działania barierowego.

Znaczącą grupę substancji wykazujących inhibitujące działanie w powłoce malarskiej w stosunku do metalu podłoża, stanowią aktywne pigmenty pasywujące, których działanie polega głównie na hamowaniu anodowego procesu rozpuszczania metalu [121, 122]. Do niedawna 70% wytwarzanych na świecie farb gruntowych zawierało w swym składzie dwa podstawowe pigmenty aktywne tj. minię ołowiową oraz związki chromu, głównie chromian cynkowo-potasowy zwany potocznie żółcieniem cynkową. Doskonałe antykorozyjne działanie chromianów na stali polega na wytworzeniu na jej powierzchni stabilnej warstwy γ - Fe_2O_3 oraz na jednoczesnym osadzaniu się, na powierzchni chronionego metalu powstałego w wyniku redukcji chromianów, tlenku chromu Cr_2O_3 . Te dwa zachodzące jednocześnie procesy powodują powstanie na powierzchni stali stabilnej, dobrze przyczepnej tlenkowej bariery, zapobiegającej działaniu ogniw korozyjnych. Stosowanie tych tradycyjnych wysoce efektywnych pigmentów aktywnych zostało jednak drastycznie ograniczone, ze względu na ich wysoką toksyczność [123÷126]. Jednocześnie podjęto intensywne prace badawcze mające na celu opracowanie nowych, bezpiecznych dla środowiska substancji inhibitujących.

Dobór odpowiednich pigmentów do poszczególnych rodzajów powłok malarskich jest utrudniony przez brak jednoznacznej, szybkiej i obiektywnej metody oceny efektywności ich działania. Skuteczność działania pigmentów badano w komorze solnej [127÷129] stosując pomiary potencjału elektrochemicznego [130÷132] pomiary rezystancji polaryzacji [133, 134] oraz spektroskopię impedancyjną [135÷137]. Stwierdzono jednak, że najbardziej wiarygodne wyniki odzwierciedlające skuteczność inhibitującego działania pigmentów uzyskuje się stosując przyspieszone badania korozyjne w odpowiednich komorach oraz w czasie długotrwałych badań sprawdzających w naturalnych środowiskach korozyjnych [135, 136].

5.1. Zasady stosowania pigmentów w wyrobach lakierowych

Teoretycznie każde nieorganiczne lub organiczne ciało stałe, o odpowiednim rozdrobnieniu, nierozpuszczalne w spoiwie farby, można rozpatrywać jako pigment. Wiele surowców pochodzenia naturalnego i syntetycznego jak np. szkło, porcelana, tlenki metali o odpowiedniej strukturze fazowej, mogą być stosowane jako pigmenty w powłokach lakierowych [138]. Substancje stosowane w charakterze pigmentów do wyrobów lakierowych muszą być bardzo dokładnie rozdrobnione i zdyspergowane w spoiwie. Dawniej, stosowane do produkcji farb i lakierów rudy, skały i minerały, kruszono i mielono w młynach kulowych z dodatkiem olejów lub innych naturalnych spoiw. Obecnie średnica ziaren stosowanych w przemyśle farb i lakierów, rozdrobnionych pigmentów, mieści się zazwyczaj w zakresie 1÷5 μm . Większość pigmentów barwnych i kryjących oraz pigmenty specjalne otrzymuje się syntetycznie w takich procesach jak strącanie, spiekanie, odparowanie czy utlenianie.

W celu określenia właściwości pigmentu podaje się następujące podstawowe parametry: rozmiar cząstek, liczbę olejową, zawartość części rozpuszczalnych w wodzie, przewodnictwo ekstraktu wodnego, twardość, gęstość i współczynnik załamania światła. W zależności od założonej funkcji pigmentów w danej powłoce malarskiej, powinny one wykazywać zróżnicowane właściwości fizyko-chemiczne np. światłoodporność, chemioodporność, posiadać właściwości inhibitujące, być trwałe w warunkach eksploatacji i nie reaktywne w stosunku do zastosowanego spoiwa. Ilość pigmentów specjalnych wprowadzona do wyrobu lakierowego powinna być taka, aby w sposób optymalny spełniała założony cel, np. zwiększenie szczelności powłoki, pasywację metalu podłoża itp. [139]

Jednym z podstawowych parametrów charakteryzujących powłokę lakierową jest „stężenie objętościowe pigmentów” SOP, pozostające w ścisłym związku z "krytycznym stężeniem objętościowym pigmentu" - KSOP [140]. Stosunek, zastosowanego SOP do wyznaczonej wartości KSOP ma decydujące znaczenie dla estetycznych, fizyko-mechanicznych i antykorozyjnych właściwości powłoki. Krytyczne stężenie objętościowe pigmentu wyraża się wzorem:

$$KSOP = \frac{V_p}{V_p + V_a + V_b} \quad (5.1)$$

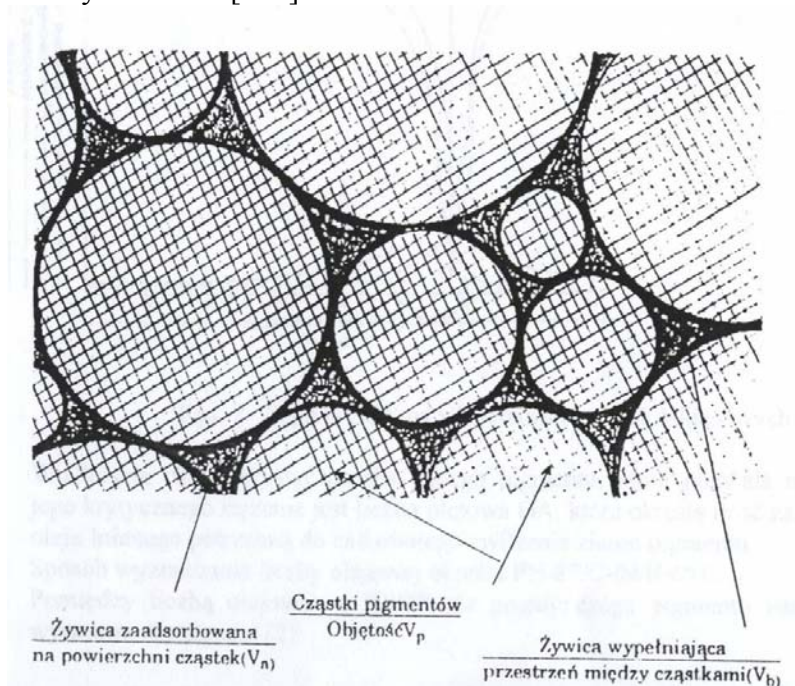
gdzie:

V_p – objętość cząstek pigmentu,

V_a – objętość spoiwa zaadsorbowanego na powierzchni cząstek,

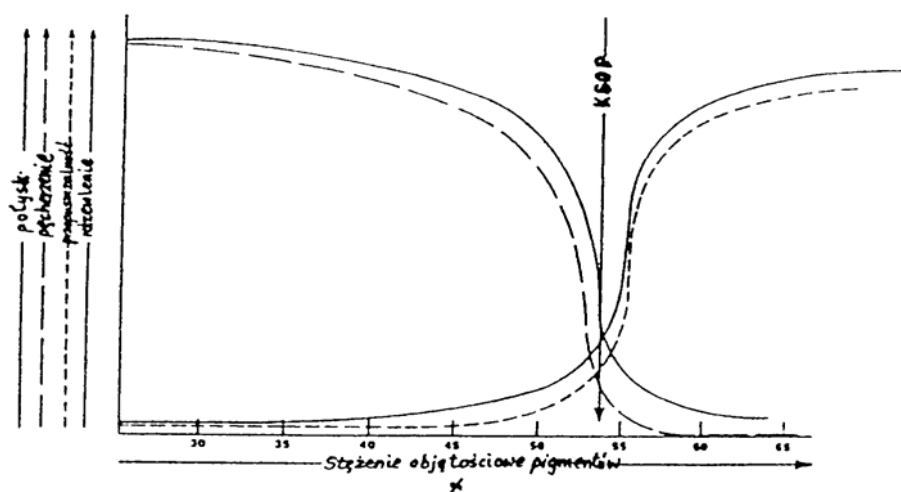
V_b – objętość spoiwa wypełniającego przestrzeń międzycząsteczkową.

Budowę powłoki lakierowej przy krytycznym stężeniu pigmentu schematycznie przedstawiono na rysunku 5.1 [140].



Rys. 5.1. Struktura powłoki lakierowej przy krytycznym stężeniu pigmentu KSOP [140]

Krytycznemu stężeniu objętościowemu pigmentów KSOP odpowiada taki stan powłoki, w którym cząstki pigmentu otoczone są cienką warstewką zaadsorbowanego spoiwa i stykają się wzajemnie ze sobą. Przekroczenie wartości KSOP powoduje gwałtowne pogorszenie się właściwości fizyko-mechanicznych i odporności korozyjnej powłok. Zależność pomiędzy stężeniem objętościowym pigmentów a właściwościami powłoki przedstawia rysunek 5.2. Po przekroczeniu wartości KSOP każda właściwość powłoki zmienia się w sposób skokowy [140].



Rys. 5.2. Wpływ KSOP na właściwości powłok lakierowych [140]

Wielkością charakterystyczną dla danego pigmentu, pozwalającą na wyznaczenie jego krytycznego stężenia jest liczba olejowa OA, która określa ilość zaadsorbowanego oleju lnianego potrzebną do całkowitego zwilżenia ziaren pigmentu. Sposób wyznaczania liczby olejowej określa norma PN-87/C-04404/10. Pomiedzy liczbą olejową a wartością KSOP dla pojedynczego pigmentu istnieje zależność wyrażona równaniem:

$$KSOP = \frac{1}{1 + \frac{OA \cdot \Psi}{93,5}} \quad (5.2)$$

gdzie:

OA – liczba olejowa pigmentu,

Ψ – gęstość pigmentu,

93,5 – wielokrotność gęstości oleju lnianego wynoszącej 0,93g/cm³

lub dla mieszaniny pigmentów:

$$KSOP = \frac{1}{1 + \frac{V_1 OA_1 \cdot \Psi_1 + V_2 OA_2 \cdot \Psi_2 + V_3 OA_3 \cdot \Psi_3}{93,5}} \quad (5.3)$$

gdzie:

OA_1, OA_2, OA_3 – liczby olejowe poszczególnych pigmentów,

Ψ_1, Ψ_2, Ψ_3 – gęstości pigmentów 1,2,3,

V_1, V_2, V_3 – udziały objętości poszczególnych pigmentów w całkowitej objętości mieszaniny.

5.2. Podział i działanie pigmentów w lakierowych powłokach ochronnych. Aktywne pigmenty pasywujące

Podział pigmentów według ich funkcji spełnianej w powłokach lakierowych podano w tabeli 5.1 [139].

TABELA 5.1

Działanie pigmentów w powłokach lakierowych [139]

Rodzaj pigmentu	Sposób działania pigmentu w powłoce lakierowej
Pigmenty barwiące i kryjące	Krycie Ochrona powłoki przed promieniowaniem UV Ochrona przed promieniowaniem widzialnym i ciepłym Absorpcja światła i ciepła Nadanie barwy i estetycznego wyglądu
Wypełniacze	Uzupełnienie zawartości pigmentów do żądanej wartości SOP Zmiana właściwości reologicznych Zmniejszenie tendencji do sedimentacji składników stałych powłoki Zwiększenie wytrzymałości mechanicznej Regulacja połysku powłok Zwiększenie odporności powłok na działanie czynników atmosferycznych i chemicznych Ochrona przed szkodliwym działaniem promieniowania UV Poprawa efektu barierowego powłoki
Pigmenty specjalne	Zwiększenie odporności powłok na korozję (inhibujące pigmenty aktywne), przeciwdziałanie rozwojowi mikroorganizmów (biocydy), zwiększenie żaroodporności, zwiększenie szczelności Działanie izolujące elektrycznie i/lub termicznie Zwiększenie przewodności elektrycznej (właściwości antystatycznych) i termicznej Zwiększenie chemoodporności powłoki
Dodatki specjalne	Regulujące właściwości reologiczne (lepkości, tiksotropii, osadzania pigmentów) Regulujące rozlewność Zapobiegające wypływowi i rozwarstwianiu pigmentów Polepszające stabilizację wyrobu Przeciwdziałające rozwojowi mikroorganizmów (biocydy)

Pigmenty barwiące i kryjące zapewniają odpowiednią barwę, właściwe krycie podłoża i odporność na promieniowanie UV.

Wypełniacze stosuje się natomiast dla uzyskania odpowiedniego stężenia objętościowego części stałych w powłoce lakierowej SOP. Zapewniają one uzyskanie odpowiednich parametrów fizyko-mechanicznych właściwości powłok. W związku

z tym wywierają one istotny wpływ na połysk, właściwości reologiczne i aplikacyjne powłoki. Wypełniacze mogą także optymalizować odporność korozyjną powłoki poprzez synergetyczne działanie z pigmentami specjalnymi. Pigmenty specjalne nadają powłokom właściwości pożądane z punktu widzenia ich specyficznych zastosowań. Stosowane w niewielkich ilościach w wyrobach lakierowych tzw. dodatki specjalne, spełniają specyficzne funkcje np. kontrolę właściwości reologicznych, stabilizację spoiwa czy też przeciwdziałanie zakażeniu mikroorganizmami. Jeżeli substancje te nie są rozpuszczone w spoiwie i tworzą odrębną fazę, wówczas można je rozpatrywać jako pigmenty specjalne. Ilość dodawanych do farby pigmentów specjalnych podyktowana jest wymaganą skutecznością ich działania. W pewnych gatunkach farb, jak np. w farbach podkładowych o wysokim stężeniu pigmentu cynkowego, poziom SOP może dochodzić do 65%.

Wypełniacze i pigmenty stosowane do uzupełniania optymalnego poziomu pigmentacji powłoki dodawane są w ilościach 0,4 - 0,6 kg/dm³. W wyrobach tzw. "high solid" zawartość pigmentów i wypełniaczy może dochodzić do 90% mas. [140].

5.2.1. Aktywne pigmenty pasywujące

Prowadzone są badania nad stosowaniem nietoksycznych aktywnych pigmentów antykorozyjnych, do których zalicza się między innymi fosforany, metaborany, ferryty i borokrzemiany metali dwuwartościowych. W handlu dostępne są też gotowe preparaty, oparte na solach cynkowych organicznych nitrozwiazków, takich jak "sikorin-z" i "sikorin-zp", na fosforanach cynku i aluminium np. "heucophos zpo", czy też „sicor-bzn” firmy BASF oparty na boranie cynku [137]. Znane są również doniesienia dotyczące synergetycznego działania niektórych substancji, np. tlenku wapnia z pigmentami aktywnymi [140, 142]. W literaturze krajowej [141, 145] wymieniane są również prace poświęcone uzyskaniu nowych nietoksycznych pigmentów, pozwalających na wyeliminowanie żółceni cynkowej i minii ołowiowej.

W pracy Kukli [119] stosując pomiar zmian potencjałów elektrod stalowych w wodnych zawiesinach badanych pigmentów, zbadano właściwości pasywujące szeregu mieszanin fosforanu cynku i żółceni cynkowej z różnymi dodatkami synergetycznymi, takimi jak np. tlenek wapnia, chromian strontu, chromian aniliny. Uzyskane wyniki pomiarów właściwości pasywujących tych mieszanin porównano z właściwościami preparatów handlowych firmy BASF. Wyniki tych badań wykazały, że optymalny skład posiada mieszanina pigmentów fosforanu cynku i żółceni cynkowej o stosunku masowym 4:1. Jej zdolność do pasywacji ulega zwiększeniu przy wprowadzeniu niewielkich (kilkuprocentowych) domieszek substancji inhibitujących, takich jak chromian aniliny, tlenek wapnia czy też zasadowa żółcień cynkowa. Natomiast nie stwierdzono pozytywnego wpływu chromianu strontu na właściwości pasywujące tych pigmentów.

W krajowych i zagranicznych pracach badawczych zmierzających do zastąpienia toksycznych pigmentów chromianowych i minii ołowiowej stosowano głównie fosforany, a zwłaszcza fosforan cynku, zasadowy fosforan cynku [143] fosforany aluminium i żelaza [144], a także ferryty cynku i wapnia [145]. Stwierdzono jednak, że same fosforany nie posiadają w takim stopniu jak chromiany zdolności utleniania metalu podłoża, przez co ich działanie antykorozyjne w powłokach lakierowych jest znacznie gorsze. W celu uzyskania wystarczających właściwości ochronnych, do pig-

mentów fosforanowych dodawana jest niewielka ilość chromianów. Ponadto, w celu nadania pigmentom fosforanowym zdolności utleniania metalu podłoża, podjęto obszernie badania nad pigmentami synergetycznymi, zawierającymi w swym składzie substancje generujące, w kontakcie z wodą, jony zdolne do utleniania metali. Szczególną uwagę zwraca praca poświęcona syntezie i badaniom efektywności działania szklivi zawierających w swym składzie fosforany oraz wanadiany jako pigmenty pasywujące [146].

W oparciu o studia literaturowe podjęto próbę otrzymania nietoksycznych pigmentów aktywnych dla antykorozyjnych farb gruntowych przeznaczonych do zabezpieczania stali.

Na podstawie doniesień literaturowych i wykonanych prac własnych [320÷322], w drugiej części niniejszej pracy (punkt 12), podjęto próbę opracowania nietoksycznego pigmentu aktywnego, przeznaczonego dla farb gruntowych nakładanych na powierzchnię stali oraz wyjaśniono mechanizm jego działania.

6. CYNKOWANIE ZANURZENIOWE JAKO METODA WYTWARZANIA ANTYKOROZYJNYCH POWŁOK OCHRONNYCH

Zanurzeniowe powłoki cynkowe stanowią najbardziej efektywny i ekonomiczny sposób zabezpieczania stali przed korozją. Spośród wszystkich rodzajów stosowanych metalicznych powłok ochronnych, zdecydowanie największe znaczenie mają zanurzeniowe powłoki cynkowe i aluminiowe, do niedawna stosowane w stanie czystym (bez dodatków stopowych). F.C. Porter w swojej pracy [147] dokonał oceny różnych typów powłok ochronnych (metalicznych, lakierowych, bitumicznych, emalierskich oraz z tworzyw sztucznych). Uwzględnił on następujące kryteria oceny:

- właściwości ochronne, powłok,
- trwałość ich, w środowisku atmosferycznym i wodnym,
- adhezję do podłoża,
- odporność na uszkodzenia mechaniczne oraz ścieranie,
- ograniczenie wymiarów zabezpieczanych elementów,
- odporność na odkształcenia,
- możliwość kontroli właściwości antykorozyjnych powłok oraz ich wpływ na zmianę gabarytów pokrywanych elementów,
- względy estetyczne oraz koszty aplikacji.

Wyniki tej pracy wykazały zdecydowaną przewagę metalicznych powłok cynkowych nad innymi rodzajami pokryć ochronnych. W pracy tej wykazano również wyższość metody zanurzeniowej nad 5 innymi, stosowanymi w praktyce przemysłowej, sposobami cynkowania stali. Przytoczono także przypadki, w których cynkowanie zanurzeniowe powinno być stosowane bez względu na aspekt ekonomiczny.

Należą do nich:

- pokrywanie elementów stalowych o złożonych kształtach,
- pokrywanie śrub i nakrętek, stosowanych do mocowania dużych konstrukcji stalowych, znacznie ułatwiających ich montaż i demontaż,

- zwiększenie sztywności konstrukcji stalowych (do 50% w przypadku karoserii samochodowych),
- antykorozyjne zabezpieczanie powierzchni stalowych nie wpływające na parametry izolacji cieplnej np. w wymiennikach ciepła,
- antykorozyjne zabezpieczanie stalowych elementów konstrukcji wsporczych linii wysokiego napięcia, mostów, konstrukcji wsporczych lamp ulicznych itp.

Szeroki zakres zastosowań zanurzeniowej powłoki cynkowej, przy utrzymującej się na niskim poziomie cenie cynku oraz znacznych jego zasobach wskazuje na to, że cynkowanie długo jeszcze stanowić będzie najbardziej efektywny sposób zabezpieczania stali przed korozją. Ponadto należy zaznaczyć, że stosowanie stopowych powłok cynkowo-glinowych, a także dodatkowe zabezpieczanie powierzchni metalicznej powłokami lakierowymi wyraźnie zwiększa odporność korozyjną stosowanego antykorozyjnego systemu ochronnego.

System ochronny złożony z ogniowej powłoki cynkowej oraz nałożonego na nią odpowiednio dobranego zestawu powłok lakierowych (tzw. system DUPLEX), stanowi najbardziej skuteczny sposób antykorozyjnej ochrony konstrukcji stalowych, zwłaszcza eksploatowanych w warunkach atmosferycznych. System ten jest obecnie powszechnie stosowany m.in. do antykorozyjnego zabezpieczania konstrukcji wsporczych linii WN [150].

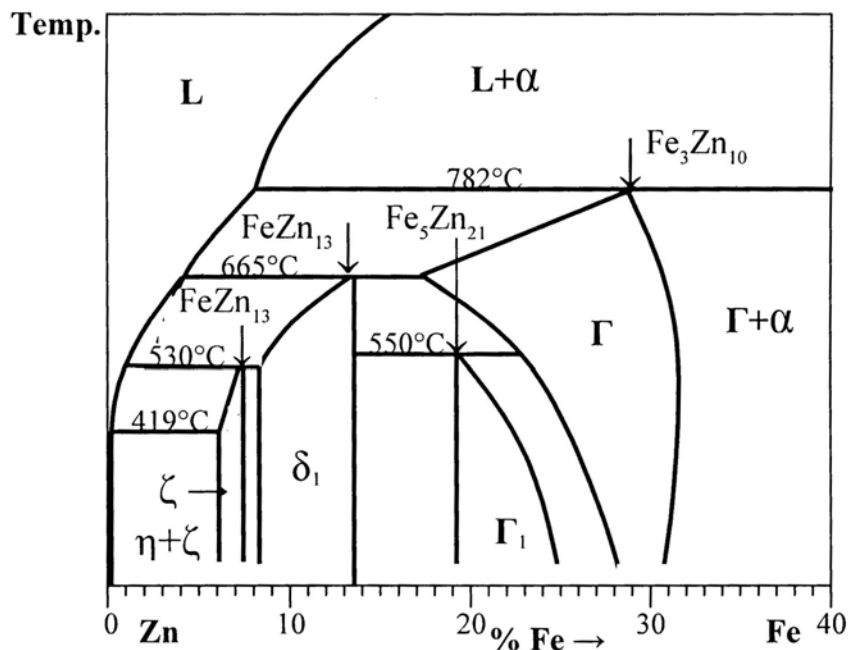
Obecnie do antykorozyjnego zabezpieczania dużych konstrukcji stalowych zaleca się stosowanie zanurzeniowej powłoki cynkowej, dodatkowo zabezpieczonej powłoką lakierową.

Na podstawie badań własnych i doniesień literaturowych [148÷153] stwierdzono, że stosowane zanurzeniowe powłoki cynkowe ulegają znacznej korozji, zwłaszcza w środowisku atmosfer przemysłowych i miejsko-przemysłowych. Prowadzone są intensywne prace badawcze [154÷168] mające na celu poprawę właściwości ochronnych klasycznej ogniowej powłoki cynkowej, przede wszystkim poprzez zmianę składu chemicznego stosowanych kąpeli cynkowych.

6.1. Struktura zanurzeniowej powłoki cynkowej na stali

Klasyczne cynkowanie zanurzeniowe wykonywane jest w zakresie temperatur 440÷460 °C. Rozwój nowych technologii cynkowania stali krzemowych, czy też stosowania dodatków stopowych do kąpeli cynkowej, spowodował znaczne podwyższenie, stosowanych w tym procesie temperatur. Dla poznania struktury zanurzeniowej powłoki cynkowej nałożonej na stali, zasadnicze znaczenie posiada układ równowag fazowych Fe-Zn. Układ ten został szczegółowo przebadany i sprecyzowany [155]. Układ równowag fazowych Fe-Zn przedstawia rysunek 6.1.

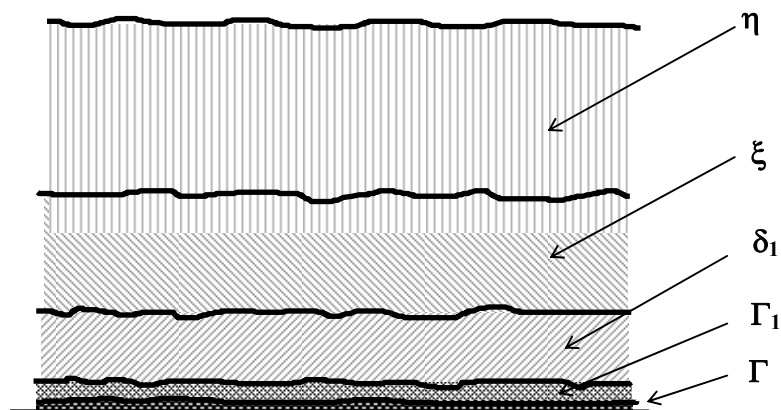
Warstwową strukturę zanurzeniowej powłoki cynkowej pokazano na rysunku 6.2 [155, 162]. Mimo licznych prac badawczych zmierzających do wyjaśnienia wszystkich wątpliwości, przebieg linii równowag fazowych diagramu Fe-Zn ciągle jeszcze wymaga wielu dalszych uściśleń [155]. Faza ζ jest niestabilna poniżej 495 °C, kiedy powstaje w wyniku reakcji żelaza z ciekłym cynkiem, natomiast jest ona stabilna powyżej 500 °C, podczas reakcji żelaza z parą cynku [156]. Wykazano także, że fazy δ_1 i ζ mogą współistnieć w ciekłym cynku w zakresie temperatur 495÷530 °C przez długi czas (ok. 10 h).



Rys. 6.1. Diagram fazowy żelazo-cynk (strona lewa) [155]

Stwierdzono [164, 165], że faza δ_1 składa się z dwu różnych odmian δ_{1K} - zwartej i δ_{1P} - palisadowej, rozdzielonych dwufazowym obszarem $\delta_{1K} + \delta_{1P}$. Odmiany fazy δ_1 różnią się składem chemicznym, lecz posiadają tę samą strukturę krystalograficzną. Wykryto także istnienie nowej rozdzielającej międzywarstwy Γ i δ_1 fazy Γ_1 [166].

Faza ζ powstająca w wyniku reakcji Fe z ciekłym cynkiem jest niestabilna w temperaturze powyżej 495 °C, natomiast faza powstająca podczas reakcji żelaza z parą cynku w temperaturze powyżej 500 °C jest stała [154].



Rys. 6.2. Warstwowa struktura zanurzeniowej powłoki cynkowej na stali [154]

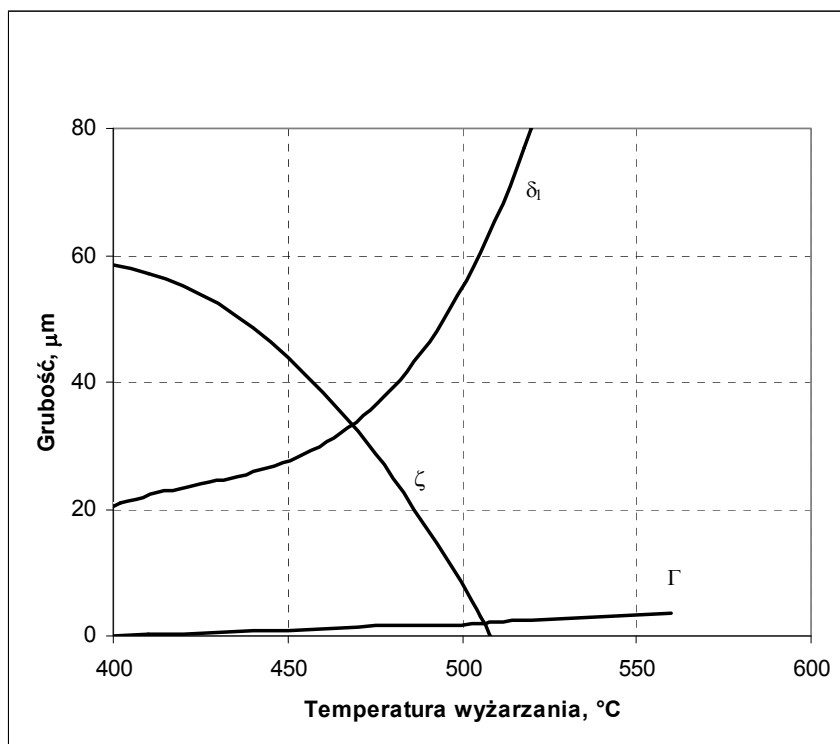
W następstwie dwukierunkowej dyfuzji zachodzącej na powierzchni żelaza, zanurzonego w kąpeli z ciekłym cynkiem powstają w temperaturze 450 °C, fazy międzymetaliczne Fe-Zn bezpośrednio przylegające do stalowego podłoża (rys. 6.2.). Fazy międzymetaliczne występujące w tej warstwie rozmieszczone są, w miarę wzrostu zawartości cynku, zgodnie z układem fazowym Fe-Zn. Natomiast zewnętrzną część powłoki tworzy warstwa roztworu stałego, o składzie kąpeli stosowanej do nakładania powłok – faza η [156].

W zakresie temperatur od 490÷497 °C powłoki cynkowe składają się z cienkiej fazy Γ przyległej bezpośrednio do stalowego podłoża, fazy δ_{1K} i δ_{1P} , warstwy ζ oraz fazy η . Faza Γ zawiera od 21 do 28% mas. Fe i jest związkami międzymetalicznymi o wzorze chemicznym Fe_3Zn_{10} . Krystalizuje ona w sieci regularnej przestrzennie centrowanej o parametrze sieciowym $a = 0,897\div 0,9018$ nm. Faza Γ_1 ma sieć regularną płasko-centrowaną o parametrze $a = 1,7963$ nm. Jest związkami międzymetalicznymi o składzie Fe_5Zn_{21} [167]. Faza Γ_1 jest trwała do temperatury 497 °C [155]. Obecność rozdzielonych faz Γ i Γ_1 można stwierdzić po wydłużonym czasie cynkowania lub po obróbce cieplnej powłoki cynkowej [154]. Faza δ_1 krystalizuje w sieci heksagonalnej typu PC_3 o parametrach sieciowych $a = 1,2815$ nm i $c = 5,735$ nm [168]. Przy dłuższych czasach reakcji warstwa δ_1 rozdziela się na dwie strefy [169, 170], pierwszą o zwartej budowie δ_{1K} i drugą δ_{1P} , w której występuje struktura kryształów słupkowych (palisadowych). W fazie tej występuje związek międzymetaliczny o składzie $FeZn_{10}$. Faza ta zawiera 12,4÷13,3% atomowych Fe w fazie δ_{1K} i 8,8÷10% at. Fe w fazie δ_{1P} .

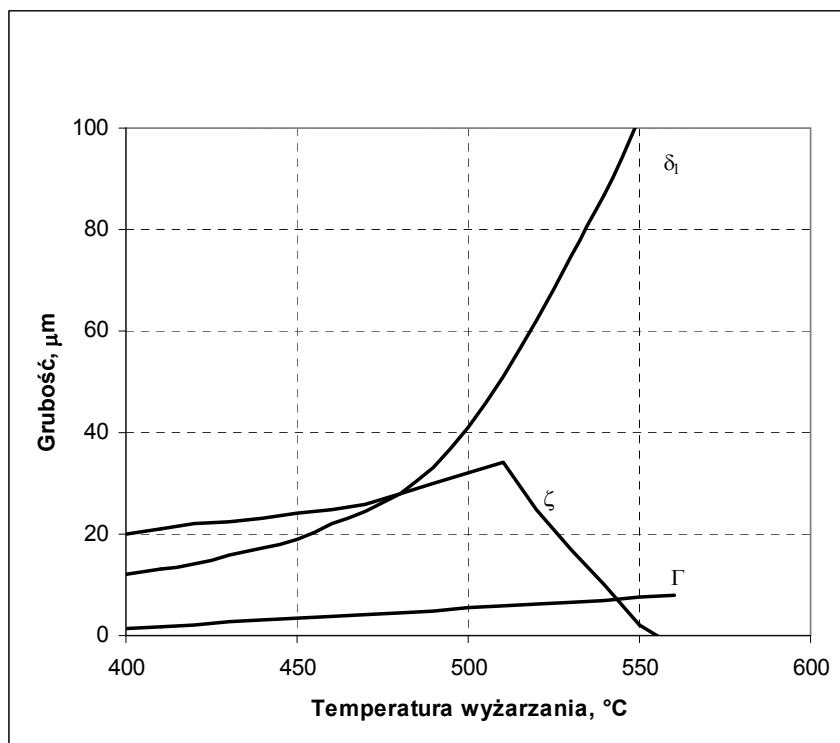
Faza δ nigdy nie została wykryta w powłoce cynkowej bez bardzo szybkiego schłodzenia po procesie cynkowania. Zwykle podczas chłodzenia przechodzi ona w fazę δ_1 [155].

Faza międzymetaliczna ζ – $FeZn_{13}$ o zawartości żelaza 6,7÷6,8% at. posiada sieć jednoskośną typu C 2/m o parametrach $a = 0,506$ nm i $\beta = 127^\circ 18'$ [171, 172]. Podczas wyjmowania cynkowanego przedmiotu z kąpeli, powstałe fazy międzymetaliczne ulegają pokryciu cynkiem bądź też stopem cynku, odpowiednio do zastosowanego składu chemicznego kąpeli. W procesie cynkowania zanurzeniowego w kąpeli z czystym cynkiem faza η stanowi roztwór żelaza w cynku o zawartości 0,02% Fe w stanie ciekłym oraz maksymalnie 0,008% Fe w stanie stałym. Z faz międzymetalicznych składających się na ogniową powłokę cynkową najbardziej elastyczną i odporną na korozję jest faza δ_1 , podczas gdy fazy Γ i ζ są zazwyczaj kruche. W celu poprawy właściwości użytkowych powłok, poddaje się je obróbce cieplnej [155]. W wyniku tej obróbki, w zależności od zastosowanej temperatury, zanika faza δ_1 , (powyżej 510 °C) oraz faza ζ (powyżej 530 °C). Obróbkę prowadzi się nie przekraczając temperatury 600 °C w celu uniknięcia zbytniego wzrostu fazy Γ . Typowy wpływ obróbki cieplnej na grubość poszczególnych faz powłoki cynkowej przedstawia rysunek 6.3 a i b .

a)



b)



Rys. 6.3. Wpływ obróbki cieplnej na grubości faz powłoki cynkowej. Czas wygrzewania 10 minut
a) powłoka z kąpeli zawierającej 0,04 % Al; b) powłoka z kąpeli zawierającej 0,12% Al [155]

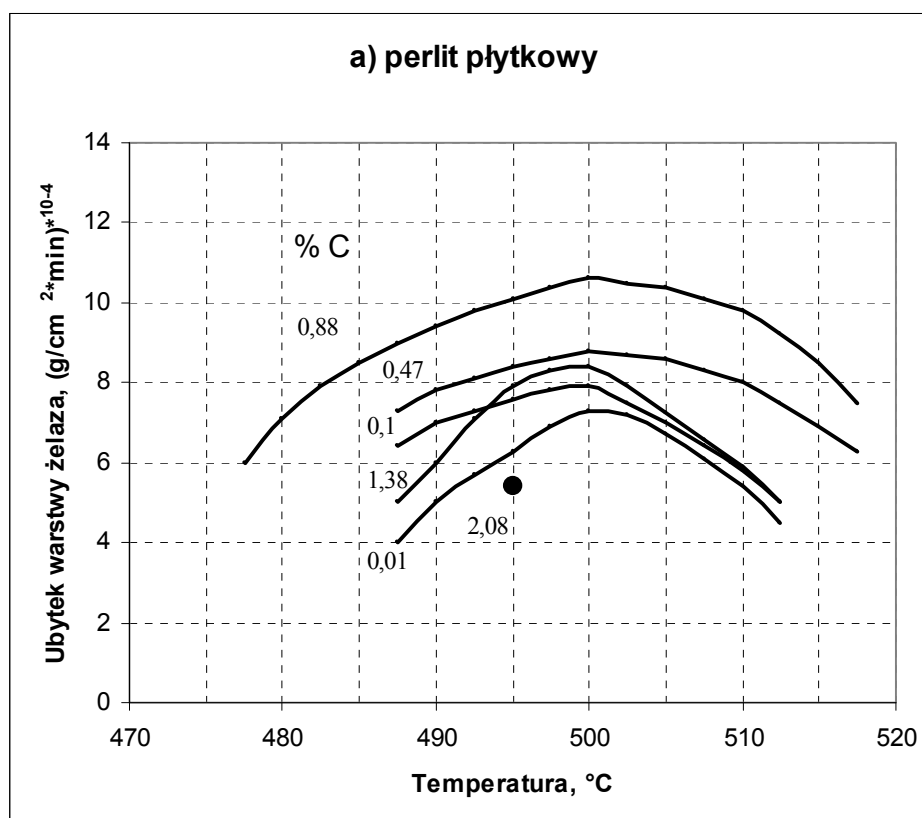
6.2. Wpływ składu chemicznego stali na jej reakcję z ciekłym cynkiem

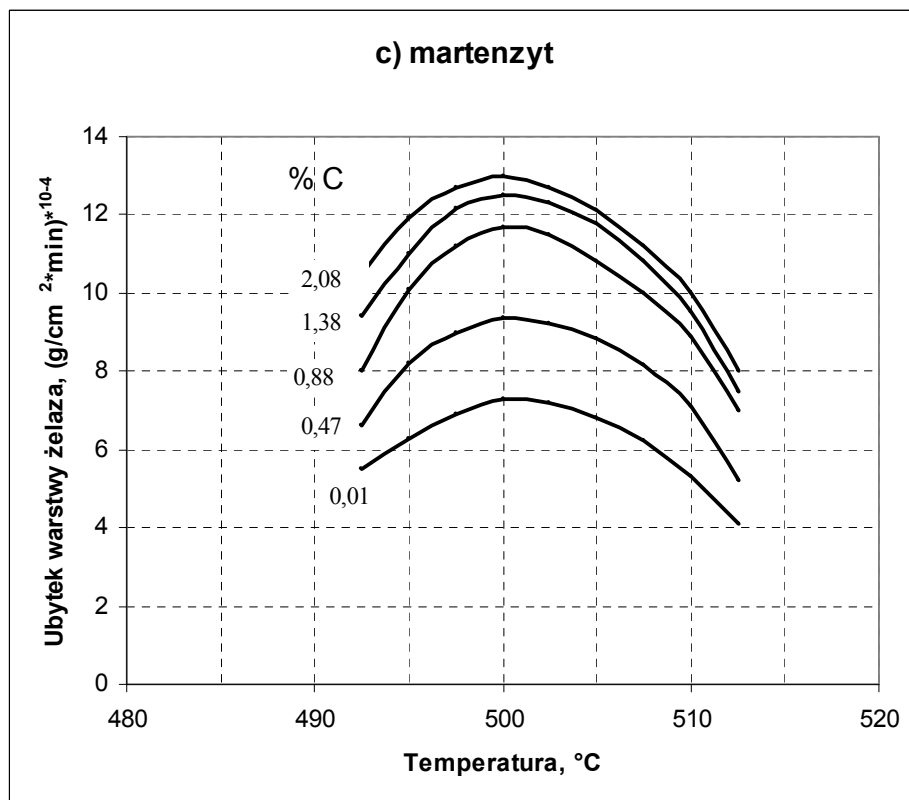
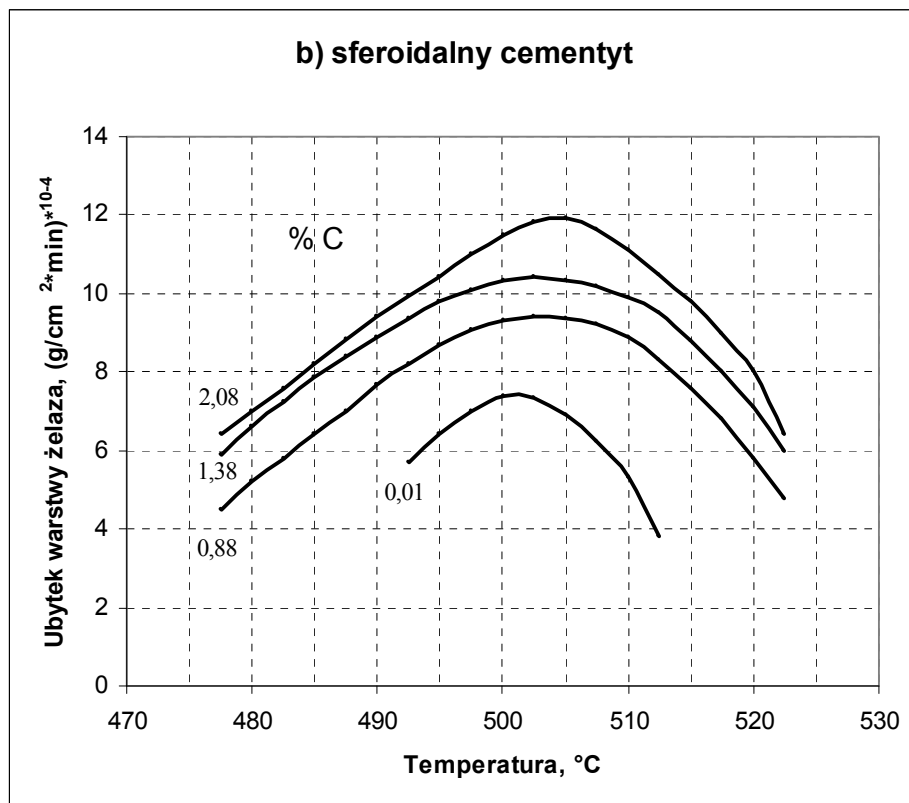
6.2.1. Węgiel

Reaktywność stali wobec ciekłego cynku wzrasta wraz z zawartością węgla i jest zależna od postaci w jakiej on występuje [173]. Węgiel obecny jest w stali najczęściej w postaci grafitu, perlitu płytkowego, cementytu sferoidalnego lub martenzytu (troostytu). Obecność grafitu i martenzytu nie powoduje dużych zmian prędkości reakcji, w porównaniu z czystym żelazem. Reaktywność stali znacznie wzrasta w przypadku obecności w niej perlitu płytkowego i cementytu sferoidalnego [174÷177]. Wpływ struktury węgla oraz jego zawartości na rozpuszczalność stali w ciekłym cynku przedstawia rysunek 6.4a, b i c. Perlit płytkowy powoduje wzrost prędkości reakcji i rozszerzenie zakresu jej liniowego przebiegu z 495÷515 °C do 480÷525 °C dla zawartości węgla 0,9% mas. Przy wyższej zawartości węgla zakres przebiegu liniowego reakcji ulega zmniejszeniu, wskutek czego prędkość reakcji spada.

W przypadku występowania węgla w stali w postaci cementytu sferoidalnego następuje podobne rozszerzenie liniowego zakresu reakcji, przy czym zakres ten wraz z prędkością reakcji osiąga maksimum dla zawartości węgla 1,4% mas.

Dla stali zawierających, węgiel w postaci martenzytu, wzrost zawartości węgla w przedziale 0,01-2,08% mas., systematycznie zwiększa reaktywność stali, względem ciekłego cynku, nie rozszerzając zakresu liniowego przebiegu reakcji.



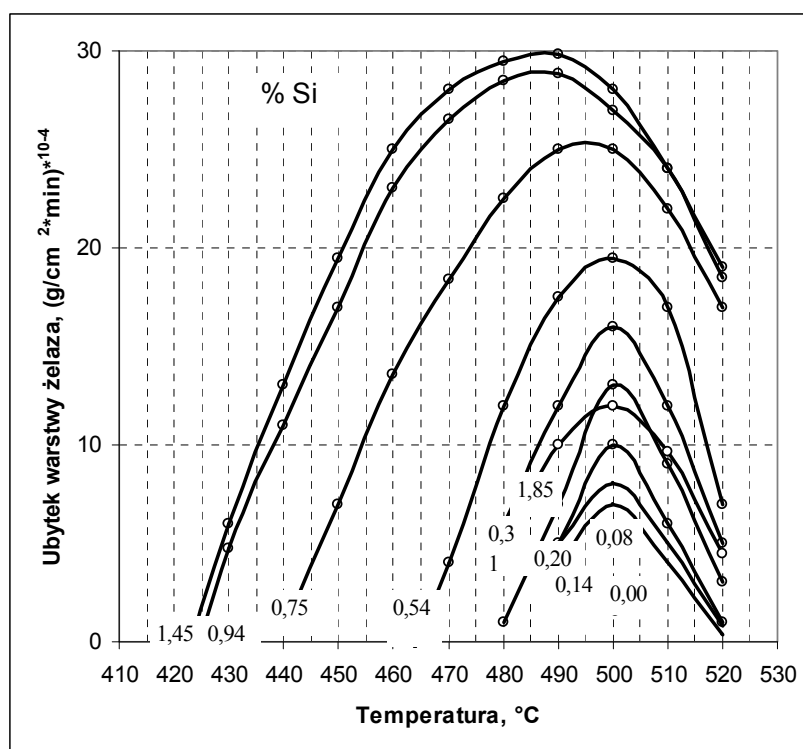


Rys. 6.4. Wpływ zawartości węgla i jego struktury w stali na szybkość jej reakcji z ciekłym cynkiem [176]: a) perlit płytkowy, b) sferoidalny cementyt, c) martenzyt

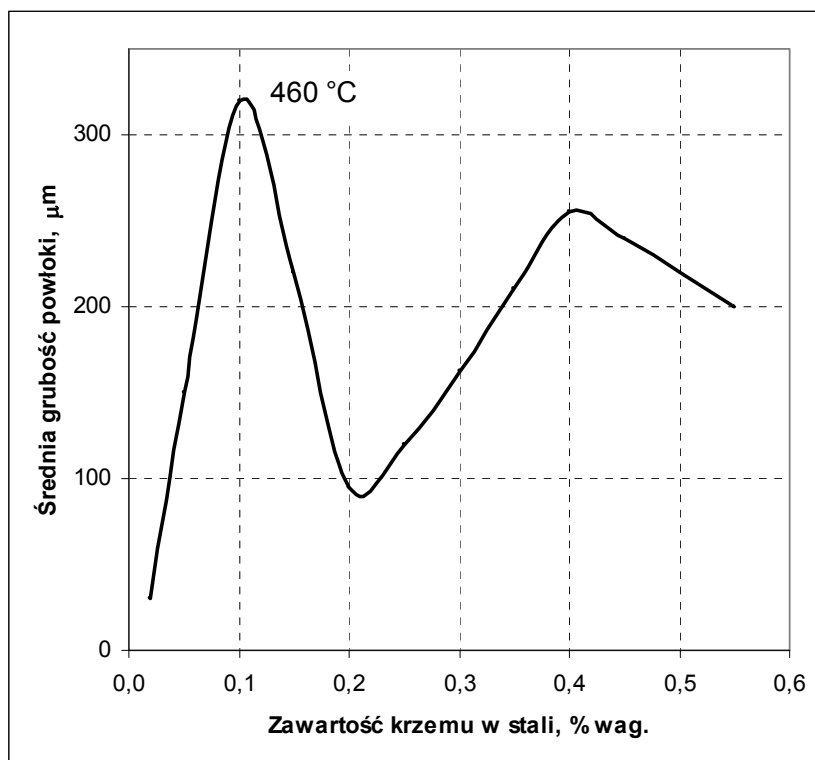
6.2.2. Krzem

Wpływ zawartego w stali krzemu na jej rozpuszczalność w ciekłym cynku przedstawia rysunek 6.5. Stosowany w metalurgii stali krzem powoduje znaczny wzrost jej reaktywności z ciekłym cynkiem i jest szczególnie wysoki przy dwóch stężeniach tego pierwiastka wynoszących ok. 0,1 i ok. 0,4% mas. Wpływ zawartości krzemu w stali na grubość powłoki cynkowej przedstawia rysunek 6.6. Nadmierny wzrost grubości powłoki cynkowej występujący w zakresie stężeń 0,03-0,12% mas. krzemu w stali, zwany jest efektem Sandelina [178]. Drugi nadmierny wzrost grubości powłoki cynkowej, występuje dla koncentracji krzemu powyżej 0,4% mas. i jest to tzw. efekt Guttmana-Niessena [179]. Efekt Sandelina jest zjawiskiem bardzo niekorzystnym dla procesu ogniowego cynkowania stali. Powoduje on nadmierne zużycie cynku i niepożądaną, gąbczastą strukturę otrzymywanych powłok [180].

Stwierdzono, że podczas cynkowania ogniowego stali krzemowych, w zakresie stężeń 0,06-0,1% mas. Si, fazy Γ i Γ_1 w ogóle nie powstają natomiast powłoka składa się z nadmiernie kruchej fazy ξ oraz fazy δ_1 [181÷184]. Mechanizm tego zjawiska polega na gwałtownym wzroście centrów aktywnych na powierzchni stali pod wpływem, zawartego w niej krzemu, który dyfundując w głąb tworzącej się struktury warstw fazowych powłoki cynkowej dociera do fazy ξ zaburzając jej prawidłową strukturę



Rys. 6.5. Wpływ zawartości krzemu w stali na szybkość jej reakcji z ciekłym cynkiem [176]



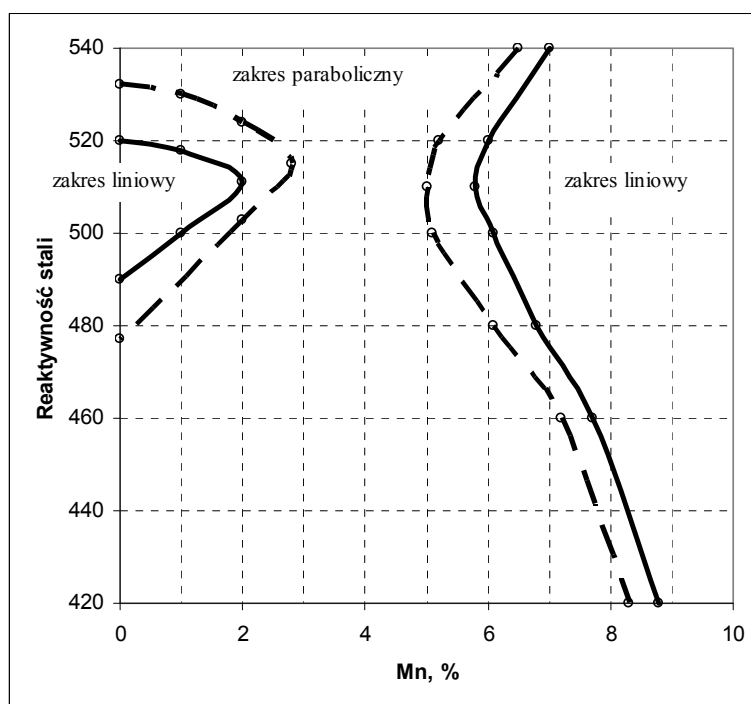
Rys. 6.6. Wpływ zawartości krzemu w podłożu stalowym na grubość zanurzeniowej powłoki cynkowej w temperaturze 460°C [181]

krystaliczną [185]. Zaburzona struktura krystaliczna nie stanowi dostatecznej bariery dyfuzyjnej dla ciekłego cynku. Powoduje to zakłócenie całego procesu prawidłowego wzrostu powłoki cynkowej. Obecność faz wzbogaconych w krzem odkryto na wewnętrznym obrzeżu fazy η [186]. W celu wyjaśnienia zjawisk dyfuzyjnych zachodzących podczas cynkowania stali krzemowych opracowano potrójny diagram fazowy Fe-Zn-Si w zakresie temperatur 500÷900 °C [187]. Zbadano także wpływ zawartego w stali krzemu na grubość i strukturę powłok cynkowo-glinowych (Zn-5% mas. Al) [188] oraz opracowano poczwórny układ Fe-Zn-Si-Al dla temperatury 460 °C [189]. Problemowi praktycznego wyeliminowania niekorzystnego wpływu zawartego w stali krzemu na jakość otrzymywanych powłok cynkowych poświęcono wiele prac badawczych i opracowań patentowych [190÷195]. Obok stosowania odpowiednich dodatków stopowych do kąpieli cynkowej [190] stosuje się m.in. specjalną obróbkę wstępną powierzchni stali. Obejmuje ona np. wstępne galwaniczne pokrywanie stali warstwą czystego żelaza [191÷194] czy też obróbkę termiczną w redukcyjnej atmosferze gazowej [195].

6.2.3. Mangan

Mangan występujący w stali w zakresie stężeń do 2% mas. nie wykazuje praktycznego wpływu na kinetykę oddziaływania stali z ciekłym cynkiem, ani też na strukturę otrzymywanych powłok cynkowych [176, 196]. Wpływ zawartości manganu w stali na zakres zwiększonej jej reaktywności przedstawia rysunek 6.7. W zakresie

stężenie 3÷5% mas. manganu w stali powoduje on zanik zakresu liniowego przebiegu reakcji z ciekłym cynkiem [197].

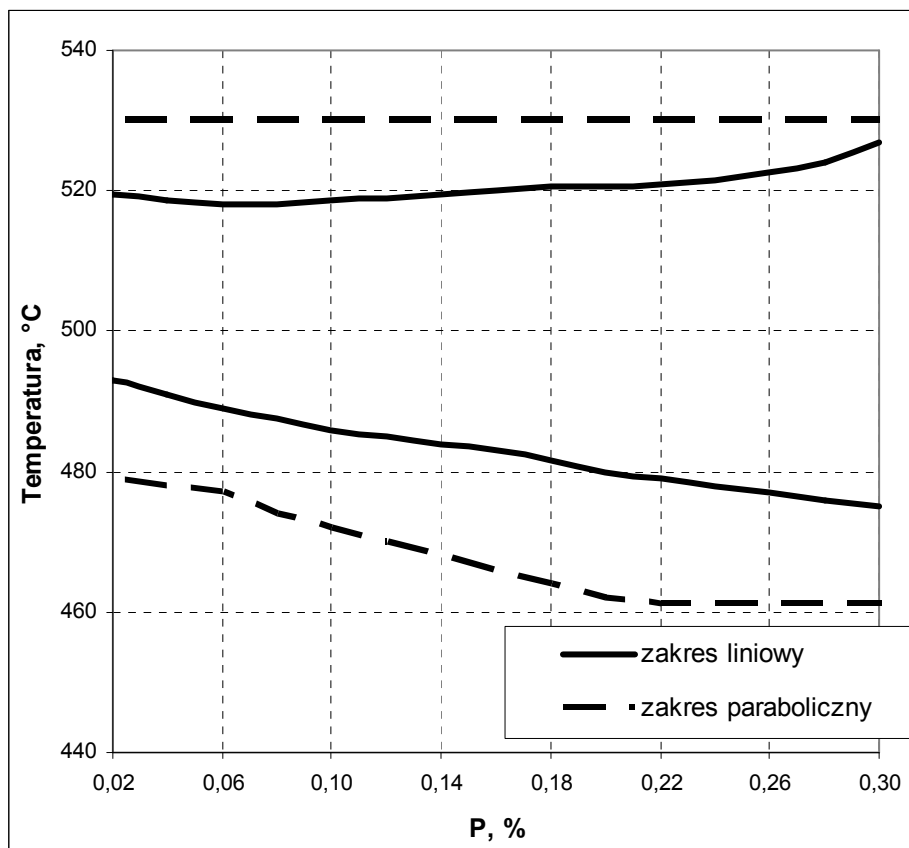


Rys. 6.7. Wpływ zawartości manganu w stali na rozszerzenie zakresu zwiększonej reaktywności [163, 196]

— - w zakresie liniowym;
 --- - w zakresie parabolicznym

6.2.4. Fosfor

Zawartość fosforu w stali do 1,1% mas., powoduje wzrost prędkości reakcji stali z ciekłym cynkiem i nadmierny wzrost grubości otrzymywanych powłok [173]. Wpływ fosforu na rozszerzenie zakresu zwiększonej reaktywności stali w zakresie liniowym i parabolicznym przedstawia rysunek 6.8. Otrzymywane w tych warunkach powłoki składają się z fazy ξ z licznymi kopulastymi wtrąceniami tej fazy o „zaburzonej” strukturze, cienkiej fazy δ_1 i bardzo cienkiej a niekiedy nieciągłej fazy Γ . Zakłócenie struktury fazy ξ związane jest z segregacją fosforu na powierzchni stali, co zaburza równowagę fazową i powoduje gwałtowną przemianę fazy δ_1 w ξ [155]. Stwierdzono, że tego rodzaju ujemny wpływ fosforu może być wyeliminowany, gdy węgiel obecny w stali występuje w postaci węglików metali Nb lub Ti (stal stabilizowana niobem lub tytanem) [198]. W celu wyeliminowania negatywnego wpływu zawartego w stali fosforu na proces cynkowania stosuje się m.in. wstępną obróbkę termiczną w redukcyjnej atmosferze gazowej [199] lub odpowiednie dodatki stopowe do kąpieli cynkowej [200].



Rys. 6.8. Wpływ zawartości fosforu w stali na rozszerzenie zakresu jej zwiększonej reaktywności [163, 196]

— - w zakresie liniowym;
 - - - - w zakresie parabolicznym

6.2.5. Chrom, nikiel, molibden

Obecność chromu, niklu i molibdenu w stali w zakresie stężeń do 11% mas. Cr ponad 5% mas. Ni oraz do 5% mas. Mo, powoduje niekorzystny wzrost reaktywności stali z ciekłym cynkiem [201, 202]. Wstępna obróbka stali zawierającej, chrom, może polegać na elektroosadzaniu cienkich międzywarstw miedzi lub żelaza przed procesem ogniowego cynkowania [203].

6.2.6. Tytan, niob i wanad

Tytan, niob i wanad nie mają większego wpływu na proces ogniowego cynkowania stali [201, 202].

6.2.7. Azot i wodór

Stwierdzono, że do zawartości 0,02% mas. azot nie wywiera znaczącego wpływu na proces ogniowego cynkowania stali. Wstępne azotowanie powierzchni stali zmniejsza

sza jej reaktywność, co znalazło zastosowanie w praktyce przemysłowej [204÷207]. Wodór wnika w głąb stali w trakcie jej wstępnego trawienia w kwasach. Ulatniając się w trakcie cynkowania uszkadza on tworzącą się powłokę. Z tego powodu należy unikać przetrawienia stali, powodującego jej zbytne uwodornienie lub stosować do kąpeli trawiącej specjalne dodatki inhibitujące wnikanie wodoru w głąb stali.

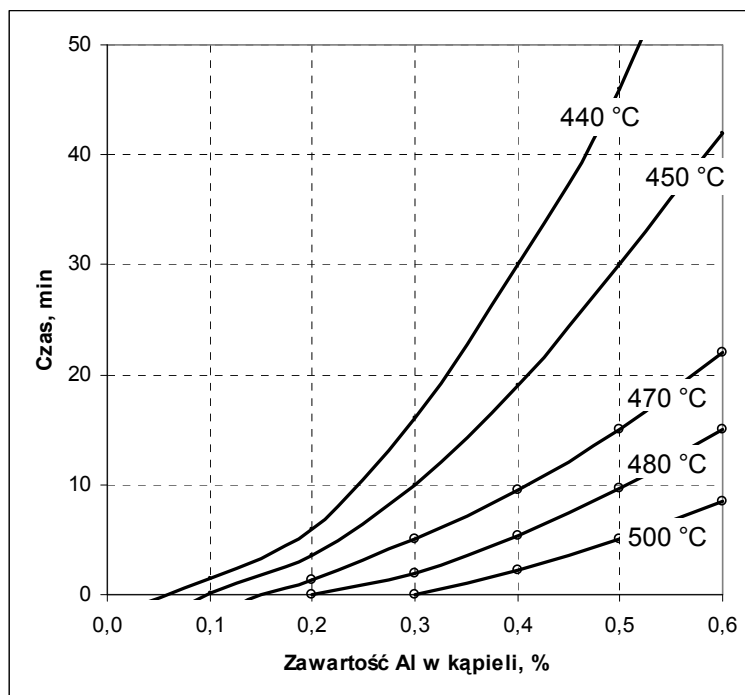
6.3. Wpływ składu chemicznego kąpeli cynkowej na właściwości otrzymywanych powłok

Stosowany do sporządzania kąpeli do zanurzeniowego nakładania powłok cynkowych na stali, cynk nigdy nie jest stosowany w stanie chemicznie czystym. Obok pewnej ilości zanieczyszczeń, zawiera on na ogół celowo wprowadzane dodatki stopowe, podnoszące jakość otrzymywanych powłok ochronnych. Obecnie opracowuje się nowe technologie zanurzeniowego cynkowania stali, przy zastosowaniu wielu dodatków stopowych do kąpeli cynkowej, wpływających zarówno na proces samego cynkowania, jak i na właściwości otrzymywanych powłok.

6.3.1. Aluminium

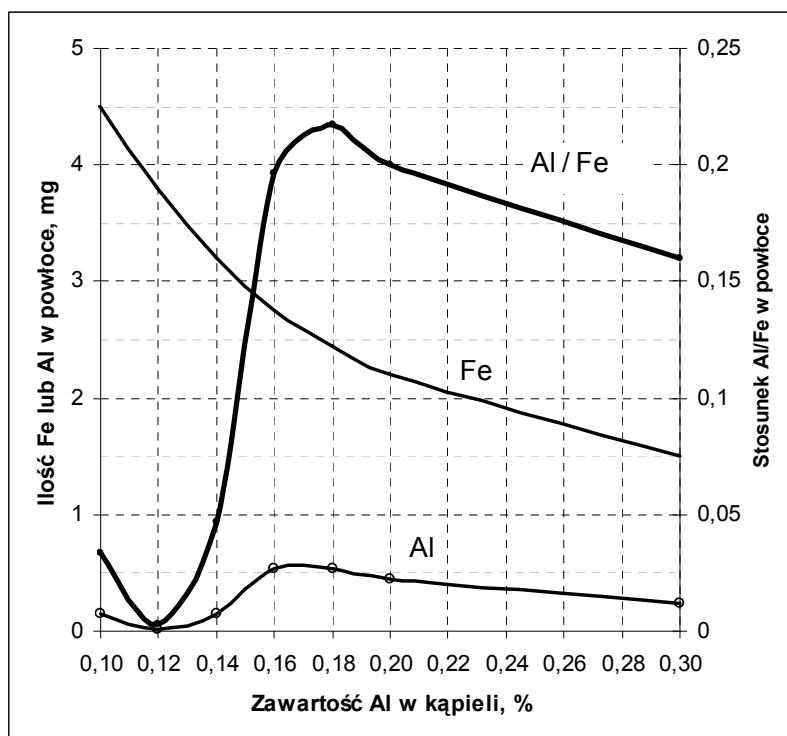
Aluminium jest od dawna stosowane w ilości do 0,4% mas., jako dodatek stopowy do kąpeli cynkowej, w celu poprawienia połysku, dla zwiększenia plastyczności powłok, jak również dla ograniczenia utleniania ciekłego cynku w procesie cynkowania stali [155, 208]. Obecność aluminium w kąpeli cynkowej w zasadniczy sposób zmienia kinetykę jej reakcji ze stalą oraz zmienia właściwości uzyskiwanej powłoki. Początkowo, w okresie inkubacji szybkość reakcji ciekłego cynku z żelazem jest niska. Zależność między ubytkiem masy żelaza, a czasem reakcji ma przebieg paraboliczny w zakresie temperatur 430÷470 °C. Powyżej tej temperatury następuje gwałtowny wzrost prędkości reakcji rozpuszczania żelaza w ciekłym cynku, przy czym reakcja zachodzi z prawem liniowym [209]. Występowanie okresu inkubacji, związane jest z tworzeniem się na stalowym podłożu cienkiej (0,1÷2 μm), warstewki zaporowej, o nieustalonej strukturze [209, 210]. Zakłada się powstawanie takich faz międzymetalicznych jak FeAl₃ [211], Fe₂Al₅ [212] czy też fazy potrójnej Fe-Zn-Al o nieustalonym składzie stechiometrycznym [210, 213]. W zależności od źródeł literaturowych skład ilościowy warstewki zaporowej jest zawarty w granicach 40÷45% Fe, 40÷46% Al oraz 10÷20% Zn [210, 214÷217]. Powstawanie faz międzymetalicznych Fe-Al związane jest z ich wyższą, w porównaniu z fazami Fe-Zn, termodynamiczną stabilnością [210]. Prędkość wzrostu tych faz jest mała z powodu niskiej zawartości aluminium w stopie. Z czasem atomy cynku zastępują stopniowo atomy aluminium w związkach międzymetalicznych z żelazem, co powoduje obniżenie stabilności tych związków i zanik szczelności warstewki zaporowej. Wskutek tego prędkość reakcji z podłożem gwałtownie wzrasta i jest większa niż w przypadku czystego ciekłego cynku [212, 217].

Wpływ temperatury i zawartości aluminium na długość okresu inkubacji przedstawia rysunek 6.9 [218].



Rys. 6.9. Wpływ temperatury i zawartości aluminium w kąpeli cynkowej na długość okresu inkubacji [218]

Wpływ zawartości aluminium w kąpeli cynkowej na ilościowy skład powłoki przedstawiono na rysunku 6.10 [214].



Rys. 6.10. Wpływ zawartości aluminium w kąpeli na skład ilościowy osadu osadu cynkowej [214]

Długość okresu hamowania reakcji ulega znacznemu skróceniu dla wyższych (do 10% mas.) zawartości aluminium i wynosi od 2 do 120 s. Związane jest to z odmienną strukturą tworzącej się warstewki zaporowej [219]. Grubość powłoki otrzymywanej z kąpeli o składzie Zn-Al 5% mas. w temperaturze do 480 °C jest mała i szybko wzrasta, gdy temperatura przekroczy 500 °C [220]. Powłoki otrzymywane w kąpielach o temperaturach nieprzekraczających 500 °C składają się głównie z faz międzymetalicznych o składzie $FeAl_{3-x}Zn_x$, a powyżej tej temperatury tworzy się zewnętrzna warstwa η .

W zakresie do 8% mas. zawartości Al w kąpeli cynkowej, grubość uzyskiwanych powłok zmniejsza się wraz ze wzrostem zawartości aluminium [221].

Przy bardzo wysokich zawartościach aluminium w kąpeli cynkowej, wynoszących 45÷75% mas. Al, prędkość reakcji w zakresie temperatur 570÷655 °C jest bardzo duża, dzięki tworzeniu się luźno związanej z podłożem, a nawet nieciągłej warstwy Γ , co umożliwia łatwy kontakt płynnego stopu z podłożem [222].

Przy wysokich zawartościach aluminium w kąpeli cynkowej czynnikiem kontrolującym szybkość procesu tworzenia się powłoki metalicznej jest szybkość dyfuzji aluminium z objętości kąpeli do powlekaney powierzchni. Proces zanurzeniowego cynkowania stali przy wysokich (45÷75% mas.) stężeniach aluminium, ma duże znaczenie dla jakości powłoki i wysokiej jej odporności korozyjnej. Proces ten znalazł praktyczne zastosowanie przy nakładaniu powłok glinowo-cynkowych np. powłoki Galvalume [223÷234].

Obecnie największe praktyczne znaczenie dla odporności korozyjnej ma powłoka znana pod nazwą handlową „Galfan”, o zawartości ok. 5% mas aluminium. Przeciętny skład kąpeli do otrzymywania powłoki typu Galfan przedstawia tabela 6.1.

TABELA 6. 1

Przeciętny skład kąpeli do otrzymywania powłoki typu Galman [223]

Składnik	Zawartość w % mas.
Aluminium	4,7÷6,2
Miszmatal (cer, lantan)	0,03÷0,1
Żelazo	0,075 maks.
Krzem	0,015 maks.
Ołów	0,005 maks.
Kadm	0,002
Cynk	pozostałość

Powłokę ochronną znaną pod nazwą Galvalume, zawierającą 55% mas. Al [228÷230] należy raczej zaliczyć do powłok aluminiowo-cynkowych.

Właściwości powłoki typu Galfan pod wieloma względami przewyższają właściwości klasycznych powłok cynkowych. Odporność korozyjna Galfanu jest 2-3 razy wyższa we wszystkich środowiskach korozyjnych w porównaniu z klasyczną powłoką cynkową. Powłoka ta posiada także znacznie lepsze od cynkowej właściwości mechaniczne [235, 236]. Obecnie, ogniowe pokrywanie stali Galfanem realizuje się głównie w procesach ciągłych, metodą Sędzimir. Zastosowanie Galfanu do pokrywania elementów konstrukcji stalowych w procesach nieciągłych, napotyka na trudności związane z doбором odpowiedniego sposobu topnikowania stali. Stosowany do kla-

sycznego cynkowania topnik składający się z chlorków cynku i amonu nie zapewnia całkowitej zwilżalności stali przez stop cynkowo-glinowy, powodując powstawanie niepokrytych obszarów stalowego podłoża [190]. Badania tego zjawiska doprowadziły do wniosku, że w trakcie reakcji klasycznego topnika ze stopem Zn-Al powstaje w temperaturze cynkowania lotny chlorek aluminium, odpowiedzialny za brak należytej zwilżalności [237].

Opracowaniu topnika odpowiedniego dla pokrywania stali Galfanem poświęcono wiele prac badawczych i opracowań patentowych. Z powodzeniem zastosowano topniki zawierające fluorki metali alkalicznych [238]. Stosowanie fluorków w praktyce przemysłowej okazało się jednak kłopotliwe z względu na silną reaktywność i toksyczność. Opracowano również nowe metody topnikowania stosujące mieszaniny $ZnCl_2$, $SnCl_2$, chlorków metali alkalicznych, organicznych soli amonowych oraz alkilamin [239] chlorków bizmutu, amonu i cynku [240], chlorków amonu i cynku [241] oraz chlorków cynku, amonu i związków organicznych z grupy alkilofenoli [242÷245].

Innego typu powłoką cynkowo-glinową, która znalazła zastosowanie w praktyce przemysłowej jest pokrycie ochronne Lavegal nakładane z kąpeli o składzie Zn-Al30-Si0,2-Mg0,2% mas. [231÷233]. Powłoka ta jest szczególnie odporna na korozję w atmosferze morskiej. Badania w komorze solnej wykazały jej 20-krotnie wyższą odporność korozyjną w porównaniu z klasyczną powłoką cynkową. Zachowuje ona także swe właściwości mechaniczne i odporność korozyjną w podwyższonej (≤ 400 °C) temperaturze [232].

6.3.2. Nikiel

Nikiel jako dodatek stopowy do kąpeli cynkowej stosowany jest głównie w celu redukcji nadmiernego wzrostu powłoki cynkowej na reaktywnych stalach krzemowych [155, 190], czyli tzw. efektu Sandelina. Nikiel dodawany w ilości 0,02% mas. skutecznie redukuje niepożądany wzrost grubości powłoki, a w ilości 0,10% mas. likwiduje go całkowicie. Inhibujący wpływ niklu polega na tworzeniu potrójnego związku międzymetalicznego Zn-Fe-Ni w obrębie fazy ζ , stanowiącego barierę dla dyfuzji cynku w głąb tej fazy i przez to hamującego jej nadmierny wzrost [246÷248]. Rozpuszczalność niklu w fazie δ_1 wynosi 2% mas., a w fazie, ζ 1% atomowy [249]. W celu zminimalizowania zużycia niklu, do sporządzania kąpeli cynkowej i uzupełniania jej składu zaleca się stosowanie hipoeutektycznego stopu Zn-Ni 0,24% mas. [250]. Dodatek niklu powoduje także wzrost adhezji pomiędzy powłoką i podłożem wywołany redukcją wzajemnego naprężenia. Efekt ten związany jest z częściowym wyparciem cynku z pierwotnej międzywarstwy Γ [251]. Cynkowanie gorącowałcowanej stali zawierającej 0,002÷0,19 % mas. Si, przy 0,15% mas. dodatku niklu do kąpeli cynkowej w temperaturze 450÷460 °C i przy czasie zanurzenia 2÷4 min., powoduje zmniejszenie grubości powłoki z 440÷310 μm dla czystego cynku do 37÷83 μm . Połysk powłoki oraz mikrostruktura międzywarstw są zależne od zawartości niklu w stali. Średnia zawartość niklu w powłoce wynosi 0,4 % mas. [252]. W wyniku wykonanych badań porównawczych, stwierdzono że odporność korozyjna powłok cynkowych otrzymanych w procesie Technigalva nie różni się od odporności klasycznych powłok cynkowych [253].

Oprócz zastosowania przy cynkowaniu stali krzemowych, nikiel w połączeniu z innymi metalami stosowany jest do poprawy różnych właściwości kąpeli cynkowej

i otrzymywanych z nich powłok ochronnych. Między innymi używany jest on również do sporządzania stopu Sn20-Al40-Si20-Ni20% mas. służącego do obniżania lepkości ciekłego cynku oraz do zmniejszania jego strat spowodowanych tworzeniem się żużła [254]. Nikiel w ilości 0,38% mas. wraz z dodatkiem tytanu 1,95% mas., żelaza 0,37% mas. i manganu 0,37% mas. stosowany jest w celu poprawy elastyczności powłoki cynkowej [255], a z dodatkiem tytanu 0,1÷2,0% mas., aluminium 0,08÷5,0% mas., magnezu 0,01÷8,0% mas. i krzemu 0,01÷3,0% mas. do ulepszenia zarówno właściwości mechanicznych jak i antykorozyjnych powłoki cynkowej [256]. Stwierdzono również, że tytan dodawany w ilości 0,0002÷0,1% mas. wraz z glinem i ołowiem powoduje znaczny wzrost przyczepności powłoki cynkowej do podłoża [257].

6.3.3. Ołów

Ołów jest zazwyczaj obecny w produkowanym hutniczo cynku. Ponadto stosuje się go w ilościach do 2% mas. jako dodatek do kąpieli cynkowej. W związku z ograniczoną wzajemną rozpuszczalnością cynku i ołowiu, w temperaturze procesu cynkowania nadmiar ołowiu osiada na dnie wanny. Jest to zjawisko pożądane ze względu na łatwiejsze usuwanie żużła dennego oraz odzyskiwanie z niego cynku [258]. Chociaż wcześniejsze prace nie stwierdzają zasadniczego wpływu ołowiu na właściwości powłok cynkowych [212] to ostatnio stwierdzono, że w zakresie stężeń do 0,2% mas. powoduje on wzrost rozmiarów ziaren wewnętrznych warstw powłoki [259, 260], a w ilości do 0,19% mas. wpływa na przyczepność powłoki [257] lub też na rozmiar oczek tzw. kwiatu [261].

6.3.4. Miedź

Wprowadzenie do kąpieli cynkowej miedzi w ilości 0,8-1,0% mas. powoduje wzrost grubości otrzymywanych powłok i zwiększa ich odporność korozyjną [262, 263]. W Polsce badano wpływ miedzi dodawanej w ilości 0,2-0,9% mas. do ciekłego cynku zawierającego ponadto kadm (0÷0,15% mas.) i glin (0,05÷0,06% mas.) na jakość otrzymywanych powłok ochronnych [264, 265]. Na podstawie badań korozyjnych oraz oceny właściwości mechanicznych tych powłok wykazano, że powłoki o składzie Zn-Cu z dodatkiem 0,2% mas. Cd, i 0,1% mas. Al mają właściwości porównywalne do powłok zawierających w swym składzie zwiększoną zawartość kadmu. Wykazano również, że dodatek miedzi w ilości 0,655% mas. powoduje obniżenie lepkości kąpieli, a przez to zmniejszenie grubości nakładanych powłok [265, 266] oraz, że dodatek miedzi w ilości 0,05÷1,5% mas. powoduje zwiększenie odporności korozyjnej takich powłok [261].

6.3.5. Kadm

Dodatek kadmu do kąpieli cynkowej w zakresie 0,5÷1,0% mas. powoduje wzrost prędkości reakcji ciekłego cynku ze stałą i przesunięcie liniowego zakresu przebiegu reakcji w stronę niższych temperatur [267]. Wykazano, że kadm wprowadzany do kąpieli cynkowej w ilości do 0,1% mas. poprawia odporność korozyjną otrzymywanych powłok [263, 264], a stosowany w ilości do 0,1% mas. z cyną (do 0,1% mas.) i glinem (do 0,05% mas.) pozytywnie wpływa na ich właściwości mechaniczne [267].

6.3.6. Mangan

Mangan dodawany do kąpielii cynkowej w ilości 0,55% mas. powoduje powstawanie zwartych faz δ_1 i ζ i wpływa na procesy dyfuzyjne na ich granicy. Dodatek manganu obniża także perytektyczną temperaturę powstawania kruchej fazy ζ , poprawiając przez to znacznie odporność powłoki na łuszczenie się [268, 269]. W praktyce przemysłowej dodatek manganu stosowany jest w połączeniu z innymi metalami w celu poprawy ochronnych właściwości powłok cynkowych [255, 256].

6.3.7. Krzem

Małe dodatki (0,025÷0,35% mas.) krzemu do czystej kąpielii cynkowej zawierającej glin w ilości 0,1÷0,2% mas. nie wpływają na właściwości otrzymywanych powłok [155]. Pozytywny wpływ dodatku krzemu na jakość powłok zaznacza się dopiero przy wyższej zawartości Al w kąpielach, ~5% mas. Stwierdzono, że krzem dodawany do kąpielii 0,01% mas. dodatnio wpływa na wzrost i strukturę powłoki typu Galfan [270]. Dodatek 0,2% krzemu stymuluje bardzo dobrą odporność korozyjną powłoki typu Lavegal [231÷233].

Ponadto krzem stosowany jest w połączeniu z metalami takimi jak tytan, cyrkon, niob, miedź i miszmetal lantanowców do modyfikacji powłok otrzymywanych z kąpielii zawierającej glin w ilościach 25÷75% mas. [266, 271].

6.3.8. Magnez

Magnez dodawany w ilości do 0,65% mas. do kąpielii cynkowej powoduje zwiększenie grubości otrzymywanych powłok. Dalsze zwiększenie zawartości magnezu powoduje zmniejszenie ich grubości [272]. Stwierdzono, że dodatek magnezu może korzystnie wpływać na jakość powłok cynkowych pod warunkiem, że jego ilość jest ściśle kontrolowana i dobierana do składu kąpielii [155]. Ustalono, że dodatek magnezu w ilości 0,005÷0,25% mas. wraz z glinem stosowanym w ilości 0,2÷2% mas. zapobiega międzykrystalicznej korozji powłoki [273]. Wykazano pozytywny wpływ dodatku magnezu w ilości 0,1% mas. na odporność korozyjną powłoki typu Galfan [274]. W połączeniu z innymi metalami magnez używany jest w celu ulepszenia różnych właściwości powłok cynkowych [275÷277]. Można stwierdzić, że w zdecydowanej większości przypadków dodatek magnezu służy do poprawy odporności korozyjnej powłok otrzymywanych z kąpielii zawierających glin w ilości 0,1÷5% mas.

6.3.9. Cyna i antymon

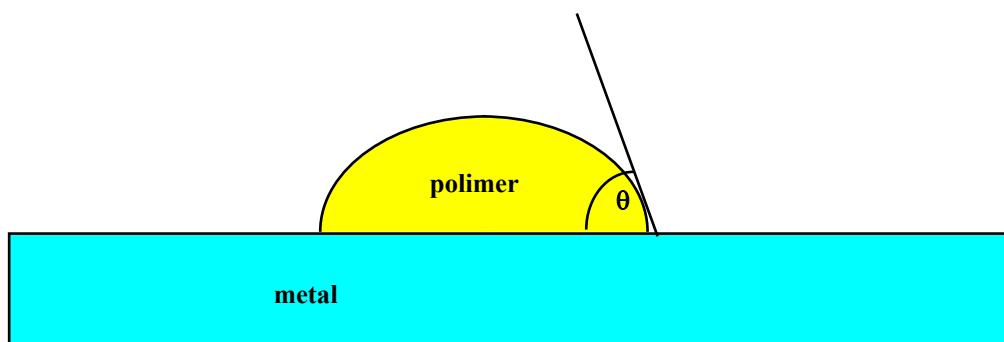
Cyna i antymon dodawane są do kąpielii cynkowych głównie w celu poprawienia zewnętrznego wyglądu powłok [155]. Oba pierwiastki tworzą z cynkiem mieszaniny eutektyczne, które krystalizując powodują powstawanie na zewnętrznej warstwie powłoki tzw. kwiatu [278]. Badania wpływu dodatku antymonu w ilości do 3,55% mas. do cynku w procesie zanurzeniowego cynkowania stali krzemowych wykazały, że przyczepność otrzymywanych tą metodą powłok cynkowych była znacznie obniżona przy nieznacznym wzroście odporności korozyjnej [279]. Cyna wraz z innymi dodat-

kami stosowana jest także w celu otrzymania powłok o ulepszonych właściwościach antykorozyjnych i mechanicznych [254, 275].

W badaniach własnych podjęto próbę zwiększenia odporności korozyjnej klasycznej, zanurzeniowej powłoki cynkowej poprzez modyfikację składu chemicznego kąpieli stopami PA2 (Al, Mg, Mn) i PA6 (Al, Cu, Mg, Mn i Si). Stopy te zawierają metale, które wg. danych literaturowych korzystnie wpływają na odporność korozyjną powłok cynkowych.

7. ADHEZJA POWŁOK LAKIEROWYCH DO POWIERZCHNI CYNKU

Walory ochronne powłok lakierowych obok właściwego im działania barierowego i inhibitującego w znacznej mierze zależą od ich przyczepności (adhezji) do metalowego podłoża. Adhezja na granicy faz: powłoka lakierowa – cynk, zachodzi przede wszystkim dzięki słabym oddziaływaniom molekularnym pomiędzy reaktywnymi grupami funkcyjnymi polimeru powłoki a metalem podłoża. Siły takie działają tylko na bardzo małych odległościach do ok. 5 nm i maleją proporcjonalnie do 6 potęgi odległości pomiędzy obu stykającymi się fazami [280]. Aby osiągnąć tak dokładne zbliżenie powłoki do metalu podłoża, a przez to umożliwić powstanie odpowiedzialnych za zjawisko adhezji wzajemnych oddziaływań chemicznych i fizycznych, nakładana farba powinna bardzo dobrze zwilżać powierzchnię metalu. Zjawisko zwilżania ciała stałego przez ciecz jest przedmiotem szeregu publikacji [281÷283]. Zależy ono w głównej mierze od wzajemnych relacji pomiędzy energią powierzchniową ciała stałego i napięcia powierzchniowego cieczy. Powierzchnia każdego ciała posiada pewną energię swobodną zwaną także napięciem powierzchniowym. W przypadku cieczy napięcie powierzchniowe powoduje minimalizację powierzchni zewnętrznej, tzn. dążenie do przyjmowania przez objętość cieczy kształtu maksymalnie zbliżonego do kuli. Nałożona na podłoże kropla farby będzie więc dążyć do jak najmniejszej powierzchni kontaktu z podłożem (rys. 7.1) [281].



Rys. 7.1. Kąt zwilżania θ [281]

Natomiast energia powierzchniowa ciała stałego będzie dążyć do zmniejszania jego swobodnej powierzchni poprzez pokrywanie jej zwilżającą cieczą. Jeśli wartość

swobodnej energii powierzchniowej podłoża względem powietrza oznaczymy jako γ_s , napięcie powierzchniowe cieczy względem powietrza jako γ_c , a napięcie międzyfazowe cieczy i podłoża jako γ_{sc} i potraktujemy te wielkości jako wektory (rys. 7.1), to zakładając stan równowagi występujący w układzie sił otrzymamy tzw. równanie Younga:

$$\gamma_s = \gamma_{sc} + \gamma_c \cdot \cos \theta \quad (7.1)$$

Kąt θ jest wielkością charakteryzującą zjawisko zwilżalności. Jeśli powierzchnia ciała stałego jest doskonale zwilżana przez ciecz, wtedy kąt θ przyjmuje wartość zerową, tzn. $\cos \theta = 1$. Aby osiągnąć dobrą zwilżalność metalowego podłoża przez farbę, to energia powierzchniowa metalu musi być znacznie wyższa od napięcia powierzchniowego farby. Dobra zwilżalność podłoża metalowego przez farbę jest warunkiem koniecznym, lecz niewystarczającym dla zaistnienia zjawiska adhezji na granicy faz powłoka lakierowa-metal.

Złożony charakter jednoczesnego wpływu wielu różnych czynników oraz brak jednoznacznych metod pomiaru sił działających na granicy faz polimer-metal, doprowadziły do powstania kilku teorii tłumaczących zjawisko adhezji powłok lakierowych do metalowego podłoża:

- Adhezja mechaniczna jest wynikiem mikrozakotwiczeń utwardzonego polimeru w nierównościach powierzchni metalu. Według Bartha [284] w zjawisku adhezji mechanicznej dużą rolę odgrywa tzw. „efekt przyssawki”, powstający w wyniku zamknięcia przez utwardzający się, zwłaszcza w podwyższonej temperaturze polimer, pewnej objętości powietrza w nierównościach występujących na chropowatej powierzchni metalu. Po ostygnięciu warstwy utwardzonego polimeru, zamknięte w porach i wżerach powietrze redukuje swoją objętość i działa jako szereg mikrokomór próżniowych, przysysających powłokę na odległość umożliwiającą wystąpienie oddziaływań molekularnych. Ten typ adhezji występuje głównie w przypadku powłok nakładanych na powierzchnię stali poddanej obróbce strumieniowo-ściernej.
- Adhezja adsorpcyjna [285, 286] zakłada, że wytworzenie wiązań adhezyjnych jest wynikiem uprzedniej adsorpcji cząstek polimeru na powierzchni metalu. Efekt ten powoduje zbliżenie obu faz na odległość umożliwiającą powstanie oddziaływań Van der Waalsa, utworzenie wiązań wodorowych, a nawet wiązań chemicznych pomiędzy chronionym metalem, a spoiwem reaktywnej farby. Adhezja taka zachodzi głównie w przypadku malowania metali kolorowych (Zn, Cu, Al), których powierzchnia została uprzednio poddana odpowiedniej obróbce chemicznej lub elektrochemicznej polegającej na wytworzeniu specjalnych warstw powierzchniowych zdolnych do reakcji ze spoiwami farb gruntowych.
- Adhezja elektrostatyczna [286] odnosi się do powłok lakierowych nakładanych na powierzchnię stali bezpośrednio po jej obróbce strumieniowo-ściernej. Obróbka taka, oprócz właściwego przygotowania powierzchni stali przed malowaniem, powoduje wzbudzenie na powierzchni metalu swobodnych elektronów, a przez to jej elektrostatyczne naładowanie. Zgodnie z tą teorią następuje przyciąganie się granicznych warstw powłoki i metalu, na skutek występowania na nich różnoimiennych ładunków elektrycznych. Efekt taki ma prak-

tyczne znaczenie dla powłok lakierowych nakładanych do 6 godzin po wykonanej obróbce powierzchniowej. Po takim czasie stan wzbudzenia elektronów na powierzchni stali zanika.

- Adhezja dyfuzyjna [288, 289] dotyczy wzajemnej przyczepności kolejno nakładanych warstw powłok lakierowych. Teoria ta zakłada, że wzajemne oddziaływanie, przylegających do siebie warstw polimerów powoduje wzajemną dyfuzję międzyfazową makrocząsteczek i ich fragmentów. Po utwardzeniu się obu warstw polimerów fragmenty łańcucha, które przeniknęły w głąb obu faz powodują scalanie się całej powłoki. Jednocześnie możliwe jest wtedy występowanie oddziaływań molekularnych różnych grup funkcyjnych polimeru.

W praktyce antykorozyjnego zabezpieczania konstrukcji metalowych największe znaczenie ma malowanie powierzchni dwóch metali tj. stali i cynku, a właściwie stali ocynkowanej. Stal cechuje się dużą energią powierzchniową 1880 dyn/cm [289] korzystnie wpływającą na zwilżanie jej powierzchni przez nakładaną farbę. Poza tym bardzo często przed malowaniem jest ona poddawana obróbce strumieniowo-ściernej, która obok znacznego rozwinięcia powierzchni, umożliwia wystąpienie zjawisk związanych z adhezją mechaniczną i elektrostatyczną. Ponadto, niemal natychmiast po dokonanej obróbce strumieniowo-ściernej powierzchnia stali pokrywa się cienką dobrze przyczepną, niewidoczną gołym okiem warstwą tlenków żelaza, bardzo korzystnie wpływającą na wartość adhezji nakładanych powłok lakierowych. Warstwa taka wydatnie zwiększa (do kilku tysięcy J/m^2) energię powierzchniową stalowego podłoża, w odróżnieniu od grubej warstwy powstającej w dłuższym okresie czasu luźno związanej rdzy [290, 291]. Ponieważ wielkość napięcia powierzchniowego powszechnie stosowanych farb zawiera się w przedziale $30\text{--}70 \text{ J/m}^2$ malowanie powierzchni stali nie napotyka na trudności związane z właściwą zwilżalnością podłoża przez farbę.

W porównaniu ze stalą, cynk (powłoki cynkowe na stali) charakteryzuje się zdecydowanie niższą wartością energii powierzchniowej wynoszącą, ok. 755 J/m^2 [289]. Ponadto amfoteryczny charakter cynku jest przyczyną powstawania tzw. „mydeł cynkowych” wskutek reakcji tego metalu z substancjami błotowórczymi niektórych farb, a w szczególności ze spoiwami olejnymi i ftalowymi. Powstające „mydła” tworzą warstwę rozdzielającą na granicy faz polimer-metal, powodując całkowity brak przyczepności powłoki lakierowej do powierzchni cynku. Z tego powodu wszystkie farby oparte na bazie spoiw olejnych i ftalowych nie mogą być stosowane do malowania powierzchni tego metalu. Brak należytej adhezji może być także spowodowany obecnością na antykorozyjnie zabezpieczanej powierzchni cynku, zazwyczaj bardzo słabo przyczepnych produktów jego korozji atmosferycznej tzw. „białej rdzy”. Wszystkie te względy powodują, że poznanie natury oddziaływań fizyko-chemicznych, występujących na granicy faz powłoka lakierowa-powierzchnia cynku, ma szczególne znaczenie teoretyczne i praktyczne. Obecnie najbardziej efektywnym sposobem antykorozyjnego zabezpieczania powierzchni stali jest pokrycie jej ogniwą powłoką cynkową, dodatkowo malowaną odpowiednio dobranym zestawem farb. Ten sposób antykorozyjnego zabezpieczania stali nosi nazwę systemu DUPLEX. Dobra adhezja powłoki lakierowej do powierzchni cynku ma decydujące znaczenie dla odporności korozyjnej całego systemu powłok typu DUPLEX.

W części doświadczalnej niniejszej pracy podano własną metodę badania adhezji powłoki lakierowej do powierzchni cynku.

8. BADANIA WŁAŚCIWOŚCI OCHRONNYCH POWŁOK LAKIEROWYCH

Obecnie, do badań, oceny i doboru lakierowych systemów powłok ochronnych stosuje się normę PN-EN ISO 12944:2001 ark. 5 i 6. Zgodnie z wymaganiami tej normy, powłoki lakierowe przewidziane do długotrwałego zabezpieczania konstrukcji stalowych lub stalowych-ocynkowanych (powyżej 15 lat), nie powinny wykazywać żadnych zmian korozyjnych i destrukcyjnych po 480 godzinach narażenia w komorze solnej wg PN-ISO 7253:2000 dla kategorii korozyjności atmosfery C3, po 720 godzinach dla kategorii C4 i 1440 godzinach dla kategorii C5. Norma ta zakłada także minimalną wartość adhezji powłok lakierowych 5 MPa do stalowego podłoża oraz 4 MPa do powierzchni cynku.

Ponadto, do oceny jakości powłok lakierowych przeznaczonych do zabezpieczeń konstrukcji metalowych, eksploatowanych w środowiskach atmosferycznych są stosowane następujące znormalizowane metody badań:

- w komorze klimatycznej z promieniowaniem UV wg PN-EN ISO 11341:2001,
- w komorze z wilgotnym SO₂ wg PN-EN ISO 3231:2000,
- w komorze z ciągłą kondensacją pary wodnej wg PN-EN ISO 6270:2001,
- badania odporności na oddziaływanie cieczy wg PN-EN ISO 2812:2001.

Na podstawie wieloletnich doświadczeń własnych stwierdzono, że dla właściwego doboru powłok lakierowych przeznaczonych do eksploatacji w naturalnych środowiskach atmosferycznych, praktyczne znaczenie mają, obok badań w komorze solnej, dwie pierwsze z wyżej wymienionych metod tj.:

- badania, w komorze klimatycznej z promieniowaniem UV, pozwalające na określenie odporności powłok na destrukcyjne działanie promieniowania słonecznego i wody,
- badania, w komorze z atmosferą, wilgotnego SO₂ są pomocne w selekcji powłok lakierowych przeznaczonych do eksploatacji w silnie zanieczyszczonych środowiskach miejskich i przemysłowych.

Dla pełnej oceny walorów ochronnych powłok lakierowych koniecznym jest, oprócz prób korozyjnych, zbadanie całego zespołu ich właściwości fizyko-mechanicznych tj.: grubości, przyczepności, elastyczności, tłoczności, twardości względnej, ścieralności oraz odporności na zarysowanie i uderzenie. Badania te wykonuje się zgodnie z następującymi normami:

- badania grubości powłok wg PN-EN ISO 2808:2000 Metoda magnetyczna,
- badanie przyczepności wg PN-EN ISO 4624:2004 Próba odrywania,
- badanie przyczepności wg PN-EN ISO 2409:1999 Metoda siatki nacięć,
- badanie elastyczności wg PN-EN ISO 1519:2002 Metoda zginania na sworzniach,
- badanie tłoczności wg PN-EN ISO 1520:2002 Metoda Erichsena,
- badanie twardości względnej PN-EN ISO 1522:2001 Metoda Pesoza,
- badanie ścieralności wg PN-EN ISO 7784-2:2000 Metoda Tabera,

- badanie odporności na zarysowanie PN-EN ISO 1518:2000,
- badanie odporności na uderzenie PN-EN ISO 6272:1999.

Powłoki lakierowe stosowane do antykorozyjnego zabezpieczania konstrukcji stalowych eksploatowanych w warunkach atmosferycznych, obok innych czynników środowiskowych, w głównej mierze narażone są na oddziaływanie promieniowania słonecznego, a zwłaszcza jego wysokoenergetycznej składowej, tj. promieniowania ultrafioletowego. Odporność powłok lakierowych na destrukcyjne oddziaływanie promieniowania UV zależy głównie od rodzaju stosowanych substancji błonotwórczych, odbijających promieniowanie UV pigmentów barierowych (ekranujących) oraz od dodatków specjalnych, w tym fotostabilizatorów neutralizujących działanie promieniowania słonecznego. Docierające do powierzchni ziemi światło słoneczne składa się z promieniowania podczerwonego (IR), widzialnego (VIS) i promieniowania ultrafioletowego, głównie UV-A (315÷400 nm.) oraz małej ilości UV-B (280÷315 nm). Promieniowanie o podobnej charakterystyce, stosowane jest obecnie w komorach klimatycznych z lampą ksenonową (znormalizowane metody badań). Z całego zakresu promieniowania słonecznego, jedynie promieniowanie UV posiada energię dostatecznie wysoką, aby powodować zmiany destrukcyjne w powłokach lakierowych.

Malejące ochronne działanie warstwy ozonowej powoduje stały wzrost zawartości promieniowania UV-B w świetle słonecznym.

Jednocześnie stwierdzono, że nowej generacji powłoki lakierowe, a zwłaszcza powłoki poliuretanowe, charakteryzujące się wysoką odpornością na oddziaływanie światła słonecznego, nie wykazują znaczących zmian destrukcyjnych po przyspieszonych badaniach w komorach klimatycznych, które jako źródło promieniowania UV stosują lampy ksenonowe.

W celu dokonywania właściwej oceny i selekcji powłok lakierowych, o podwyższonej odporności na oddziaływanie promieniowania UV, opracowano własną metodę przyspieszonych badań, o znacznie podwyższonej energii napromienienia. W metodzie tej zastosowano komorę klimatyczną (rys. 15.1), wyposażoną w lampy rtęciowo-kwarcowe, emitujące wysokoenergetyczne promieniowanie UV, z udziałem promieniowania UV-C (180÷280 nm). Zastosowana metodyka badań pozwala na właściwą ocenę trwałości, badanych różnych typów powłok lakierowych po względnie krótkim czasie ich narażania. Jednocześnie metoda ta umożliwia właściwą ocenę skuteczności działania, zastosowanych w powłokach lakierowych fotostabilizatorów i pigmentów ekranujących..

Wykonane badania własne wykazały, że nowoczesne systemy powłok farb epoksydowo-poliuretanowych praktycznie nie wykazują zmian korozyjnych po wykonanych, znormalizowanych badaniach w komorze solnej. W celu właściwej oceny i selekcji lakierowych systemów ochronnych o wysokiej odporności korozyjnej opracowano własną metodą badań polegającą na narażaniu próbek w aerozolu solanki o specjalnie dobranym składzie i dobowym cyklu narażeń (tzw. test specjalny). W oparciu o tę metodę badań korozyjnych dokonano oceny odporności korozyjnej wielu nowoczesnych lakierowych systemów epoksydowo-poliuretanowych, których selekcja w wyniku badań w znormalizowanych komorach okazała się niemożliwa. Opis opracowanych własnych metod badawczych oraz wyniki wykonanych badań podano w rozdziale 15 części doświadczalnej niniejszej pracy.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

9. KOROZYJNA AGRESYWNOSĆ ATMOSFERY

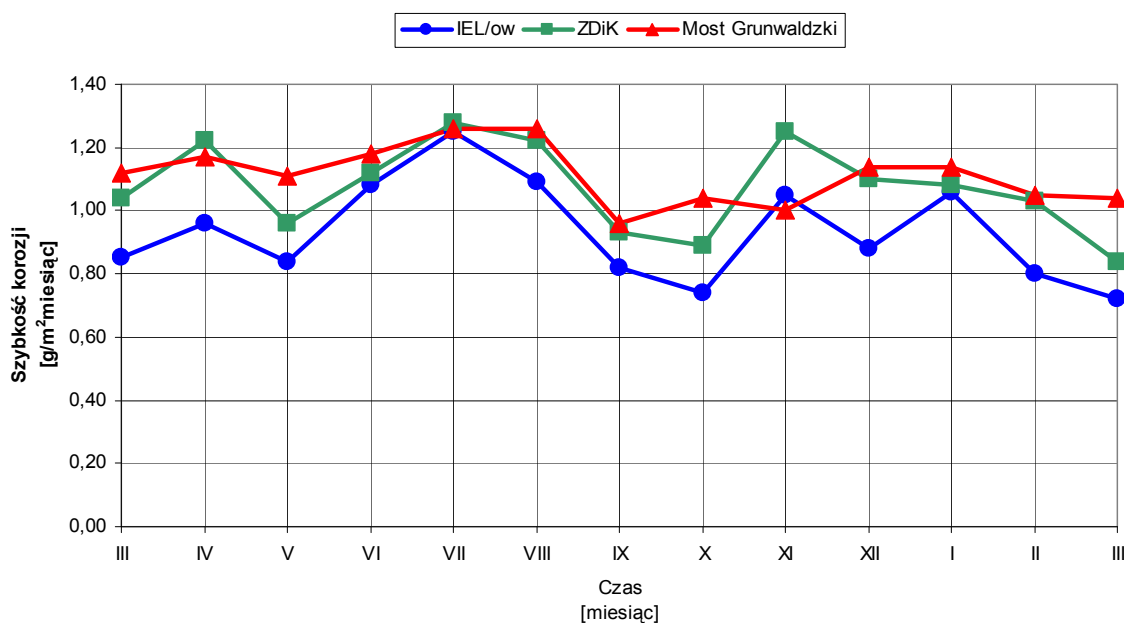
9.1. Korozyjność atmosfery na terenie miasta Wrocławia

Badania korozyjnej agresywności środowiska atmosferycznego na terenie miasta Wrocławia miały na celu klasyfikację korozyjności atmosfery, jako przykładowej, typowej atmosfery aglomeracji miejsko-przemysłowej. Określenie korozyjnej agresywności środowiska atmosferycznego jest (zgodnie z obowiązującymi normami: PN-EN ISO 12944-1÷8:2001, PN-EN ISO 12500:2000) konieczne w celu doboru optymalnych metod antykorozyjnego zabezpieczania konstrukcji stalowych. Do badań zostały wytypowane następujące miejsca pomiarowe na terenie miasta Wrocławia:

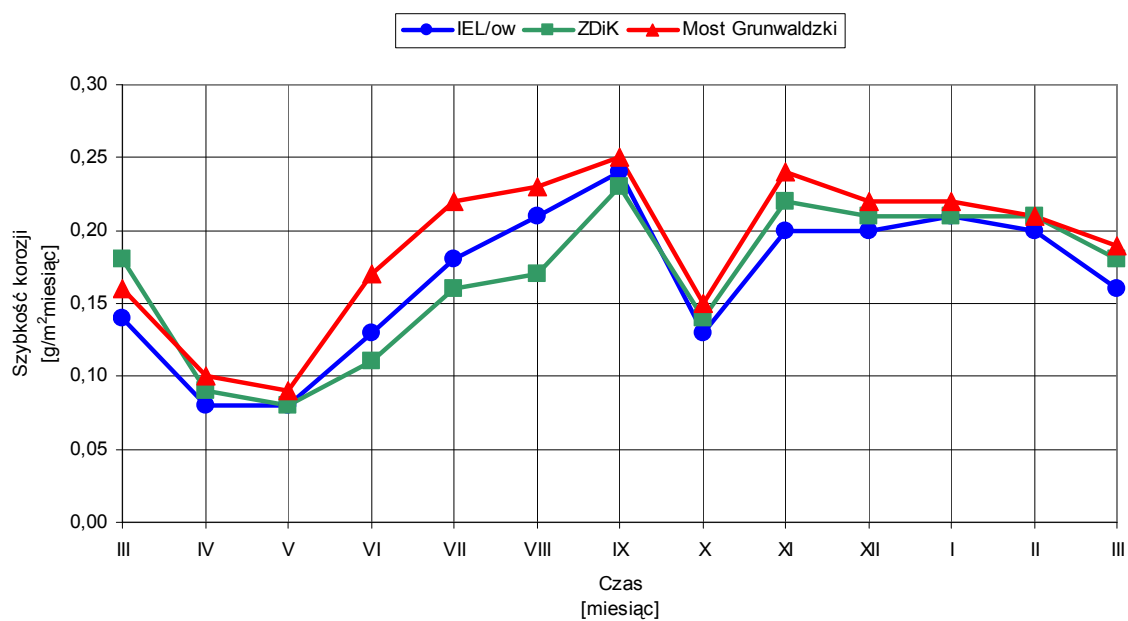
- Stacja korozyjna znajdująca się na terenie Instytutu Elektrotechniki we Wrocławiu. Stacja ta znajduje się w pobliżu jednej z głównych ulic Wrocławia o dużym natężeniu ruchu kołowego, w środowisku atmosferycznym o korozyjności odpowiadającej atmosferze miejsko-przemysłowej.
- Na terenie Zakładu Dróg i Komunikacji we Wrocławiu. Teren ten usytuowany jest w bezpośrednim sąsiedztwie elektrociepłowni Wrocław, opalanej węglem kamiennym, co w okresie jesienno-zimowym powoduje podwyższoną zawartość SO₂, chlorków i pyłów.
- Na platformie rewizyjnej mostu Grunwaldzkiego, na wysokości 2 metrów od lustra wody. Miejsce to jest narażone na oddziaływanie atmosfery miejsko-przemysłowej o podwyższonej wilgotności względnej powietrza.

Szybkość korozji metali mierzono w okresie od marca 2002 do lutego 2003, po każdym miesiącu ekspozycji. Jednocześnie w tych samych miejscach pomiarowych określano szybkość korozji metali po 3, 6, 9 i 12 miesiącach ciągłej ekspozycji. Badania dla każdego rodzaju metalu wykonywano na 5 próbkach testowych [292÷295]. Jednocześnie w tych samych miejscach pomiarowych oznaczano stężenia SO₂, chlorków i pyłów jako podstawowych promotorów korozji atmosferycznej.

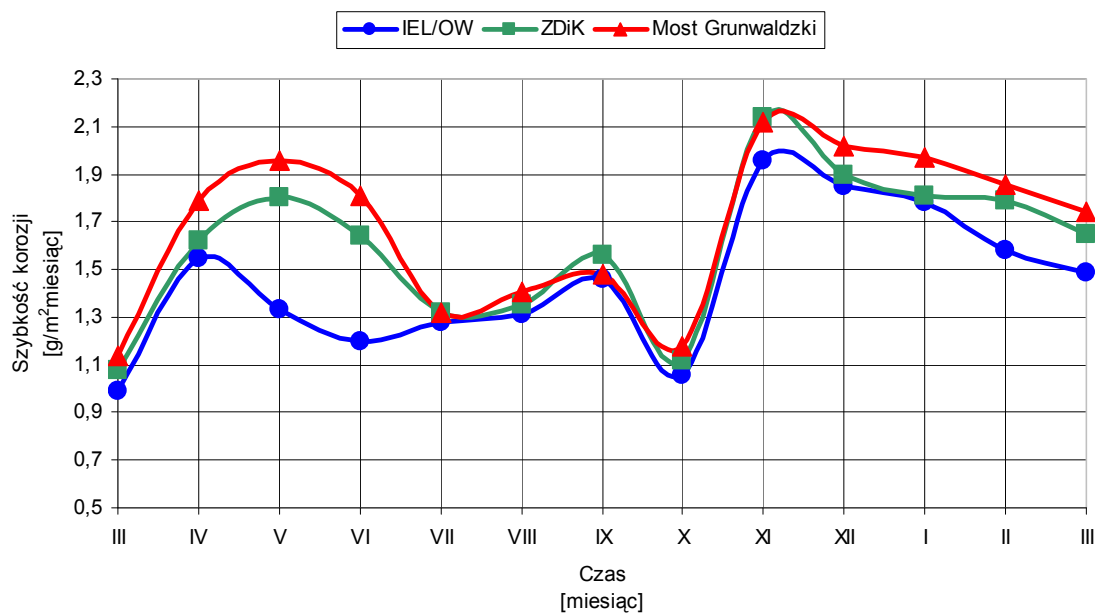
Wyniki badań szybkości korozji metali mierzonej każdorazowo po 1-miesięcznym czasie ekspozycji pokazano na rysunkach 9.1 ÷ 9.4 [293, 294].



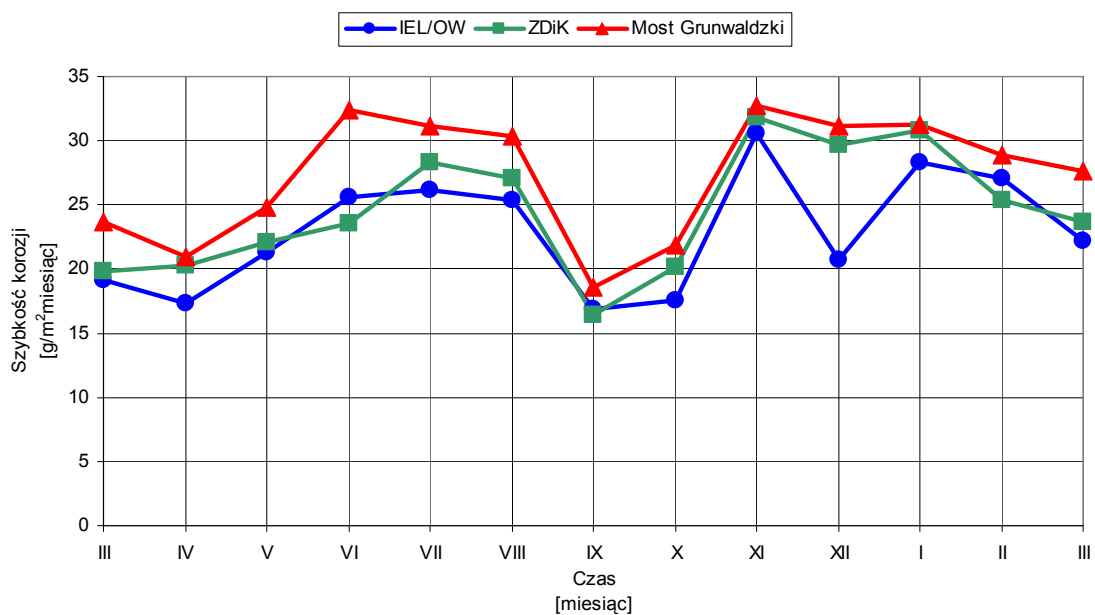
Rys. 9.1. Szybkość korozji miedzi mierzonej w cyklach miesięcznych w okresie od marca 2002 do lutego 2003 [293, 294]



Rys. 9.2. Szybkość korozji aluminium, mierzonej w cyklach miesięcznych w okresie od marca 2002 do lutego 2003 [293, 294]

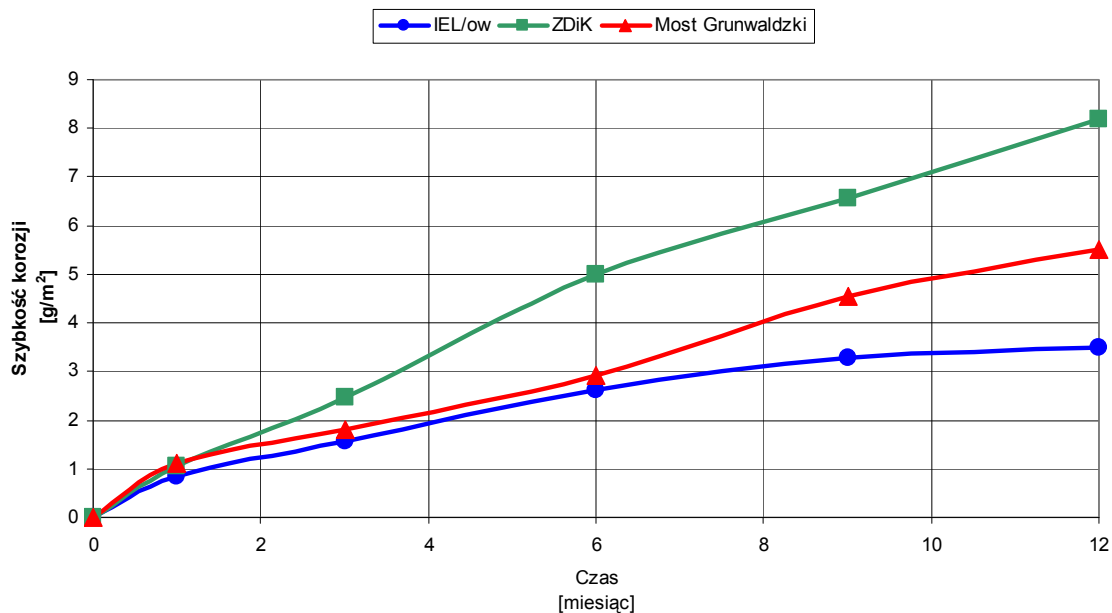


Rys. 9.3. Szybkość korozji cynku, mierzona w cyklach miesięcznych w okresie od marca 2002 do lutego 2003 [293, 294]

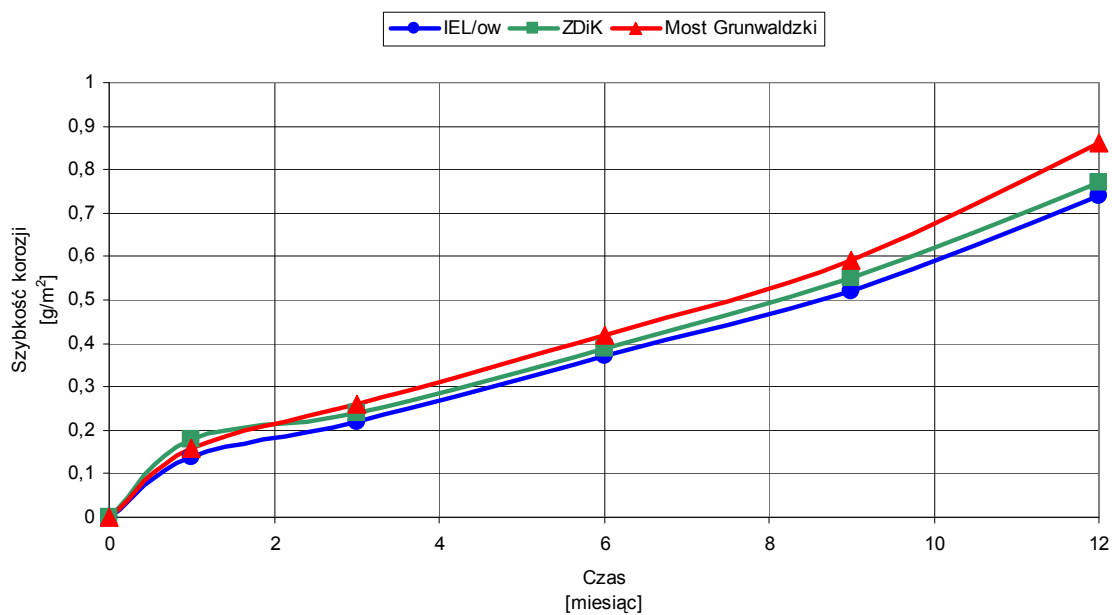


Rys. 9.4. Szybkość korozji stali mierzona w cyklach miesięcznych w okresie od marca 2002 do lutego 2003 [293, 294]

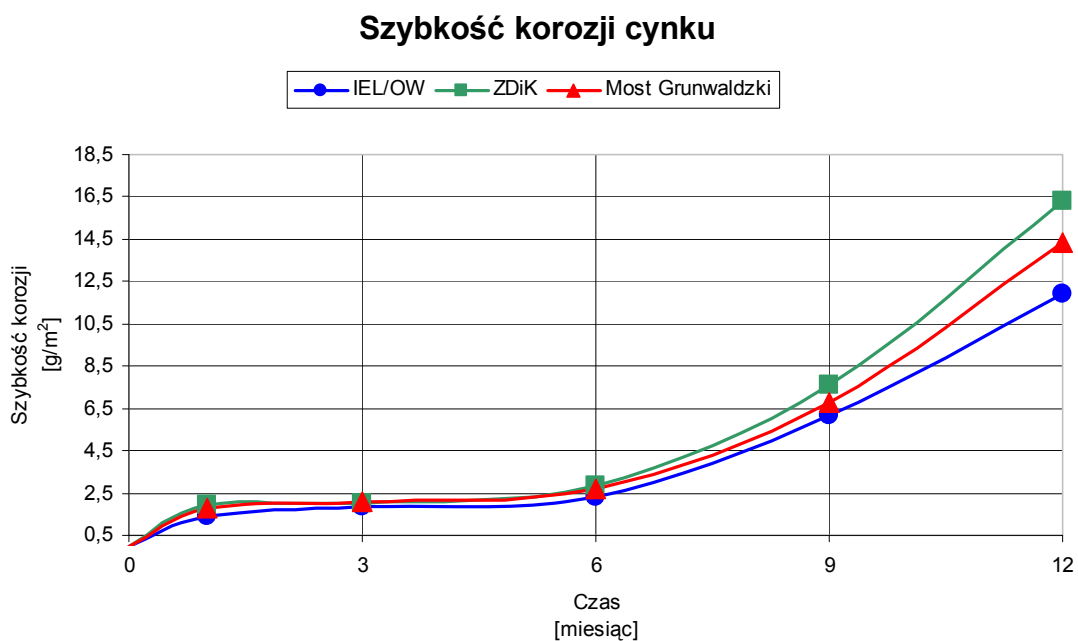
Wyniki badań szybkości korozji metali ekspozowanych w sposób ciągły, w miejscach pomiarowych w czasie 1, 3, 6, 9 i 12 miesięcy pokazano na rysunkach 9.5 ÷ 9.8.



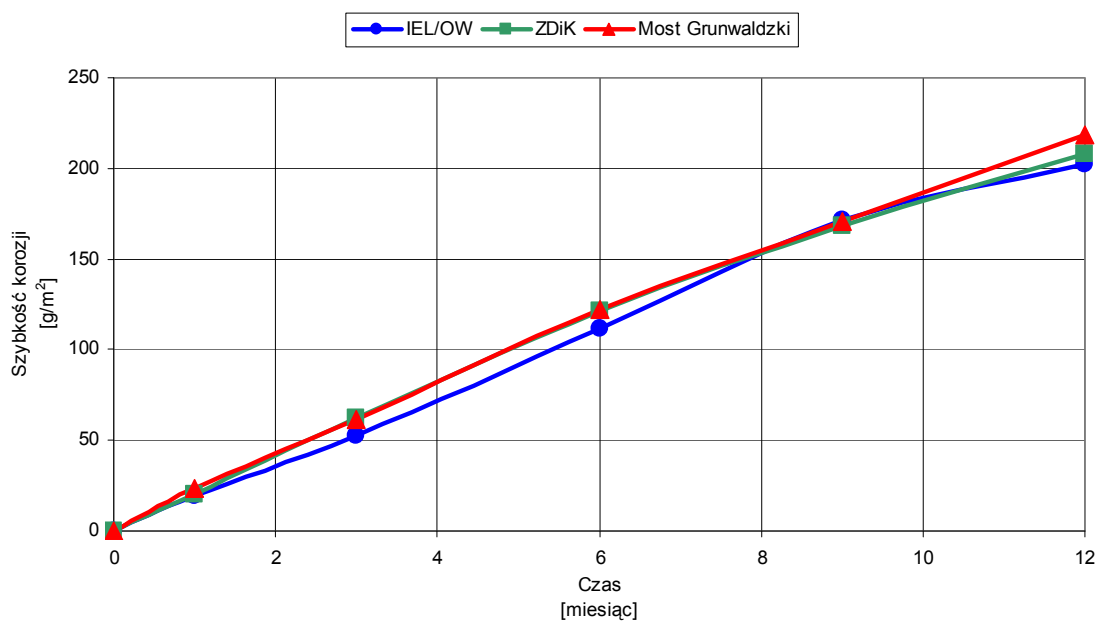
Rys. 9.5. Szybkość korozji miedzi mierzonej po czasie 1, 3, 6, 9 i 12 miesięcy ekspozycji w okresie od marca 2002 do lutego 2003 [293, 294]



Rys. 9.6. Szybkość korozji aluminium, mierzonej po czasie 1, 3, 6, 9 i 12 miesięcy ekspozycji w okresie od marca 2002 do lutego 2003 [293, 294]



Rys. 9.7. Szybkość korozji cynku, mierzonej po czasie 1, 3, 6, 9 i 12 miesięcy ekspozycji w okresie od marca 2002 do lutego 2003 [293, 294]



Rys.9.8. Szybkość korozji stali, mierzonej po czasie 1, 3, 6, 9 i 12 miesięcy ekspozycji w okresie od marca 2002 do lutego 2003 [293, 294]

Wyniki pomiarów wielkości depozycji SO_2 i Cl^- oraz pyłów przedstawiono w tabelach 9.1 ÷ 9.4 [293, 294].

TABELA 9.1

Wielkość depozycji SO_2 i Cl^- na terenie stacji korozyjnej IEL/OW oraz odpowiadające im kategorie korozyjności w oparciu o wytyczne normy ISO 9223:1992 [293]

Okres badań	Wielkość depozycji SO_2 $\text{mg m}^{-2} \text{doba}^{-1}$	Kategoria korozyjności	Wielkość depozycji Cl^- $\text{mg m}^{-2} \text{doba}^{-1}$	Kategoria korozyjności
marzec 2002	37,2	P1	4,2	S1
kwiecień	22,6	P1	3,6	S1
maj	12,8	P1	2,8	S0
czerwiec	15,7	P1	3,2	S1
lipiec	11,8	P1	3,0	S1
sierpień	10,7	P1	2,2	S0
wrzesień	12,5	P1	2,3	S0
październik	18,1	P1	2,1	S0
listopad	23,2	P1	2,6	S0
grudzień	38,3	P2	4,3	S1
styczeń 2003	37,7	P2	4,4	S1
luty	34,2	P1	3,8	S1
Średnio	21,8	P1	3,5	S1

TABELA 9.2

Wielkość depozycji SO_2 i Cl^- na terenie stacji korozyjnej ZDiK oraz odpowiadające im kategorie korozyjności w oparciu o wytyczne normy ISO 9223:1992 [293]

Okres badań	Wielkość depozycji SO_2 $\text{mg m}^{-2} \text{doba}^{-1}$	Kategoria korozyjności	Wielkość depozycji Cl^- $\text{mg m}^{-2} \text{doba}^{-1}$	Kategoria korozyjności
marzec 2002	36,5	P2	6,3	S1
kwiecień	2,6,1	P1	4,1	S1
maj	11,9	P1	3,8	S1
czerwiec	17,3	P1	2,7	S0
lipiec	18,1	P1	2,4	S0
sierpień	11,6	P1	2,2	S0
wrzesień	13,2	P1	2,7	S0
październik	26,9	P1	2,9	S0
listopad	35,0	P2	3,6	S1
grudzień	39,2	P2	6,1	S1
styczeń 2003	39,6	P2	5,6	S1
luty	38,3	P2	5,9	S1
Średnio	26,1	P1	4,0	S1

TABELA 9.3

Wielkość depozycji SO₂ i Cl⁻, mierzona na moście Grunwaldzkim oraz odpowiadające im kategorie korozyjności w oparciu o wytyczne normy ISO 9223:1992 [293]

Okres badań	Wielkość depozycji SO ₂ mg m ⁻² doba ⁻¹	Kategoria korozyjności	Wielkość depozycji Cl ⁻ mg m ⁻² doba ⁻¹	Kategoria korozyjności
marzec 2002	32,1	P1	7,5	S1
kwiecień	24,3	P1	6,2	S1
maj	16,4	P1	4,9	S1
czerwiec	14,9	P1	4,6	S1
lipiec	13,0	P1	2,9	S0
sierpień	9,9	P0	3,2	S1
wrzesień	9,6	P0	4,3	S1
październik	22,7	P1	4,8	S1
listopad	21,8	P1	5,7	S1
grudzień	35,4	P2	9,8	S1
styczeń 2003	36,3	P2	8,5	S1
luty	37,4	P2	7,6	S1
Średnio	22,8	P1	5,8	S1

Wyznaczone na podstawie zmierzonych strumieni depozycji SO₂ i Cl⁻, kategorie korozyjności atmosfery wynoszą odpowiednio P1 i S1.

TABELA 9.4

Wyniki pomiarów opadu pyłów [293]

Miejsce badań	Okres badań	Wyznaczone wielkości opadu pyłów ton km ⁻² rok ⁻¹
IEL/OW	marzec-kwiecień 2002	53,5
	maj- czerwiec 2002	37,9
	sierpień-wrzesień 2002	33,1
	średnio	41,5
ZDiK	marzec-kwiecień 2002	69,7
	maj-czerwiec 2002	48,6
	sierpień-wrzesień 2002	43,8
	średnio	54,0

Wykonane pomiary wielkości opadu pyłów (tab. 9.4), wykazały na terenie IEL/OW średnią wartość zapylenia atmosfery, przy podwyższonym poziomie opadu pyłów dla terenu ZDiK, znajdującego się w bezpośrednim sąsiedztwie Elektrociepłowni Wrocław. Większe zapylenie środowiska atmosferycznego na terenie ZDiK wpływa na przyspieszenie korozji miedzi i cynku.

Szybkość korozji atmosferycznej wszystkich czterech badanych metali, mierzona w cyklach miesięcznym w okresie rocznym jest do siebie zbliżona w trzech wybranych miejscach pomiarowych. Stwierdzono jedynie nieco wyższą szybkość korozji Al i stali na moście Grunwaldzkim w pobliżu lustra wody, czyli w warunkach występowania zwiększonej kondensacji wilgoci, powodującej wydłużenie czasu zwilżania powierzchni metalu.

Szybkość korozji miedzi i cynku eksponowanych na terenie ZDiK, w niektórych miesiącach była większa od wartości wyznaczonej w innych miejscach pomiarowych. Prawdopodobnie spowodowane jest to zwiększonym opadem pyłu, występującym na tym terenie.

Na podstawie wykonanych pomiarów stwierdzono, że agresywność korozyjna środowisk atmosferycznych dla wszystkich trzech miejsc pomiarowych w zasadzie należy do kategorii C3, wg PN-EN ISO12500:2000. Jedynie wyznaczona w cyklu rocznym na terenie ZDiK wielkość korozji cynku wskazuje na kategorie korozyjności C4. Wyniki pomiarów wielkości depozycji SO₂ oraz chlorków, potwierdziły kategorie korozyjności atmosfery, wyznaczone na podstawie pomiarów szybkości korozji metali. Wykonane badania wykazały, że korozyjność atmosfery na terenie miasta Wrocławia, należy do kategorii C3/C4.

9.2. Korozyjność atmosfery na terenie Polski

Badania korozyjnej agresywności atmosfery na terenie kraju wykonano w środowiskach: nadmorskim, przemysłowym, miejsko-przemysłowym, miejskim i wiejskim (w atmosferze umownie czystej). Badania te wykonano w latach 1997-1998 [296]. Badania szybkości korozji 4 podstawowych metali konstrukcyjnych wykonano w cyklach miesięcznych i rocznym. Próbkę badanych metali wyłożono w marcu i kwietniu 1997 roku i zdjęto w marcu i kwietniu 1998 roku. Wielkość depozycji SO₂ i chlorków mierzono w cyklach miesięcznych (marzec – kwiecień 1997 r.). Wyniki badań narażeń środowiskowych występujących na terenie kraju podano w tabeli 9.5 [296÷300].

W oparciu o powyższe badania dokonano klasyfikacji korozyjności atmosfery na terenie kraju. Wyróżniono 6 rodzajów atmosfer korozyjnych wyraźnie zróżnicowanych zarówno szybkością korozji metali jak i wielkością stężeń agresywnych zanieczyszczeń powietrza. Wobec braku obowiązujących krajowych norm dotyczących klasyfikacji korozyjności atmosfery opartej o wyniki pomiarów szybkości korozji metali, wprowadzono własną wynikającą z wieloletnich badań klasyfikację agresywności korozyjnej atmosfer. Klasyfikację tę podano w tabeli 9.6.

TABELA 9.5
Korozyjność środowisk atmosferycznych na terenie Polski [296]

Lp.	Miejsce badania	Szybkość korozyjii				Wielkość depozycji SO ₂	Wielkość depozycji Cl ⁻
			g m ⁻² m-c ⁻¹	g m ⁻² rok ⁻¹	μm rok ⁻¹	mg m ⁻² doba ⁻¹	mg m ⁻² doba ⁻¹
1	ŁAGISZA	M-1	1,61	18,12	2,03	151,3	10,2
		A-1	0,44	5,09	1,88		
		Zn	3,28	38,21	5,35		
		St3S	54,06	633,80	80,64		
2	TARNÓW	M-1	1,02	9,69	1,09	44,6	6,2
		A-1	0,34	3,08	1,14		
		Zn	1,98	18,03	2,52		
		St3S	29,28	289,30	36,81		
3	SOLINA	M-1	0,35	3,41	0,38	12,3	0,13
		A-1	0,26	2,48	0,92		
		Zn	0,81	7,51	1,05		
		St3S	16,63	154,00	19,59		
4	PUŁAWY	M-1	1,79	20,27	2,27	160,5	11,2
		A-1	0,45	5,21	1,93		
		Zn	3,39	39,92	5,59		
		St3S	58,80	689,40	87,71		
5	DUNOWO	M-1	0,42	3,84	0,43	17,5	24,6
		A-1	0,27	2,51	0,93		
		Zn	1,63	15,66	2,19		
		St3S	28,73	264,50	33,65		
6	ŻARNOWIEC	M-1	0,48	4,72	0,53	18,5	28,7
		A-1	0,29	2,89	1,07		
		Zn	1,80	17,11	2,40		
		St3S	27,77	267,80	34,07		
7	HUTA GŁOGÓW	M-1	2,05	23,74	2,66	176,8	15,9
		A-1	0,49	5,16	1,91		
		Zn	3,87	45,21	6,55		
		St3S	66,10	784,30	99,78		
8	TURÓW	M-1	1,69	19,44	2,18	162,1	11,4
		A-1	0,48	5,76	2,13		
		Zn	3,41	38,83	5,44		
		St3S	56,34	659,60	83,92		
9	WROCLAW	M-1	1,58	16,54	1,85	86,3	4,7
		A-1	0,39	4,08	1,51		
		Zn	2,16	20,11	2,83		
		St3S	49,60	433,80	67,91		

TABELA 9.6

Klasyfikacja korozyjności atmosfer na obszarze Polski [296]

Lp.	Rodzaj atmosfery	Miejsce pomiaru	Szybkość korozji metalu [$\text{g m}^{-2}\cdot\text{rok}^{-1}$]		Wielkość depozycji SO_2 i Cl^- [$\text{mg m}^{-2}\text{doba}^{-1}$]	
			St3	Zn	SO_2	Cl^-
1	Atmosfera przemysłowa o wyjątkowo silnym działaniu korozyjnym	Huta „Głogów”	600-1000	35-40	170-200	15-20
2	Atmosfera przemysłowa o silnym działaniu korozyjnym	Elektrownia „Turów”, „Łagisza”, Zakłady Azotowe-Puławy	450-600	30-35	100-170	10-15
3	Atmosfera miejsko-przemysłowa o średnim narażeniu korozyjnym	Wrocław, Tarnów - Klikowa	300-450	20-30	50-100	5-10
4	Atmosfera nadmorska o słabym zasoleniu	Żarnowiec, Dunowo	200-300	10-20	< 20	20-30
5	Atmosfera miejska i wiejska o słabym oddziaływaniu korozyjnym	Rejony miejskie i wiejskie o słabym uprzemysłowieniu	200-300	10-20	20-50	3-5
6	Atmosfera wiejska, umownie czysta	Solina	< 200	< 20	< 20	< 5

W tabeli 9.7 podano klasyfikację narażeń środowiskowych opartą na kryteriach normy PN-EN ISO 12944-2:2001.

TABELA 9.7

Kategorie agresywności atmosfery wg PN-EN ISO 12944-2:2001

Lp.	Miejsce badania	Rodzaj atmosfery	Kategoria korozyjności
1	Huta Głogów	atmosfera przemysłowa o wyjątkowo silnym działaniu korozyjnym	C-5
2	Elektrownia Łagisza Elektrownia Turów Zakłady Azotowe Puławy Wrocław	atmosfera miejsko-przemysłowa o silnym działaniu korozyjnym	C-4
3	Stacja Energetyczna Tarnów-Klikowa, Żarnowiec, Dunowo	atmosfera miejska i przemysłowa średnio zanieczyszczona	C-3
4	Solina	atmosfera z niską zawartością zanieczyszczeń, obszary wiejskie	C-2

Wyznaczona klasyfikacja korozyjności atmosfer jest w dużym stopniu zgodna z klasyfikacją podaną przez innych autorów [301÷304]. Istniejące różnice wynikają z innych lokalizacji miejsc pomiarowych i okresów wykonywania badań. Przykładem praktycznym wykorzystania tej klasyfikacji, było opracowanie zabezpieczeń linii przesyłowych WN przebiegających z reguły przez obszary o różnej agresywności środowisk atmosferycznych. W wyniku tych prac zaproponowano podział obszaru kraju na trzy strefy, wyraźnie różniące się agresywnością korozyjną atmosfery [296]:

Strefa I – atmosfera przemysłowa o wyjątkowo silnym działaniu korozyjnym (kategoria C-5) obejmująca:

- obszar całego Górnego Śląska od elektrowni Łaziska Górne do elektrowni Łagisza, okolice Częstochowy i Krakowa,
- obszar południowo-zachodniej Polski obejmujący Legnicko-Głogowskie Zagłębie Przemysłowe oraz elektrownię Turów,
- okolice dużych zakładów przemysłu chemicznego jak, Zakłady Azotowe Kędzierzyn, Tarnów, Puławy, Włocławek, Police oraz Petrochemia Płock,
- zespół elektrowni PAK (Pątnów-Adamów-Konin).

Strefa II – miejsko-przemysłowa i nadmorska o średnim narażeniu korozyjnym (kategoria C-4), obejmująca:

- duże aglomeracje miejskie i ich najbliższe okolice, a zwłaszcza Gdańsk, Szczecin, Poznań, Wrocław, Łódź, Warszawa

Strefa III – wiejska o średnim i słabym działaniu korozyjnym (kategoria C-2 i C-3), obejmująca:

- rejony nieuprzemysłowione miejskie i wiejskie [305]

10. PRODUKTY ATMOSFERYCZNEJ KOROZJI METALI

10.1. Badania składu fazowego produktów atmosferycznej korozji metali konstrukcyjnych eksploatowanych w czasie 1 roku

Zbadano skład fazowy produktów korozji metali, które powstały na powierzchni podczas 1 roku ekspozycji w warunkach atmosfery miejsko-przemysłowej (na terenie stacji korozyjnej IEL/OW) w środowisku atmosferycznym miasta Wrocławia [305, 306]. Analizę składu fazowego produktów korozji metali, wykonano na dyfraktometrze URD 6 stosując filtrowane promieniowanie lampy kobaltowej z wykorzystaniem programu komputerowego XRayan.

10.1.1. Stal węglowa

W produktach atmosferycznej korozji stali węglowej gat. St3 eksponowanej w środowisku atmosferycznym Wrocławia w czasie jednego roku, stwierdzono obecność następujących składników fazowych:

- γ -FeOOH – lepidokrokit,
- β -FeOOH – akagenit,
- δ -FeOOH – faza δ ,
- γ -Fe₂O₃ – maghemit.

Związki takie tworzą się w pierwszym okresie korozji stali zwykłej jakości w warunkach atmosferycznych.

10.1.2. Miedź

W produktach atmosferycznej korozji miedzi gat. M-1 (patynie) stwierdzono występowanie następujących składników fazowych:

- Cu₂O kupryt,
- Cu₄(OH)₆SO₄·H₂O posnjakit,
- Cu₇Cl₄(OH)₁₀·H₂O uwodniony hydroksychlorek miedzi.

Zidentyfikowane produkty atmosferycznej korozji miedzi są typowe dla ekspozycji tego metalu w warunkach zewnętrznych w środowisku miejsko-przemysłowym o znacznej zawartości SO₂ i Cl⁻.

10.1.3. Cynk

W produktach atmosferycznej korozji cynku gat. E 00 zidentyfikowano wyłącznie następujące związki chemiczne:

- ZnO tlenek cynku,
- ZnSO₄·4Zn(OH)₂ hydroksysiarczan cynku,
- 4Zn(OH)₂·ZnCl₂ hydroksychlorek cynku.

Takie produkty korozji są charakterystyczne dla cynk-patyny, w początkowym okresie jej powstawania w środowisku atmosferycznym zawierającym SO₂ i Cl⁻.

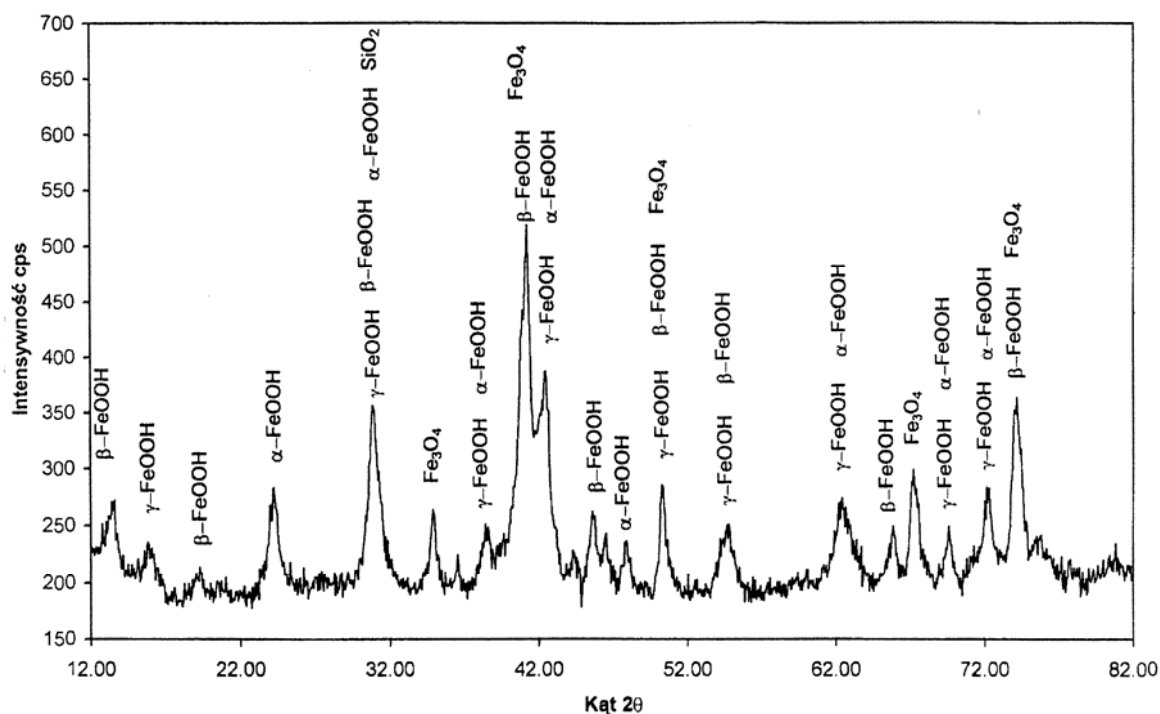
10.1.4. Aluminium

Analiza rentgenograficzna produktów korozji aluminium gat. A 1 po jego rocznej ekspozycji w warunkach atmosferycznych wykazała obecność niewielkiej ilości hy-

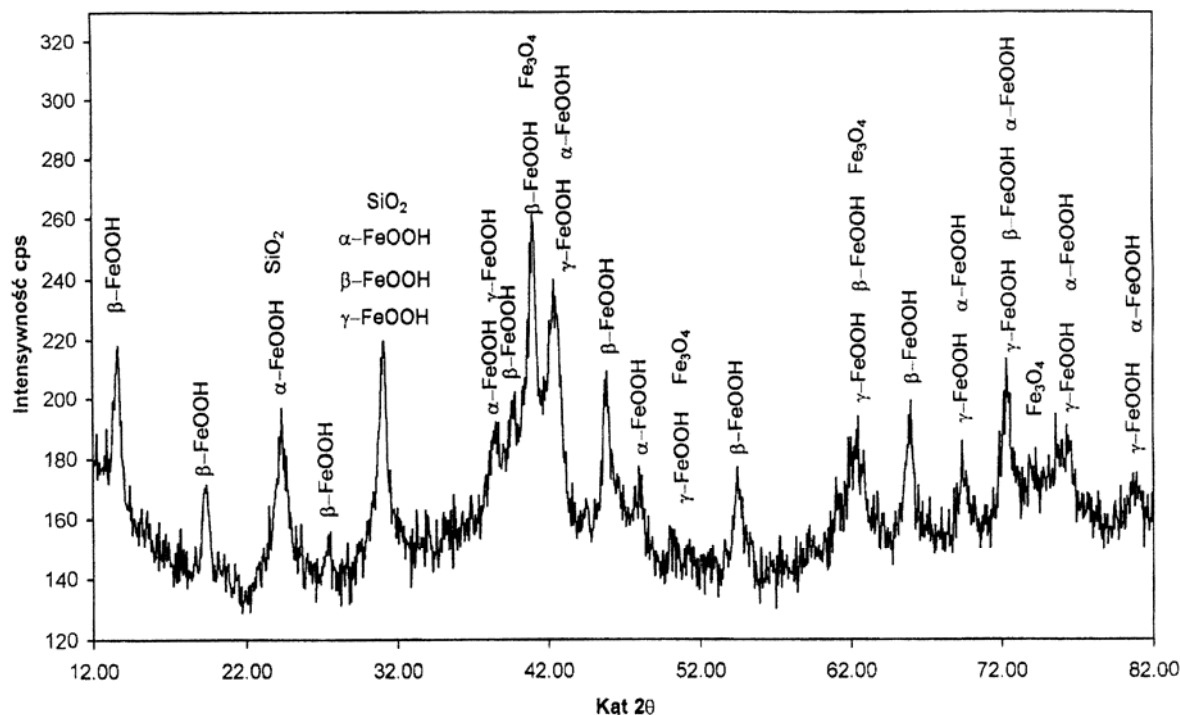
drargilitu $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ oraz związku kompleksowego o wzorze $\text{Al}_6\text{Cl}_3(\text{OH})_{15} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Związek ten nie był dotychczas identyfikowany w produktach atmosferycznej korozji aluminium.

10.2. Badania produktów atmosferycznej korozji stali konstrukcyjnych eksploatowanych w czasie 10 lat

Analizę fazową produktów atmosferycznej korozji stali wykonano na dyfrakto-metrze URD 6 stosując filtrowane promieniowanie lampy kobaltowej. Do analizy danych wykorzystano program komputerowy – XRayan. Dyfraktogramy składu fazowego produktów korozji stali konstrukcyjnej, zwykłej jakości (St 7) [305], wykonano na próbkach ok. 10-letniej rdzy (powstałej od ostatniego wymalowania renowacyjnego), pobranej z miejsc występowania korozji szczelinowej połączeń kratowych słupów linii WN (rys. 10.1) oraz z płaskiej powierzchni elementów konstrukcyjnych (rys. 10.2).



Rys. 10.1. Skład fazowy produktów, atmosferycznej, szczelinowej korozji stali [305]



Rys. 10.2. Skład fazowy produktów, atmosferycznej korozji stali [305]

Stwierdzono, że głównymi fazowymi składnikami obu badanych próbek rdzy są:

- β-FeOOH – akagenit,
- γ-FeOOH – lepidokrokit,
- α-FeOOH – getyt,
- Fe₃O₄ – magnetyt.

W oparciu o analizę otrzymanych dyfraktogramów (rys. 10.1 i 10.2) wykazano, że produkty korozji szczelinowej występującej w miejscach połączeń kratowych zawierają więcej lepidokrokitu będącego pierwotnym produktem atmosferycznej korozji stali. Ze względu na znaczną objętość molową, lepidokrokit jest odpowiedzialny za rozsadzanie śrubowych kratowych połączeń elementów konstrukcyjnych. Pozostałe składniki fazowe rdzy są do siebie zbliżone w obu badanych próbkach.

W następnym etapie badań określony zostanie skład fazowy produktów korozji metali konstrukcyjnych narażonych na działanie środowisk atmosferycznych o różni-cownej zawartości chlorków i różnym czasie zwilżania powierzchni metalu. Zjawiska takie występują między innymi na mostach stalowych podczas zwalczania gołolędy zimowej.

11. GALWANICZNA KOROZJA STYKOWYCH POŁĄCZEŃ METALI

W celu wyznaczenia intensywności korozji galwanicznej (występującej na najczęściej stosowanych w praktyce metalach konstrukcyjnych), zachodzącej w środowiskach atmosferycznych, badaniom poddano szereg różnych połączeń stykowych metali stosowanych w wyrobach przemysłu elektrotechnicznego. Badania te wykonano w naturalnym środowisku odznaczającym się szczególnie wysoką agresywnością korozyjną tj. w pomieszczeniu rozdzielni elektrycznej CW-1 Kopalni Węgla Kamiennego „Ziemowit” [307, 308, 311]. Do wyżej wymienionych prób środowiskowych, wytypowano szereg połączeń stykowych metali, obejmujących zarówno metale konstrukcyjne, jak i powłoki galwaniczne. Badaniami objęto 7 gatunków metali nieżelaznych i stal węglową (tab. 11.1) oraz powłoki galwaniczne (tab. 11.2). Wytypowane metale i powłoki galwaniczne (powszechnie stosowane w wyrobach elektrotechnicznych), zróżnicowane są pod względem, ogólnej odporności korozyjnej oraz potencjałów elektrodowych.

TABELA 11.1

Skład chemiczny badanych metali konstrukcyjnych [308]

Lp.	Rodzaj metalu	Gatunek	Składniki podstawowe [%]	Zanieczyszczenia maks. [%]
1	Miedź	M-I E	Cu min. 99,9	0,1
2	Mosiądz	M-63	Cu 62÷64; Zn 36 ÷ 38	0,5
3	Brąz krzemowy	BK-3 - 1	Si 2,8÷3,5; Mn 1,0÷1,5; Cu - reszta	1,1
4	Aluminium hutnicze	A-1	Al min. 99,5	0,5
5	Stop aluminiowy (hydronalium)	PA-2N	Mg 2,0÷2,8; Mn 0,15÷0,40; Al - reszta	0,8
6	Stop aluminiowy (dural)	PA-7	Cu 3,8÷4,0; Mg 1,2÷1,8; Mn 0,3÷ 0,9; Al- reszta	1,5
7	Cynk	EO-2	Zn min. 99,95	0,05
8	Stal węglowa	St3	C max 0,22; Mn 0,65; P.0,050; S 0,055; Si 0,12	0,5

Poszczególne zestawy stykowe wykonano przez bezpośrednie połączenie poszczególnych metali konstrukcyjnych i powłok metalicznych. Każdy pojedynczy gatunek metalu był połączony z każdym z pozostałych metali wytypowanych do badań.

TABELA 11. 2

Stosowane w badaniach powłoki galwaniczne [308]

Lp.	Rodzaj powłoki	Metal podłoża	Grubość powłoki [μm]	Oznaczenie powłoki	Oznaczenie powłoki w połączeniu stykowym
1	Cynkowa z kąpeli kwaśnej	stal	20	Fe/ Zn - b - 20 C	Zn ₂₀
2	Kadmowa z kąpeli kwaśnej	stal	20	Fe/ Cd - b - 20 C	Cd ₂₀
3	Niklowa z kąpeli KG -71	mosiądz	20	Ms/ Ni - b - 20	Ni ₂₀
4	Cynowa z międzywarstwą miedzi	mosiądz	20	Ms/ Cu/ Sn - b - 20	Sn ₂₀
5	Srebrna z kąpeli cyjankowej	mosiądz	20	Ms/ Ag - b - 20	Ag ₂₀

Skład chemiczny kąpeli do nakładania powłok galwanicznych oraz parametry procesów nakładania podano w tabeli 11.3.

Badania wykonano na płytkach metali o wymiarach 80×25×1 mm. Powłoki galwaniczne naniesiono na płytki wycięte z blachy stalowej gatunku St3 oraz mosiężnej gatunku M-63. Po odpowiednim przygotowaniu powierzchni, na próbki naniesiono badane powłoki. Powłoki cynkowe i kadmowe, naniesione z kąpeli kwaśnych, poddano procesowi chromianowania w roztworze o składzie:

- bezwodnik kwasu chromowego CrO₃ - 100 g/l,
- chlorek sodu NaCl - 25 g/l.

Czas zanurzenia: 10 s, temperatura: 18±20 °C.

Próbki testowe, eksponowano w czasie 90 dni w atmosferze kopalnianej, zgodnie z wymaganiami normy PN- ISO 8565:1999. Miejsca te stanowią najbardziej agresywne atmosferyczne środowiska korozyjne [308, 312].

Ogólne warunki środowiskowe w miejscu ekspozycji próbek były następujące:

- temperatura stała: 23±24 °C,
- wilgotność powietrza: 98±100%.

Ponadto występowało tam działanie aerozolu wód kopalnianych o bardzo wysokim stopniu mineralizacji oraz działanie agresywnych gazów (SO₂, NO₂), jak również pyłu węglowego.

Efekt korozji galwanicznej określono za pomocą dwóch wskaźników: „ag” i „bg”. Wskaźnik „ag” wyrażony w jednostkach g/m² odnosi się do metalu konstrukcyjnego, połączonego stykowo z każdym z pozostałych badanych metali, określonych w ta-

beli 11.4 jako „metale rozważane”. Dla metali tych możliwe było jednoznaczne wyznaczenie zmiany masy próbek jako skutku działania korozji stykowej. Wskaźniki korozji stykowej „ag” podane w tabeli 11.4 określają stopień wzrostu korozji „+” lub zmniejszenie korozji „-” metalu rozważanego (np. A-1) w danym środowisku, gdy pozostaje on w styku z drugim metalem np. (A-1/M-1), po odjęciu efektu korozji metalu rozważanego w tym samym środowisku, jeśli pozostaje on w styku z tym samym gatunkiem metalu (sam ze sobą) np. (A-1 / A-1).

TABELA 11.3

Skład chemiczny i parametry kąpeli stosowanych do nakładania powłok galwanicznych [308]

Rodzaj kąpeli	Skład kąpeli i stężenia składników	Temperatura [°C]	Gęstość prądu [A/dm ²]
Kąpiel do cynkowania	ZnSO ₄ ·H ₂ O - 210 g/l Na ₂ SO ₄ ·H ₂ O - 100 g/l Al ₂ (SO ₄) ₃ - 30 g/l Dekstyna - 10 g/l pH - 3,8 ÷ 4,4	18 ÷ 22	bez mieszania 1 ÷ 2 z mieszaniem 3 ÷ 5
Kąpiel do kadmowania	Siarczan kadmowy - 110 g/l Chlorek sodowy - 5 g/l Kwas borowy - 30 g/l Żelatyna - 10 g/l pH - 5 ÷ 5,5	do 40	1 ÷ 2
Kąpiel do niklowania KG- 67	Siarczan niklowy NiSO ₄ · 7 H ₂ O - 300 g/l Chlorek niklowy NiCl ₂ · 7 H ₂ O - 50 g/l Siarczan sodowy Na ₂ SO ₄ - 30 g/l Kwas borowy H ₃ BO ₃ - 40 g/l Dodatek blaskotwórczy DR - 15 ml/l	40 ÷ 50	4 ÷ 8
Kąpiel do cynowania kwaśna	Siarczan cynowy SnSO ₄ - 60 g/l Kwas siarkowy H ₂ SO ₄ (d = 1,84) - 80 ml/l Fenol - 5 g/l Dodatek blaskotwórczy - 5 ml/l	20 ÷ 25	2,5 ÷ 5,0
Kąpiel do srebrzenia cyjankowa	Cyjank srebra Ag (CN) ₂ - 50 g/l Cyjank potasu KCN - 30 g/l Węglan potasu K ₂ CO ₃ - 30 g/l	20 ÷ 25	1,5 ÷ 3

TABELA 11. 4Wskaźniki korozji stykowej metali „ag” [g/m²] [308]

Metal rozważany	Metal kontaktujący się z metalem rozważanym												
	M-1	M-63	BK-31	A-1	PA-2	PA-7	EO-2	St3	Cd ₂₀	Zn ₂₀	Ni ₂₀	Sn ₂₀	Ag ₂₀
M-1		- 4,6	- 2,5	- 8,7	- 8,6	- 8,6	- 9,0	- 8,0	- 6,1	- 8,7	- 4,3	- 5,9	+ 4,5
M-63	+ 3,0		+ 2,2	- 6,6	- 5,3	- 6,6	- 7,0	- 8,8	- 3,3	- 2,6	+ 3,0	- 7,4	+ 4,2
BK-31	+ 1,0	+ 1,5		- 4,8	- 6,8	- 8,2	- 10	- 9,1	- 9,7	- 9,0	+ 1,9	- 10,7	+ 4,2
A-1	+ 72	+ 57	+ 34		+ 1,6	+ 1,0	- 4,1	+ 6,8	+ 0,7	- 3,2	+ 4,8	- 0,4	+ 8,0
PA-2	+ 78	+ 55	+ 33	+ 7,0		+ 1,9	- 4,5	+ 4,5	+ 7,4	- 2,7	+ 8,9	- 0,4	+ 93
PA-7	+ 72	+ 65	+ 39	- 0,2	- 1,6		- 2,1	+ 3,1	- 2,2	- 4,4	+ 3,0	- 1,8	+ 85
EO-2	+ 138	+ 96	+ 118	+ 15	- 9,9	+ 0,7		- 6,0	+ 0,2	- 9,7	+ 9,1	+ 11	+ 151
St3	+ 51	+ 41	+ 50	- 28	- 31	- 20	- 96		- 86	- 125	+ 25	+ 17	+ 183

Oznaczenia:

+ korozja rośnie,

- korozja maleje,

Cd₂₀ – powłoka Fe/Cd.-20C, chromianowana kadmowa,Zn₂₀ – powłoka cynkowa stali Fs/Zn-20C, chromianowana,Sn₂₀ – powłoka cynowa na mosiądzu Ms/Sn-20,Ag₂₀ – powłoka srebrna na mosiądzu Ms/Ag-20.

Poniżej podano przykłady wykorzystania tabeli wskaźników korozji stykowej metali „ag”.

Przykład 1

Układ odniesienia (przedstawia korozję stykową tego samego metalu w danym środowisku korozyjnym):

Metal rozważany: aluminium; A-1

Metal kontaktujący się: aluminium; A-1

A-1/A-1 układ odniesienia: korozja A-1 (ubytek masy) wynosił $6,7 \text{ g/m}^2$,

Układ rozpatrywany (przedstawia korozję stykową dwóch różnych metali w danym środowisku korozyjnym):

Metal rozważany: aluminium; A-1

Metal kontaktujący się: miedź; M-1

A-1/M-1 układ rozpatrywany: korozja metalu rozważanego A-1 wynosi $77,5 \text{ g/m}^2$.

Efekt korozji stykowej (wskaźnik „ag”) wynosi więc $77,5 - 6,7 = + 71,8 \text{ g/m}^2$; (w zaokrągleniu + 72), znak + oznacza, że nastąpił przyrost korozji metalu rozważanego.

Dla określenia wartości korozji stykowej powłok galwanicznych, wprowadzono wskaźnik „bg” wyrażony w procentach. Odnosi się on do powłok metalicznych, na których nie jest możliwe wykonanie pomiarów ubytku masy przez trawienie produktów korozji, z uwagi na niewielką grubość powłoki oraz występujące produkty korozji metalu podłoża. Wskaźnik ten może być również stosowany do oceny korozji metali konstrukcyjnych (jednorodnych), jednak z mniejszą dokładnością niż wskaźnik „ag”. Wskaźnik „bg”, przedstawiony w tabeli 11.5, wyznaczono w [%] na podstawie wizualnej oceny stopnia skorodowania powierzchni styku badanych metali, a następnie obliczono analogicznie jak wskaźnik „ag”.

11.1. Praktyczne wykorzystanie wyników badań galwanicznej korozji metali

Na podstawie uzyskanych wyników badań, opracowano wytyczne określające zalecane, dopuszczalne i niedopuszczalne połączenia stykowe różnych metali stosowanych w warunkach środowiskowych atmosfer o podwyższonej agresywności korozyjnej np. tropikalnych, kopalnianych, morskich, miejsko-przemysłowych itp. Wytyczne te w formie tabeli, uporządkowane są wg rosnącego w tym środowisku potencjału korozyjnego podane w tabeli 11.6 zalecane, dopuszczalne i niedopuszczalne połączenia stykowe metali opracowano na podstawie wykonanych, własnych badań szybkości korozji galwanicznej połączeń stykowych metali w warunkach kopalnianych.

Zastosowano następujące kryteria oceny połączeń stykowych poszczególnych par metali w środowisku o podwyższonej agresywności korozyjnej:

- „-” połączenie niedopuszczalne; korozja metalu „rozważanego” wzrasta znacznie pod wpływem kontaktu z metalem „kontaktującym”,
- „0” połączenie dopuszczalne; korozja metalu „rozważanego” wzrasta umiarkowanie bądź nieznacznie w styku z metalem „kontaktującym”,
- „+” połączenie zalecane; korozja metalu „rozważanego” nie zwiększa się bądź nawet zmniejsza pod wpływem styku z metalem „kontaktującym”.

TABELA 11.5

Wskaźniki korozji stykowej „bg” (% skorodowanej powierzchni) [308]

Metal rozważany	Metal kontaktujący się z metalem rozważanym												
	M-1	M-63	BK-31	A-1	PA-2	PA-7	EO-2	St3	Cd ₂₀	Zn ₂₀	Ni ₂₀	Sn ₂₀	Ag ₂₀
M-1		0	+ 5	- 40	- 40	- 40	- 20	- 90	- 15	- 10	0	- 5	+ 40
M-63	0		+ 5	- 40	- 40	- 40	- 20	- 90	- 15	- 10	+ 5	- 5	+ 45
BK-31	- 5	0		- 40	- 40	- 40	- 20	- 90	- 15	- 10	0	- 5	+ 40
A-1	+ 85	+ 85	+ 90		0	0	+ 15	- 40	+ 15	+ 20	+ 90	+ 30	+ 100
PA-2	+ 85	+ 85	+ 90	0		0	+ 15	- 40	+ 15	+ 20	+ 90	+ 30	+ 100
PA-7	+ 85	+ 85	+ 90	0	0		+ 10	- 40	+ 15	+ 20	+ 90	+ 30	+ 100
EO-2	+ 85	+ 85	+ 90	- 5	- 10	- 5		- 20	0	+ 5	+ 70	+ 50	+ 100
St3	+ 85	+ 85	+ 90	+ 50	+ 50	+ 50	+ 70		+ 85	+ 80	+ 90	+ 80	+ 100
Cd ₂₀	+ 40	+ 35	+ 45	- 30	- 30	- 30	- 15	- 70		+ 5	+ 70	+ 30	+ 100
Zn ₂₀	+ 35	+ 35	+ 45	- 30	- 35	- 30	- 20	- 70	0		+ 55	+ 30	+ 100
Ni ₂₀	- 10	- 10	- 5	- 45	- 45	- 45	- 25	- 100	- 10	- 5		0	+ 40
Sn ₂₀	0	- 5	+ 5	- 40	- 35	- 35	- 20	- 90	- 10	- 5	+ 30		+ 50
Ag ₂₀	- 15	- 15	- 10	- 50	- 50	- 50	- 30	- 100	- 25	- 20	- 10	- 20	

+ korozja rośnie,
 - korozja maleje.

TABELA 11.6

Zalecane, dopuszczalne i niedopuszczalne połączenia stykowe metali [308, 311]

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23
Lp.	Metale kontaktujący się	Stopy magnezu	Aluminium	Stopy Al: PA-2, PA-6, PA-7	Stopy Al: AK-91, AK-11	Cynk i stopy cynku	Stal węglowa St3	Stal ocynkowana	Stal kadmowana i chromianowana	Stal niskochromowa	Stal chromowa 2H13	Stal chromowo-niklowa 1H18N9T	Miedź	Mosiądze: M-63; MO-70; MA-58; MO-59	Brązy: BK-3-1, BM-5	Cyna i powłoki cynowe	Nikiel, powłoki niklowe	Chrom, powłoki chromowe	Ołów, powłoki ołowiane	Srebro, powłoki srebrne	Złoto, platyna i ich powłoki	Grafit
1	Stopy magnezu	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2	Aluminium	+	+	+	+	0	0	0	0	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3	Stopu aluminium PA1, PA6, PA7	+	+	+	+	0	0	0	0	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4	Stopy Al: AK-91, AK-11	+	+	+	+	0	0	0	0	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
5	Cynk i stopy cynku	+	0	0	0	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
6	Stal węglowa St3	+	+	+	+	0	+	+	+	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
7	Stal cynkowana i chromianowana	+	0	0	0	+	0	+	+	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
8	Stal kadmowana i chromianowana	+	0	0	0	+	0	+	+	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
9	Stal niskochromowa	+	+	+	+	+	+	+	+	+	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
10	Stal chromowa 2H13	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	0	0	0	0	+	+	+	+	-	-	-

TABELA 11.6 (ciąg dalszy)

Zalecane, dopuszczalne i niedopuszczalne połączenia stykowe metali [308, 311]

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23
Lp.	Metale kontaktujący się	Stopy magnezu	Aluminium	Stopy Al: PA-2, PA-6, PA-7	Stopy Al: AK-91, AK-11	Cynk i stopy cynku	Stal węglowa St3	Stal ocynkowana	Stal kadmowana i chromianowana	Stal niskochromowa	Stal chromowa 2H13	Stal chromowo-niklowa 1H18N9T	Miedź	Mosiądze: M-63; MO-70; MA-58; MO-59	Brązy: BK-3-1, BM-5	Cyna i powłoki cynowe	Nikiel, powłoki niklowe	Chrom, powłoki chromowe	Ołów, powłoki ołowiane	Srebro, powłoki srebrne	Złoto, platyna i ich powłoki	Grafit
11	Stal chromowo-niklowa 1H18N9T	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	0
12	Miedź	+	+	+	+	+	+	+	+	+	0	-	+	+	+	+	+	+	+	0	0	0
13	Mosiądze: M-63; MO-70; MA-58; MO-59	+	+	+	+	+	+	+	+	+	0	-	+	+	+	+	+	+	+	0	0	0
14	Brązy: BK-3-1; BN-5	+	+	+	+	+	+	+	+	+	0	-	+	+	+	+	+	+	+	0	0	0
15	Cyna i powłoki cynowe	+	+	+	+	+	+	+	+	+	0	-	+	+	+	+	0	0	+	-	-	-
16	Nikle, powłoki niklowe	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	0	+	+	+	+	+	+	+	-	-	-
17	Chrom i powłoki chromowe	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	0	0	0
18	Ołów i powłoki ołowiowe	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	+	+	+	+	0	0	+	-	-	-
19	Srebro i powłoki srebrne	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
20	Złoto, platyna i ich powłoki	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
21	Grafit	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+		+	+	+

Korzystając z tabeli 11.6, w celu praktycznego doboru poszczególnych par stykających się metali, należy sprawdzić rozpatrywany układ metali dwukrotnie, raz jako metal „rozpatrywany”, a drugi raz odwrotnie jako metal „kontaktujący”. Porównanie obu wyników ocen pozwala jedynie na właściwy dobór połączeń stykowych metali nie powodujących korozji galwanicznej. Poniżej podano przykłady korozji stykowej metali w oparciu o dane z tabeli 11.6, wykorzystując zalecane, dopuszczalne i niedopuszczalne połączenia stykowe metali.

Przykład 1:

Stal węglowa St3 (tabela 11.6, lp. 6) będąca w styku z cynkiem nie ulega zwiększonej korozji i to połączenie jest dla stali zalecane (w tabeli oznaczenie 0). Cynk natomiast (tabela 11.6, lp. 5) w styku ze stalą węglową St3 ulega nieznacznemu zwiększeniu korozji (w tabeli oznaczenie „+”), stanowiąc połączenie dopuszczalne. W konsekwencji połączenie stykowe „stal-cynk” stanowi połączenie dopuszczalne (0, +).

Przykład 2:

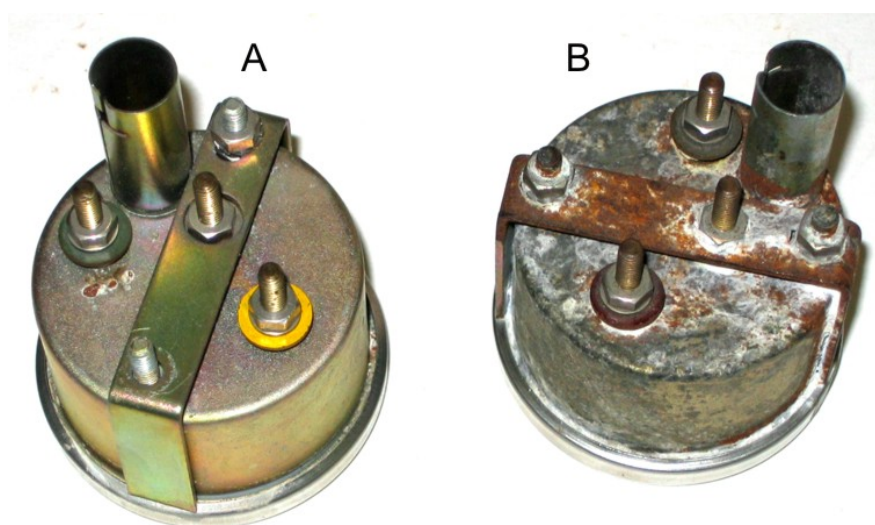
Stal kadmowana (tabela 11.6, lp. 8) w połączeniu stykowym ze srebrem ulega znacznemu zwiększeniu korozji i jest to dla kadmu połączenie niedopuszczalne „-”. Srebro (tabela 11.6, lp. 19) będące w połączeniu stykowym z kadmem nie ulega korozji i dla srebra jest to połączenie zalecane „+”. W konsekwencji połączenie kadm-srebro (-, +) stanowi połączenie niedopuszczalne, ze względu na intensywną korozję kontaktową kadmu.

Korozja stykowa jest jednym z ważniejszych czynników działających niszcząco na maszyny, aparaty i urządzenia elektrotechniczne, zwłaszcza eksploatowane w atmosferach o podwyższonej agresywności korozyjnej. Korozja ta występuje głównie z powodu stosowania niedopuszczalnych połączeń stykowych metali konstrukcyjnych i powłok galwanicznych. Na podstawie wykonanych badań [307÷316], opracowano tabelaryczne zestawienie zalecanych, dopuszczalnych i niedopuszczalnych połączeń stykowych metali (tabela 11.6) Zestawienie takie pozwala na wyeliminowanie zjawiska korozji stykowej już na etapie projektowania wszelkich aparatów i urządzeń zawierających stykowe połączenia metali, a zwłaszcza metali o znacznie różniących się potencjałach elektrochemicznych. Najwyższą trwałość urządzeń elektrotechnicznych zapewnia dobór połączeń stykowych metali określonych w tabeli 11.6, jako „zalecane”. Jeżeli ze względów konstrukcyjnych istnieje konieczność stosowania niedopuszczalnych połączeń stykowych metali, należy w miejscu ich styku stosować przekładki elektro-



Rys. 11. 1. Przykład korozji galwanicznej elementów konstrukcyjnych transformatora po 1500 h narażania w komorze solnej [315]

izolacyjne, natomiast w przypadku elementów przewodzących prąd należy stosować tzw. przekładki bimetaliczne. Poniżej przedstawiono przykłady intensywnej korozji galwanicznej, wynikającej ze stosowaniem niedopuszczalnych połączeń stykowych metali. Na rysunku 11.1 pokazano przykłady korozji galwanicznej zacisków transformatora, wynikającej z niewłaściwego połączenia elementów mosiężnych, bezpośrednio stykających się z powierzchnią cynku. Widoczny efekt korozji stykowej wystąpił po 1500 h narażania transformatora w komorze solnej [315].



Rys. 11.2. Przykład niedopuszczalnego połączenia stykowego metali: powłoki niklowej z powłoką cynkową (A – obiekt przed narażeniem w komorze solnej, B – obiekt po narażeniu w komorze solnej w czasie 96 h) [309]



Rys. 11.3. Przykład niedopuszczalnego połączenia stykowego metali: powłoki srebrnej z powłoką kadmową. Wygląd elementu po 1 roku eksploatacji w warunkach kopalnianych [311]

12. OPRACOWANIE NIETOKSYCZNYCH PIGMENTÓW AKTYWNYCH DLA FARB ANTYKOROZYJNYCH

W celu zwiększenia odporności korozyjnej farb przeznaczonych do antykorozyjnego zabezpieczania stali, podjęto próbę otrzymania i zbadania efektywności działania nietoksycznych pigmentów o właściwościach inhibitujących korozję. Pigmenty te uzyskano z mieszaniny substancji chemicznych, zawierających w swym składzie fosforany, molibdeniany oraz substancje szkłotwórcze. Z doniesień literaturowych wynika, że wszystkie stosowane do syntezy związki chemiczne używane są jako pigmenty aktywne w farbach antykorozyjnych. W wyniku wysokotemperaturowej syntezy otrzymano 10 różniących się składem chemicznym nietoksycznych pigmentów aktywnych. Odpowiednio rozdrobnione pigmenty dodawano do spoiwa farby poliwinylowej w ilości 1% mas. Uzyskane zmodyfikowane farby poliwinylowe nałożono na płytki testowe, które poddano badaniom odporności korozyjnej powłok. Wykonane w komorach korozyjnych wstępne badania odporności korozyjnej powłok lakierowych zmodyfikowanej farby poliwinylowej, zawierającej w swym składzie 1% mas. każdego z otrzymanych pigmentów, pozwoliły na dokonanie wyboru pigmentu o największej efektywności działania. W celu określenia optymalnej zawartości tego pigmentu w farbie, pigment ten emulgowano w spoiwie poliwinylowym w ilości 1, 2 i 3% masowych. Uzyskane farby nałożono na płytki testowe i poddano przyspieszonym badaniom odporności korozyjnej. W wyniku tych badań, ustalono optymalną zawartość pigmentu w podkładowej farbie poliwinylowej. Zbadano również inhibitujące działanie wybranego pigmentu (nr 3) w antykorozyjnej farbie epoksydowej. Podjęto próbę wyjaśnienia sposobu inhibitującego działania tego pigmentu w powłokach farby poliwinylowej i epoksydowej. Sposób inhibitującego działania tego pigmentu w powłoce lakierowej wyjaśniono w oparciu o badania potencjodynamiczne i badania elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej.

12.1. Synteza pigmentów aktywnych

Do syntezy pigmentów aktywnych użyto następujących związków chemicznych, które pod wpływem działania wysokiej temperatury ulegają rozkładowi termicznemu z utworzeniem odpowiednich tlenków [317]:

- ortofosforan cynku $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$, którego rozkład prowadzi do powstania tlenków cynku i fosforu ZnO i P_2O_5 ,
- molibdenian amonu $(NH_4)_6 Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$, którego rozkład termiczny prowadzi do powstania trójtlenku molibdenu MoO_3 ,
- węglan wapnia tworzący w wyniku rozkładu termicznego tlenek wapnia CaO ,
- kwas borowy (H_3BO_3) rozkładający się pod wpływem temperatury do tlenku boru B_2O_3 ,
- węglan sodu wytwarzający w wyniku rozkładu termicznego tlenek sodu Na_2O ,
- pięciotlenek wanadu V_2O_5 .

Z wyżej wymienionych substancji przygotowano 10 różnych zestawów substratów o określonych proporcjach ilościowych, mieszając je każdorazowo w młynku kulowym przez 24 godziny. Następnie mieszaniny te umieszczano w tyglach porcelanowych i poddawano spiekaniu w piecu muflowym. Na podstawie wykonanych prób wstępnych stwierdzono, że jednorodne, homogeniczne, substancje szkliste uzyskuje się dla wytypowanych składów mieszanin, przy następujących parametrach procesu spiekania:

- prędkość nagrzewania pieca 140 °C/h
- docelowa temperatura stapiania 1100 °C
- czas topienia w temperaturze 1100 °C 1 h
- prędkość studzenia pieca 70 °C/h

Skład ilościowy uzyskanych, aktywnych pigmentów szklistych, obliczony na podstawie stechiometrii stosowanych do syntezy substratów, podano w tabeli 12.1.

TABELA 12.1

Składy ilościowe otrzymanych pigmentów szklistych [317]

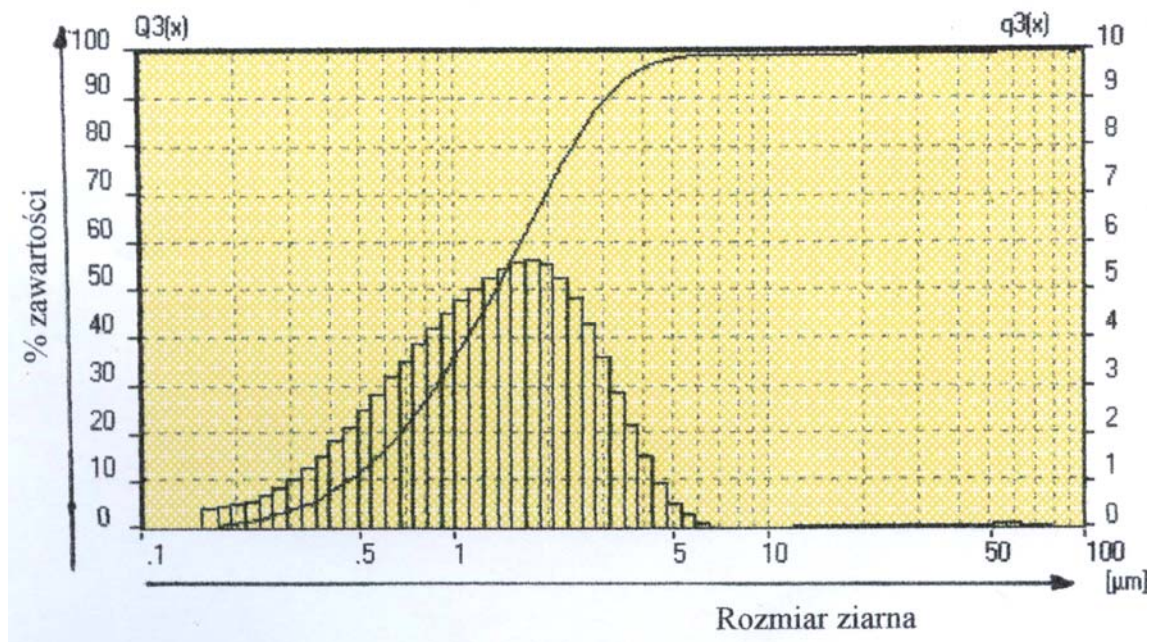
Nr pigmentu	ZnO	P ₂ O ₅	MoO ₃	V ₂ O ₅	CaO	B ₂ O ₃	Na ₂ O
	% mas.	% mas.	% mas.	% mas.	% mas.	% mas.	% mas.
1	30,34	17,65	25,34	-	-	20,41	6,25
2	20,93	12,18	22,24	-	28,57	16,09	-
3	21,97	12,78	18,35	-	29,99	16,89	-
4	21,50	12,51	17,96	-	29,35	16,53	2,15
5	23,41	13,62	13,03	-	31,95	17,99	-
6	25,44	14,61	6,92	-	33,92	19,10	-
7	26,36	15,12	3,58	-	35,15	19,79	-
8	20,51	11,93	11,20	11,20	29,40	15,76	-
9	14,13	32,15	5,43	4,12	28,26	15,91	-
10	20,57	23,34	2,74	2,74	27,43	23,17	-

Uzyskane spieki poszczególnych pigmentów poddano mechanicznemu rozdrobieniu. Właściwe rozdrobienie do średnicy ziarna < 5 µm, ma zasadnicze znaczenie dla efektywności działania pigmentu w powłoce lakierowej. Rozdrobienie otrzymanych pigmentów szklistych wykonano w 3 etapach:

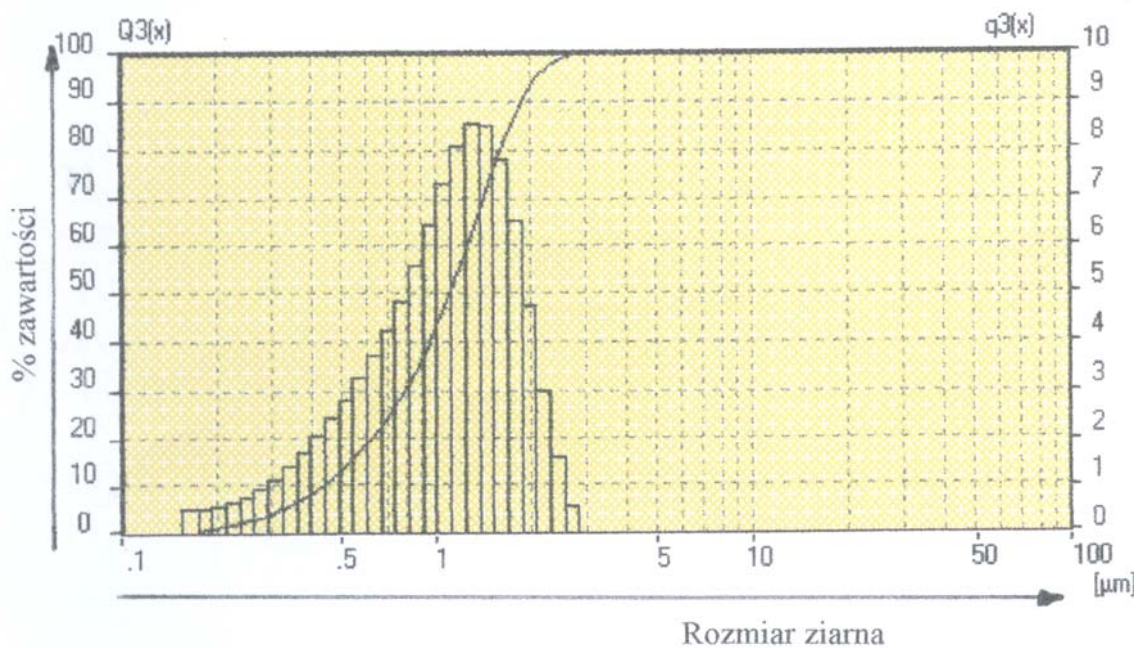
- zgrubne ręczne rozdrobienie w moździerzu;
- rozdrobienie w młynku agatowym, do rozmiaru ziarna 5 µm;
- rozdrobienie w młynku perełkowym, do rozmiaru ziarna < 5 µm.

Rzeczywisty stopień rozdrobienia uzyskanych pigmentów sprawdzono przykładowo na analizatorze rozmiarów cząstek firmy Fritsch dla pigmentów nr 2, 3 i 6. Uzyskane wyniki rozdrobienia cząstek przedstawiono na rysunkach 12.1÷12.3. Średnie rozmiary cząstek wyniosły 1,07 µm, 1,14 µm i 1,86 µm odpowiednio dla pigmentów 2, 3 i 6 wg tabeli 12.1.

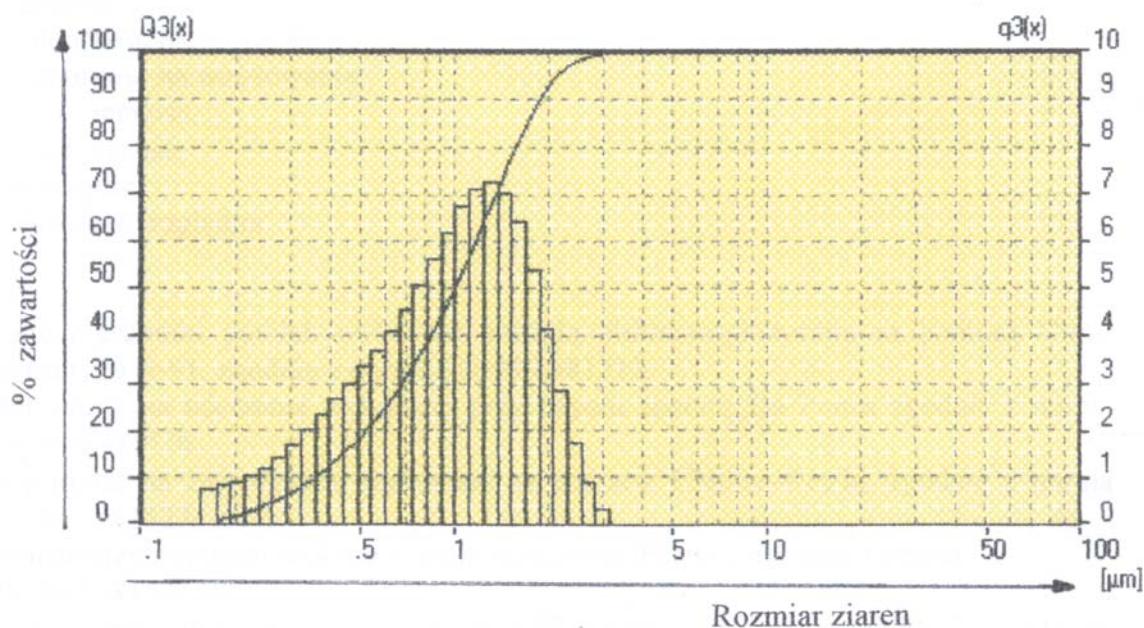
Uzyskane pigmenty poddano badaniom rentgenograficznym, które wykazały ich amorficzny (szklisty) charakter.



Rys. 12.1. Wyniki analizy ziarnowej pigmentu 2 wg tabeli 12.1 [317]



Rys. 12.2. Wyniki analizy ziarnowej pigmentu 3 wg tabeli 12.1 [317]



Rys. 12.3. Wyniki analizy ziarnowej pigmentu 6 wg tabeli 12.1 [317]

12.2. Efektywność działania aktywnych pigmentów w lakierowych powłokach ochronnych

12.2.1. Przygotowanie próbek testowych do badań

Uzyskane i odpowiednio rozdrobnione pigmenty emulgowano w spoiwie poliwinylowym [318]. Spoiwem tym była gruntowa farba poliwinylowa, przygotowana w laboratorium fabrycznym tak, aby po dodaniu do niej badanych pigmentów, zawartość części stałych pozostawała na stałym poziomie SOP, przewidzianym przez producenta dla farby handlowej. Uzyskane w wyniku syntezy wysokotemperaturowej, rozdrobnione aktywne pigmenty (wg tabeli 12.1) dodawano kolejno: w ilości 1% mas. do farby poliwinylowej i emulgowano je w czasie 15 minut, w aparacie DISPERMAT typu F-1 firmy GETZMANN. Otrzymane w powyższy sposób farby z dodatkiem 1% mas. każdego z otrzymanych pigmentów наносzono pędzlem na płytki testowe o wymiarach 160x90x1 mm, które wycięto z blachy stalowej walcowanej na zimno, w gatunku St3 wg normy PN-69/H-92121. Na płytkach tych wykonano badania odporności korozyjnej powłok lakierowych. Dla porównania właściwości antykorozyjnych farb modyfikowanych otrzymanymi pigmentami, badaniom poddano również handlową farbę poliwinylową. Po nałożeniu powłok lakierowych na płytki testowe, próbki poddano klimatyzacji, zgodnie z wymaganiami normy PN ISO 554:1996, w temperaturze 25 ± 5 °C, przy wilgotności względnej $65 \pm 5\%$, w czasie 240 h. Próbkę te spełniały wymagania normy PN-EN ISO 1513:1999. Grubość naniesionych powłok wynosiła około 50 µm. Badano jednowarstwowe powłoki o małej grubości w celu uzyskania wyraźnych efektów działania pigmentów, po względnie krótkim okresie badań. Powłoki te poddano badaniom wstępnym odporności korozyjnej.

12.2.2. Badania wstępne odporności korozyjnej powłok

Badania odporności korozyjnej naniesionych powłok lakierowych wykonano w następujących komorach korozyjnych [318, 319]:

- solnej wg PN-EN ISO 7253:2000,
- gazowej z wilgotnym SO₂ wg PN-EN ISO 3231:2000,
- z testem specjalnym, (metoda własna).

W badaniach wstępnych, zbadano próbki powłoki farby poliwinylowej (wzorcowej) oraz powłoki farby poliwinylowej z dodatkiem 1% mas. każdego z otrzymanych pigmentów aktywnych, o składach podanych w tabeli 12.1. Największe zmiany korozyjne badanych powłok wystąpiły w komorze z testem specjalnym (tab. 12.2).

Po 56 cyklach dobowych narażeń w komorze solnej, na powierzchni powłoki poliwinylowej farby wyjściowej (bez dodatku badanych pigmentów), stwierdzono:

- korozję podpowłokiową na szerokości 12÷15 mm,
- korozję podłoża (rdzę) na ok.15% powierzchni (Ri-4)
- spęcherzenie powłoki 2(S2) na ok. 20% powierzchni próbek.

Dodatek pigmentów aktywnych nr 2 i 3 ograniczył zniszczenia korozyjne powłok wyłącznie do korozji rysy na szerokości 4÷5 mm. W komorze z wilgotnym SO₂ po 56 cyklach dobowych badań, na powierzchni powłoki farby wzorcowej wystąpiła korozja podpowłokowa rysy na szerokości 5 mm oraz nieznaczne spęcherzenie 2(S1). Powłoki zawierające pigmenty nr 2 i 3 w ilości 1% mas. wykazały w tych samych warunkach korozję rysy w miejscu zarysowania, przy braku korozji podpowłokowej. Narażenia próbek w komorze z testem specjalnym (o największej agresywności środowiska probierczego, tabela 12.5), w czasie 56 cykli dobowych spowodowało dla powłoki wzorcowej korozję podpowłokową sięgającą 45 mm, korozję metalu podłoża na 30% powierzchni próbki (Ri-4) oraz znaczne spęcherzenie powłoki 5(S2). Zastosowanie pigmentów nr 2, a zwłaszcza nr 3 w ilości 1% mas. ograniczyło zmiany korozyjne płytek testowych jedynie do korozji rysy o zakresie 4÷5mm. Biorąc pod uwagę badania we wszystkich trzech środowiskach korozyjnych, należy stwierdzić, że najwyższą efektywność działania wykazały pigmenty nr 2 i 3 wg tabeli 12.1, czyli pigmenty o wysokiej zawartości MoO₃. Skuteczność zsyntezowanych pigmentów aktywnych, maleje wraz ze spadkiem zawartości tlenu molibdenu (VI). Pigmenty zawierające w swym składzie tlenek wanadu (V) nr 8, 9 i 10 wg tabeli 12.1, wykazały również dość dobre właściwości ochronne. Stosunkowo niewielki, wynoszący 1% mas. dodatek pigmentów nr 2 i 3 do powłoki poliwinylowej zawierającej pierwotnie w swym składzie 9% mas. fosforanu cynku spowodował znaczny wzrost jej odporności korozyjnej. Na podstawie wstępnych wyników badań stwierdzono, że najwyższą efektywność antykorozyjnego działania w powłokach lakierowych (spośród 10 zbadanych, różniących się składem chemicznym pigmentów), wykazała powłoka zawierająca pigment nr 3 wg tabeli 12.1.

TABELA 12.2

Wyniki badań w komorze z testem specjalnym, powłok farby poliwinylowej wyjściowej i zawierającej 1% mas. każdego z badanych pigmentów [318, 319]

Powłoka lakierowa. Rodzaj dodawanego pigmentu, tab. 20	po 1, 3, 7 i 14 cyklach narażeń	po 28 cyklach narażeń	po 42 cyklach narażeń	po 56 cyklach narażeń
Powłoka poliwinylowa wzorcowa (bez dodatku pigmentu)	b.z.	Korozja rysy na szerokości do 10mm	Korozja rysy do szerokości 25 mm. Pęcherze na około 20% pow. 4(S 2). Pojedyncze ślady rdzy	Korozja rysy na szerokości 45mm. Rdza na 30% powierzchni (Ri-4). Pęcherze na około 35% powierzchni 5(S2)
Powłoka wzorcowa +1% pigmentu 1	b.z.	b.z.	Korozja rysy na szerokości 10 mm.	Korozja rysy na szerokości 20 mm.
Powłoka wzorcowa +1% pigmentu 2	b.z.	b.z.	b.z.	Korozja rysy na szerokości. 6 mm.
Powłoka wzorcowa +1% pigmentu 3	b.z.	b.z.	b.z.	Korozja rysy na szerokości 5 mm.
Powłoka wzorcowa +1% pigmentu 4	b.z.	b.z.	Korozja rysy na szerokości 10 mm. Pęcherze na około 20% pow. 4(S2)	Korozja rysy na szerokości 25 mm. Pęcherze na 40% powierzchni 5(S2)
Powłoka wzorcowa +1% pigmentu 5	b.z.	Korozja rysy na około 5mm.	Korozja rysy na szerokości do 15mm. Na 20 % pow. drobne pęcherze 2(S2)	Korozja rysy na 25 mm. Pęcherze na 30% powierzchni 4(S2)
Powłoka wzorcowa +1% pigmentu 6	b.z.	Korozja rysy na szerokości do 5mm	Korozja rysy na szerokości do 10 mm. Drobne pęcherze na 20% pow. 4(S2)	Korozja rysy do około 15mm. Drobne pęcherze na około 30 % powierzchni 4(S2)
Powłoka wzorcowa +1% pigmentu 7	b.z.	Korozja rysy na szerokości do 7 mm	Korozja rysy na szerokości do 15 mm. Pęcherze na 20% powierzchni 2(S2)	Korozja rysy do 25 mm. Drobne pęcherze na 40% powierzchni 5(S2).
Powłoka wzorcowa +1% pigmentu 8	b.z.	b.z.	Korozja rysy na szerokości 10 mm. Brak pęcherzy	Korozja rysy do około 15 mm. Pojedyncze drobne pęcherze 1(S2)
Powłoka wzorcowa +1% pigmentu 9	b.z.	b.z.	Korozja rysy na szerokości 10 mm. Brak pęcherzy	Korozja rysy do 15 mm.
Powłoka wzorcowa +1% pigmentu 10	b.z.	b.z.	Korozja rysy na szerokości 7 mm. Brak pęcherzy	Korozja rysy do 10 mm.

Wyznaczone parametry fizyko-chemiczne pigmentu nr 3 są następujące:

- struktura - substancja amorficzna
- twardość w skali Mohsa - 4,2
- liczba olejowa - ok. 15
- oporność ekstraktu wodnego - 69,2 Ω -m
- pH ekstraktu wodnego - 8,2
- części rozpuszczalne w wodzie - 0,1% mas.

W celu określenia optymalnej zawartości tego pigmentu w powłokach lakierowych, zbadano w komorach korozyjnych efektywność jego działania przy zawartości 1, 2 i 3% mas. w wyjściowej farbie poliwinylowej. Odpowiednio rozdrobniony pigment nr 3, emulgowano w spoiwie poliwinylowym w ilości 1, 2 i 3% mas. [318]. Po nałożeniu na płytki testowe, powłok farby o różnej zawartości pigmentu, poddano je przyspieszonym, porównawczym badaniom korozyjnym, w odniesieniu do powłoki wyjściowej farby poliwinylowej. Przyspieszone badania odporności korozyjnej powłok, wykonano w komorach: solnej, komorze z wilgotnym SO₂ oraz w komorze z testem specjalnym. Uzyskane wyniki badań odporności korozyjnej powłok lakierowych, w trzech zastosowanych środowiskach probierczych, podano w tabelach 12.3 ÷ 12.5.

Po zakończonych badaniach (56 cykli dobowych) we wszystkich trzech zastosowanych środowiskach probierczych, korozja podłoża w przypadku powłoki wyjściowej wystąpiła na 40 ÷ 70% powierzchni próbek. Stwierdzono także znaczne spęczenie powłoki lakierowej (tabele 12.3 ÷ 12.5). Dodatek pigmentu aktywnego w ilości 2% mas. do wyjściowej farby poliwinylowej maksymalnie ograniczył zniszczenia korozyjne badanych powłok. Degradacja powłok farby zawierającej zarówno 1 jak i 3% mas. stosowanego pigmentu była znacząco wyższa. W oparciu o wyniki wykonanych badań stwierdza się, że optymalna zawartość w powłoce farby poliwinylowej pigmentu aktywnego nr 3 wynosi 2% mas. Zbadano także efektywność antykorozyjnego działania aktywnego pigmentu nr 3 w powłoce farby epoksydowej. Badania te wykonano w komorze z testem specjalnym. Uzyskane wyniki podano w tabeli 12.6.

Wykonane badania w komorze z testem specjalnym w pełni potwierdziły skuteczność działania stosowanego pigmentu w powłoce farby epoksydowej. Zastosowanie pigmentu w ilości 2% mas. ok. 8-krotnie zmniejszyło zasięg podpowłokowej korozji rysy badanych powłok. Po badaniach w komorach solnej i gazowej z wilgotnym SO₂ po 56 cyklach dobowych narażeń nie stwierdzono wyraźnych zmian korozyjnych, zarówno powłoki wyjściowej farby epoksydowej jak i zawierającej 2% mas. pigmentu aktywnego. Wynika to z wysokiej odporności korozyjnej powłok badanej farby epoksydowej.

Na rysunku 12.4 pokazano wygląd wyjściowej powłoki farby poliwinylowej oraz powłoki z dodatkiem 2% mas., pigmentu nr 3. Dodatek pigmentu spowodował nieznaczne rozjaśnienie powłoki.

Na rysunkach 12.5 ÷ 12.10 pokazano stan powłok farby poliwinylowej wyjściowej i zawierającej 2% mas. pigmentu, po badaniach w trzech stosowanych komorach korozyjnych.

TABELA 12.3

Wyniki badań w komorze solnej, powłok farby poliwinylowej wyjściowej (handlowej) i modyfikowanej pigmentem 3 w ilości 1, 2 i 3% mas [318, 319]

Rodzaj powłoki	Po 1, 3 cyklach dobowym	Po 7 cyklach dobowych	Po 14 cyklach dobowych	Po 28 cyklach dobowych	Po 42 cyklach dobowych	Po 56 cyklach dobowych
Powłoka poliwinylowa wyjściowa (bez dodatku pigmentu)	b.z.	Ślady rdzy na 5% powierzchni.	Rdza na 15% pow. drobne pęcherze 2(S2)	Rdza na 25% pow. korozja rysy do 5 mm. drobne pęcherze 2(S2) na 20 % pow.	Rdza na 30% pow. (Ri4). korozja rysy do 8 mm, drobne pęcherze 3(S2)	Rdza na 40% pow. (Ri4) korozja rysy do 12 mm. Na ok. 30% pow. drobne pęcherze 3(S2)
Powłoka poliwinylowa + 1% mas. pigmentu 3	b.z.	b.z.	b.z.	b.z.	Korozja rysy do 2 mm. pozostała pow. powłoki bez zmian.	Korozja rysy do 8 mm. pozostała pow. powłoki bez zmian.
Powłoka poliwinylowa + 2% mas. pigmentu 3	b.z.	b.z.	b.z.	b.z.	b.z.	Korozja rysy do szerokości 3 mm. Pozostała pow. powłoki bez zmian.
Powłoka poliwinylowa + 3% mas. pigmentu 3	b.z.	b.z.	b.z.	b.z.	b.z.	Korozja rysy do szerokości 5 mm. Pozostała pow. próbki bez zmian

TABELA 12.4Wyniki badań w komorze z wilgotnym SO₂, powłok farby poliwinylowej wyjściowej (handlowej) i modyfikowanej pigmentem 3 w ilości 1, 2 i 3%mas [318, 319]

Rodzaj powłoki	Po 1, 3 cyklach dobowych	Po 7 cyklach	Po 14 cyklach	Po 28 cyklach	Po 42 cyklach	Po 56 cyklach
Powłoka poliwinylowa wyjściowa (bez dodatku pigmentu)	b.z.	Ślady rdzy na 5%pow.	Rdza na 20% pow. na pozostałej pow. drobne pęcherze 2(S2).	Rdza na 35% pow. na pozostałej pow. drobne pęcherze 2(S2).	Rdza na 50% pow. na pozostałej pow. drobne pęcherze 3(S2).	Rdza na. 60% pow. (Ri5),korozja rysy na ok. 4 mm., drobne pęcherze. 3(S2)
Powłoka poliwinylowa + 1% mas. pigmentu 3	b.z.	b.z.	b.z.	b.z.	Korozja rysy w miejscu zarysowania	Korozja rysy na szer. ok.2mm. Na ok. 5% pow. ślady rdzy(Ri3).
Powłoka poliwinylowa + 2% mas. pigmentu 3	b.z.	b.z.	b.z.	b.z.	jw.	jw.
Powłoka poliwinylowa + 3% mas. pigmentu 3	b.z.	b.z.	b.z.	b.z.	jw.	jw.

TABLICA 12.5

Wyniki badań w komorze z testem specjalnym powłok farby poliwinylowej wyjściowej (handlowej) i modyfikowanej pigmentem 3w ilości 1, 2 i 3% mas [318, 319]

Rodzaj powłoki	Po 1, 3 cyklach dobowych	Po 7 cyklach	Po 14 cyklach	Po 28 cyklach	Po 42 cyklach	Po 56 cyklach.
Powłoka poliwinylowa wyjściowa (bez dodatku pigmentu)	b.z.	Rdza na 15% pow.	Rdza na 30% pow.	Rdza na 50% pow.(Ri5).Na pozostałej pow. pęcherze 4(S2).	Rdza na 60% pow.(Ri5) Na pozostałej pow. pęcherze 5(S2)	Rdza na 70% pow.(Ri5) Liczne drobne pęcherze 5(S2)
Powłoka poliwinylowa + 1% mas. pigmentu 3	b.z.	b.z.	b.z.	Korozja rysy w miejscu zarysowania. Pozostała pow. powłoki bez zmian.	Korozja podpowłokowa rysy na szer. 7 mm. Pozostała pow. powłoki bez zmian.	Korozja podpowłokowa rysy na szer. do 7 mm. Pojedyncze punkty rdzy na 5%pow.(Ri2).
Powłoka poliwinylowa + 2% mas. pigmentu 3	b.z.	b.z.	b.z.	jw.	Korozja podpowłokowa rysy w miejscu zarysowania. Pozostała pow. bez zmian.	Korozja podpowłokowa rysy na szer. do 3mm.
Powłoka poliwinylowa + 3% mas. pigmentu 3	b.z.	b.z.	b.z.	jw.	Korozja podpowłokowa rysy na szer. 3 mm.	Korozja podpowłokowa rysy na szer. do 4 mm. Pojedyncze ślady rdzy na 5% pow.(Ri2).

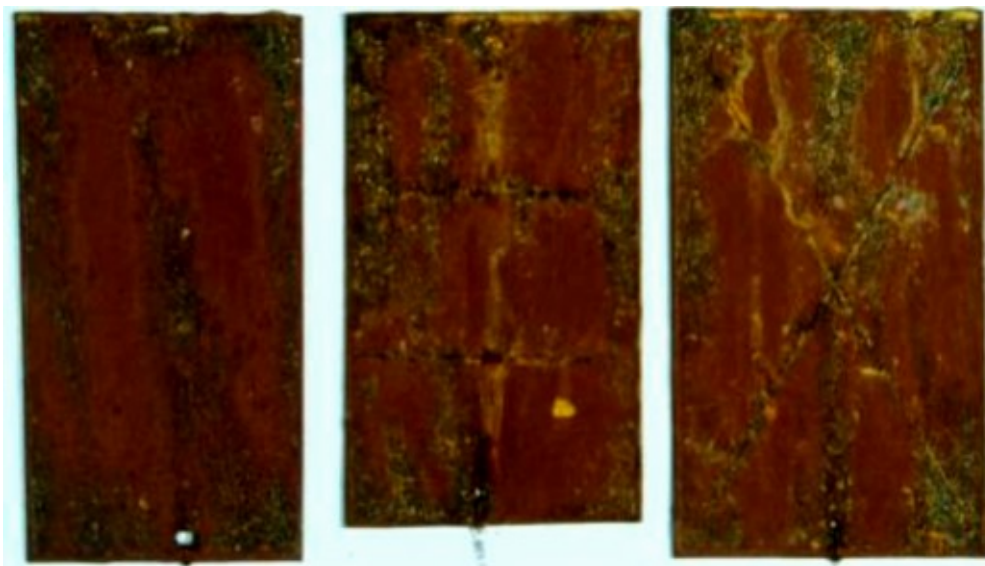
TABLICA 12.6

Wyniki badań w komorze z testem specjalnym powłok farby epoksydowej wyjściowej (handlowej) i modyfikowanej pigmentem 3 w ilości 2%mas [318, 319]

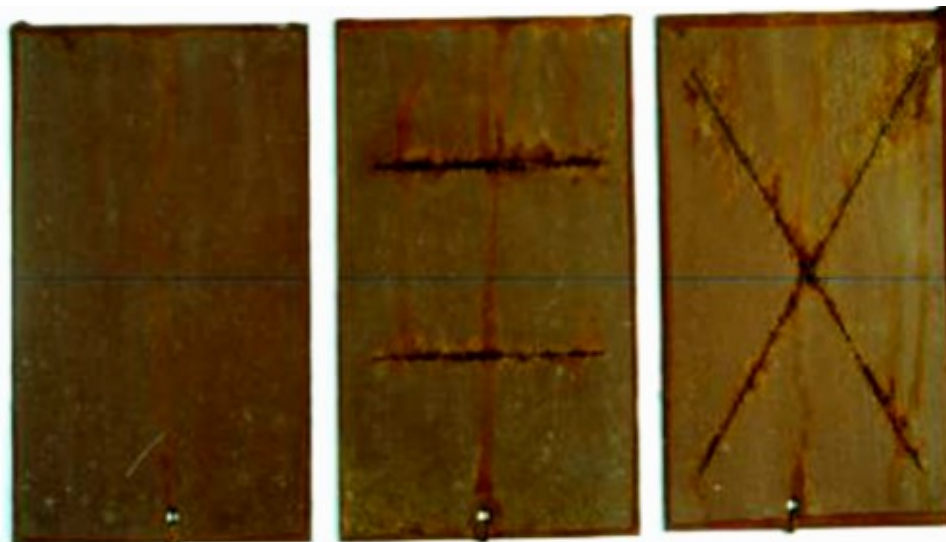
Rodzaj powłoki	Po 1, 3, 7 cyklach dobowych	Po 14 cyklach	Po 28 cyklach	Po 42 cyklach	Po 56 cyklach.
Powłoka epoksydowa wyjściowa (bez dodatku pigmentu)	b.z.	Korozja rysy w miejscu zarysowania	Korozja rysy na szerokości do 8 mm	Korozja rysy na szerokości do 12 mm	Korozja rysy na szerokości do 25 mm
Powłoka epoksydowa + 2% mas. aktywnego pigmentu 3	b.z.	b.z.	b.z.	Korozja rysy w miejscu zarysowania	Korozja rysy na szerokości do 3 mm



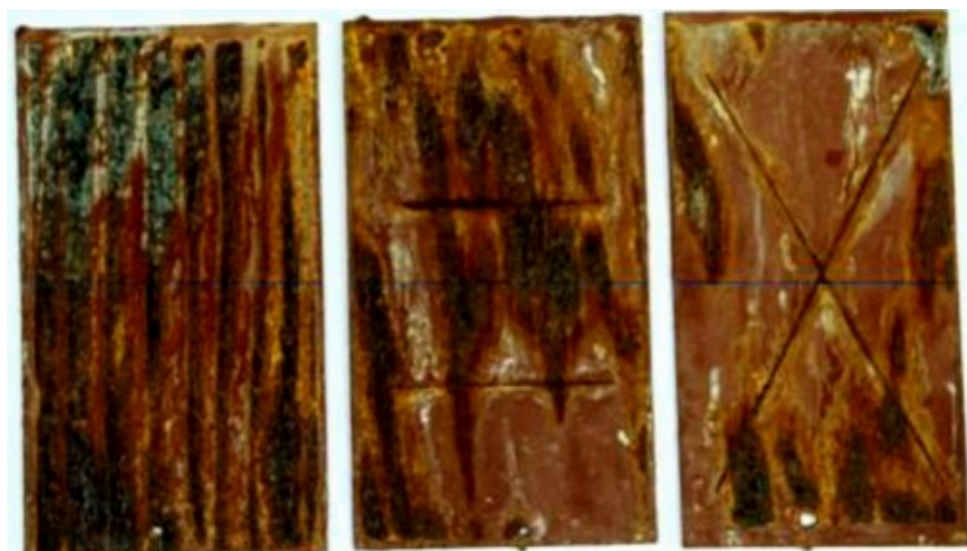
Rys. 12.4. Powłoka poliwinylowej farby wyjściowej (z lewej) i powłoka farby poliwinylowej z dodatkiem 2% pigmentu 3 [318]



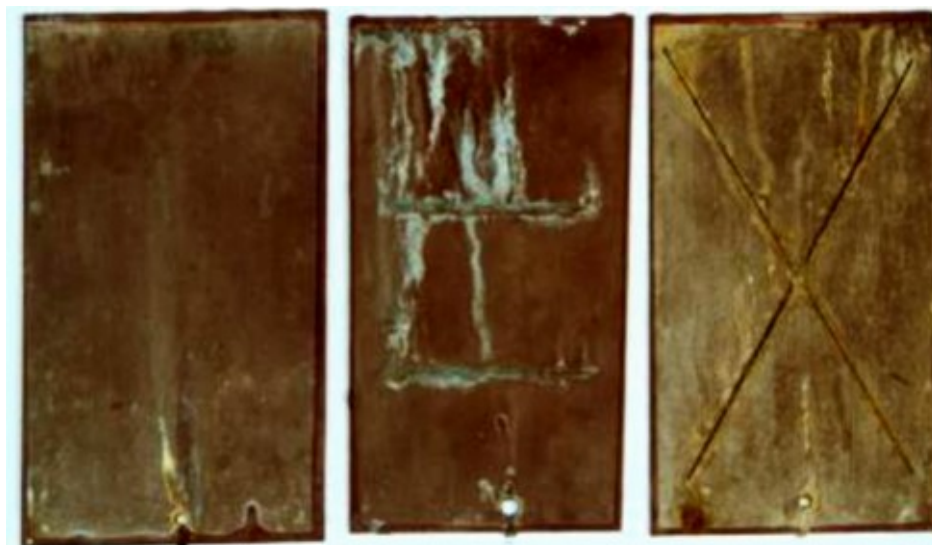
Rys. 12.5. Powłoka poliwinylowej farby wyjściowej po 56 cyklach badań w komorze solnej [318]



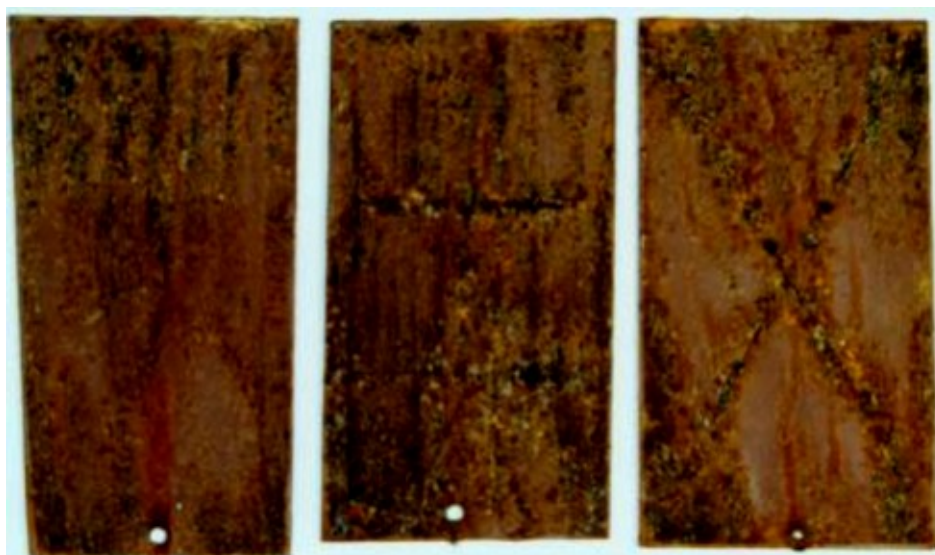
Rys. 12.6. Powłoka farby poliwinylowej z dodatkiem 2% mas. pigmentu 3, po 56 cyklach badań w komorze solnej [318]



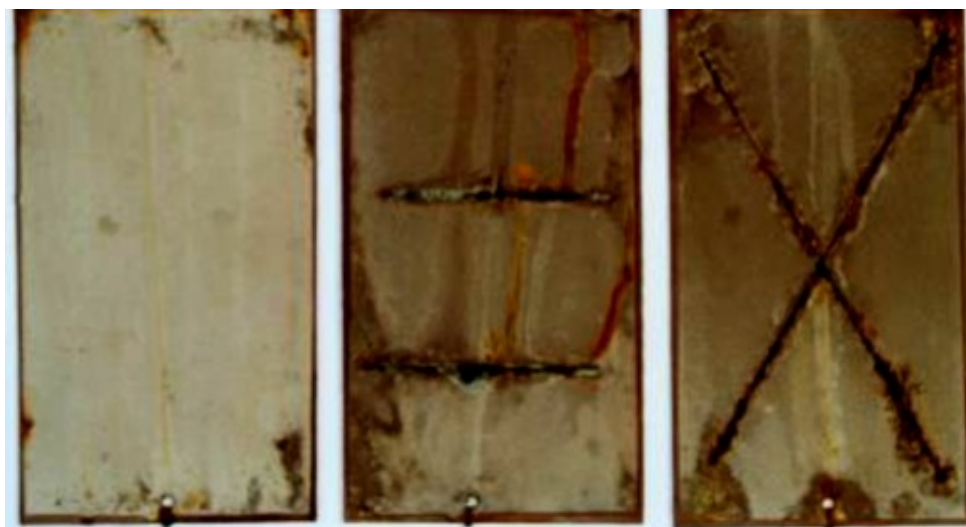
Rys. 12.7. Powłoka farby poliwinylowej wyjściowej po 56 cyklach badań w komorze z atmosferą wilgotnego SO₂ [318]



Rys. 12.8. Powłoka farby poliwinylowej +2% pigmentu aktywnego po 56 cyklach badań w komorze z atmosferą wilgotnego SO₂ [318]



Rys. 12.9. Powłoka farby wyjściowej po 56 cyklach badań w komorze z testem specjalnym [318]



Rys. 12.10. Powłoka farby poliwinylowej z 2% pigmentu aktywnego, po 56 cyklach badań w komorze z testem specjalnym [318]

Na rysunku 12.11 pokazano wygląd powłoki farby epoksydowej wyjściowej oraz z dodatkiem 2% mas. stosowanego pigmentu aktywnego 3, po 56 cyklach dobowych badań w komorze z testem specjalnym.



Rys. 12.11. Powłoka farby epoksydowej wyjściowej (z lewej) i z dodatkiem 2% mas. pigmentu 3 (z prawej) po 56 cyklach dobowych narażeń w komorze z testem specjalnym [320]

12.2.3. Badania potencjodynamiczne inhibującego działania pigmentu aktywnego

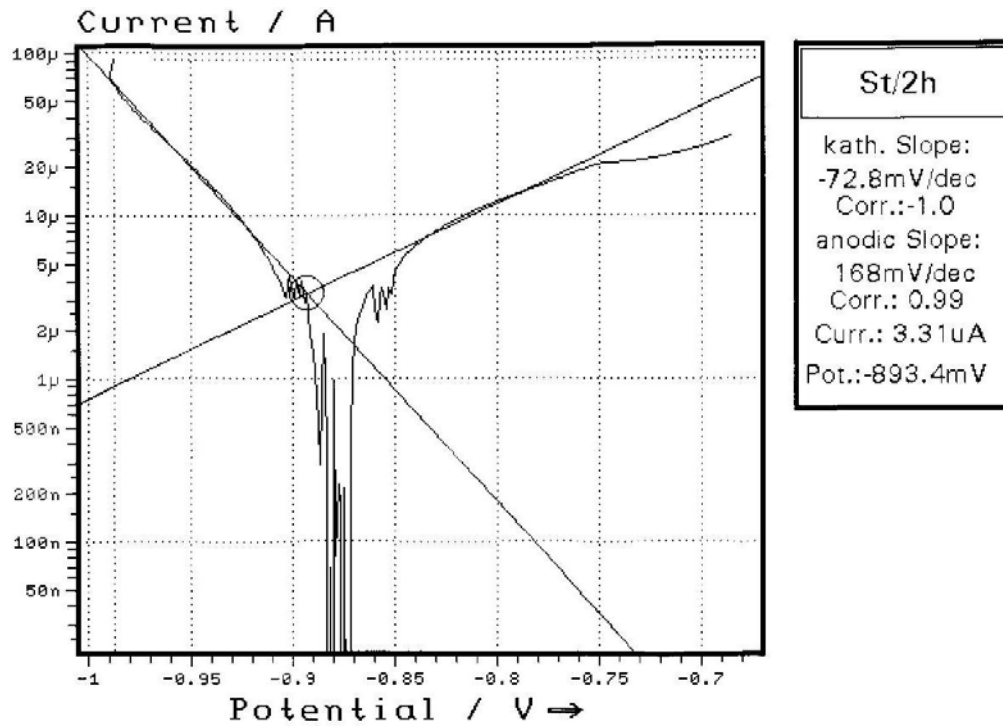
Badania potencjodynamiczne wykonano w celu określenia sposobu inhibującego działania otrzymanego pigmentu [320]. Badania te wykonano przy użyciu aparatury pomiarowej IM6e firmy Zahner Elektryk, wykorzystując komputerowy program obliczeniowy I/E. W badaniach stosowano elektrodę ze stali St3s. Powierzchnię elektrody oczyszczono papierem ściernym nr 600 i odtłuszczono tkaniną nasyoną benzyną ekstrakcyjną. Pole powierzchni elektrody wynosiło 1 cm². Skład chemiczny materiału elektrody podano w tabeli 12.7.

TABELA 12.7

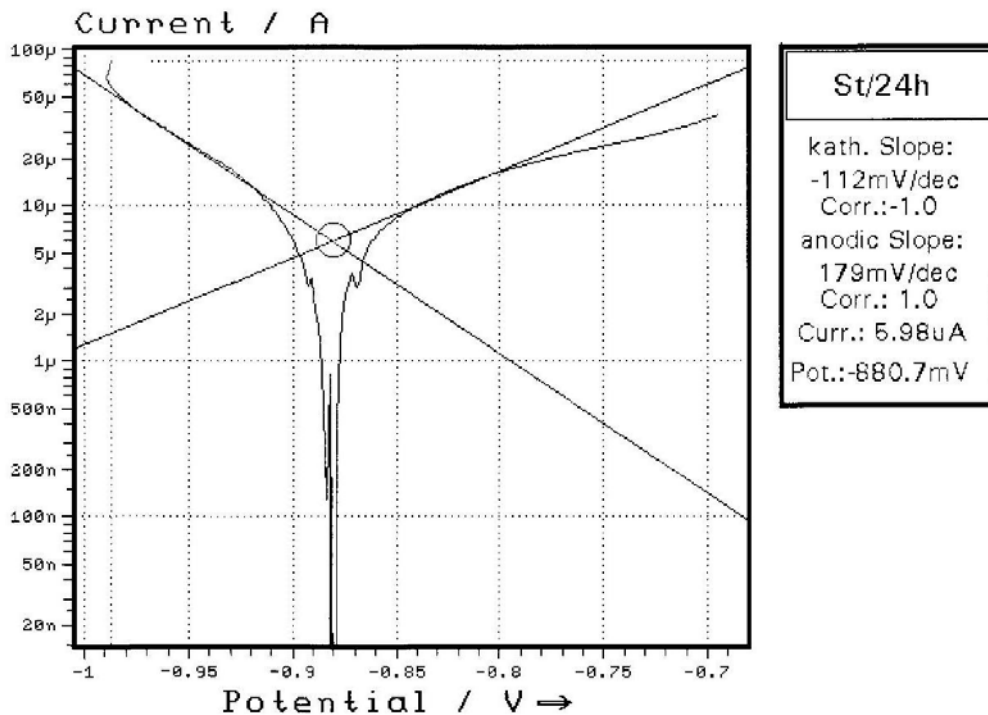
Skład chemiczny stali stosowanej w badaniach potencjodynamicznych [320]

Pierwiastek	Zawartość; % masowy
C	0,090
Mn	0,300
Si	0,170
P	0,025
S	0,027

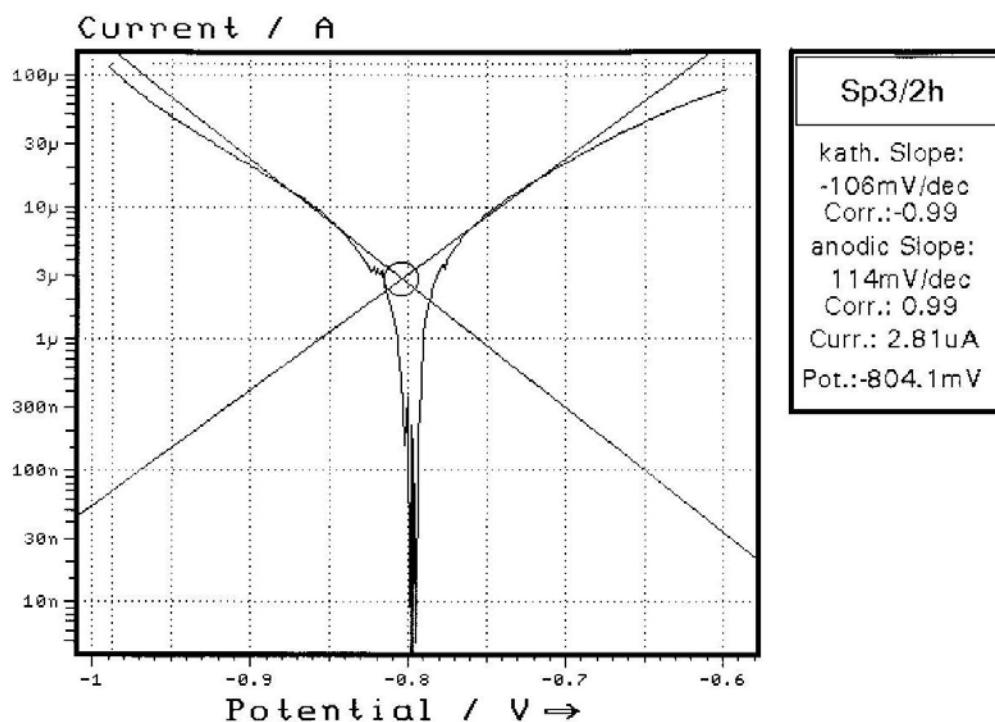
Po osuszeniu powierzchni, elektrodę umocowano w specjalnym uchwycie zapewniającym stałą odległość 1 cm od elektrody odniesienia, którą była nasyoną elektroda kalomelowa (NEK). Uchwyt ten zapewniał również równoległe ułożenie elektrod. W badaniach stosowano także pomocniczą elektrodę platynową. Uchwyt z elektrodą umieszczono w naczyniu pomiarowym o pojemności 200 cm³. W badaniach stosowano napowietrzony roztwór 3% NaCl o pH 7 oraz ten sam roztwór, z dodatkiem 1% mas. badanego pigmentu. Po ustaleniu się potencjału stacjonarnego, rozpoczęto polaryzację elektrod, zmieniając wartość potencjału ze stałą prędkością 1m V/s, w zakresie od – 1 V do – 0,5 V. Badania potencjodynamiczne wykonywano po czasie 2 h i 24 h od momentu wprowadzenia pigmentu do badanego roztworu NaCl. Podczas badań roztwory były mieszane mieszadłem magnetycznym. Krzywe potencjodynamiczne uzyskane po 2 h i 24 h w roztworze bez pigmentu pokazano na rysunkach 12.12 i 12.13. Natomiast krzywe potencjodynamiczne uzyskane po 2 h i 24 h w roztworze z dodatkiem pigmentu pokazano na rysunkach 12.14 i 12.15. Taka metoda badań jest powszechnie stosowana dla oceny aktywności działania trudnorozpuszczalnych pigmentów aktywnych znajdujących się w równowadze z roztworem swoich jonów.



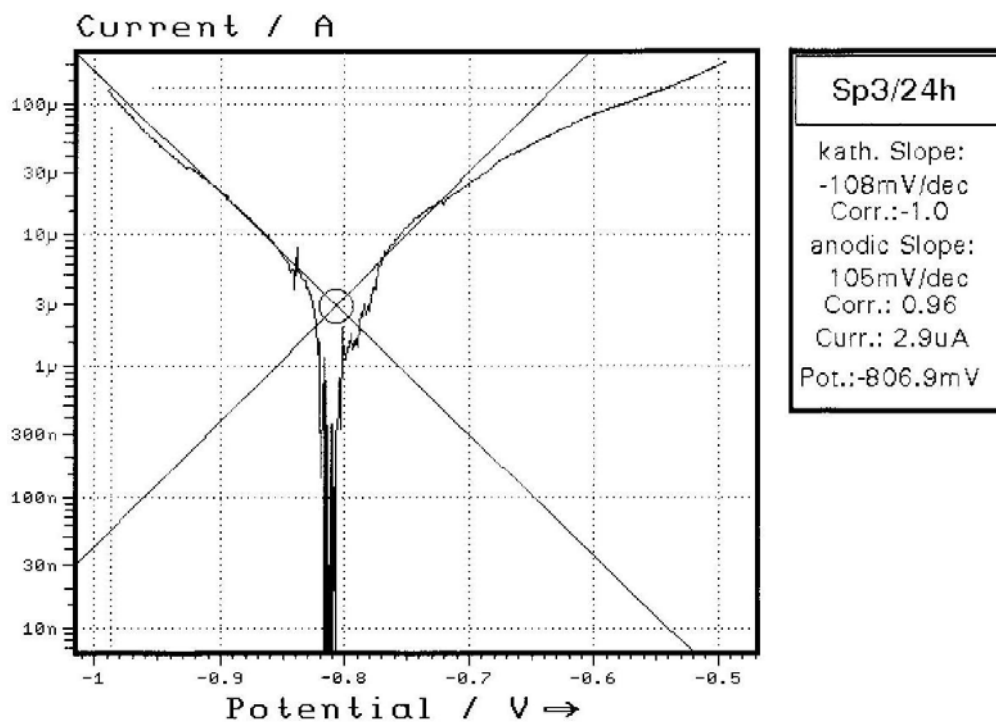
Rys. 12.12. Krzywe potencjodynamiczne polaryzacji elektrody ze stali St3s w 3% roztworze NaCl napowietrzonym w czasie 2 godzin [320]



Rys. 12.13. Krzywe potencjodynamiczne polaryzacji elektrody ze stali St3s w 3% roztworze NaCl napowietrzonym w czasie 24 godzin [320]



Rys. 12.14. Krzywe potencjodynamiczne polaryzacji elektrody ze stali St3s w 3% roztworze NaCl z dodatkiem 1% mas. pigmentu, napowietrzonym w czasie 2 godzin [320]



Rys. 12.15. Krzywe potencjodynamiczne polaryzacji elektrody ze stali St3s w 3% roztworze NaCl z dodatkiem 1% mas. pigmentu, napowietrzonym w czasie 24 godzin [320]

Z otrzymanych krzywych polaryzacji wyznaczono następujące parametry:

- i_k – gęstość prądu korozyjnego [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$],
- E_k – potencjał korozyjny [mV],
- nachylenia tafelowskie: β_c katodowe, β_a anodowe.

W tabeli 12.8 podano wyniki badań potencjodynamicznych skuteczności inhibującego działania pigmentu na korozję stali St3s w napowietrzonym 3% roztworze NaCl. Szybkość korozji stali St3s wyznaczono, przyjmując współczynnik przeliczeniowy, przy którym gęstość prądu korozyjnego $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ odpowiada szybkości korozji $0,01042 [\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}]$, czyli $0,0117 \text{ mm/rok}$. Skuteczności (S_k) inhibującego działania pigmentu na korozję stali St3s w napowietrzonym 3% roztworze NaCl obliczono ze wzoru:

$$S_k = \frac{i_0 - i}{i_0} \cdot 100\% \quad (12.1)$$

gdzie:

- S_k – skuteczności inhibującego działania pigmentu na korozję stali,
- i_0 – prąd korozyjny w roztworze NaCl,
- i – prąd korozyjny w roztworze NaCl z dodatkiem inhibitora (pigmentu inhibującego nr 3).

TABELA 12.8

Wyniki badań potencjodynamicznych skuteczności inhibującego działania pigmentu nr 3 na korozję stali St3s w napowietrzonym 3 % roztworze NaCl [320]

Lp.	Roztwór 3%NaCl pH 7	Czas badań [h]	Gęstość prądu korozyjnego [$\mu\text{A cm}^{-2}$]	Szybkość korozji [$\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$]	Skuteczność inhibującego działania pigmentu [%]	β_c [mV/dec]	β_a [mV/dec]
1	bez pigmentu	2	3,31	0,034	-	- 72,8	168
2	bez pigmentu	24	5,98	0,062	-	- 112	179
3	1% pigmentu	2	2,81	0,029	24,6	- 106	114
4	1% pigmentu	24	2,90	0,030	60,1	- 108	105

Uzyskane wyniki badań wykazały, że szybkość korozji stali St3s w napowietrzonym 3% roztworze NaCl po dwóch godzinach wynosi $0,034 \text{ g/m}^2\text{h}$, a po 24 godzinach $0,062 \text{ g/m}^2\text{h}$. Po wprowadzeniu do roztworu 1% mas. badanego pigmentu inhibującego, stwierdzona korozja stali była praktycznie stała i wynosiła $0,029 \text{ g/m}^2\text{h}$ i $0,030 \text{ g/m}^2\text{h}$ odpowiednio po 2 i 24 godzinach badań. Wyznaczona skuteczność inhibującego działania pigmentu wynosi 24,6% po 2 h i 60,1% po 24 h badań. Dodatek

pigmentu aktywnego nr 3 w ilości 1% mas. powoduje przesunięcie potencjału stali w stosowanym roztworze w kierunku dodatnim o 89 mV po 2 h badań i 74 mV po 24 h badań. Przesunięcie potencjału stali w kierunku dodatnim świadczy o pasywacji powierzchni i hamowaniu anodowej reakcji utleniania żelaza. Rezultaty uzyskanych wyników badań potencjodynamicznych wskazują na wysoką skuteczność inhibitującego działania zastosowanego pigmentu. Dla dodatkowego potwierdzenia skuteczność inhibitującego działania pigmentu w powłoce lakierowej, wykonano badania impedancyjne.

12.2.4. Badania odporności korozyjnej powłok metodą spektroskopii impedancyjnej

Dla potwierdzenia inhibitującego działania pigmentu 3, wykonano badania powłok farby epoksydowej wyjściowej i zawierającej 2% mas. tego pigmentu [321]. Badania te wykonano metodą spektroskopii impedancyjnej na zestawie aparatury pomiarowej złożonej z:

- potencjostatu typu SOLATRON SI1286,
- analizatora odpowiedzi SOLARTRON SI1260 o częstotliwości do 10^5 Hz,
- mikrokomputera z oprogramowaniem (ZPlot2 i ZView2).

Uzyskane wyniki przedstawiono w układzie Bodego.

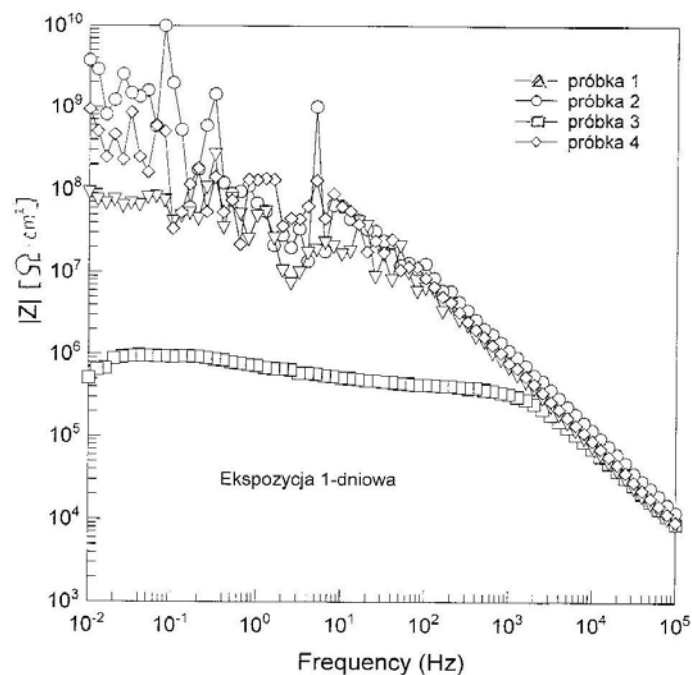
W badaniach stosowano sygnał 25 mV o amplitudzie sinusoidalnej. Badania wykonano w celce elektrochemicznej typu CEC/TH firmy TacuSell Electronique w układzie trójelektrodowym. Potencjał mierzono względem nasyconej elektrody kalomelowej. Środowisko korozyjne stanowił 3% roztwór NaCl o pH 7. Pole eksponowanej powierzchni wynosiło $0,35 \text{ cm}^2$. Wykonano dwie serie badań po jedno- i dziesięciodniowej ekspozycji próbek w stosowanym roztworze. Badaniu poddano 4 rodzaje próbek wykonanych ze stali St3s pokrytych powłoką farby epoksydowej o grubości około $100 \mu\text{m}$, o numerach:

1. Próbka z wyjściową powłoką farby epoksydowej.
2. Próbka z powłoką farby epoksydowej z dodatkiem 2% mas. pigmentu 3.
3. Próbka z wyjściową powłoką farby epoksydowej po 1000 h narażaniu w komorze solnej.
4. Próbka z powłoką farby epoksydowej z dodatkiem 2% mas. pigmentu 3 po 1000 h narażaniu w komorze solnej.

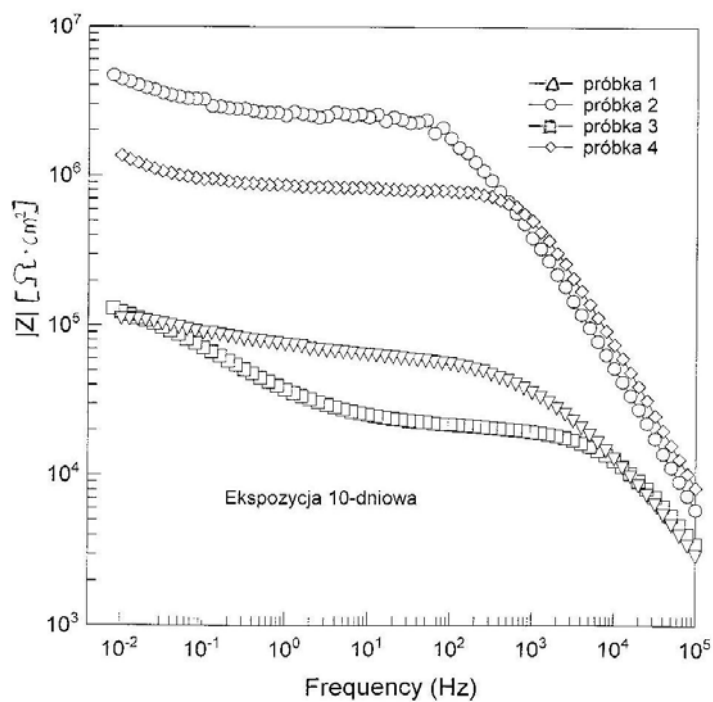
Uzyskane wyniki badań skuteczność inhibitującego działania pigmentu w powłoce lakierowej pokazano na rysunkach 12.16 i 12.17 [321].

We wszystkich uzyskanych widmach impedancyjnych, zarówno po 1-dniowej jak i 10-dniowej ekspozycji, wyróżnić można 2 obszary, obejmujące następujące częstotliwości:

- 1) od 10^3 Hz do 10^5 Hz: (rys. 12.17) przebieg krzywych jest typowy dla układów pojemnościowych,
- 2) od 10^{-2} Hz do 10^3 Hz: przebieg krzywych jest typowy dla układów rezystancyjnych.



Rys. 12.16. Diagram Bodego powłok farby epoksydowej po 1-dniowej ekspozycji w 3% roztworze NaCl [321]



Rys. 12.17. Diagram Bodego powłok farby epoksydowej po 10-dniowej ekspozycji w 3% roztworze NaCl [321]

Przy częstotliwościach od 10^{-2} Hz do 10^1 Hz po jednodniowej ekspozycji próbki nr 2 i 4 wykazały bardzo wysokie właściwości ochronne. Duży rozrzut wyników w tym zakresie częstotliwości jest spowodowany pracą przyrządu pomiarowego na granicy zakresu pomiarowego. Nieco niższe właściwości ochronne wykazała próbka nr 1 (próbka z powłoką epoksydową bez narażania). Zdecydowanie najniższe właściwości ochronne wykazała próbka nr 3 (z powłoką wyjściową epoksydową po 1000 h narażaniu w komorze solnej). Po 10-ciu dniach ekspozycji, najwyższą odporność korozyjną wykazała próbka nr 2 (z powłoką epoksydową z dodatkiem 2% mas. Stosowanego pigmentu, bez narażania w komorze solnej). Nieco niższą odporność korozyjną wykazała próbka nr 4 (z powłoką epoksydową z dodatkiem 2% mas. pigmentu, po 1000 h narażania w komorze solnej). Zdecydowanie najniższą odporność korozyjną wykazały próbki powłok bez dodatku badanego pigmentu.

Jako miarę właściwości ochronnych badanych powłok przyjęto moduł impedancji niskoczęstotliwościowej ($f = 10^{-2}$ Hz). Uzyskane wyniki badań modułu impedancji niskoczęstotliwościowej podano w tabeli 12.9.

TABELA 12.9Moduły impedancji niskoczęstotliwościowej ($f = 10^{-2}$ Hz) [321]

Nr próbki	Moduł impedancji $ Z $ [Ωcm^2] po jednej dobie ekspozycji	Moduł impedancji $ Z $ [Ωcm^2] po dziesięciu dobach ekspozycji
1	$9,11 \cdot 10^7$	$1,10 \cdot 10^5$
2	$3,73 \cdot 10^9$	$4,68 \cdot 10^6$
3	$5,05 \cdot 10^5$	$1,30 \cdot 10^5$
4	$9,48 \cdot 10^8$	$1,36 \cdot 10^6$

Wyniki te potwierdzają wysoką skuteczność inhibitującego działania zastosowanego pigmentu.

12.3. Podsumowanie wyników badań

Wykonane badania odporności korozyjnej powłok farb poliwinylowej i epoksydowej wykazały wysoką efektywność działania pigmentu aktywnego nr 3 o sumarycznym składzie chemicznym:

- ZnO 21-22% mas.,
- P₂O₅ 12-13% mas.,
- MoO₃ 18-22% mas.,
- CaO 28-39% mas.,
- B₂O₃ 16-17% mas.

Wykonane w komorach korozyjnych, badania odporności powłok farb poliwinylowej i epoksydowej wyjściowych i modyfikowanych pigmentem aktywnym wykazały, że dodatek 2% mas. pigmentu 3 wg tabeli 12.1, zdecydowanie zwiększa odporność korozyjną powłok badanych farby we wszystkich stosowanych środowiskach probierczych. Stwierdzono, że większy dodatek pigmentu aktywnego (3% mas) nie zwiększa odporności korozyjnej badanych powłok.

Wykonane badania potencjodynamiczne wykazały wysoką skuteczność inhibitującego działania otrzymanego pigmentu w napowietrzanych roztworach 3% NaCl. Skuteczność ta dla 1% mas. dodatku pigmentu do roztworu NaCl wynosi 60,1%.

Jednocześnie stwierdzono przesunięcie potencjału stali w kierunku dodatnim, co świadczy o pasywacji powierzchni metalu i hamowaniu anodowych reakcji korozyjnych.

Wykonane badania impedancyjne w pełni potwierdziły wysoką skuteczność inhibitującego działania otrzymanego pigmentu w powłokach lakierowych.

Stwierdza się, że uzyskany pigment nr 3 wg tabeli 12.1, stosowany w ilości 2% mas. może w pełni zastąpić w powłokach antykorozyjnych farb podkładowych, a w szczególności w farbach poliwinylowych i epoksydowych wycofywane z użycia toksyczne pigmenty chromianowe.

13. POWŁOKI CYNKOWE

Zanurzeniowe powłoki cynkowe powszechnie są stosowane do ochrony antykorozyjnej obiektów inżynierskich i konstrukcji stalowych. W celu znacznego zwiększenia odporności korozyjnej zanurzeniowej powłoki cynkowej podjęto próbę modyfikacji składu chemicznego kąpeli za pomocą stopów ENWA-5251 (PA2) i ENWA-2017A (PA6). Według danych literaturowych metalem, który w szerokim zakresie stężeń poprawia odporność korozyjną, zanurzeniowej powłoki cynkowej jest aluminium [154÷161]. Ponadto dodatni wpływ na właściwości zanurzeniowych powłok cynkowo-aluminiowych wywierają takie metale jak miedź, magnez, mangan oraz krzem, tj. metale, które wchodzi w skład chemiczny ww. stopów. Stopy te zastosowano do modyfikacji zanurzeniowej kąpeli cynkowej.

13.1. Modyfikacja powłok cynkowych stopami PA2 i PA6

Do modyfikowania kąpeli do cynkowania zanurzeniowego zastosowano stopy PA2 i PA6, które w swych składach obok aluminium zawierają także metale, które korzystnie wpływają na właściwości antykorozyjne powłok cynkowo-aluminiowych. Skład chemiczny zastosowanych stopów jest następujący:

Stop PA2

Aluminium	– 97,85 ÷ 96,80% mas.,
Magnez	– 2,0 ÷ 2,8% mas.,
Mangan	– 0,15 ÷ 0,40 % mas.

Stop PA6

Aluminium	– 95,2 ÷ 92,7% mas.,
Miedź	– 3,8 ÷ 4,6% mas.,
Magnez	– 0,4 ÷ 1,1% mas.,
Mangan	– 0,4 ÷ 1,0% mas.,
Krzem	– 0,2 ÷ 0,7% mas.

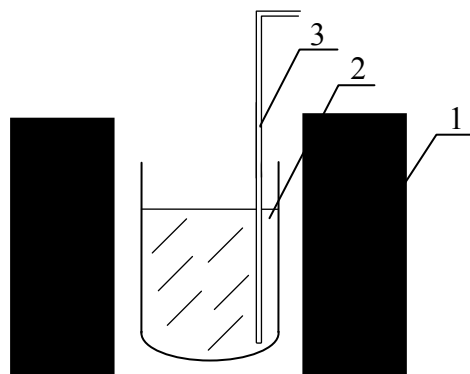
Klasyczną kąpiel do cynkowania zanurzeniowego modyfikowano poprzez wprowadzenie do kąpeli 3, 5 i 8% mas. ww. stopów. Nakładanie powłok na próbki testowe z kąpeli cynkowej modyfikowanej stopami PA6 i PA2, wykonywano przy różnych czasach zanurzenia (1÷5 min.) oraz różnych temperaturach kąpeli (450÷580 °C) [322].

13.1.1. Dobór składu chemicznego roztworów do topnikowania powierzchni stali przed cynkowaniem

Proces topnikowania ma na celu zmniejszenie napięcia powierzchniowego między ciekłym cynkiem, a stalą oraz uaktywnienie powierzchni stalowego podłoża. W odróżnieniu do nakładania powłok cynkowych, proces topnikowania powierzchni stali przed nakładaniem powłok cynkowo-aluminiowych stwarza określone trudności technologiczne. Przy zastosowaniu klasycznego sposobu topnikowania stali roztworem $ZnCl_2$ i NH_4Cl , uzyskiwane powłoki stopowe są słabo przyczepne i porowate. W literaturze wymienia się różne metody topnikowania stali przed nakładaniem powłok cynkowo-aluminiowych [196÷199]. W metodach tych, stosuje się m.in. wodne roztwory zawierające głównie chlorki cynku, cyny, amonu i metali alkalicznych. Skuteczność podanych w literaturze, sposobów topnikowania stali sprawdzono w badaniach wstępnych, podczas procesu nakładania powłok cynkowo-aluminiowych zawierających odpowiednio Zn+5% mas PA2 i Zn + 5% mas. PA6. Najlepsze wyniki tzn. szczelne, gładkie i błyszczące, metaliczne powłoki stopowe uzyskano przy stosowaniu topnika w postaci wodnego roztworu zawierającego 250 g $ZnCl_2$, 110 g NH_4Cl i 30 g $SnCl_2$ w 1 dm³.

13.1.2. Nakładanie powłok cynkowych modyfikowanych stopami PA2 i PA6

Modyfikowane powłoki cynkowe nakładano z kąpeli uzyskiwanych przez stapianie w tyglu korundowym odpowiednich ilości cynku oraz stopów PA2 lub PA6. Do nakładania wyjściowych powłok cynkowych oraz powłok modyfikowanych użyto cynku stosowanego w praktyce przemysłowej w cynkowni „MOSTOSTAL” Wrocław. Klasyczne powłoki cynkowe oraz powłoki modyfikowane stopami PA2 i PA6 nakładano na płytki testowe, wycięte z zimnowalcowanej blachy stalowej, z gatunku St3 o wymiarach 25×50 mm i grubości 0,6 mm wg PN-81/H-92121. Powłoki cynkowe i cynkowo-aluminiowe nakładano z kąpeli stopionych metali na stanowisku przedstawiono na rysunku 13.1.



Rys. 13.1. Stanowisko ogniowego nakładania powłok [322]

(gdzie: 1 – piec elektryczny, 2 – tygiel korundowy z kąpielą stopionych metali, 3 – korundowa osłona termopary wraz z termoelementem Pt-PtRh)

Nakładanie powłok wykonano w temperaturze 450÷580 °C. Temperatura kąpeli regulowana była z dokładnością ± 1 °C za pomocą regulatora RE-3 firmy Lumel.

13.1.3. Badanie wpływu temperatury i czasu zanurzenia na grubość i jakość powłok cynkowych

Kąpiel cynkową modyfikowano poprzez dodatek 3, 5 i 8% mas, stopu PA2 lub PA6. Powłoki nakładano w temperaturach: 450, 500, 520, 550 i 580 °C, stosując dla każdej temperatury czas zanurzenia 1, 2, 3, 4 i 5 min. Pomiary grubości powłok wykonano ultrametrem typu PHYNIX Surfie FN 22 wg PN-EN ISO 2178:1998. Podane wyniki stanowią średnie wartości z 20 pomiarów. Wyniki pomiarów grubości oraz ocenę wyglądu otrzymanych powłok zamieszczono w tabeli 13.1 i 13.2. Wpływ temperatury oraz czasu nakładania na grubość otrzymywanych powłok pokazano na rysunkach 13.2÷13.10.

W badaniach stwierdzono, że niezależnie od temperatury (450÷580 °C) i składu chemicznego kąpeli w zakresie stężeń 3÷8% mas. stopów PA2 lub PA6, grubość powłok rośnie wraz z czasem procesu nakładania (rysunki 13.2÷13.7.). Dla porównywalnych czasów i temperatur największe grubości powłok otrzymano dla 8% mas. zawartości obu stopów. Zależność grubości otrzymanych powłok od temperatury ma bardziej skomplikowany charakter (rysunki 13.9 ÷ 13.10). Wykazuje ona maksimum leżące w pobliżu 500 °C dla stopu PA6 i 520°C dla stopu PA2, przy czym grubość powłok otrzymywanych z kąpeli zawierającej stop PA6 wykazuje dużo większą zależność od temperatury niż to ma miejsce w przypadku stopu PA2, gdzie zależność ta jest bardziej płaska.

Stwierdzono, że dla wyższych zawartości obu stopów w kąpeli (5 i 8% mas.), temperatura 450 °C jest za niska, aby prawidłowo wykonać proces nakładania powłok. Kąpiel wykazuje wtedy zbyt wielką gęstość. Stwierdzono także, że w przypadku wyższych zawartości stopów (5 i 8%) oraz dłuższych (> 2÷3 min) czasów procesu nakładania, otrzymywane powłoki cechują się nadmierną grubością (> 600 μm), a także złą strukturą.

TABELA 13.1

Wyniki badań wpływu temperatury i czasu nakładania na grubość i jakość powłok otrzymywanych z kąpielii modyfikowanej stopem PA2 [323]

Typ powłoki	Temperatura procesu [°C]	Czas nakładania [min]	Średnia grubość powłoki [µm]	Wygląd powłoki; uwagi
1	2	3	4	5
Zn +3 %PA2	450	1	33,8	powłoki gładkie, błyszczące
	450	2	49,5	„
	450	3	114,4	„
	450	4	158,2	„
	450	5	177,6	„
	500	1	52,6	powłoki gładkie, błyszczące
	500	2	101,4	„
	500	3	135,3	„
	500	4	174,8	„
	500	5	183,7	„
	520	1	62,1	powłoki gładkie, błyszczące.
	520	2	121,6	„
	520	3	157,9	„
	520	4	182,2	„
	520	5	197,1	„
	550	1	74,9	powłoki gładkie, błyszczące.
	550	2	106,6	„
	550	3	144,8	„
	550	4	163,7	powłoki matowe
	550	5	180,9	„
580	1	104,8	powłoki chropowate, matowe	
580	2	116,3	„	
580	3	>500	powłoki gąbczaste, nadmiernie grube	
580	4	>500	„	
580	5	>500	„	
Zn +5 % PA2	450	-	-	zbyt niska temperatura kąpielii
	500	1	84,2	powłoki gładkie, błyszczące
	500	2	94,4	„
	500	3	182,9	„
	500	4	233,7	powłoki chropowate, matowe
	500	5	255,5	„
	520	1	135,4	powłoki gładkie, błyszczące
	520	2	162,3	„
	520	3	192,6	„
	520	4	245,6	powłoki lekko chropowate matowe
	520	5	274,1	„
	550	1	76,9	powłoki gładkie, błyszczące
	550	2	1438	„
	550	3	173,1	„
	550	4	213,4	powłoki lekko chropowate, matowe
	550	5	221,6	„
	580	-	>600	powłoki gąbczaste, nadmiernie grube powłoki > 600 µm.

TABELA 13.1 (ciąg dalszy)

Wyniki badań wpływu temperatury i czasu nakładania na grubość i jakość powłok otrzymywanych z kąpieli modyfikowanej stopem PA2 [323]

Typ powłoki	Temperatura procesu [°C]	Czas nakładania [min]	Średnia grubość powłoki [μm]	Wygląd powłoki; uwagi
1	2	3	4	5
Zn + 8 % PA2	450	-	-	zbyt niska temperatura kąpieli
	500	1	53,6	powłoki gładkie lekko matowe
	500	2	122,4	„
	500	3	147,4	„
	500	4	200,9	„
	500	5	211,2	„
	520	1	153,3	powłoki gładkie lekko matowe
	520	2	204,5	„
	520	3	243,2	„
	520	4	223,1	„
	520	5	229,4	„
	550	1	58,9	powłoki gładkie lekko matowe
	550	2	103,0	„
	550	3	166,6	„
	550	4	188,9	„
	550	5	182,8	„
	580	-	>600	powłoki gąbczaste, nadmiernie grube powłoki odwarstwiające się

TABELA 13.2

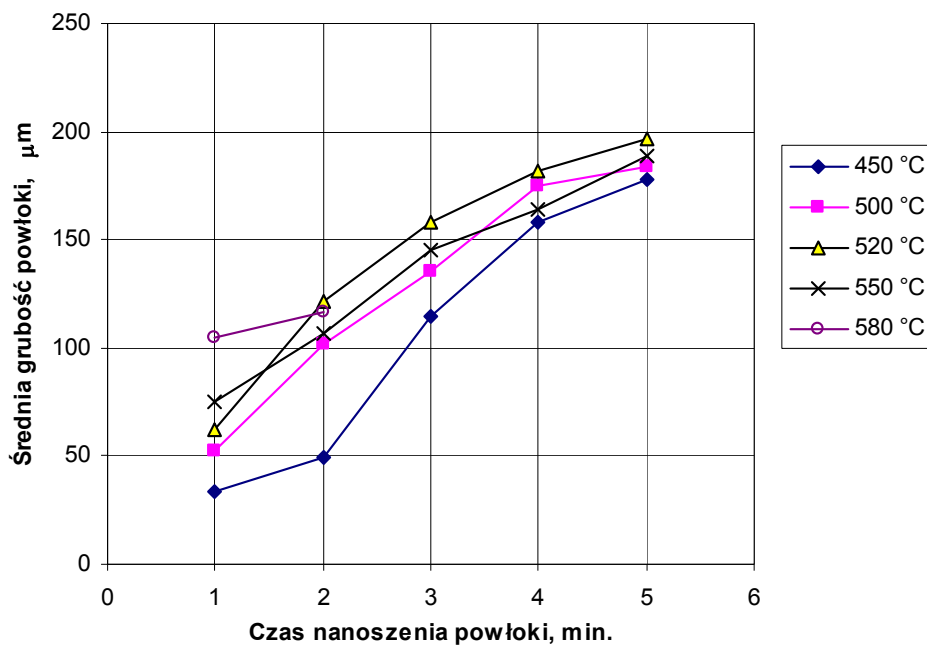
Wyniki badań wpływu temperatury i czasu nakładania na grubość i jakość otrzymywanych powłok z kąpieli modyfikowanej stopem PA 6 [323]

Typ powłoki	Temperatura procesu [°C]	Czas nakładania [min]	Średnia grubość powłoki [μm]	Wygląd powłoki. Uwagi.
1	2	3	4	5
Zn +3 % PA6	450	1	39,9	powłoki gładkie błyszczące
	450	2	86,5	„
	450	3	94,7	„
	450	4	104,1	„
	450	5	120,2	„
	500	1	88,4	powłoki gładkie, błyszczące
	500	2	135,1	„
	500	3	185,2	„
	500	4	213,7	„
	500	5	219,0	„
	520	1	45,3	powłoki gładkie, błyszczące
	520	2	100,2	„
	520	3	118,8	„
	520	4	142,6	„
	520	5	141,5	„

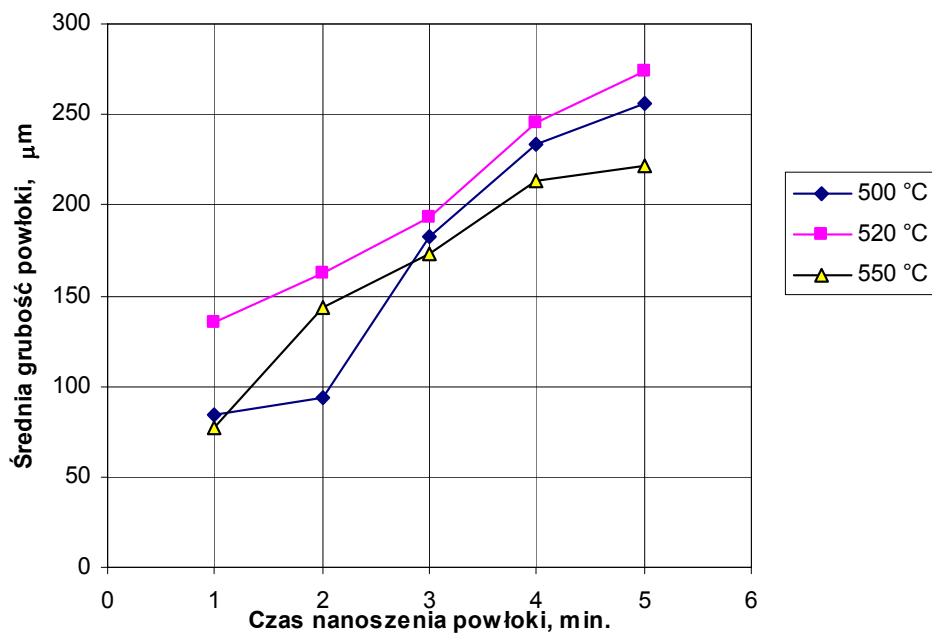
TABELA 13.2 (ciąg dalszy)

Wyniki badań wpływu temperatury i czasu nakładania na grubość i jakość otrzymywanych powłok z kąpieli modyfikowanej stopem PA 6 [323]

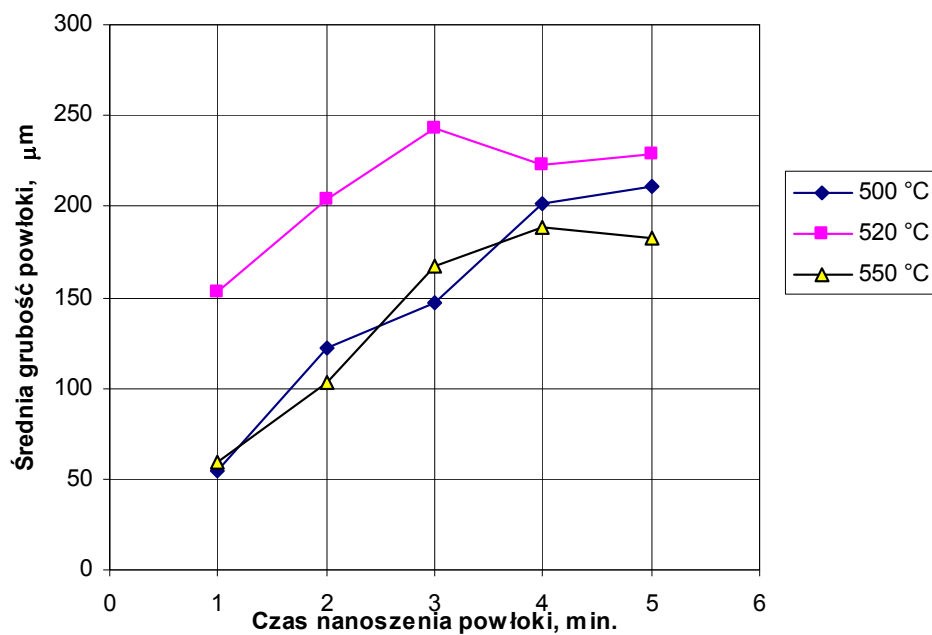
Typ powłoki	Temperatura procesu [°C]	Czas nakładania [min]	Średnia grubość powłoki [μm]	Wygląd powłoki. Uwagi.
1	2	3	4	5
	550	1	59,8	powłoki gładkie, błyszczące
	550	2	89,8	„
	550	3	103,3	powłoki lekko chropowate, lekko matowe
	550	4	130,8	„
	550	5	125,6	„
	580	-	>600	powłoki nadmiernie grube, rozwarstwiają się na brzegach próbki
Zn +5 % PA6	450	-	-	zbyt niska temperatura kąpieli
	500	1	181,8	powłoki gładkie, błyszczące
	500	2	222,7	„
	500	3	292,6	„
	500	4	320,2	powłoki lekko chropowate, matowe
	500	5	329,6	„
	520	1	89,6	powłoki gładkie, błyszczące
	520	2	154,4	„
	520	3	177,5	„
	520	4	218,6	powłoki lekko chropowate
	520	5	232,3	„
	550	1	100,7	powłoki lekko matowe
	550	2	116,7	„
	550	3	170,4	„
	550	4	183,8	„
	550	5	191,0	„
580	-	>600	powłoki gąbczaste, nierównomiernie nałożone, nadmiernie grube.	
Zn +8 % PA6	450	-	-	zbyt niska temperatura kąpieli
	500	-	-	zbyt duża gęstość kąpieli, powłoki nadmiernie grube
	520	1	118,3	powłoki lekko chropowate, matowe
	520	2	166,0	„
	520	3	216,1	„
	520	4	246,0	„
	520	5	239,7	„
	550	1	83,5	powłoki lekko chropowate, matowe
	550	2	157,2	„
	550	3	185,6	„
	550	4	234,4	„
	550	5	222,2	„
	580	-	>700	powłoki nadmiernie grube, gąbczaste.



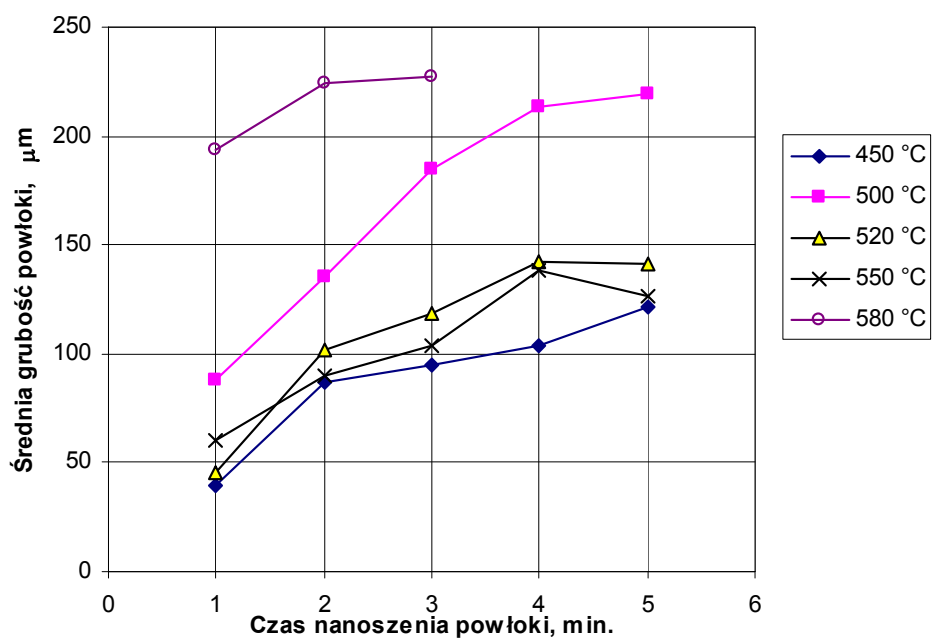
Rys. 13.2. Zależność grubości powłoki od czasu jej nanoszenia z kąpieli zawierającej 3% stopu PA2 przy różnych temperaturach kąpieli [323]



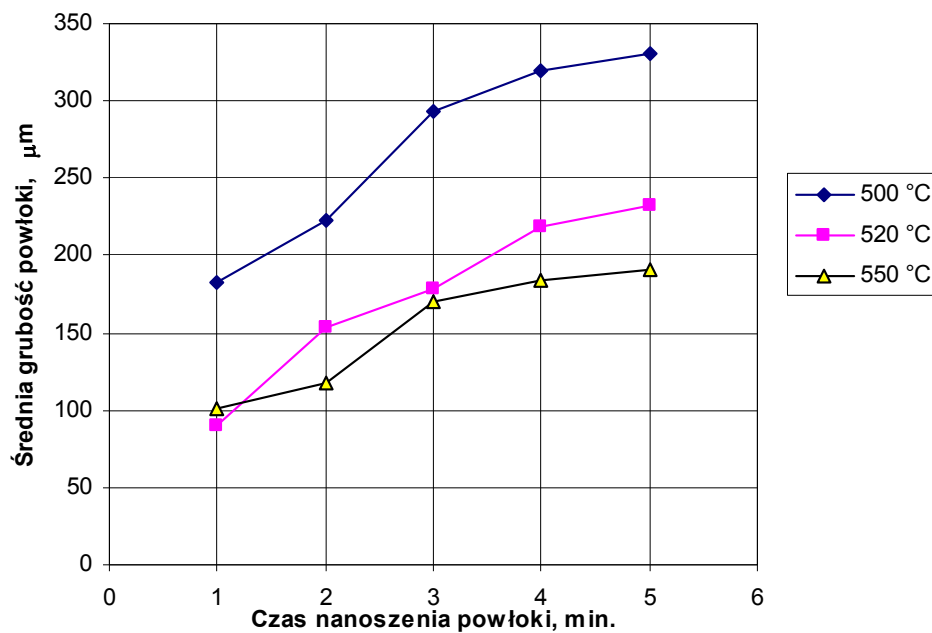
Rys. 13.3. Zależność grubości powłoki od czasu jej nanoszenia z kąpieli zawierającej 5% stopu PA2 przy różnych temperaturach kąpieli [323]



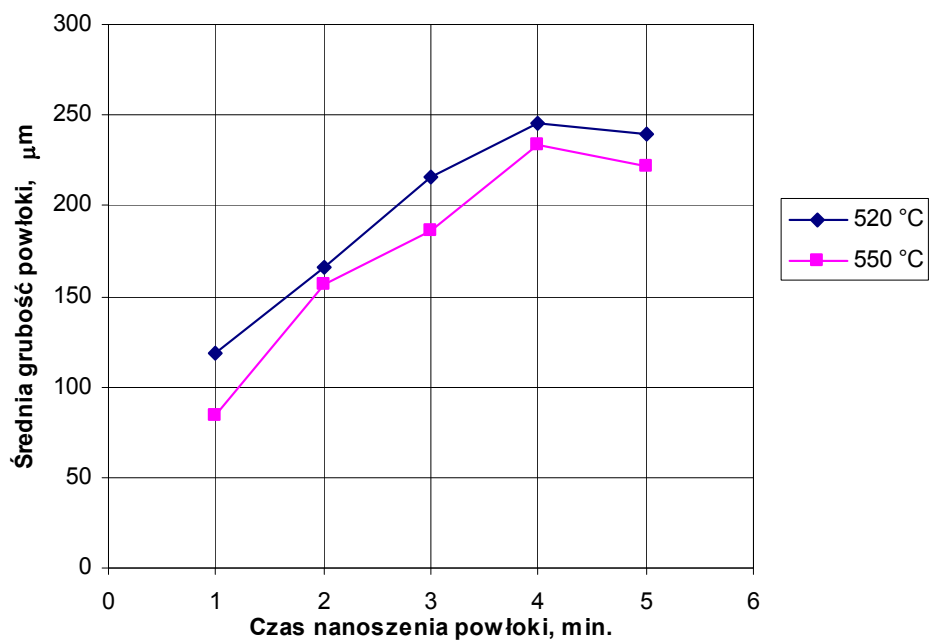
Rys. 13.4. Zależność grubości powłoki od czasu jej nanoszenia z kąpieli zawierającej 8% stopu PA2 przy różnych temperaturach kąpieli [323]



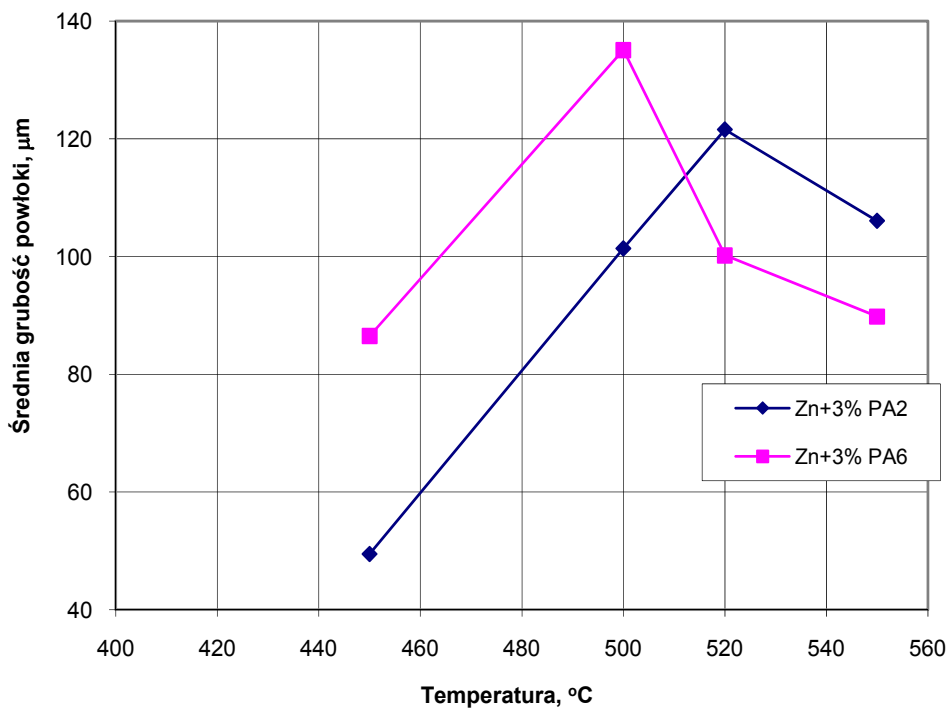
Rys. 13.5. Zależność grubości powłoki od czasu jej nanoszenia z kąpieli zawierającej 3% stopu PA6 przy różnych temperaturach kąpieli [323]



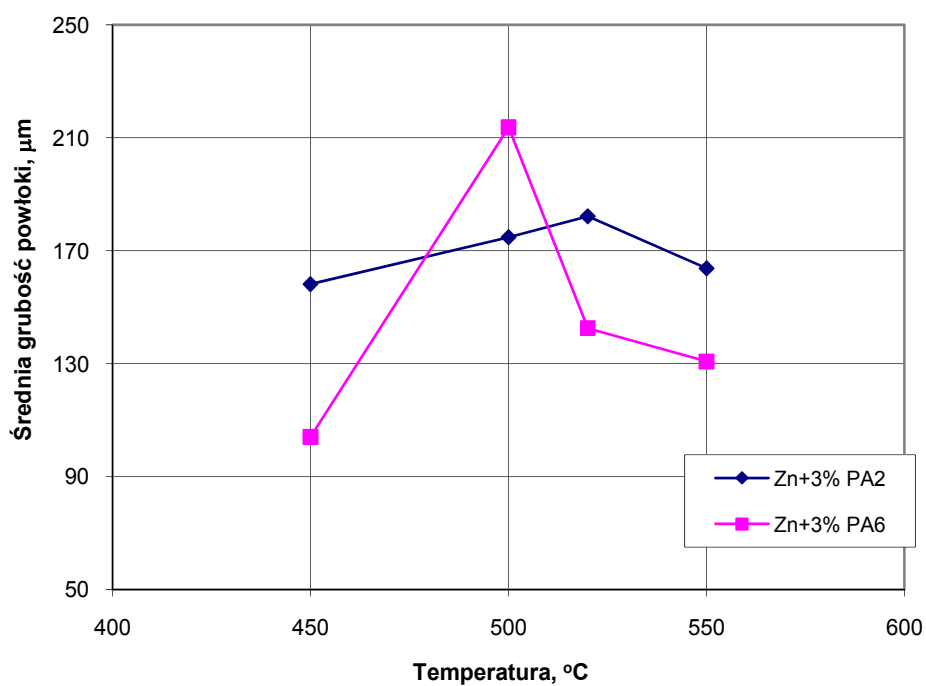
Rys. 13.6. Zależność grubości powłoki od czasu jej nanoszenia z kąpieli zawierającej 5% stopu PA6 przy różnych temperaturach kąpieli [323]



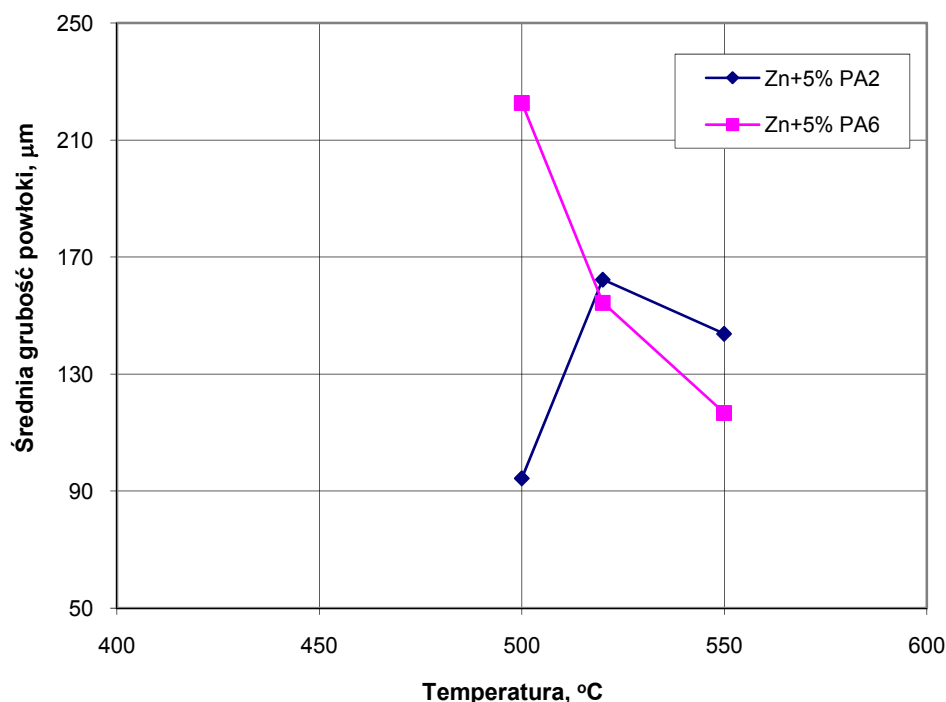
Rys. 13.7. Zależność grubości powłoki od czasu jej nanoszenia z kąpieli zawierającej 8% stopu PA6 przy różnych temperaturach kąpieli [323]



Rys. 13.8. Zależność grubości powłoki od temperatury kąpeli zawierającej 5% stopu PA2 lub PA6 przy czasie jej nanoszenia 3 minuty [323]



Rys. 13.9. Zależność grubości powłoki od temperatury kąpeli zawierającej 5% stopu PA2 lub PA6 przy czasie jej nanoszenia 4 minuty [323]



Rys. 13.10. Zależność grubości powłoki od temperatury kąpeli zawierającej 8% stopu PA2 lub PA6 przy czasie jej nanoszenia 5 minut [323]

13.2. Badania odporności korozyjnej cynkowych powłok stopowych

Przyspieszone badania odporności korozyjnej otrzymanych powłok stopowych oraz wzorcowej powłoki cynkowej wykonano w komorach [324]:

- gazowej z wilgotnym SO₂ wg PN-EN ISO 6988 :2000,
- w komorze solnej wg PN-76/H-04603.

Zmiany korozyjne badanych próbek testowych oceniano grawimetrycznie na podstawie ubytków ich masy. Pomiar grawimetryczny wykonano po 14, 28, 42, i 56 cyklach dobowych pracy każdej komory korozyjnej. Wyznaczone po 7 cyklach dobowych badań, ubytki masy poszczególnych próbek, okazały się zbyt małe i charakteryzowały się dużym rozrzutem masy. Dlatego też pominięto je przy interpretacji wyników badań. Umieszczone w komorach próbki były indywidualnie ważone na wadze analitycznej z dokładnością do 0,0001g. Po badaniach próbki trawiono w nasyconym wodnym roztworze CH₃COONa w czasie 1 h. Następnie w celu usunięcia produktów korozji płukano je wodą destylowaną, suszono i ponownie ważono dla wyznaczenia ubytku masy. Do badań odporności korozyjnej, wybrano tylko te powłoki, które zostały nałożone przy wyznaczonych dla poszczególnych składów kąpeli optymalnych parametrach procesu. Parametry nanoszenia i średnie grubości powłok wytypowanych do badań korozyjnych zestawiono w tabeli 13.3. Dla pokazania warstwowej struktury modyfikowanych powłok cynkowych wykonano badania mikro-

skopowe otrzymanych powłok. Dla potwierdzenia wyników badań uzyskanych w komorach korozyjnych, wykonano elektrochemiczne badania potencjodynamiczne powłok modyfikowanych i wyjściowych.

TABELA 13.3

Parametry nanoszenia i średnie grubości powłok wytypowanych do badań korozyjnych [324]

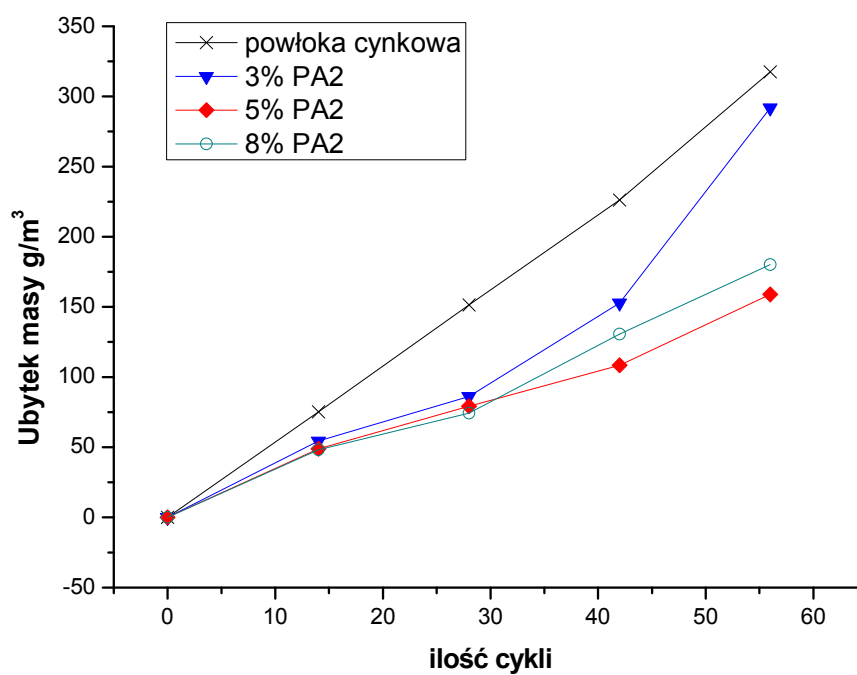
Skład powłoki	Temperatura nanoszenia [°C]	Czas nanoszenia [min]	Średnia grubość powłoki [μm]
Zn + 3% PA2	520	5	197
Zn + 5% PA2	520	5	274
Zn + 8% PA2	520	3	243
Zn + 3% PA6	500	5	219
Zn + 5% PA6	500	4	320
Zn + 8% PA6	520	4	246

13.2.1. Badania odporności korozyjnej powłok w komorze z wilgotnym SO₂

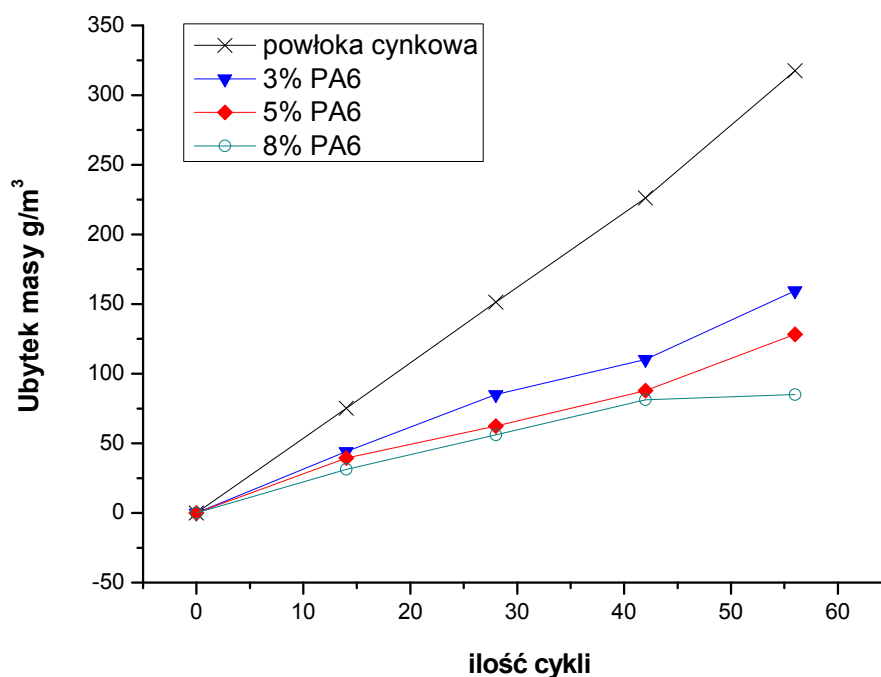
Wyniki badań odporności korozyjnej wyjściowej powłoki cynkowej oraz powłok modyfikowanych stopami PA2 i PA6, uzyskane w komorze z wilgotnym SO₂ zestawiono w tabeli 13.4 oraz pokazano na rysunkach 13.11 i 13.12.

TABELA 13.4Wyniki badań odporności korozyjnej powłok w komorze z wilgotnym SO₂

Liczba cykli	Rodzaj powłoki	Ubytek masy [g/m^2]	Liczba cykli	Rodzaj powłoki	Ubytek masy [g/m^2]
14	powłoka cynkowa	75,16	42	powłoka cynkowa	226,06
	+ 3% PA2	54,45		+ 3% PA2	152,87
	+ 5% PA2	48,83		+ 5% PA2	108,36
	+ 8% PA2	48,16		+ 8% PA2	130,57
	+ 3% PA6	44,16		+ 3% PA6	110,32
	+ 5% PA6	39,55		+ 5% PA6	87,78
	+ 8% PA6	31,32		+ 8% PA6	81,33
28	powłoka cynkowa	151,38	56	powłoka cynkowa	317,52
	+ 3% PA2	86,24		+ 3% PA2	291,92
	+ 5% PA2	79,30		+ 5% PA2	158,97
	+ 8% PA2	74,40		+ 8% PA2	180,2
	+ 3% PA6	85,12		+ 3% PA6	159,63
	+ 5% PA6	62,37		+ 5% PA6	128,18
	+ 8% PA6	56,18		+ 8% PA6	85,12



Rys. 13.11. Zależność ubytku masy powłok modyfikowanych stopem PA2 od czasu narażenia w komorze z wilgotnym SO₂



Rys. 13. 12. Zależność ubytku masy powłok modyfikowanych stopem PA6 od czasu narażenia w komorze z wilgotnym SO₂

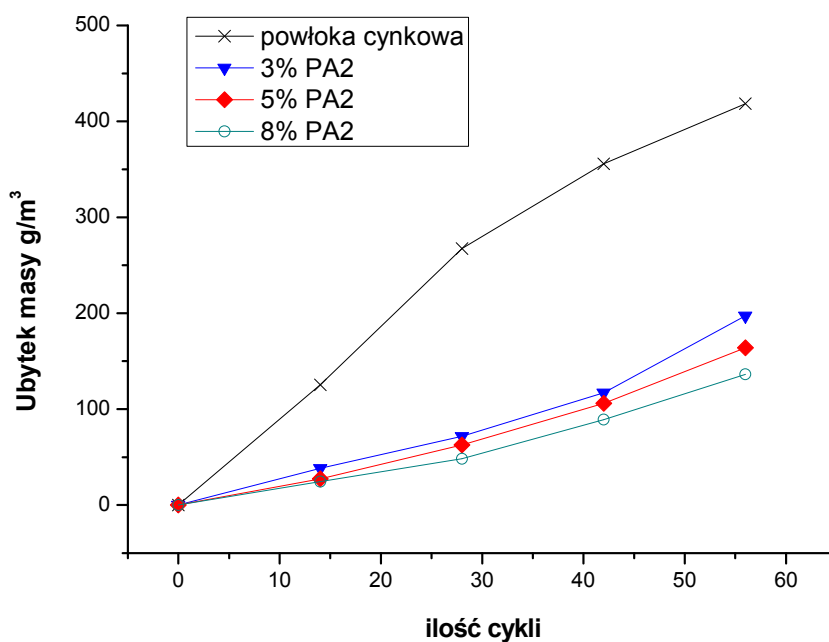
13.2.2. Badania odporności korozyjnej powłok w komorze solnej

Wyniki badań odporności korozyjnej wyjściowej powłoki cynkowej, a także powłok modyfikowanych stopami PA2 i PA6, wykonane w komorze solnej zestawiono w tabeli 13.5 oraz pokazano na rysunkach 13.13 i 13.14.

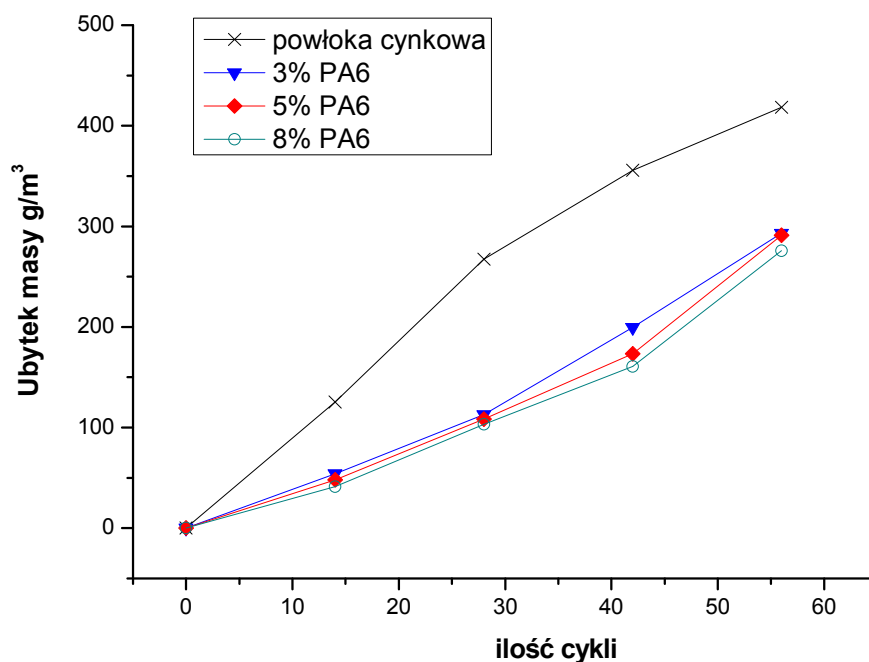
TABELA 13. 5

Wyniki badań odporności korozyjnej powłok w komorze solnej

Liczba cykli	Rodzaj powłoki	Ubytek masy [g/m ²]	Liczba cykli	Rodzaj powłoki	Ubytek masy [g/m ²]
14	powłoka cynkowa	125,4	42	powłoka cynkowa	355,6
	+ 3% PA2	38,40		+ 3% PA2	117,21
	+ 5% PA2	27,52		+ 5% PA2	106,24
	+ 8% PA2	24,65		+ 8% PA2	89,22
	+ 3% PA6	54,15		+ 3% PA6	199,65
	+ 5% PA6	48,12		+ 5% PA6	173,27
	+ 8% PA6	41,38		+ 8% PA6	160,72
28	powłoka cynkowa	267,4	56	powłoka cynkowa	418,3
	+ 3% PA2	71,76		+ 3% PA2	197,43
	+ 5% PA2	62,79		+ 5% PA2	163,88
	+ 8% PA2	48,41		+ 8% PA2	136,42
	+ 3% PA6	112,96		+ 3% PA6	293,07
	+ 5% PA6	108,49		+ 5% PA6	291,32
	+ 8% PA6	103,29		+ 8% PA6	275,89



Rys. 13.13. Zależność ubytku masy powłok modyfikowanych stopem PA2 od czasu narażenia w komorze solnej



Rys. 13.14. Zależność ubytku masy powłok modyfikowanych stopem PA6 od czasu narażenia w komorze solnej

Badania korozyjne wykonane w komorze gazowej z wilgotnym SO_2 wykazały korzystny wpływ dodatku obu stopów (PA2 i PA6) na zwiększenie odporności korozyjnej otrzymanych zmodyfikowanych cynkowych powłok stopowych. Powłoki cynkowe modyfikowane stopem PA6 badane w komorze z atmosferą wilgotnego SO_2 wykazały wyższą odporność korozyjną od powłok modyfikowanych stopem PA2. Modyfikowana powłoka cynkowa, zawierająca w swym składzie 3% mas. stopu PA2, po 56 cyklach dobowych badań w komorze z wilgotnym SO_2 wykazała ubytek masy zbliżony do wyjściowej powłoki cynkowej. Natomiast powłoki zawierające 5 i 8% mas. stopu PA2 wykazały podczas badań zbliżoną do siebie, dość dobrą odporność korozyjną ok. dwukrotnie wyższą od niemodyfikowanej powłoki cynkowej. Pod koniec badań (56 cykli dobowych) stwierdzono, że najwyższą odporność korozyjną wykazała powłoka zawierająca 5% mas. stopu PA2 (rys. 13.11). Natomiast powłoki modyfikowane stopem PA6 wykazały w atmosferze wilgotnego SO_2 odporność korozyjną wzrastającą wraz z procentową zawartością tego stopu w powłoce. Po 56 cyklach dobowych, odporność korozyjna powłoki zawierającej 8% mas. PA6 wykazała ponad 3-krotnie wyższą odporność korozyjną niż wyjściowa powłoka cynkowa (rys. 13.12).

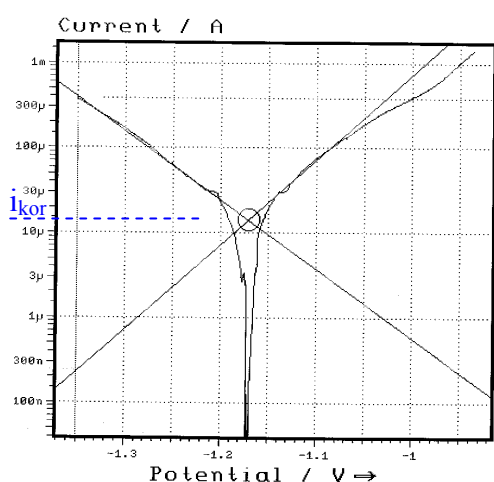
Wyniki badań korozyjnych wykonanych w komorze solnej wykazały, że podobnie jak w komorze z wilgotnym SO_2 , odporność korozyjna powłok zmodyfikowanych stopami PA2 i PA6 jest wyższa od odporności wyjściowej powłoki cynkowej. Jednak odwrotnie niż w przypadku komory z atmosferą wilgotnego SO_2 , w komorze solnej odnotowano wyższą odporność korozyjną powłok zawierających w swym składzie stop PA2 (rys. 13.13) Stwierdzono, że odporność korozyjna powłok zawierających stop PA2 w ilości 8% mas., po 56 cyklach badań jest około trzy razy wyższa od odporności wyjściowej powłoki cynkowej. Spowodowane jest to prawdopodobnie znacznie wyższą

zawartością magnezu w stopie PA2 w porównaniu ze stopem PA6. Odporność korozyjna powłoki stopowej rośnie nieznacznie wraz ze wzrostem stężenia stopu PA2 w kąpieli cynkowo-aluminiowej (3%, 5%, 8%). Natomiast odporność korozyjna powłok modyfikowanych stopem PA6 (w badanym zakresie stężeń), praktycznie nie wykazuje zależności od procentowej zawartości stopu w powłoce. Po 56 cyklach badań w komorze solnej, powłoki zawierające 3, 5 i 8% mas. stopu PA6 wykazały zbliżoną do siebie odporność korozyjną ok. 30% wyższą od odporności korozyjnej wyjściowej powłoki cynkowej (rys. 13.14)

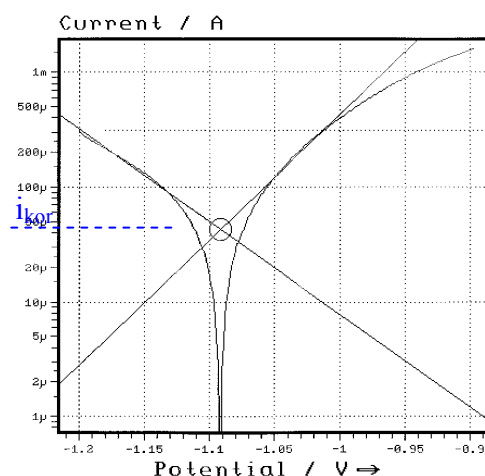
Wykonane w obu stosowanych środowiskach probierczych badania korozyjne wykazały, że wprowadzenie do kąpieli cynkowej dodatków w postaci stopu PA2 lub stopu PA6 znacznie zwiększa odporność korozyjną powłoki cynkowej. Większą odporność korozyjną w środowisku mgły solnej wykazały powłoki cynkowe modyfikowane stopem PA2, natomiast w środowisku wilgotnego SO_2 bardziej odporne były powłoki modyfikowane stopem PA6.

13.2.3. Badania potencjodynamiczne powłok cynkowych

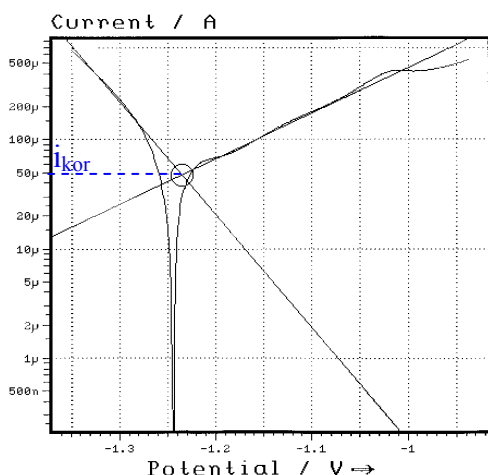
Porównawcze badanie potencjodynamiczne wyjściowej powłoki cynkowej oraz powłok o zawartości 8% mas. dodatków stopowych PA2 lub PA6 wykonano stosując aparaturę firmy ZAHNER-Elektrik zestaw typu IM6e-1 z oprogramowaniem pomiarowym i obliczeniowym firmy SOLEA-TACUSSEL. Badanie prowadzono w roztworach wodnych NaCl oraz Na_2SO_4 o stężeniach 3% mas. i $\text{pH} = 7$. Stosowane do badań środowiska korozyjne odpowiadały narażeniom mgły solnej w przypadku stosowania roztworu chlorku sodu oraz narażeniom w atmosferze wilgotnego SO_2 dla pomiarów wykonanych w roztworze siarczanu sodu. Na rysunkach 13.15 ÷ 13.17 pokazano przykładowe, porównawcze krzywe potencjodynamiczne polaryzacji wyjściowej powłoki cynkowej i powłok cynkowych modyfikowanych stopami PA2 lub PA6, od gęstości przyłożonego prądu: $E = f(\log(i))$ [326].



Rys. 13.15. Krzywa potencjodynamiczna polaryzacji wyjściowej powłoki cynkowej w 3% roztworze NaCl. Czas ekspozycji 72 h [326]



Rys. 13.16. Krzywa potencjodynamiczna polaryzacji stopowej powłoki cynkowej modyfikowaną 8% dodatkiem stopu PA2 w 3% roztworze NaCl. Czas ekspozycji 72 h [326]



Rys. 13.17. Krzywa potencjodynamiczna polaryzacji stopowej powłoki cynkowej modyfikowaną 8% dodatkiem PA6, w 3% roztworze NaCl. Czas ekspozycji 72 h [326]

Gęstości prądu korozyjnego wyznaczano na podstawie ekstrapolacji prostych Tafela po czasach ekspozycji wynoszących 2, 24, 48 i 72 godzin. Z wyznaczonych wartości gęstości prądu korozyjnego obliczono odpowiadające im szybkości korozji badanych powłok. Uzyskane wyniki podano w tabeli 13.6.

TABELA 13. 6
Wyniki badań elektrochemicznych [326]

Lp.	Środowisko korozyjne	Rodzaj powłoki	Czas ekspozycji	Gęstość prądu korozyjnego [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]
1	3% NaCl	cynkowa	2	40,9
2			24	54,5
3			48	43,5
4			72	42,7
5	3% NaCl	cynkowa modyfikowana 8% PA2	2	8,0
6			24	14,5
7			48	13,0
8			72	14,1
9	3% NaCl	cynkowa modyfikowana 8% PA6	2	25,1
10			24	36,1
11			48	59,0
12			72	47,5
13	3% Na ₂ SO ₄	cynkowa	2	25,5
14			24	14,0
15			48	18,1
16			72	17,5
17	3% Na ₂ SO ₄	cynkowa modyfikowana 8% PA2	2	3,8
18			24	2,9
19			48	2,2
20			72	3,0
21	3% Na ₂ SO ₄	cynkowa modyfikowana 8% PA6	2	4,3
22			24	9,9
23			48	14,9
24			72	12,3

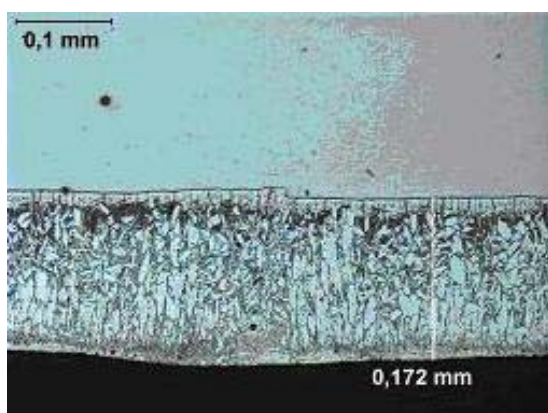
Jak wynika z analizy danych zawartych w tabeli 13.6, zarówno w środowisku 3% NaCl, jak i w 3% Na₂SO₄ powłoka modyfikowana stopem PA2 wykazuje znacznie wyższe właściwości ochronne od wyjściowej powłoki cynkowej oraz powłoki modyfikowanej stopem PA6. Wyniki badań potencjodynamicznych nie potwierdzają w pełni rezultatów badań powłok w komorach korozyjnych. Cynkowe powłoki stopowe modyfikowane stopami PA2 i PA6 badane ww. metodami wykazały odporność korozyjną wyższą od wyjściowej powłoki cynkowej. Natomiast powłoka cynkowa zawierająca stop PA6, która wykazała najwyższą odporność korozyjną w komorze z wilgotnym SO₂ wykazała większą, w porównaniu z powłoką modyfikowaną stopem PA2, szybkość korozji w badaniach potencjodynamicznych w roztworze 3% Na₂SO₄. Wyniki badań potencjodynamicznych nie w pełni potwierdziły założenia o analogii środowisk probierczych stosowanych w przyspieszonych badaniach w komorach korozyjnych i elektrochemicznych badaniach odporności korozyjnej powłok.

13.2.4. Mikroskopowe badania struktury modyfikowanych powłok cynkowych

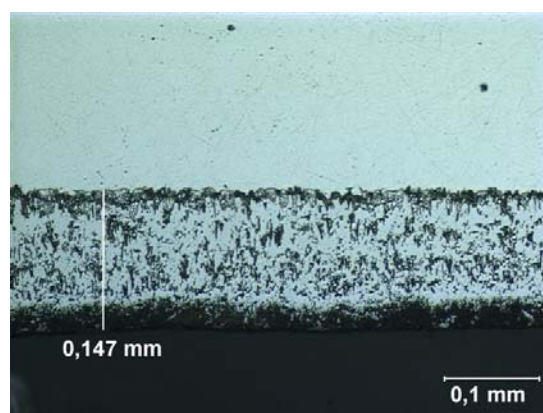
W celu pokazania warstwowej struktury otrzymanych powłok cynkowych, wykonano badania mikroskopowe (mikroskop świetlny Neophot 52, skaningowy mikroskop elektronowy JEOL JSM-5800LV sprzężony z mikroanalizatorem promieniowania rentgenowskiego Oxford Link ISIS-300).

Na rysunkach 13.18 ÷ 13.20 pokazano (mikroskopia świetlna) struktury warstwowe badanych powłok wraz z materiałem podłoża w stanie nietrawionym [327].

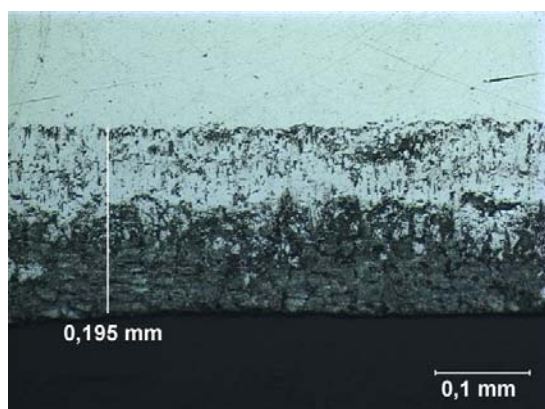
Na rysunkach 13.21 ÷ 13.23 przedstawiono struktury badanych powłok, obserwowane za pomocą elektronowego mikroskopu skaningowego.



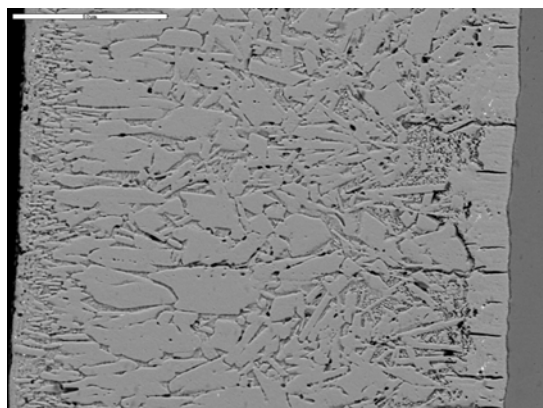
Rys. 13.18. Struktura wyjściowej powłoki cynkowej. Mikroskopia świetlna. Powiększenie 200x [327]



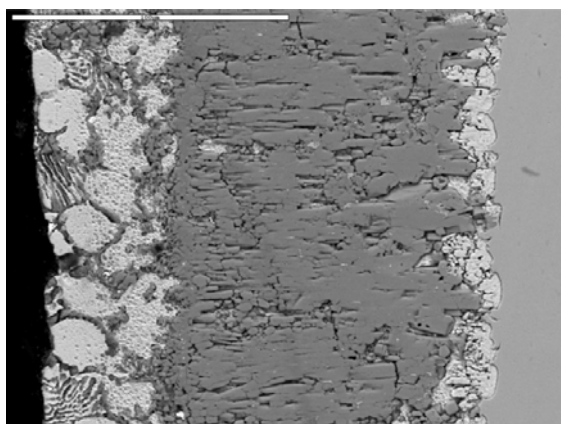
Rys. 13.19. Struktura powłoki cynkowej modyfikowanej 8% dodatkiem PA6. Mikroskopia optyczna. Powiększenie 200x [327]



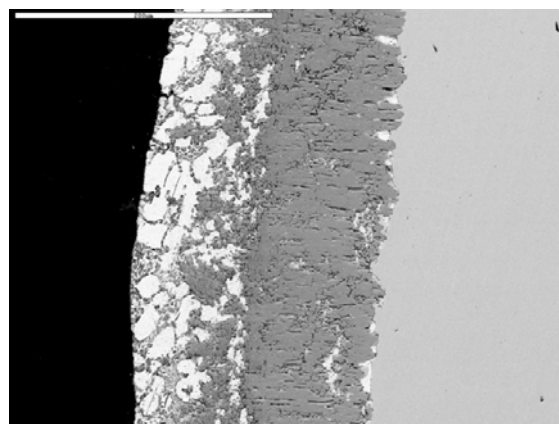
Rys. 13.20. Struktura powłoki cynkowej modyfikowanej dodatkiem 8% stopu PA2. Mikroskopia optyczna. Powiększenie ~200x [327]



Rys. 13.21. Struktura wyjściowej powłoki cynkowej. Mikroskopia skaningowa. Powiększenie ~750x [327]



Rys. 13.22. Struktura powłoki cynkowej modyfikowanej dodatkiem 8% stopu PA6. Mikroskopia skaningowa. Powiększenie ~750x [327]



Rys. 13. 23. Struktura powłoki cynkowej modyfikowanej dodatkiem 8% PA2. Mikroskopia skaningowa. Powiększenie 750x [327]

Badania mikroskopowe wykazały dobre związanie powłok z podłożem oraz brak nieciągłości w samych powłokach. Stwierdzono znaczne zróżnicowanie struktur wyjściowej powłoki cynkowej w stosunku do cynkowych powłok modyfikowanych dodatkami stopowymi. Różnice te polegają głównie na obecności w wyjściowej powłoce cynkowej dużej ilości wydłużonych kryształów fazy ζ . Grubość powłok (mimo powtarzalnych warunków ich nakładania nie była jednakowa i zmieniała się w przedziale od 0,1477 mm (rys. 13.19) do 0,1950 mm (rys. 13.20).

Na rysunkach 13.21÷13.23 przedstawiono strukturę badanych powłok, obserwowaną za pomocą elektronowego mikroskopu skaningowego. Skład fazowy poszczególnych warstw strukturalnych określono na podstawie wyników mikroanaliz chemicznych wykonywanych we wszystkich strefach powłoki, różniących się budową mikroskopową.

Fazowo powłoka cynkowa jest zbudowana z dwóch roztworów stałych δ_1 i ζ oraz powierzchniowej warstwy czystego cynku (faza η). Graniczna warstwa powłoki przylegająca do stalowego podłoża zawiera około 13% żelaza. Odpowiada to (rys. 6.2) roztworowi stałemu δ_1 . W miarę oddalania się od tego obszaru udział Fe w powłoce cynkowej maleje praktycznie do zera. Zasadniczą (środkową) część struktury warstwy tworzą podłużne ziarna fazy ξ pomiędzy którymi występują wydzielenia faz δ_1 lub η (w zależności od odległości od powierzchni stalowego podłoża). Warstwę powierzchniową o grubości 15÷20 μm stanowi praktycznie czysty cynk (faza η).

Jak wynika z rysunków 13.19 i 13.20 budowa strukturalna warstw powłok uzyskanych w wyniku modyfikowania kąpielii cynkowej różni się od struktury powłoki cynkowej pokazanej na rysunku 13.18.

Struktury oraz zmiany składu chemicznego poszczególnych warstw powłok modyfikowanych stopami PA6 (rys. 13.19) lub PA2 (rys. 13.20) wykazują także znaczne zróżnicowanie. W strefie powierzchniowej powłoki ochronnej modyfikowanej stopem PA6 stwierdzono ok. 2% zawartości aluminium w cynku pochodzącego z dodatku stopowego. Natomiast w powłoce modyfikowanej stopem PA2 w warstwie powierzchniowej, aluminium występuje przy maksymalnej zawartości wynoszącej 0,82% mas. Warstwy powłok bezpośrednio przylegające do stalowego podłoża w obu przypadkach są zbudowane z fazy δ_1 , zawierającej oprócz Zn i Fe także Al w ilościach nie przekraczających 1% mas.

13.3. Podsumowanie wyników badań skuteczności działania dodatków stopowych

Wykonane badania odporności korozyjne wykazały wyższą odporność powłok modyfikowanych stosowanymi stopami PA2 i PA6 w porównaniu z wyjściową powłoką cynkową. Stwierdzono, że powłoka modyfikowana stopem PA2 wykazuje zwiększoną odporność korozyjną w komorze solnej, natomiast powłoka modyfikowana stopem PA6 w komorze z wilgotnym SO_2 . Badania potencjodynamiczne wykonane w 3% roztworach NaCl i Na_2SO_4 potwierdziły zwiększoną odporność powłoki modyfikowanej stopem PA2, jednakże nie wykazały pozytywnego wpływu dodatku stopu PA6 na odporność korozyjną powłoki cynkowej. Analiza zdjęć mikroskopowych wykazała znaczne różnice struktur powłok modyfikowanych stosowanymi stopami w porównaniu z strukturą wyjściowej powłoki cynkowej. Odporność korozyjna powłok modyfikowanych stopami PA2 i PA6 jest wyższa od odporności korozyjnej powłoki typu Galfan (Zn + 5% Al), która obecnie wchodzi do powszechnego użycia. Jednakże nakładanie powłok modyfikowanych stopami PA2 i PA6 w stali technicznej wymaga stosowania wyższych temperatur procesu, wanień ceramicznych oraz atmosfery ochronnej. Z tych względów powłoki te są bardzo trudne do stosowania w praktyce przemysłowej.

14. BADANIA ADHEZJI POWŁOK LAKIEROWYCH DO POWIERZCHNI CYNKU

Jak podano we wstępie teoretycznym pracy (rozdział 7), adhezja powłok lakierowych do powierzchni cynku jest znacznie niższa od adhezji powłok do powierzchni stali. Wynika to z niskiej wartości energii powierzchniowej cynku. Dlatego też poznanie odpowiedzialnych za adhezję zjawisk na granicy faz polimer-metal ma w przypadku malowania cynku bardzo duże znaczenie praktyczne. Badanie oddziaływań chemicznych na granicy faz powłoka lakierowa-cynk, wykonano dla 4 farb (2 akrylowych i 2 poliwinylowych), które przez producentów były przeznaczone do malowania powierzchni cynku.

W celu określenia oddziaływań molekularnych na granicy faz powłoka lakierowa-cynk, wykorzystano własną metodę badań, opartą na porównawczej analizie widm spektroskopowych IR i ATR [328÷331]. Badaniom tym poddano farby poliwinylowe i akrylowe przeznaczone przez producentów do zabezpieczania powierzchni cynku [331]. Przykładowo w niniejszej pracy podano wyniki badań 4 farb, oznaczonych jako farby A, B (poliwinylowe), C i D (akrylowe). W celu porównania wyników badań spektroskopowych z rezultatami klasycznych metod oceny walorów ochronnych powłok lakierowych, równocześnie z badaniami spektroskopowymi zbadano właściwości fizyko-mechaniczne, a przede wszystkim adhezję oraz odporność korozyjną powłok tych farb.

14.1. Badania właściwości fizyko-mechanicznych powłok lakierowych na cynku

Powłoki badanych farb naniesiono na płytki testowe i zbadano ich właściwości fizyko-mechaniczne, zgodnie z metodyką podaną w rozdziale 8.

Wyniki badań właściwości fizyko-mechanicznych podano w tabeli 14.1 [331].

TABELA 14. 1

Wyniki badań właściwości fizyko-mechanicznych powłok naniesionych na powierzchnię cynku [331]

Lp.	Rodzaj powłoki	Grubość [μm]	Odporność na uderzenie [kg·cm]	Przyczepność metodą siatki nacięć [stopnie]	Adhezja metodą odrywową [MPa]	Elastyczność [mm]
1	Farba A – poliwinylowa	50-60	50	0	4,3-4,6 100% pęknięcie kohezyjne	3
2	Farba B – poliwinylowa	50-60	30	4-5	2,2-2,7 100% pęknięcie adhezyjne	8-10
3	Farba C – akrylowa	50-60	50	0	3,9-4,1 100% pęknięcie kohezyjne	3
4	Farba D - akrylowa	50-60	20	4-5	1,8-2,1 100% pęknięcie adhezyjne	8-10

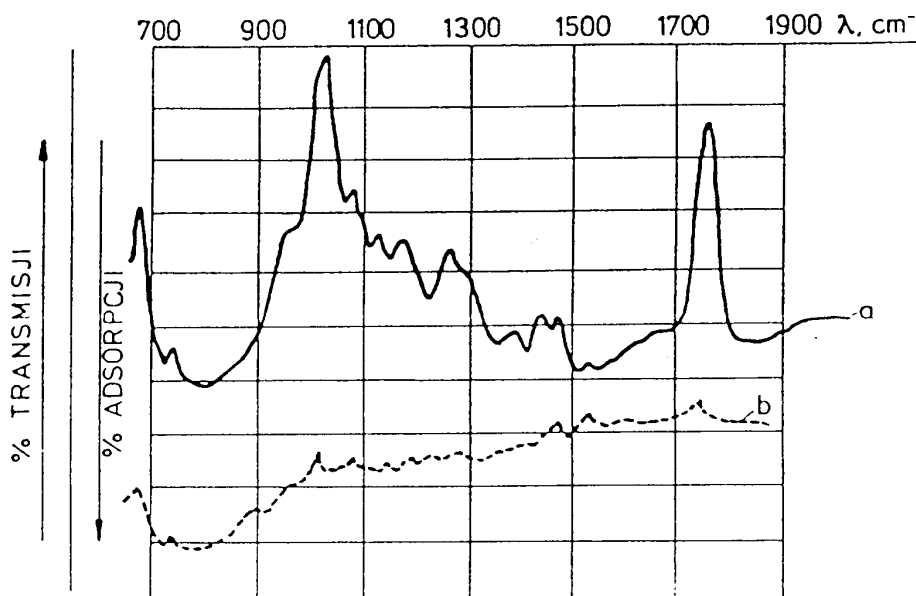
W wyniku wykonanych badań (tab. 14.1) stwierdzono, że poliwinylowa farba A i akrylowa farba C wykazały bardzo dobrą adhezję (przyczepność) powłok do cynku.

Natomiast farba poliwinylowa B i akrylowa D wykazały bardzo niską przyczepność powłok do powierzchni cynku. Równocześnie wykonano badania odporności korozyjnej powłok farb A, B, C i D w komorach solnej i gazowej z wilgotnym SO₂. Badania te w pełni potwierdziły wyniki badań parametrów fizyko-mechanicznych. Dla farb o stwierdzonych dobrych właściwościach fizyko-mechanicznych (A i C), po 1500 h narażenia w obu komorach, stwierdzono jedynie korozję rysy na szerokości 1÷3 mm. Dla powłok farb o złych parametrach właściwości fizyko-mechanicznych, a zwłaszcza adhezji (B i D), pod koniec badań stwierdzono występowanie białego osadu produktów korozji cynku na ok. 30÷50% powierzchni próbek.

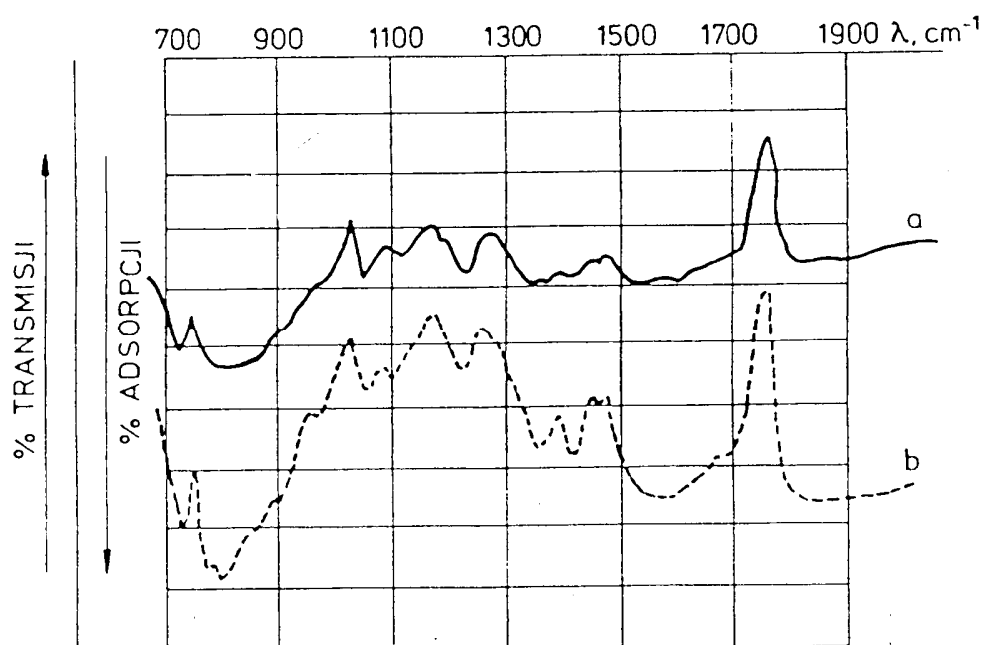
14.2. Badania spektroskopowe IR i ATR oddziaływań na granicy faz polimer-metal

W celu określenia intensywności, odpowiedzialnych za adhezję powłoki lakierowej do powierzchni metalu, oddziaływań grup funkcyjnych polimeru z powierzchnią cynku, wykonano porównawcze badania spektroskopowe IR i ATR. Badania wykonano przy użyciu spektroskopu typu UR-29, produkcji Karl Zeiss Jena.

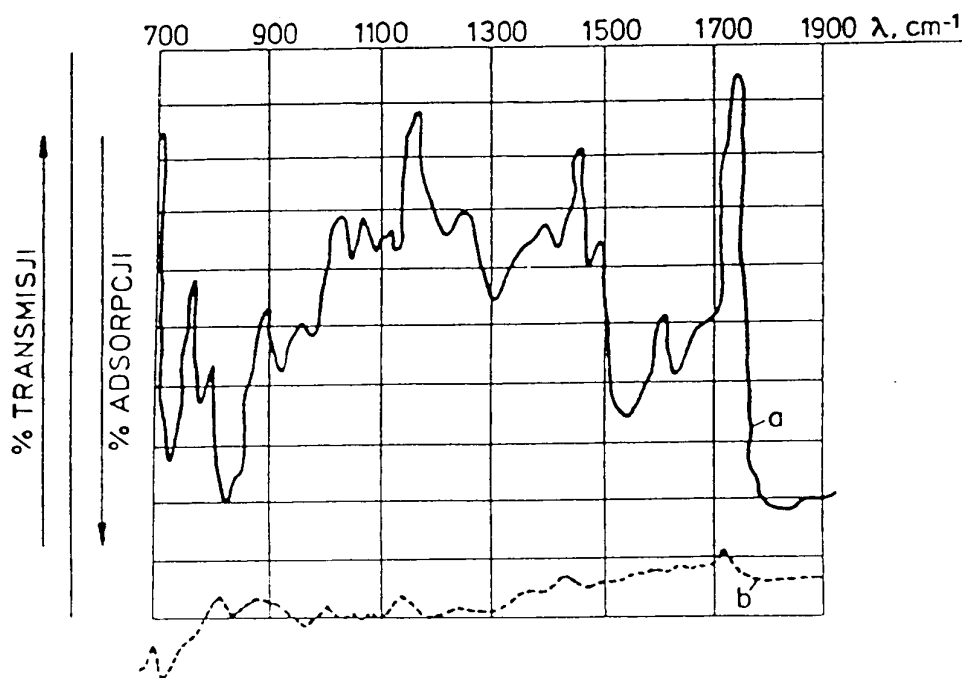
Powłoki badanych farb naniesiono na płytki testowe wykonane z chlorku potasu (KCl), celem uzyskania metodą transmisyjną widma wzorcowego IR substancji błonotwórczych badanych farb. Natomiast, dla powłok nałożonych na powierzchnię cynku widma tych samych farb uzyskano metodą wielokrotnych odbić wewnętrznych ATR. Otrzymane dla poszczególnych farb widma IR i ATR pokazano na rysunkach 14.1 ÷ 14.4 [331].



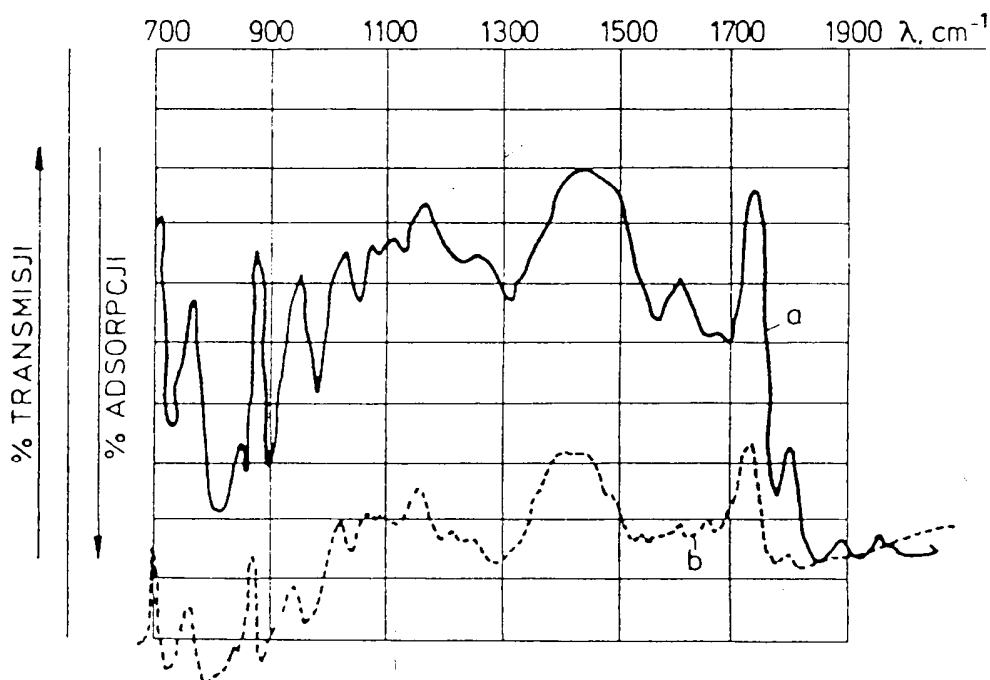
Rys. 14. 1. Spektrogramy powłoki farby poliwinylowej A o bardzo dobrej adhezji do cynku: a - widmo IR, b - widmo ATR [331]



Rys. 14. 2. Spektrogramy powłoki farby poliwinylowej B o złej adhezji do cynku:
a – widmo IR, b – widmo ATR [331]



Rys. 14. 3. Spektrogramy powłoki farby akrylowej C o bardzo dobrej adhezji do cynku:
a – widmo IR, b – widmo ATR [331]



Rys. 14. 4. Spektrogramy powłoki farby akrylowej D o złej adhezji do cynku:
a – widmo IR, b – widmo ATR [331]

Widma IR wykazały istnienie wielu pasm absorpcyjnych odpowiadających poszczególnym grupom funkcyjnym substancji błonotwórczych farb. Zanik tychże pasm absorpcyjnych w widmach ATR dla powłok tych farb nałożonych na powierzchnię cynku, świadczy o silnym oddziaływaniu odpowiednich grup funkcyjnych z powierzchnią metalu, z utworzeniem wiązań fizyko-chemicznych zapewniających należyłą adhezję lakierowej powłoki do podłoża. Dla farb A i C, które wykazały bardzo dobre właściwości fizyko-mechaniczne i odporność korozyjną, stwierdzono całkowicie inny charakter widm IR i ATR. W widmach ATR tych farb nastąpił zanik poszczególnych pasm absorpcyjnych odpowiadających poszczególnym grupom funkcyjnym spoiw. Zanik tych pasm świadczy o silnym oddziaływaniu tych grup z powierzchnią cynku.

Powłoki farb o stwierdzonych niskich wartościach parametrów fizyko-mechanicznych i niskiej odporności korozyjnej wykazały analogiczny przebieg widm IR i ATR.

Świadczy to o braku oddziaływań poszczególnych grup funkcyjnych na granicy faz polimer-metal. Powłoki tych farb są związane z powierzchnią cynku wyłącznie na zasadzie adhezji mechanicznej.

Wykonane badania wykazały bardzo dobrą korelację pomiędzy wynikami klasycznych metod oceny walorów ochronnych powłok lakierowych nałożonych na powierzchnię cynku, a wynikami opracowanej metody spektroskopowej. Metoda porównywania widm IR i ATR powłok lakierowych może stanowić bardzo dobry sposób oceny ich przydatności do antykorozyjnej ochrony powierzchni cynku w systemie DUPLEX.

15. OPRACOWANIE WŁASNYCH METOD BADAŃ POWŁOK LAKIEROWYCH O WYSOKIEJ ODPORNOŚCI KOROZYJNEJ

W wyniku wielokrotnie dokonywanej oceny stanu lakierowych powłok ochronnych, nałożonych na konstrukcjach wsporczych linii WN (eksploatowanych na terenie całego kraju) [294, 332, 333] oraz na obiektach mostowych i konstrukcjach wsporczych lamp ulicznych miasta Wrocławia [334÷336, 338] stwierdzono znaczną ich degradację po stosunkowo krótkim czasie eksploatacji w naturalnych warunkach atmosferycznych. Powłoki te spełniały wymagania normy PN-EN ISO 12944:2001, ark. 5 i 6, a mimo to w praktyce uległy wysokiej degradacji po czasie eksploatacji znacznie krótszym od przewidzianego ww. normą. Na rynku krajowym dostępna jest duża ilość wyrobów lakierowych o zróżnicowanej odporności korozyjnej zwłaszcza na działanie agresywnych środowisk atmosferycznych. Obok powłok o bardzo słabej i średniej odporności, występują również powłoki o wysokiej odporności korozyjnej i dużej wytrzymałości na destrukcyjne oddziaływanie promieniowania UV i wody. Niejednokrotnie przy zastosowaniu obecnie obowiązujących, znormalizowanych metod badań, oznaczających się zbyt niską agresywnością środowisk probierczych, nie jest możliwe odpowiednie ich zbadanie i zróżnicowanie, a przez to dokonanie właściwej selekcji. W celu zbadania trwałości i dokonania właściwej selekcji powłok lakierowych o wysokiej odporności korozyjnej, opracowano dwie własne metody badań o znacznie zwiększonej w porównaniu do metod znormalizowanych agresywności środowisk probierczych, tj.:

- metodę badań w komorze klimatycznej, w której zastosowano dwie lampy rtęciowo-kwarcowe, średniociśnieniowe o wysokiej energii promieniowania UV, (komora z wysokoenergetycznym promieniowaniem UV)
- metodę badań w komorze korozyjnej ze specjalnie dobranym składem chemicznym rozpylanej solanki i dobowym cyklem badań (komora z testem specjalnym).

Skuteczność działania komory klimatycznej z wysokoenergetycznym promieniowaniem UV (metoda własna), wykazano badając powłoki farb stalowych, poliwinylowych, akrylowych, epoksydowych i poliuretanowych. W badaniach zastosowano powłoki farb czołowych producentów krajowych i zagranicznych o potwierdzonej w praktyce jakości. Wyniki tych badań porównano z wynikami jakie uzyskano dla tych powłok w komorze klimatycznej o znormalizowanych warunkach narażeń (stosujących lampy ksenonowe). Badania skuteczności działania komory z testem specjalnym z odpowiednio dobranym składem solanki i cyklem narażeń wykonano dla dużej grupy powłok epoksydowo-poliuretanowych o nominalnej grubości 350 μm o potwierdzonej bardzo wysokiej odporności korozyjnej. Powłoki po znormalizowanych badaniach w komorze solnej nie wykazały żadnych zmian destrukcyjnych po przewidzianym normą czasie narażenia 2000 h.

15.1. Badania powłok w komorze z wysokoenergetycznym promieniowaniem UV - (metoda własna)

Do badania odporności powłok lakierowych na działanie wysokoenergetycznego promieniowania UV i wody, dostosowano komorę typu GARDNERA, którą we

własnym zakresie zmodernizowano i w pełni zautomatyzowano rysunku 15.1. Komorę tę wyposażono w dwie średniociśnieniowe lampy kwarcowo-rtęciowe typu DPT-375 [335]. Charakterystykę promieniowania tych lamp pokazano na rysunku 15.2. Badania w tej komorze polegają na ciągłym narażaniu próbek powłok lakierowych w ustalonym czasie. Podczas narażania, próbki są zwilżane wodą przez 18 minut, co 2 h. Całkowity czas badań ustalono na 400 h. Temperatura w komorze podczas suchego okresu ekspozycji próbek wynosi 50 ± 2 °C, a wilgotność względna $30 \pm 5\%$. Zmiany temperatury i wilgotności względnej powietrza, zachodzące podczas pracy komory klimatycznej pokazano na rysunku 15.3.

Dla potwierdzenia celowości stosowania opracowanej komory klimatycznej z wysokoenergetycznym promieniowaniem UV, wykonano badania porównawcze stopnia degradacji powłok farb powszechnie stosowanych do antykorozyjnego zabezpieczania konstrukcji stalowych eksploatowanych w warunkach atmosferycznych. Zbadano farby o zróżnicowanej odporności na destrukcyjne działanie promieniowania UV. Badaniom poddano powłoki farb: ftalowej, poliwinylowej, akrylowej, epoksydowej i poliuretanowej. Powłoki tych farb, nałożone na płytki testowe i po wymaganym czasie sezonowania, narażano w czasie 400 h w obu stosowanych komorach klimatycznych o różnej energii napromienienia UV:

- w komorze Weatherometer firmy Atlas typu Ci-65 wyposażonej w lampę ksenonową, zgodnie z normą PN EN ISO 11341; 2001,
- w komorze klimatycznej typu GARDNERA z wysokoenergetycznym promieniowaniem UV (metoda własna).

Stopień degradacji badanych powłok lakierowych określano poprzez wyznaczenie:

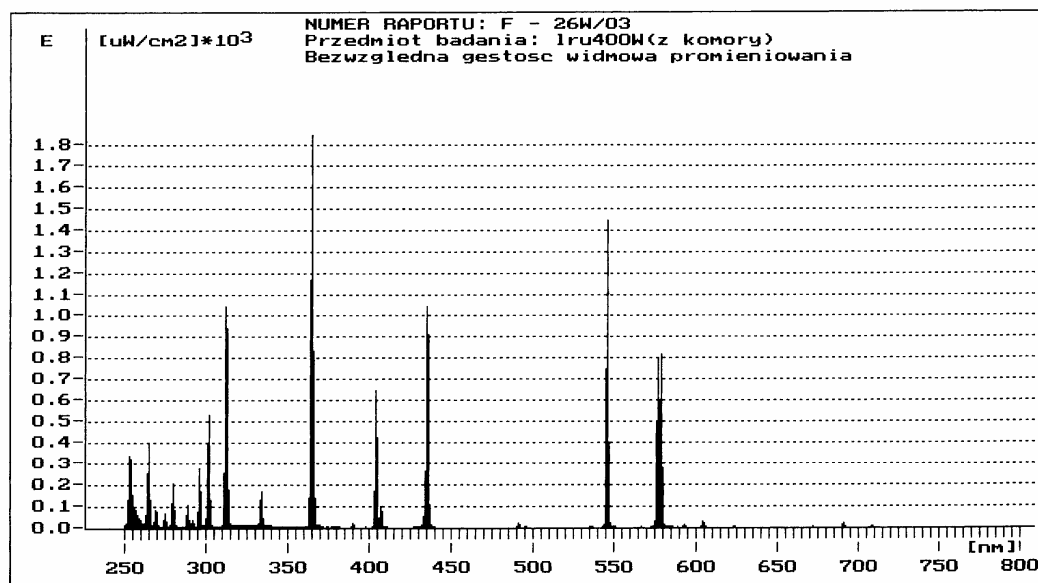
- zmiany połysku wg normy PN-EN ISO 2813: 2001,
- skredowania wg normy PN-EN ISO 4628-6 1999,
- tłoczności wg normy PN-EN ISO 1520 2002,
- elastyczności wg normy PN-EN ISI 1519: 2002.

Pierwszą oznaką destrukcyjnych zmian zachodzących w powłoce lakierowej podczas jej eksploatacji w warunkach atmosferycznych jest utrata połysku i zmatowienie powierzchni. Chropowatość powłoki w skali mikro powoduje spadek współczynnika odbicia światła od jej powierzchni. Stopień utraty połysku wyznaczany jest jako stosunek strumieni świetlnych odbitych zwiędlenie od danej próbki i powierzchni wypolerowanego czarnego szkła o współczynniku załamania 1,567. W zależności od stopnia zmatowienia powierzchni stosuje się geometrię pomiarową 20, 60 lub 85°. Dalsza fotodegradacja powłoki lakierowej, prowadzi do powstania na jej powierzchni warstwy luźno związanego pyłu cząstek pigmentów i wypełniaczy. Zjawisko



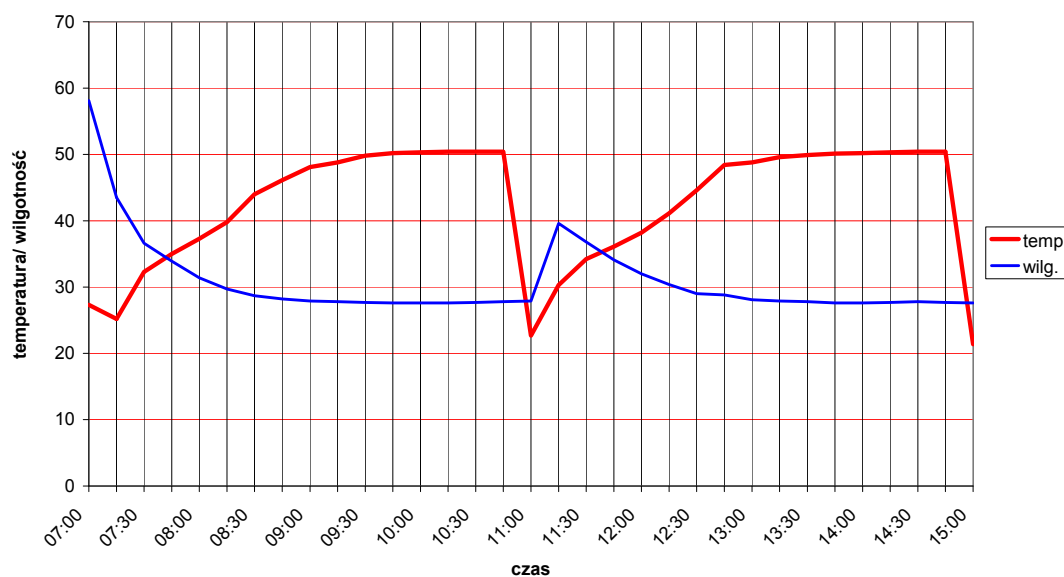
Rys. 15. 1. Komora klimatyczna z wysokoenergetycznym promieniowaniem UV [335]

to nosi nazwę kredowania. Stopień skredowania powłoki wyznacza się metodą taśmy samoprzylepnej w liczbowej skali ocen od 1 do 5. Postępująca destrukcja powłok lakiernych powoduje znaczące zmiany ich właściwości fizyko-mechanicznych, a zwłaszcza twardości i elastyczności.



Rys. 15. 2. Widmo promieniowania UV rtęciowej lampy DPT-375 [335]

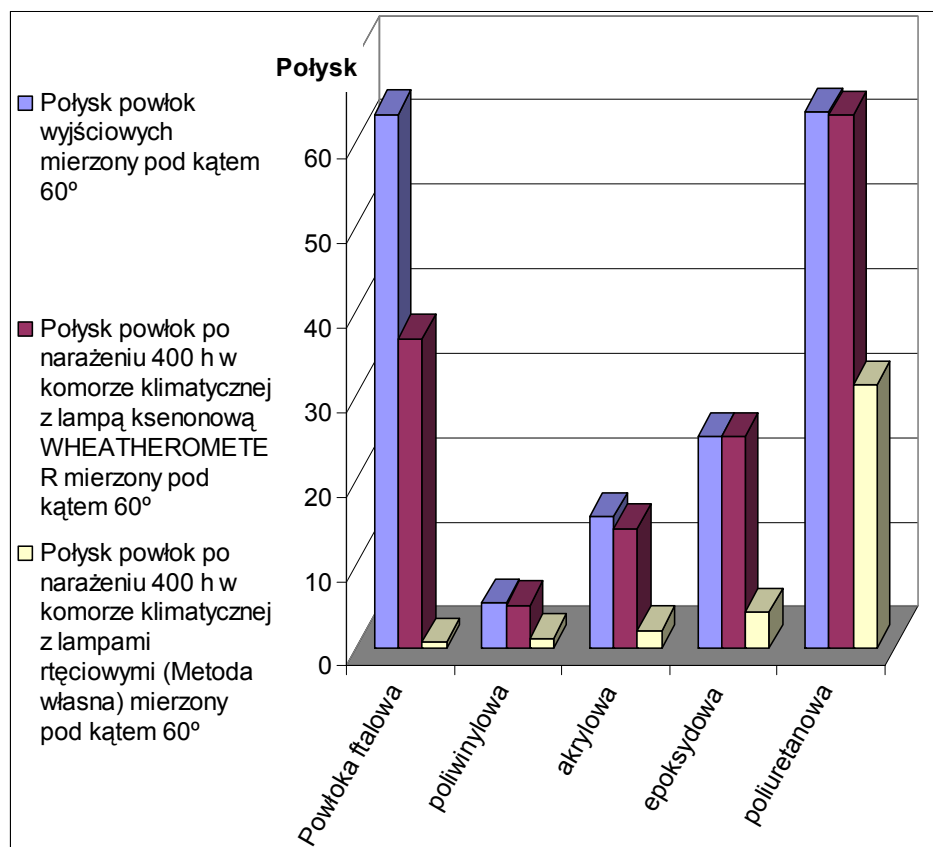
Zmiany temperatury i wilgotności względnej podczas pracy komory UV



Rys. 15. 3. Zmiany temperatury i wilgotności względnej powietrza podczas pracy komory klimatycznej z promieniowaniem UV [335]

Oddziaływanie promieniowania UV na powłoki lakierowe powoduje znaczące zmiany ich wyglądu zewnętrznego w postaci zmian połysku i skredowania. Ponadto, działanie promieniowania UV powoduje zmiany wartości parametrów fizyko-mechanicznych powłok lakierowych, zwłaszcza tłoczości i elastyczności.

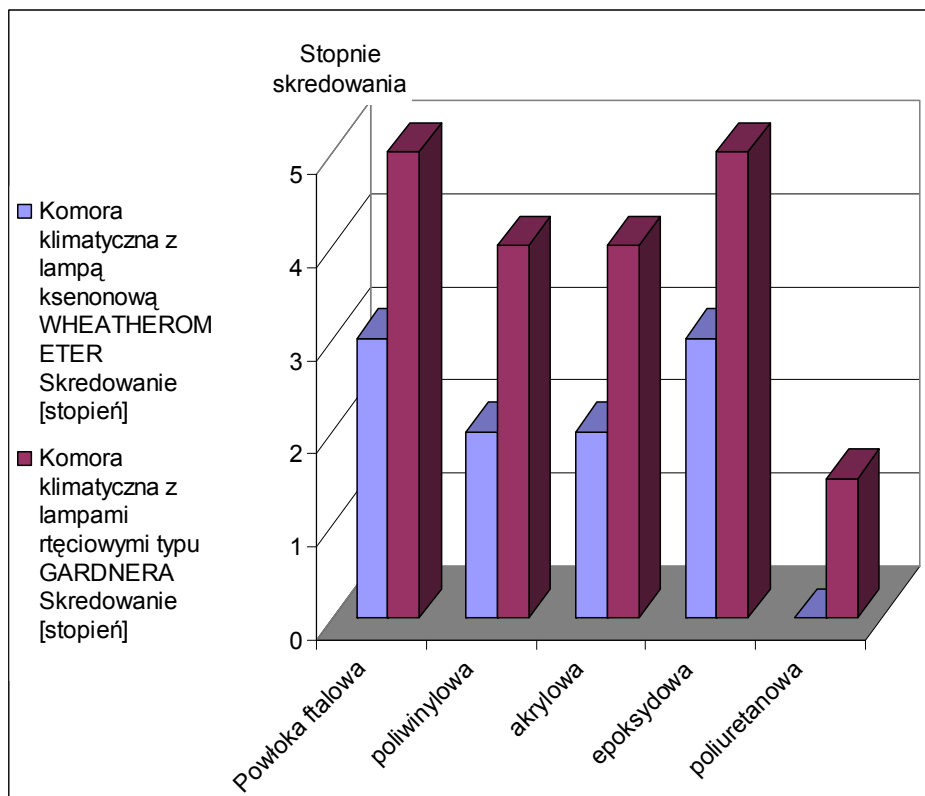
Uzyskane wyniki badań zmian połysku i skredowania powłok po 400 h narażenia w obu typach komór klimatycznych podano na rysunkach 15.4 i 15.5 [336].



Rys. 15.4. Zmiana połysku powłok po narażeniu w komorach klimatycznych [336]

Wykonane badania powłok farb wyjściowych wykazały (rys. 15.4), że najwyższe wartości połysku wykazały powłoki farby poliuretanowej (63,50) i ftalowej (63,23). Natomiast najniższą wartość połysku stwierdzono dla powłoki farby poliwinylowej (5,37).

Narażanie próbek powłok w komorze klimatycznej z lampą ksenonową (metoda znormalizowana) nie spowodowało znaczących zmian połysku dla powłok farb poliwinylowej, akrylowej, epoksydowej i poliuretanowej. Znaczącą zmianę połysku wykazała jedynie powłoka farby ftalowej z wartości 63,23 dla powłoki wyjściowej do 38,67 po narażeniu w komorze. Natomiast wyraźne zmiany połysku wszystkich rodzajów badanych powłok, stwierdzono po narażeniu w komorze z wysokoenergetycznym promieniowaniem UV (metoda własna). Powyższe badania wykazały konieczność stosowania bardziej agresywnej od znormalizowanej metody badań, w celu dokonania właściwej selekcji powłok lakierowych o wysokiej odporności na oddziaływanie promieniowania UV.



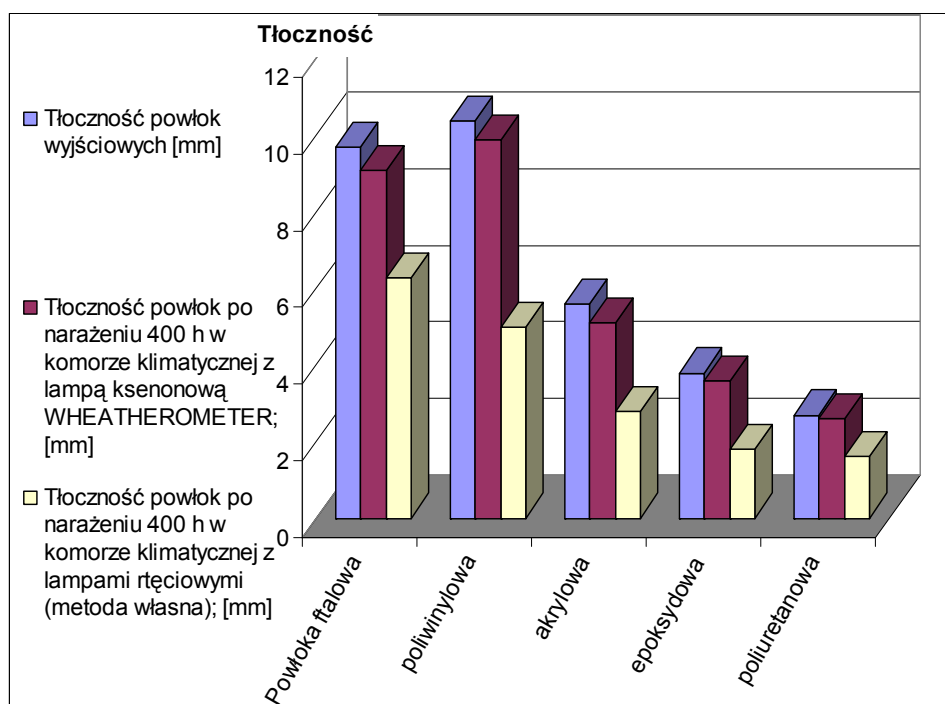
Rys. 15.5. Skredowanie powłok po narażeniu w komorach klimatycznych [336]

W wyniku badań metodą znormalizowaną po 400 h narażenia stwierdzono skredowanie do stopnia 3 powłoki farby ftalowej i epoksydowej, do stopnia 2 farby poliwinylowej i epoksydowej oraz brak skredowania powłoki poliuretanowej. Badania wykonane w czasie 400 h metodą własną spowodowały najwyższy 5 stopień skredowania dla powłok farb ftalowej i epoksydowej, 4 stopień dla powłok farb poliwinylowej i akrylowej oraz 1 stopień dla powłoki farby poliuretanowej. Stwierdzone skredowanie powłok było średnio o ok. 50% wyższe po narażeniu w komorze z lampami rtęciowymi. Wykonane badania porównawcze wykazały, że nie jest możliwe określenie metodą znormalizowaną odporności na skredowanie powłok farb poliuretanowych.

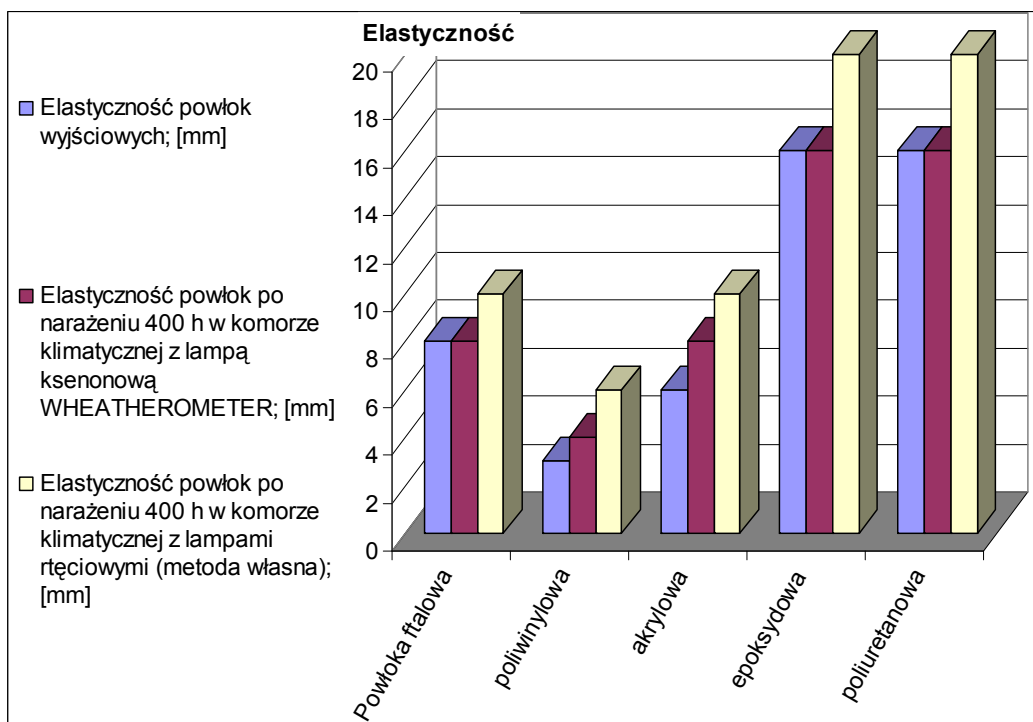
Działanie promieniowania UV powoduje również znaczące zmiany wartości parametrów fizyko-mechanicznych powłok lakierowych, głównie tłoczości i elastyczności. Uzyskane wyniki badań zmian tych parametrów po 400 h narażenia powłok lakierowych badanych farb w obu stosowanych komorach klimatycznych pokazano na rysunkach 15.6 i 15.7.

Po narażeniu w czasie 400 h w komorze z lampą ksenonową (metoda znormalizowana) stwierdzono brak zmian lub nieznaczny zmiany tłoczości i elastyczności wszystkich badanych powłok lakierowych. Wyraźne zmiany tych parametrów wystąpiły po narażeniu w komorze z lampami rtęciowymi (metoda własna) (rys. 15.6 i 15.7).

Potwierdza to konieczność stosowania komory klimatycznej z wysokoenergetycznym promieniowaniem UV (metoda własna) w celu określenia wpływu promieniowania UV na właściwości fizyko-mechaniczne powłok lakierowych.



Rys. 15.6. Tłoczność powłok wyjściowych i po narażeniu w komorach klimatycznych [336]



Rys. 15.7. Elastyczności powłok wyjściowych i po narażeniu w komorach klimatycznych [336]

15.2. Badania powłok w komorze z testem specjalnym (metoda własna)

Badania odporności korozyjnej powłok w środowisku mgły solnej o odpowiednio dobranym składzie chemicznym [338÷340] wykonywane są w pełni zautomatyzowanej komorze HEREAUS-Vötsch typ HSK 1000. Badania te polegają na: przemienym rozpylaniu w czasie 2 godzin solanki, pozostawieniu próbek z napyłoną solanką na okres 2 godzin w zamkniętej komorze, a następnie suszeniu w czasie 2 godzin wymuszonym obiegiem powietrza. W ciągu doby cykl ten jest powtarzany 4-krotnie. Temperatura podczas pracy komory wynosi 40 ± 3 °C.

Skład chemiczny stosowanej solanki jest następujący:

- chlorek sodu (NaCl) - 1,0% mas,
- siarczan amonu $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ - 0,5% mas,
- siarczek sodu Na_2S - 0,5% mas.

Ustalony całkowity czas badań, dla powłok farb jednoskładnikowych wynosi 1500 h oraz 2000 h dla powłok farb dwuskładnikowych (epoksydowo-poliuretanowych).

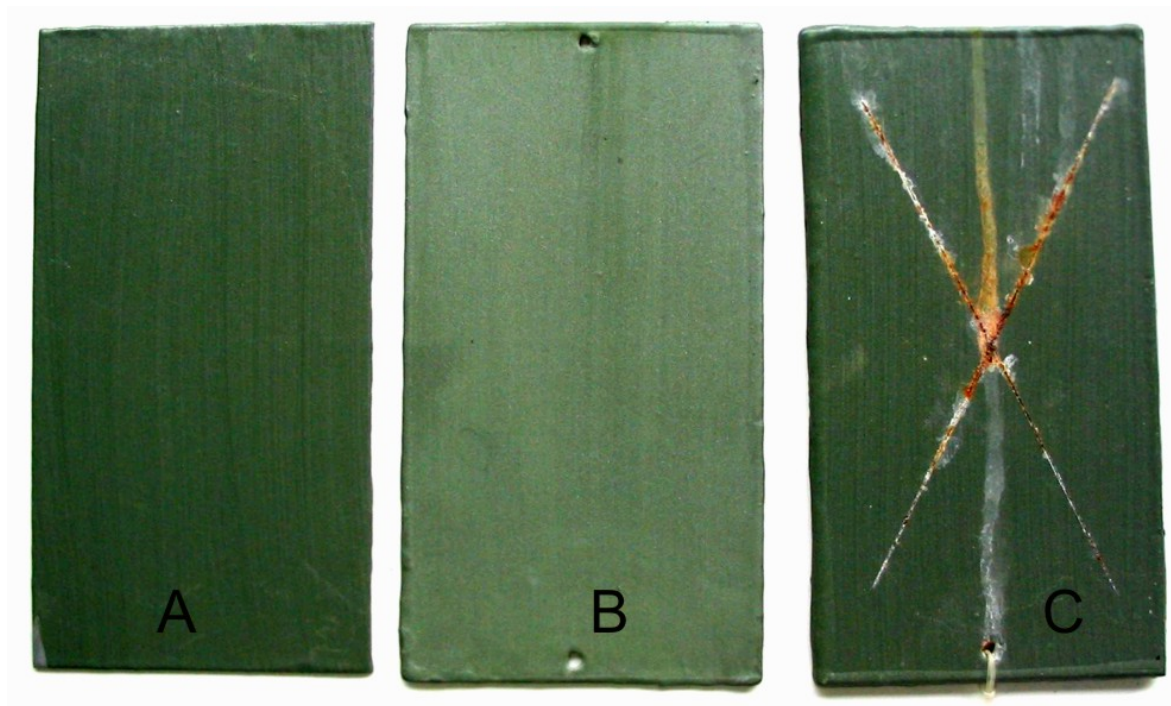
Przy zastosowaniu, opracowanych własnych metod, wykonano badania i dokonano właściwej selekcji najlepszych zestawów i systemów lakierowych powłok ochronnych spośród około 60 zestawów farb dwuskładnikowych i około 25 zestawów farb jednoskładnikowych przeznaczonych do antykorozyjnego zabezpieczania obiektów inżynierskich wchodzących w skład infrastruktury miasta Wrocławia oraz konstrukcji wsporczych linii WN i lamp ulicznych stalowych i stalowych-ocynkowanych

Znormalizowane badania prowadzone w komorach, klimatycznej z promieniowaniem UV w czasie 500 h i solnej w czasie 1500 h, nie spowodowały żadnych zmian destrukcyjnych i korozyjnych badanych powłok. Powłoki te zachowały swój pierwotny wygląd.

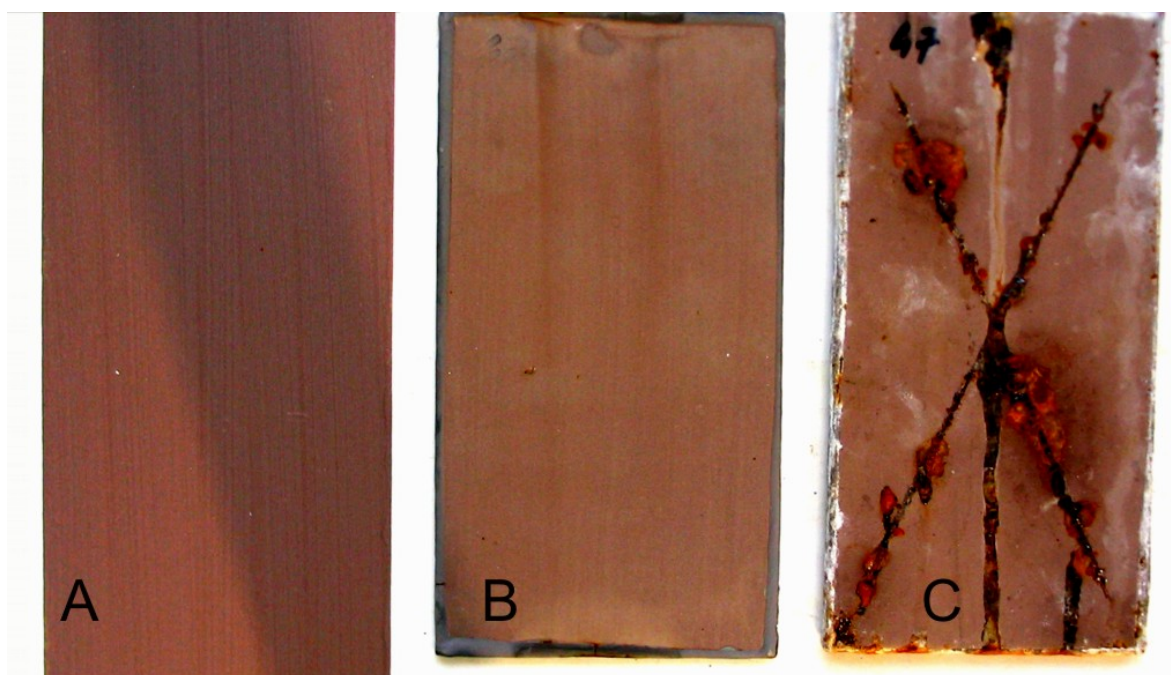
Na rysunkach 15.8 ÷ 15.26 przedstawiono stan powłok na stali po badaniach wykonanych w komorze klimatycznej z lampą ksenonową (próbki A), w komorze klimatycznej z lampami rtęciowymi (próbki B). Czas badań 500 h oraz w komorze z testem specjalnym (próbki C), po czasie badań 2000 h [339]. Na rysunkach 15.27÷15.34 pokazano stan powłok lakierowych nałożonych na powierzchnię cynku po analogicznych badaniach.

Wygląd próbek A po badaniach w komorze klimatycznej metodą znormalizowaną odpowiada wyglądowi próbek wyjściowych. Badania te jak i znormalizowane badania wykonane w komorze solnej (2000 h) nie spowodowały żadnych zmian destrukcyjnych i korozyjnych prezentowanych powłok o podwyższonej odporności korozyjnej. Próbki zachowały swój pierwotny wygląd tj. kolor i połysk. Zmiany destrukcyjne tzn. zmatowienie i skredowanie powłok wystąpiły po badaniach w komorze klimatycznej z wysokoenergetycznym promieniowaniem UV (próbki B). Zmiany korozyjne, głównie podpowłokowa korozja rysy, wystąpiły po narażaniu 2000 h w komorze z testem specjalnym (próbki C).

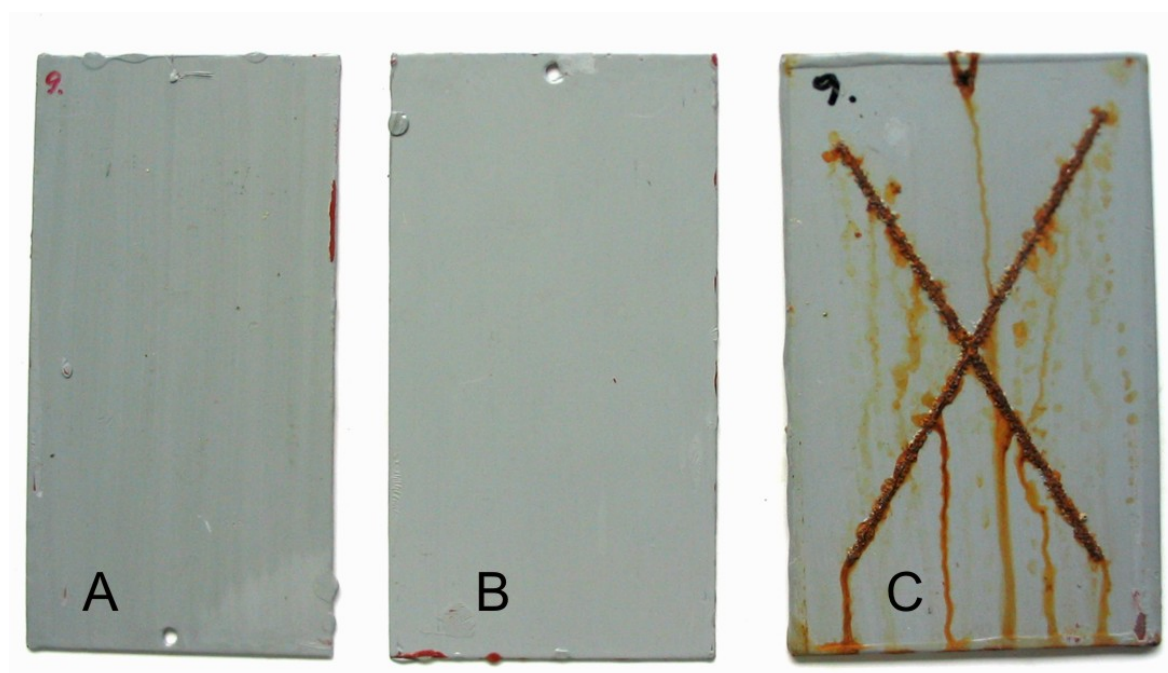
A. Zestawy powłok lakierowych nałożonych na podłożu stalowym [339]:



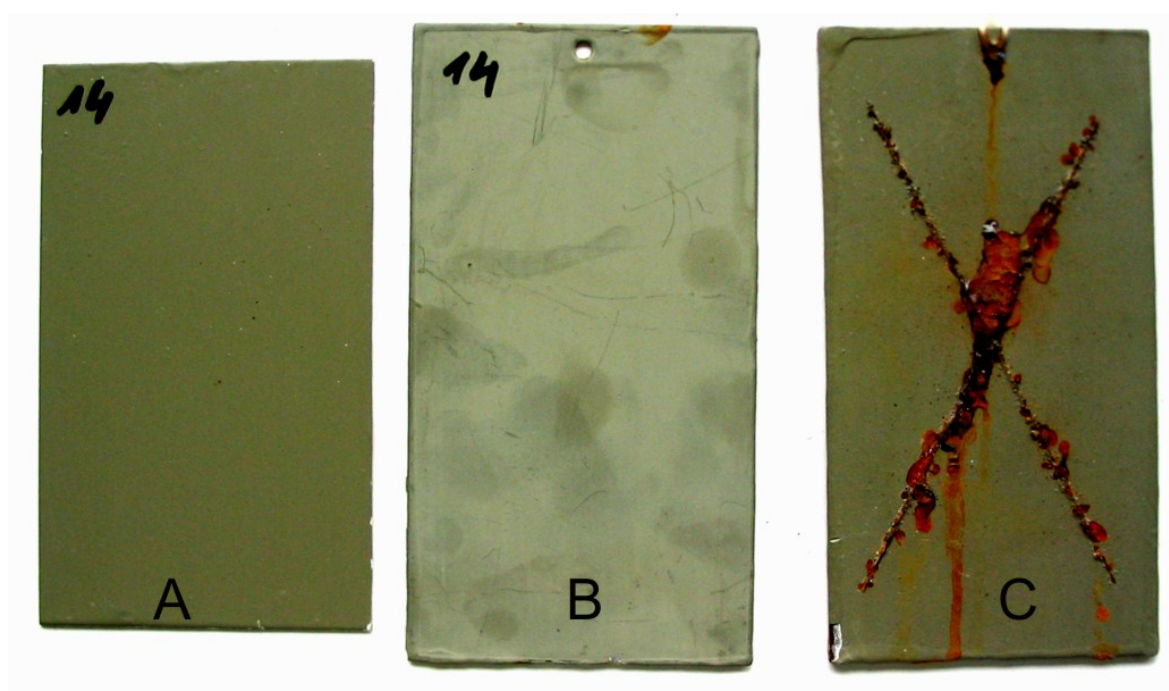
Rys. 15. 8. Zestaw powłok 1



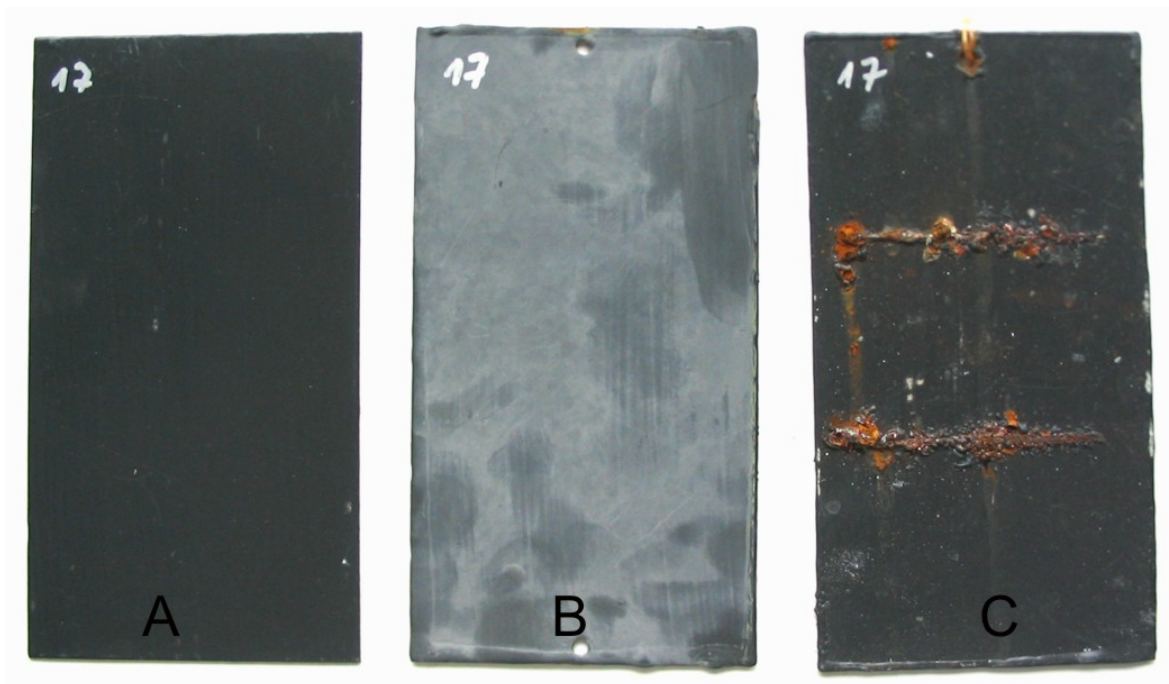
Rys. 15. 9. Zestaw 2



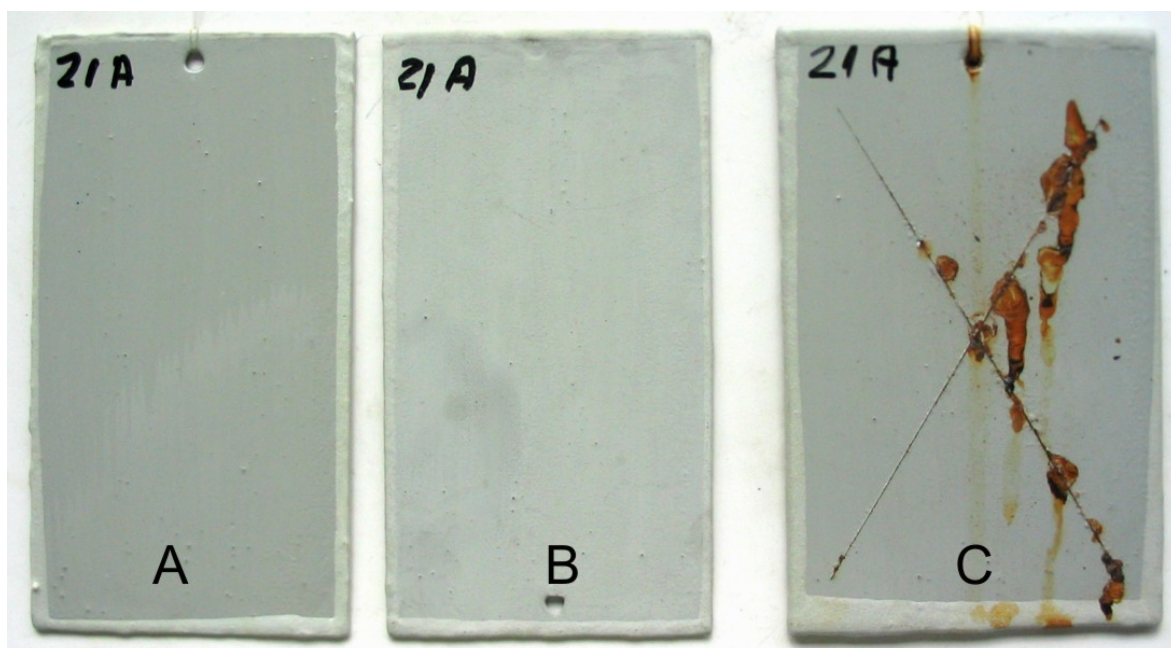
Rys. 15.10. Zestaw 3



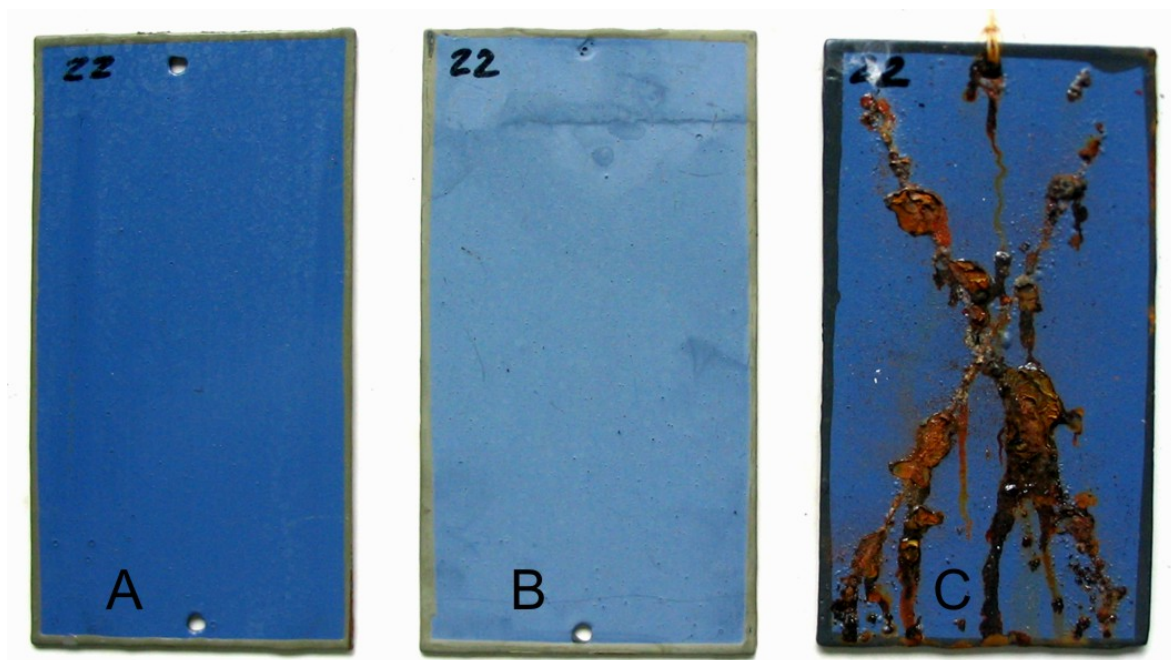
Rys. 15. 11. Zestaw 4



Rys. 15. 12. Zestaw 5



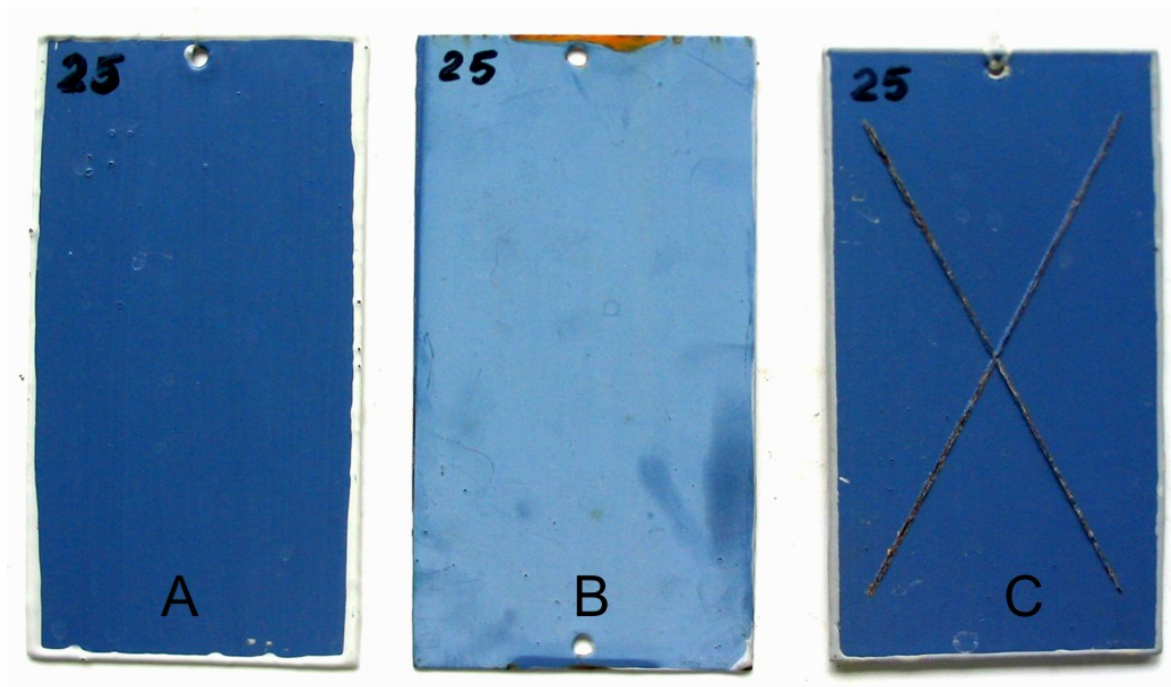
Rys. 15. 13. Zestaw 6



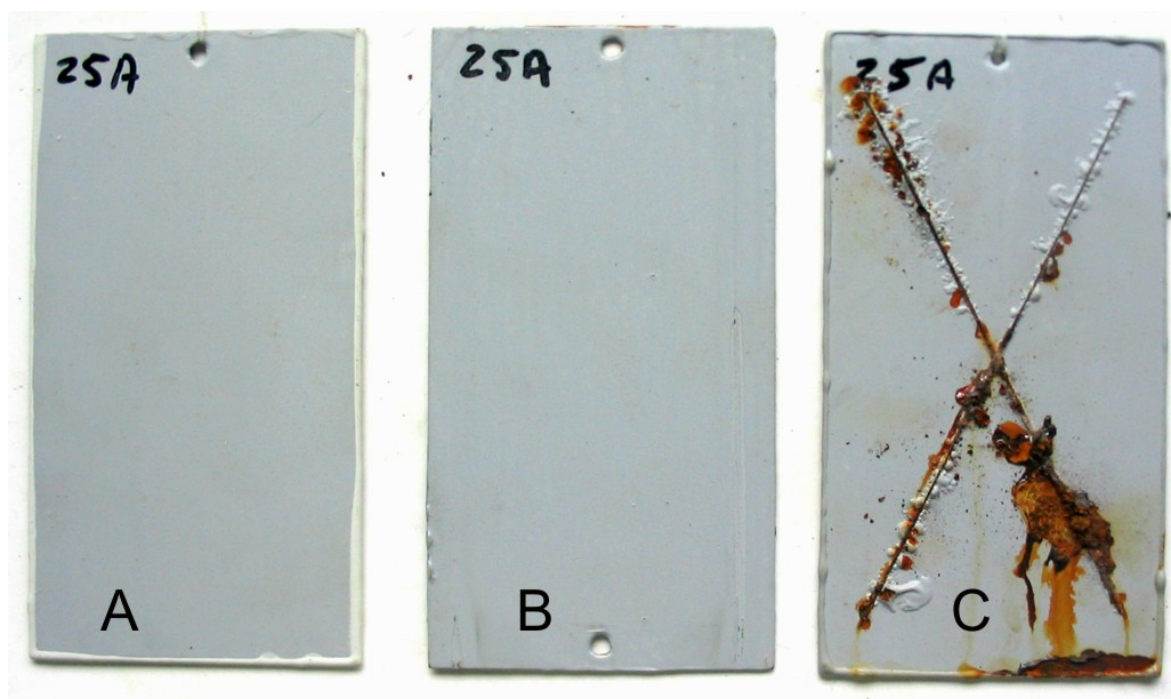
Rys. 15. 14. Zestaw 7. RAL 5007



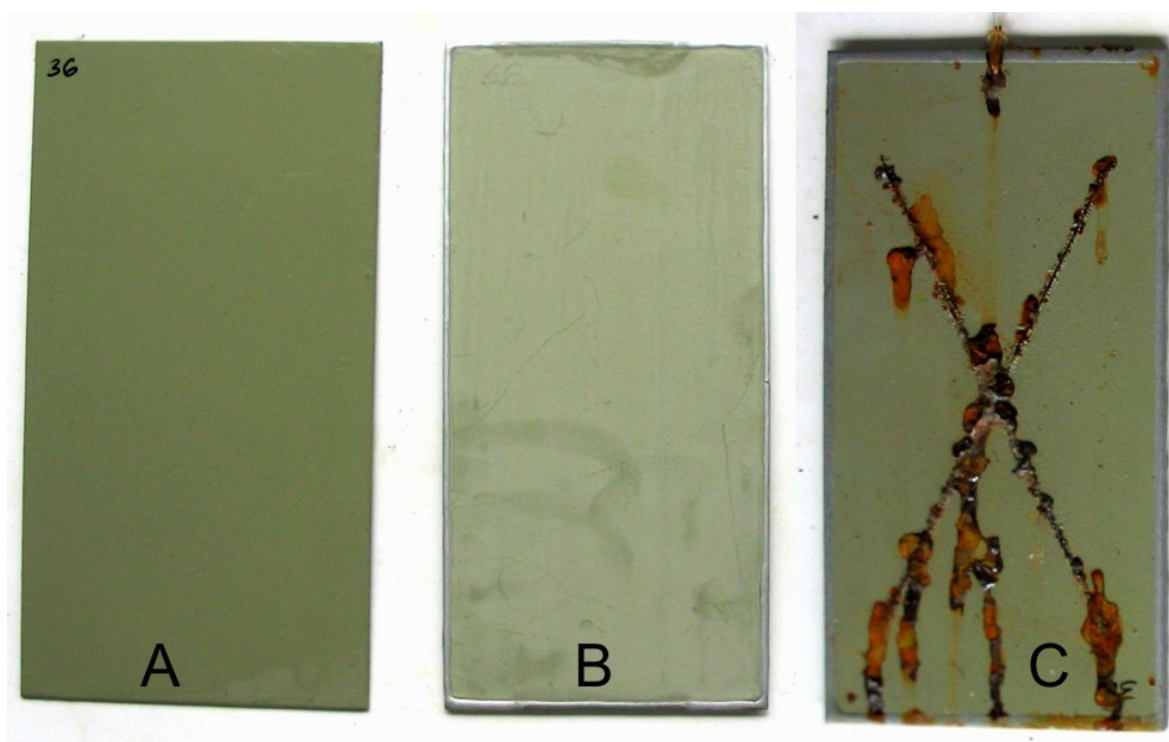
Rys. 15. 15. Zestaw 7 RAL 5009



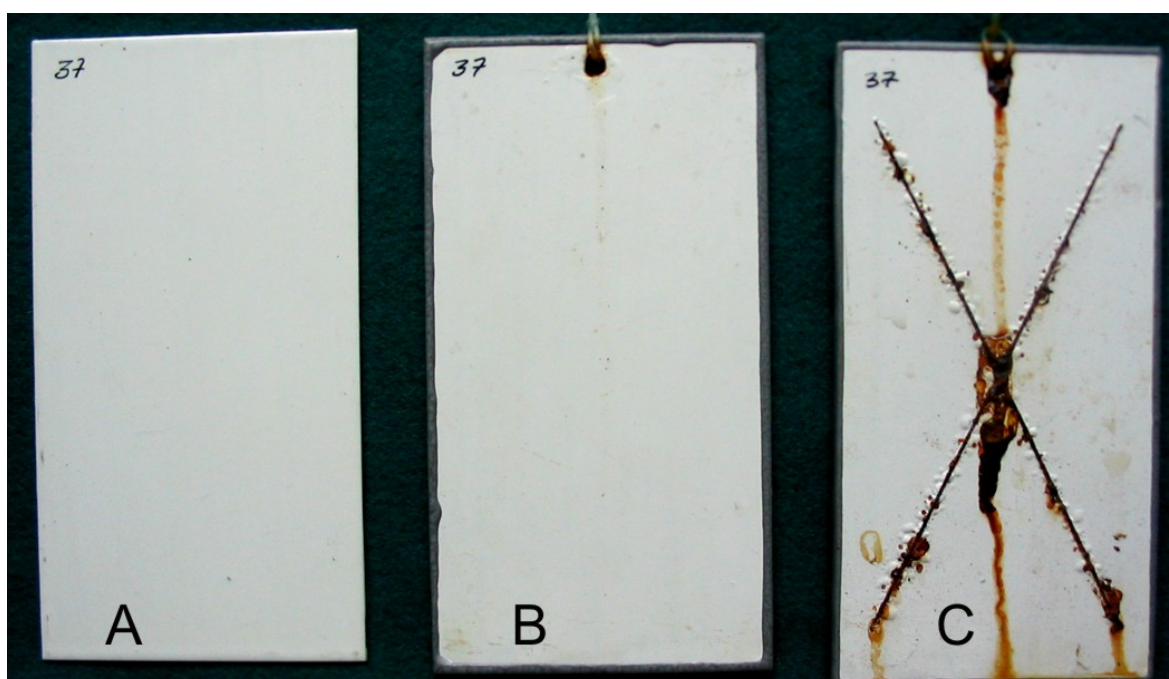
Rys. 15. 16. Zestaw 8



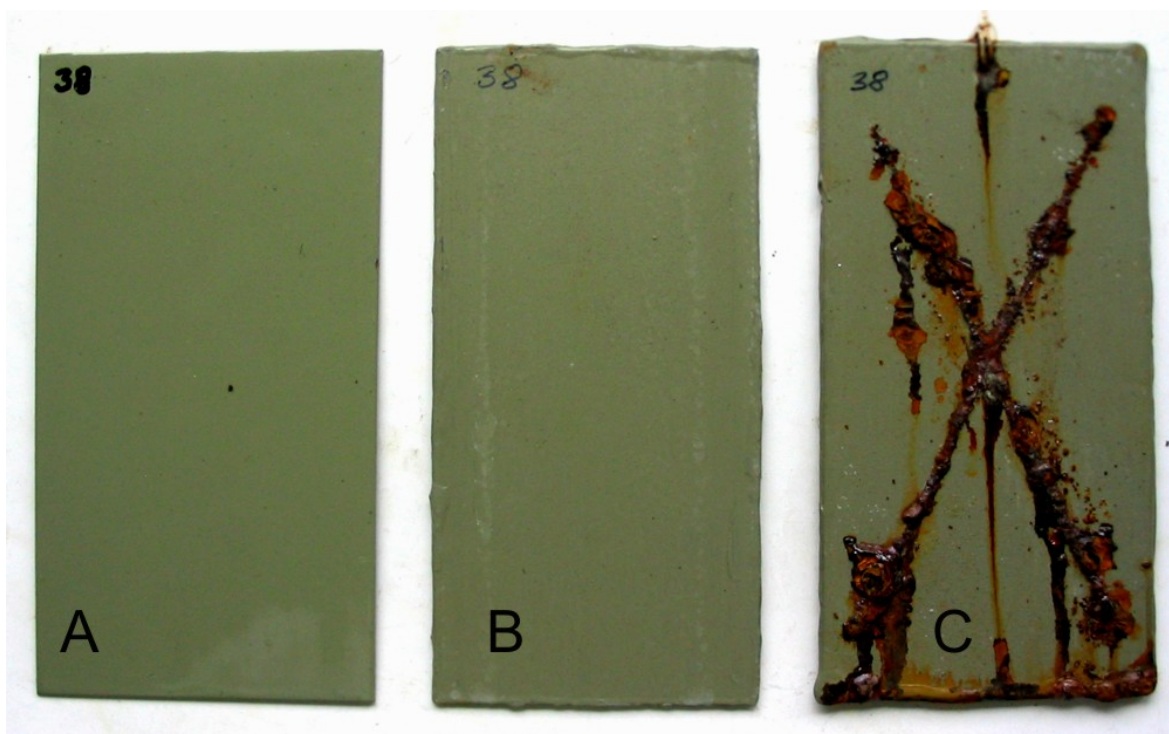
Rys. 15. 17. Zestaw 9



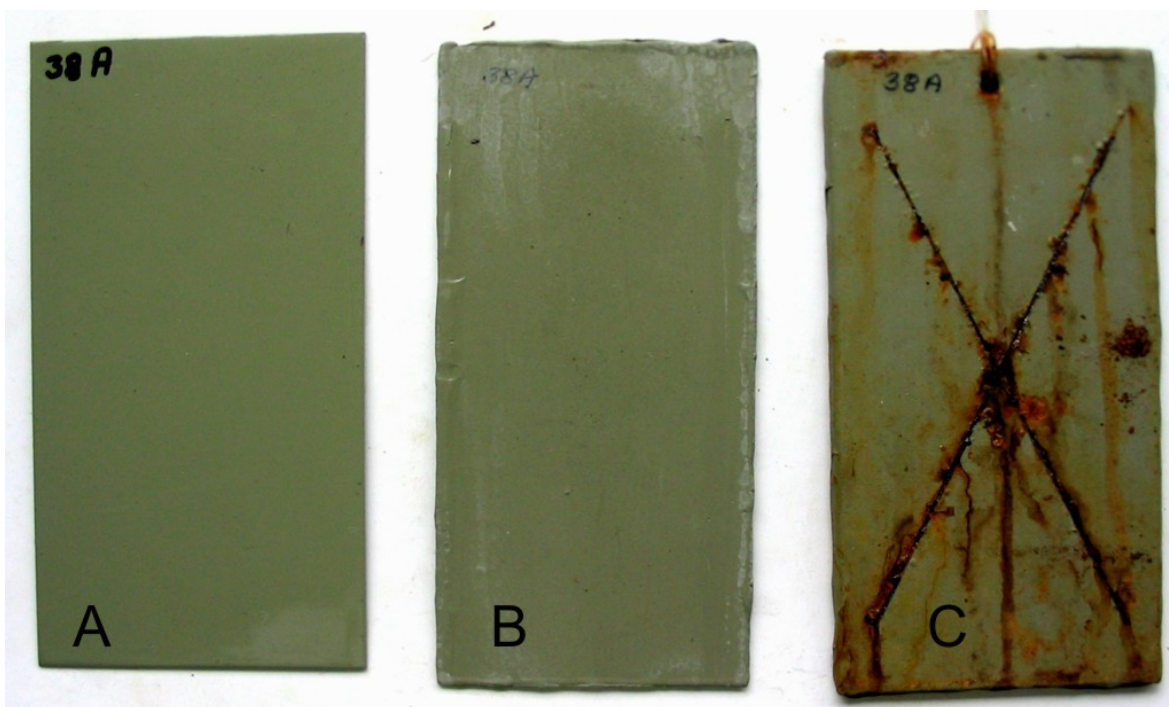
Rys. 15. 18. Zestaw 10



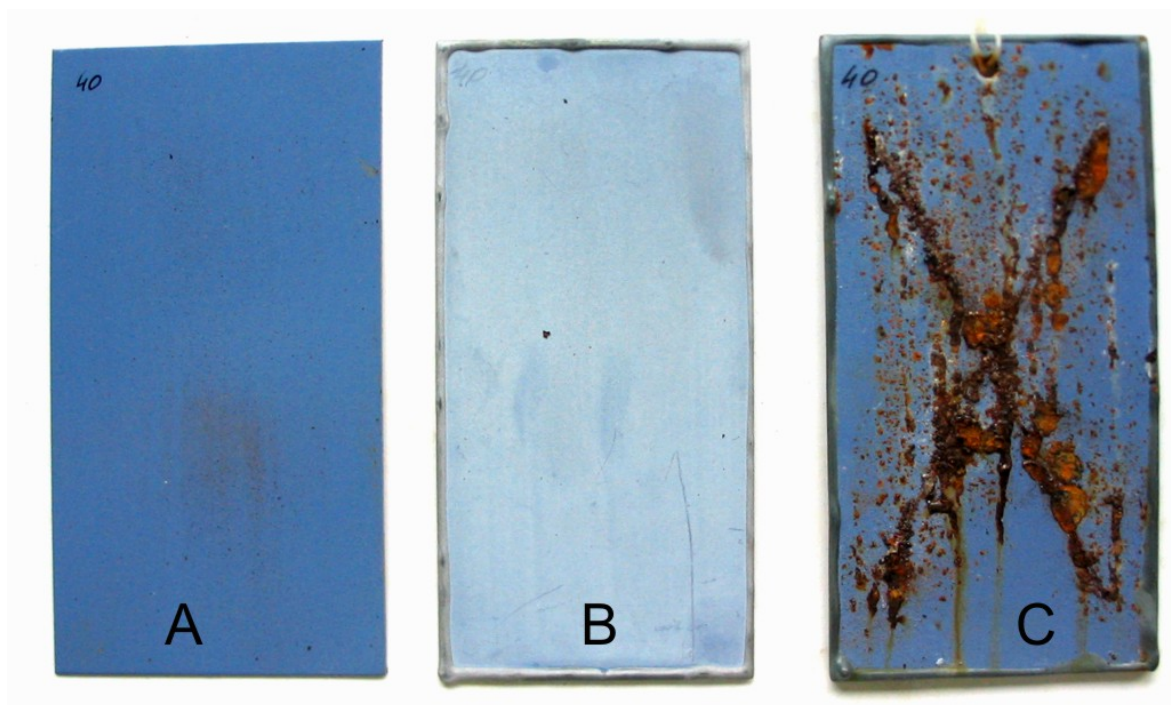
Rys. 15. 19. Zestaw 11



Rys. 15. 20. Zestaw 12



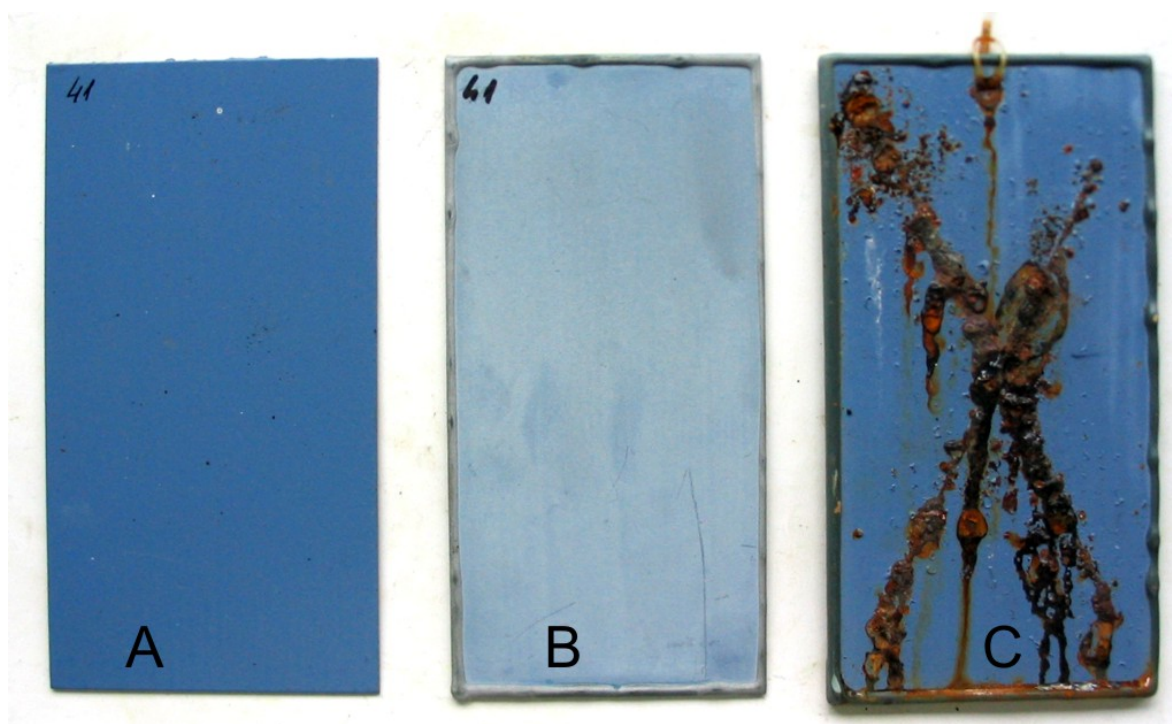
Rys. 15. 21. Zestaw 13



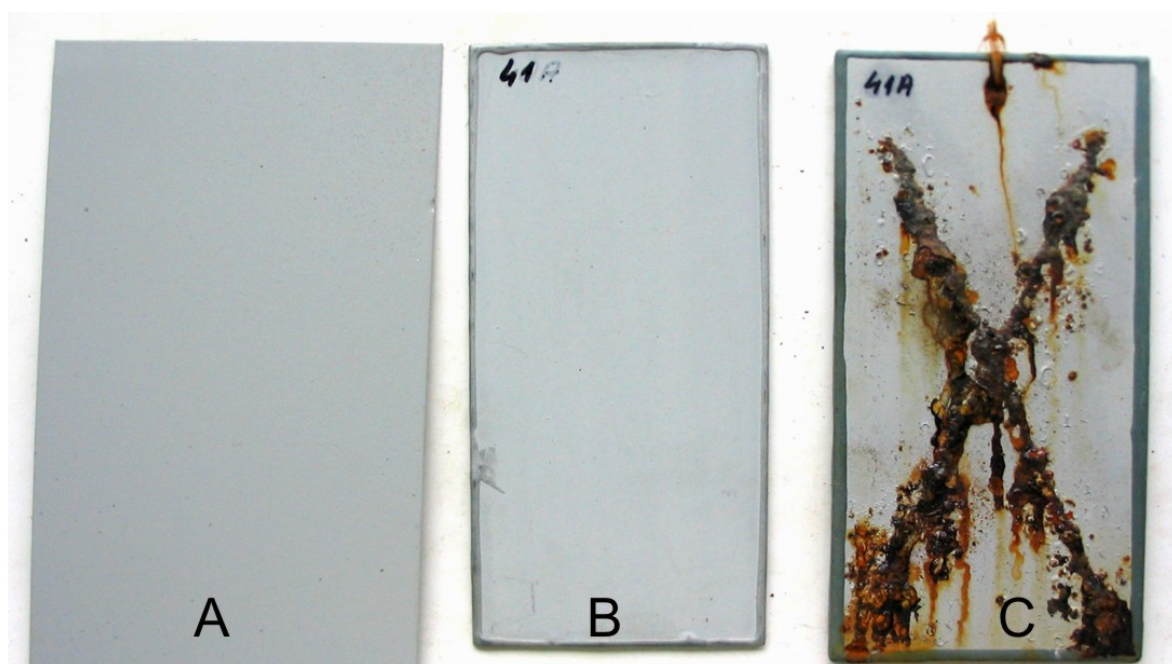
Rys. 15. 22. Zestaw 14. RAL 5005



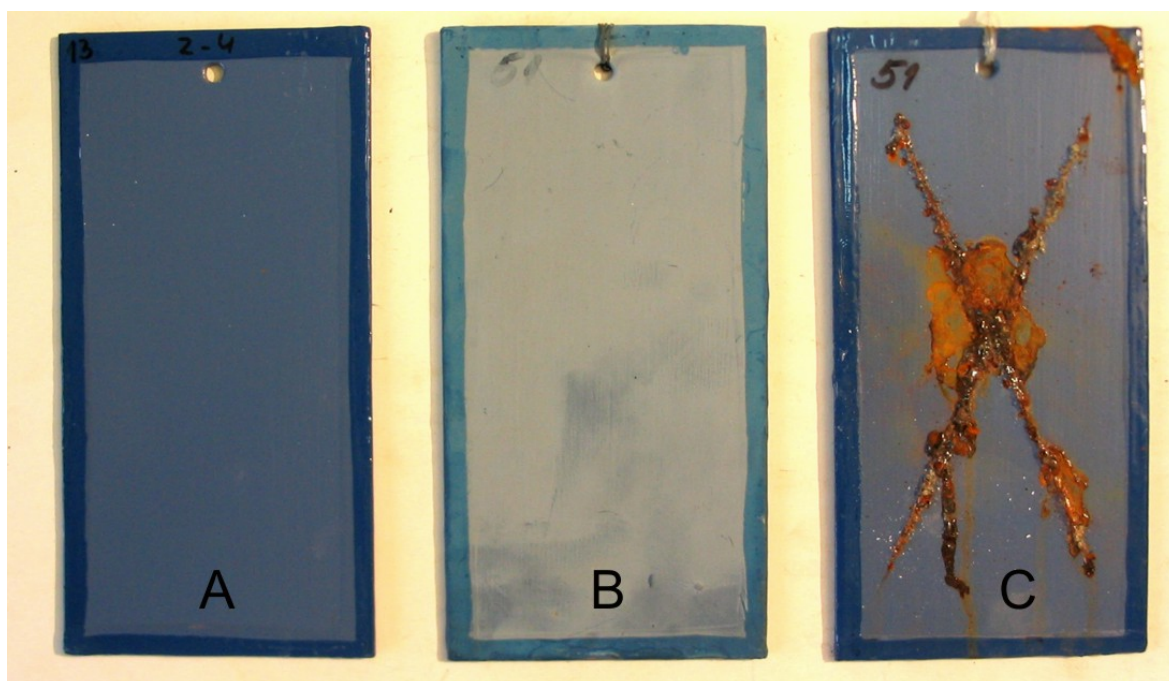
Rys. 15. 23. Zestaw 14. RAL 7040



Rys. 15. 24. Zestaw 15. RAL 5005

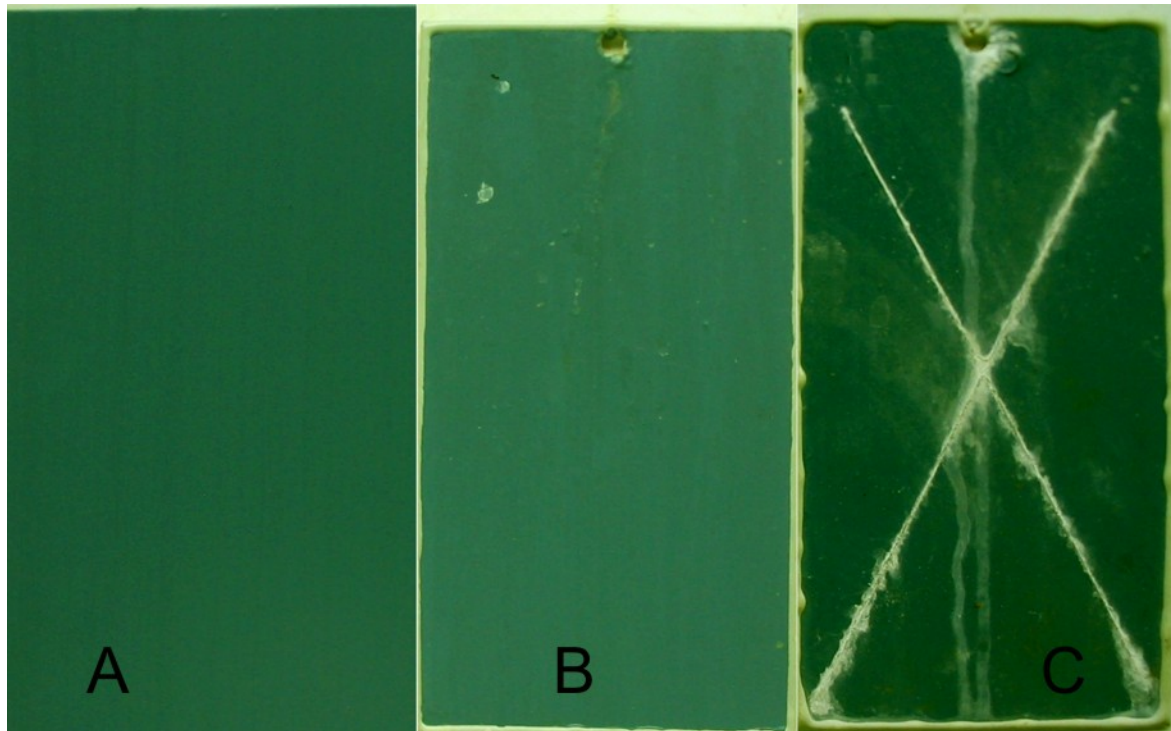


Rys. 15. 25. Zestaw 15A. RAL 7040

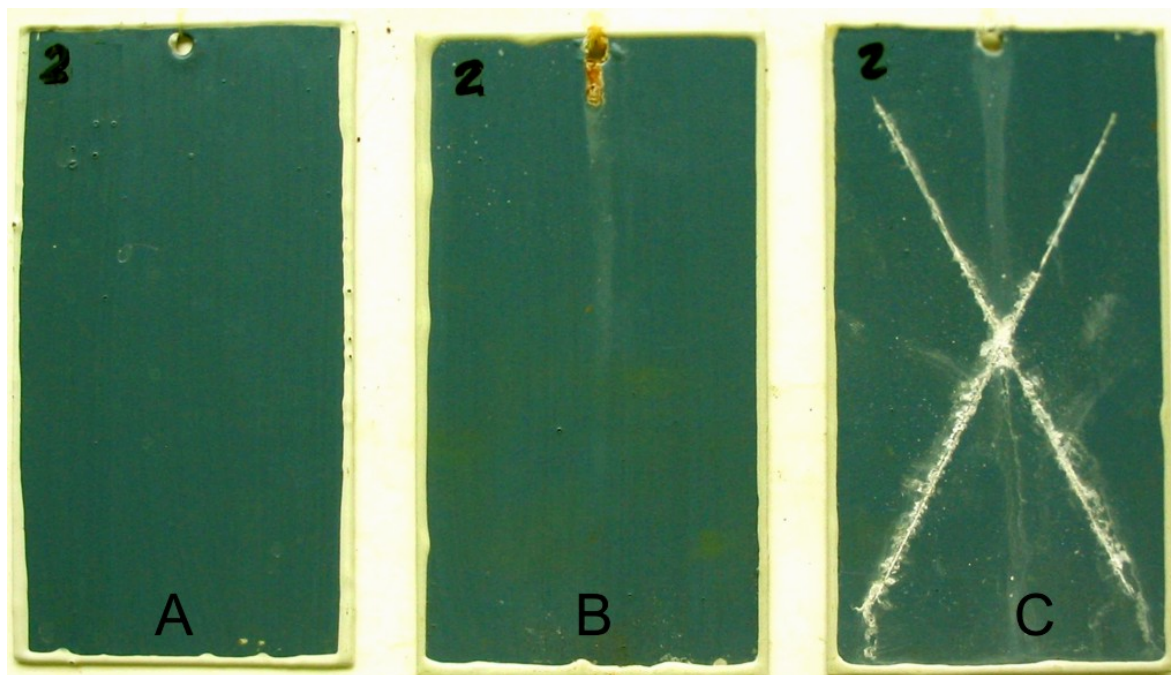


Rys. 15. 26. Zestaw 16

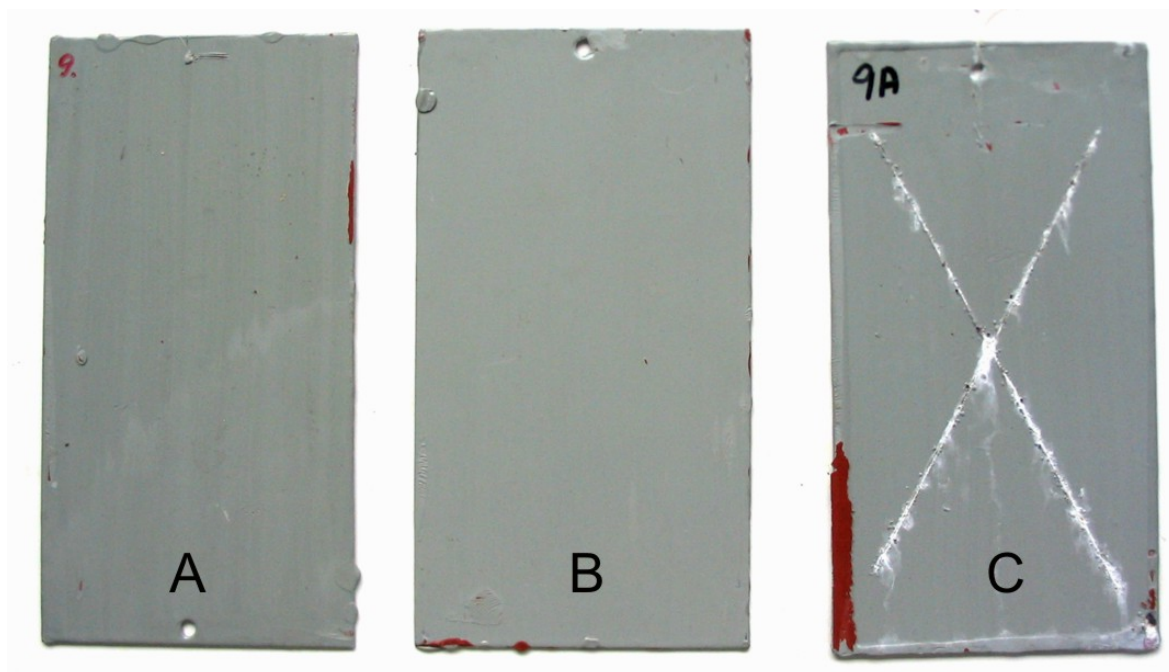
B. Zestawy powłok na podłożu stalowym-ocynkowanym:



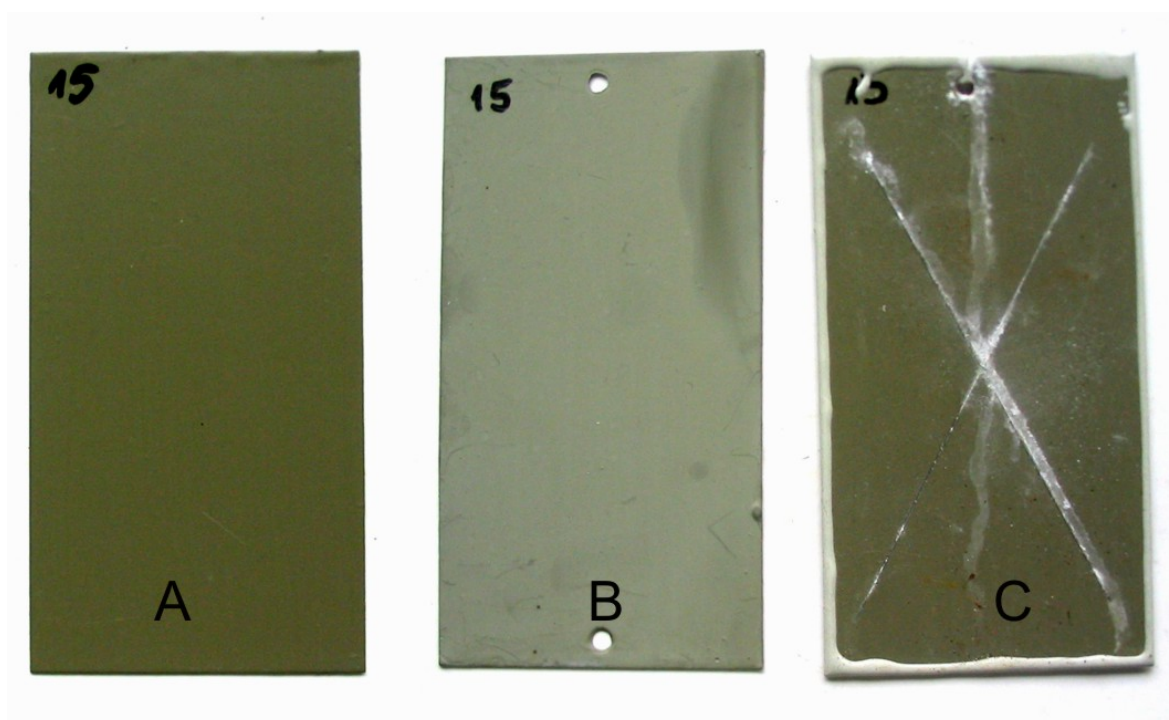
Rys. 15. 27. Zestaw 1



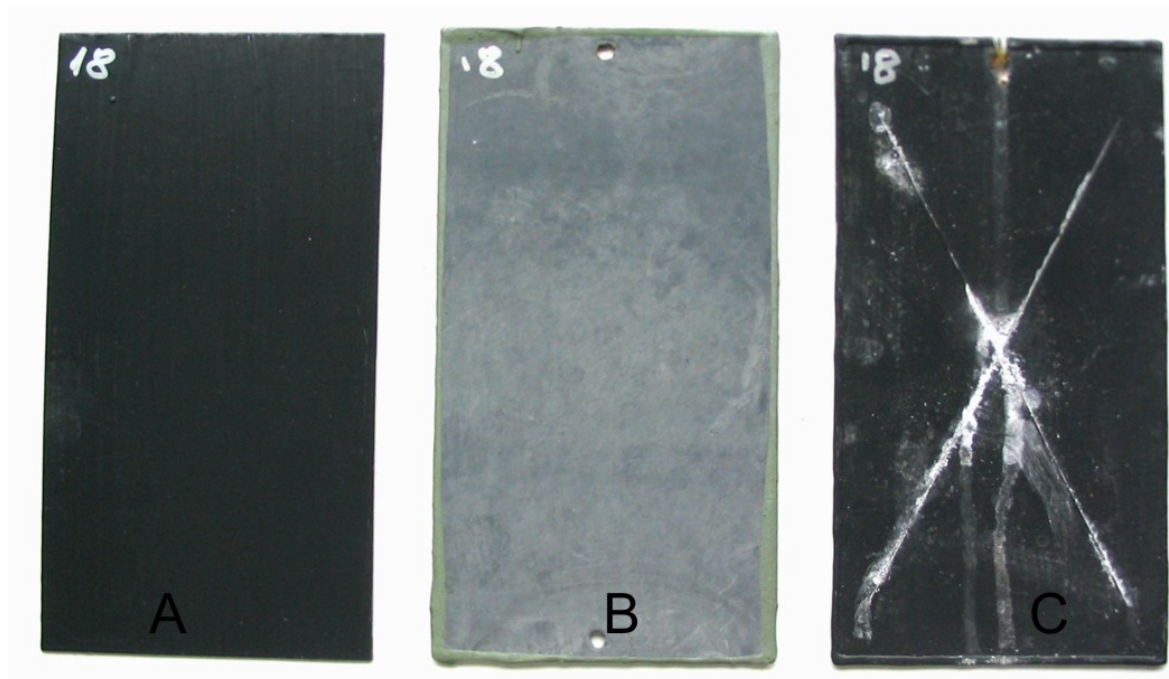
Rys. 15. 28. Zestaw 2



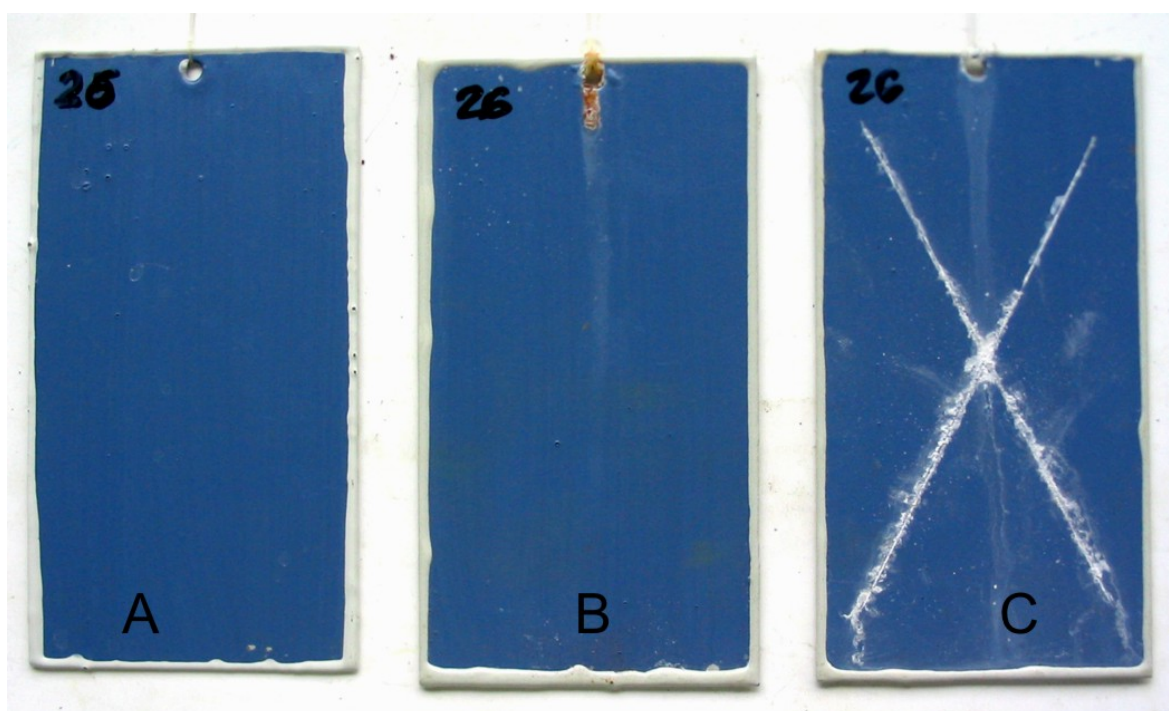
Rys. 15. 29. Zestaw 3



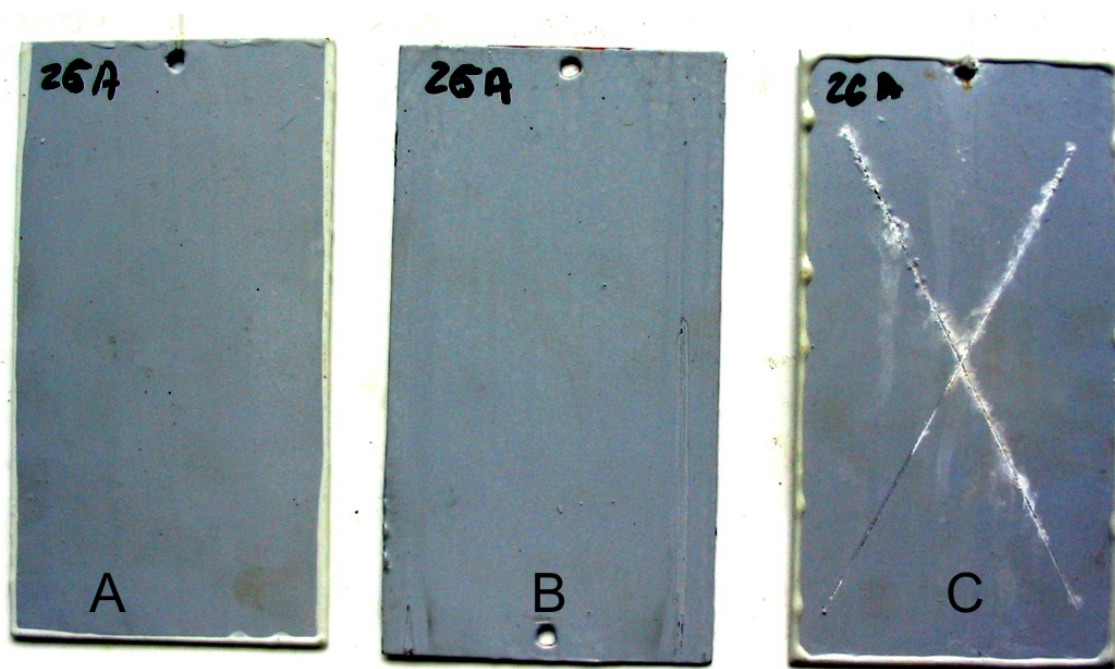
Rys. 15. 30. Zestaw 4



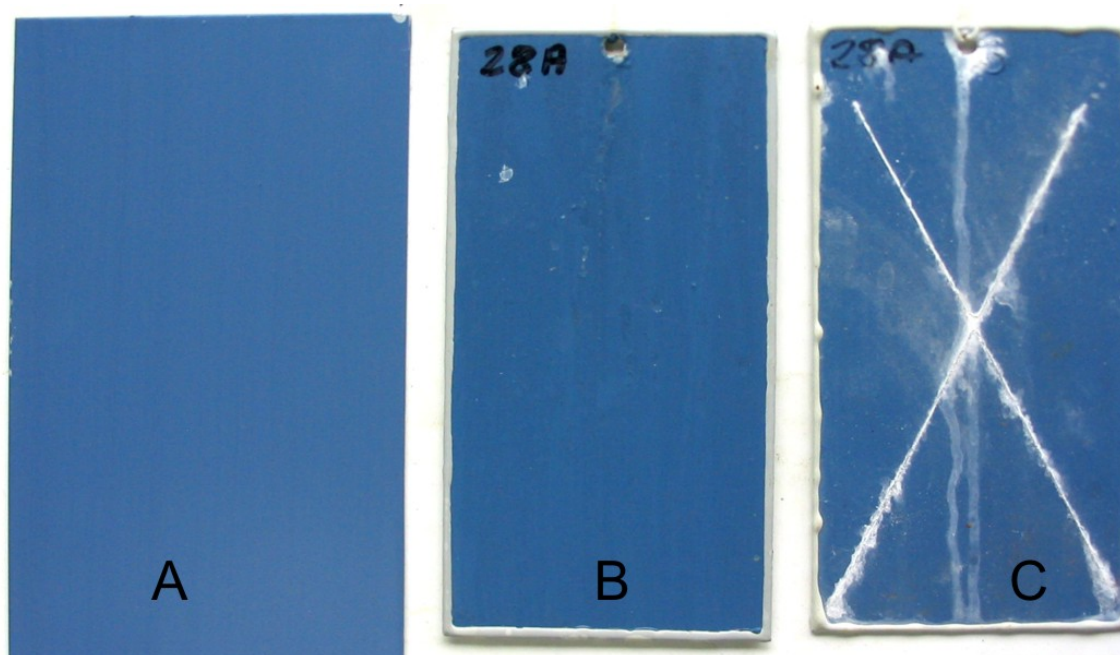
Rys. 15. 31. Zestaw 5



Rys. 15. 32. Zestaw 6



Rys. 15. 33. Zestaw 6A



Rys. 15. 34. Zestaw 7

16. PODSUMOWANIE WYNIKÓW BADAŃ I WNIOSKI

Przedstawione w niniejszej pracy badania dotyczą głównych zagadnień związanych z nowoczesnymi technologiami antykorozyjnego zabezpieczania konstrukcji stalowych i stalowych ocynkowanych eksploatowanych w warunkach atmosferycznych. Dokonana zgodnie z odpowiednimi normami klasyfikacja korozyjnej agresywności środowiska atmosferycznego na terenie miasta Wrocławia i kraju pozwoliła na opracowanie optymalnych technologii antykorozyjnego zabezpieczania konstrukcji stalowych wchodzących w skład infrastruktury miejskiej. Technologie te zostały wdrożone w praktyce m.in., przy antykorozyjnym zabezpieczaniu obiektów mostowych i konstrukcji wsporczych oświetlenia miejskiego na terenie Wrocławia. Przewidziany normą PN-EN ISO 12944-2:2001 podział korozyjności atmosfery na pięć klas okazał się nieprzydatny przy antykorozyjnym zabezpieczaniu linii WN, na podstawie wykonanych prac własnych dokonano podziału terytorium Polski na trzy podstawowe strefy korozyjności atmosfery. Podział taki ma zasadnicze znaczenie dla zabezpieczania linii przesyłowych WN przebiegających przez obszary o znacznie zróżnicowanej korozyjnej agresywności i stanowi podstawę dla opracowywania technologii antykorozyjnego zabezpieczania tego typu obiektów. W oparciu o dokonany podział opracowano szczegółowe technologie antykorozyjnego zabezpieczania stalowych i stalowych-ocynkowanych linii WN eksploatowanych na terenie całego kraju.

Metodą spektroskopii rentgenowskiej wyznaczony został skład fazowy wieloletnich produktów korozji występujących na stalach konstrukcyjnych, a także zidentyfikowano produkty korozji 4 głównych metali konstrukcyjnych eksponowanych w ciągu roku w atmosferze miejskiej Wrocławia. W następnym etapie prac określony zostanie skład fazowy produktów korozji metali konstrukcyjnych eksploatowanych w warunkach atmosferycznych przy różnym czasie zwilżania powierzchni, różnym stężeniu atmosferycznych parametrów korozji (głównie chlorków stosowanych do zwalczania gołolędy zimowej) oraz różnym czasie ekspozycji.

Ustalono, że główną przyczyną korozji szczelinowej występującej na konstrukcjach stalowych jest tworzenie się lepidokrokoitu. Opracowane na podstawie wykonanych badań własnych tabelaryczne zestawienie zalecanych, dopuszczalnych i niedopuszczalnych połączeń stykowych metali pozwala na zapobieganie powstawaniu niezwykle groźnej korozji galwanicznej, już na etapie projektowania urządzeń elektrotechnicznych, przeznaczonych do eksploatacji w atmosferach o podwyższonej agresywności korozyjnej tzn. morskich, tropikalnych i kopalnianych. Opracowane to stanowi podstawę wielu ekspertyz dotyczących wyeliminowania zjawiska korozji galwanicznej zwłaszcza w urządzeniach elektroenergetycznych. Na podstawie opracowanych wytycznych dokonano szczegółowej weryfikacji doboru metali konstrukcyjnych m.in. siłowników, sterowników, silników elektrycznych i transformatorów.

W celu zastąpienia pigmentów aktywnych wycofanych z użycia ze względu na swą wysoką toksyczność (chromianów i minii ołowiowej) opracowano efektywny w działaniu nie toksyczny pigment antykorozyjny, którego dodatek w ilości 2% mas. Powoduje znaczny wzrost odporności korozyjnej farb gruntowych nałożonych na powierzchnie stali. Obecnie podjęto prace mające na celu wdrożenie produkcji opracowanego pigmentu w stali przemysłowej.

Dokonano modyfikacji klasycznej powłoki cynkowej stopami PA2 i PA6 w celu podwyższenia jej odporności korozyjnej. Stwierdzono, że dodatek stopu PA2 zwłaszcza w ilości 8% mas. kilkakrotnie zwiększa odporność powłoki cynkowej szczególnie w atmosferze mgły solnej. Zastosowanie opracowanych metalicznych powłok ochronnych w praktyce przemysłowej jest obecnie niemożliwe, ze względu na konieczność stosowania ceramicznych wanien oraz inertej, gazowej atmosfery ochronnej w procesie ich nakładania.

Ze względu na niską energię powierzchniową cynku malowanie jego powierzchni napotyka na duże trudności związane ze słabą przyczepnością nałożonych powłok lakierowych. Opracowano oryginalną, własną metodę oceny przyczepności powłok lakierowych do powierzchni cynku, polegającą na analizie porównawczej widma IR i ATR badanej powłoki. Metoda ta pozwala na prognozowanie właściwości fizyko-mechanicznych, a zwłaszcza adhezji powłoki lakierowej do powierzchni cynku. Wyniki badań wykonanych tą metodą wykazały bardzo dobrą korelację z pomiarami wykonanymi metodą odrywową. Ma to duże znaczenie praktyczne przy doborze farb dla systemów ochronnych typu DUPLEX. Systemy takie złożone z zanurzeniowej powłoki cynkowej oraz odpowiednio dobranego zestawu powłok lakierowych, stanowią najbardziej efektywny sposób antykorozyjnej ochrony konstrukcji stalowych eksploatowanych w warunkach atmosferycznych.

Własną metodę oceny adhezji powłok lakierowych nałożonych na powierzchni cynku wykorzystano w praktyce do opracowania technologii antykorozyjnego zabezpieczenia wielu konstrukcji stalowych-ocynkowanych eksploatowanych w warunkach atmosferycznych, w tym konstrukcji wsporczych linii WN.

Dla właściwej oceny i selekcji powłok lakierowych o podwyższonej odporności korozyjnej opracowano dwie własne metody przyspieszonych badań korozyjnych w komorach o zwiększonej agresywności środowisk probierczych (komora klimatyczna z wysokoenergetycznym promieniowaniem UV i komora z testem specjalnym). W oparciu o te metody dokonano selekcji i doboru wyrobów lakierowych przeznaczonych do antykorozyjnego zabezpieczenia wielu konstrukcji stalowych, w tym obiektów mostowych wchodzących w skład infrastruktury miejskiej Wrocławia.

Opracowane metody badań powłok lakierowych o wysokiej odporności korozyjnej pozwoliły na dobór i właściwą selekcję wyrobów lakierowych przeznaczonych do antykorozyjnego zabezpieczenia stalowych konstrukcji wsporczych linii WN, urządzeń elektroenergetycznych, a także wielu obiektów infrastruktury miejskiej Wrocławia m.in. Mostu Grunwaldzkiego, Mostu Zwierzynieckiego, Kładki Zwierzynieckiej, konstrukcji stalowej Ronda im. Ronalda Regana oraz konstrukcji wsporczych lamp ulicznych.

Składam serdeczne podziękowanie moim współpracownikom za wszechstronną pomoc przy realizacji pracy.

WYKAZ CYTOWANYCH NORM

PN-ISO 8565:1999	Metale i stopy. Badania korozji atmosferycznej. Wymagania ogólne dla prób terenowych.
ISO 9223:1992	Korozja metali i stopów. Agresywność korozyjna atmosfer. Klasyfikacja.
PN-ISO 9225:1999	Korozja metali i stopów. Korozyjność atmosfery. Pomiar zanieczyszczeń.
ISO 9226:1992	Korozja metali i stopów. Agresywność korozyjna atmosfer. Metody oznaczania szybkości korozji próbek wzorcowych w celu określenia agresywności.
PN-67/Z-04010	Pomiar opadu pyłu przy użyciu płytek mierniczych (stolików).
PN-EN 12500:2000	Ochrona materiałów metalowych przed korozją. Prawdopodobieństwo korozji w warunkach środowiska naturalnego. Klasyfikacja, określanie i ocena korozyjności środowiska naturalnego.
PN-EN-ISO 12944-1:2001	Farby i lakiery. Ochrona przed korozją konstrukcji stalowych za pomocą ochronnych systemów malarskich. Część 1: Ogólne wprowadzenie.
PN-EN-ISO 12944-2:2001	Farby i lakiery. Ochrona przed korozją konstrukcji stalowych za pomocą ochronnych systemów malarskich. Część 2: Klasyfikacja środowisk.
PN-EN-ISO 12944-3:2001	Farby i lakiery. Ochrona przed korozją konstrukcji stalowych za pomocą ochronnych systemów malarskich. Część 3: Zasady projektowania.
PN-EN-ISO 12944-4:2001	Farby i lakiery. Ochrona przed korozją konstrukcji pomocą ochronnych systemów malarskich. Część 4: Rodzaje powierzchni i przygotowanie powierzchni.
PN-EN-ISO 12944-5:2001	Farby i lakiery. Ochrona przed korozją konstrukcji pomocą ochronnych systemów malarskich. Część 5: Ochronne systemy malarskie.
PN-EN-ISO 12944-6:2001	Farby i lakiery. Ochrona przed korozją konstrukcji pomocą ochronnych systemów malarskich. Część 6: Laboratoryjne metody badań właściwości.
PN-EN-ISO 12944-7:2001	Farby i lakiery. Ochrona przed korozją konstrukcji pomocą ochronnych systemów malarskich. Część 7: Wykonywanie i nadzór prac malarskich.
PN-EN-ISO 12944-8:2001	Farby i lakiery. Ochrona przed korozją konstrukcji pomocą ochronnych systemów malarskich. Część 8: Opracowanie dokumentacji dotyczącej nowych prac renowacji.
PN-EN ISO 1513:1999	Farby i lakiery. Sprawdzanie i przygotowanie próbek do badań.
PN-EN ISO 1514:2000	Farby i lakiery. Znormalizowane płytki do badań.
PN-EN ISO 2808:2000	Farby i lakiery. Oznaczanie grubości powłok.
PN-EN ISO 2409:1999	Farby i lakiery. Metoda sitaki nacięć.

PN-EN ISO 24624:2002	Farby i lakiery. Próba odrywania do oceny przyczepności.
PN-EN ISO 1520:2000	Farby i lakiery. Próba tłoczności.
PN-EN ISO 1519:2000	Farby i lakiery. Próba zginania na sworzniu (sworzeń cylindryczny).
PN-EN ISO 2813:2000	Farby i lakiery. Oznaczanie połysku zwierciadlanego niemetalicznych powłok lakierowych pod kątem 20 stopni, 60 stopni i 85 stopni.
PN-EN ISO 7253:2000	Farby i lakiery. Oznaczanie odporności na rozpyloną obojętną solankę (mgłę).
PN-ISO 4628-1:1999	Farby i lakiery. Ocena zniszczenia powłok lakierowych. Określanie intensywności, ilości i rozmiaru podstawowych rodzajów uszkodzenia. Ogólne zasady i schematy klasyfikacji.
PN-ISO 4628-2:1999	Farby i lakiery. Ocena zniszczenia powłok lakierowych. Określanie intensywności, ilości i rozmiaru podstawowych rodzajów uszkodzenia. Określanie stopnia spęcherzenia.
PN-ISO 4628-3:1999	Farby i lakiery. Ocena zniszczenia powłok lakierowych. Określanie intensywności, ilości i rozmiaru podstawowych rodzajów uszkodzenia. Określenie stopnia zardzewienia.
PN-ISO 4628-4:1999	Farby i lakiery. Ocena zniszczenia powłok lakierowych. Określanie intensywności, ilości i rozmiaru podstawowych rodzajów uszkodzenia. Określenie stopnia spękania.
PN-ISO 4628-5:1999	Farby i lakiery. Ocena zniszczenia powłok lakierowych. Określanie intensywności, ilości i rozmiaru podstawowych rodzajów uszkodzenia. Określenie stopnia złuszczenia.
PN-ISO 4628-6:1999	Farby i lakiery. Ocena zniszczenia powłok lakierowych. Określanie intensywności, ilości i rozmiaru podstawowych rodzajów uszkodzenia. Określenie stopnia kredowania.

LITERATURA

1. Królikowski A.: Wybrane problemy korozji materiałów metalicznych. XII Konferencja Naukowo-Techniczna „KONTRA 2000” Trwałość Budowli i Ochrona przed Korozją, s. 197, Zakopane 2000.
2. Bartoń K.: Protection Against Atmospheric Corrosion. John Wiley&Sons, London-New York-Toronto, 1976.
3. Araw M. Ali M. Ripocke. M.: Evaluation of environmental conditions of work site. Protective Coatings Europe, Vol. 1, p. 45, 1999.
4. Grossman P. R.: Atmospheric factors affecting the corrosion of engineering. ASTM SIP 646 Philadelphia, p. 5, 1987.
5. Schulz W.: Korozja atmosferyczna z punktu widzenia ochrony przed korozją określoną normą DIN EN ISO 12944. Inżynieria Powierzchni, nr 4, s. 30, 1999.
6. Kaesche H.: Elektrochemische Merkmale der atmosphärischen Korrosion. Werkstoffe und Korrosion, Vol. 15, Issue 5, p. 379, 1964.
7. Biestek T., Dryś M.: Produkty korozji miedzi tworzące się w różnych środowiskach korozyjnych. Powłoki Ochronne, nr 3 (7), s. 21, 1974.
8. Van Oeteren K. A.: Korrosionsschutz durch Beschichtungsstoffe Band 1. Carl Hanser Verlag, München-Wien, 1980.
9. Marcus P. Ondar J.: Corrosion Mechanism in Theory and Practice. Marcel Dekker. Inc., New York, 1995.
10. Harrison R. M.: Pollution causes and control. Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1990.
11. Mirawa T., Asami K., Hashimoto K., Shimodaira S.: The mechanism of atmospheric rusting and the protective amorphous rust on low alloy steel. Corrosion Science, Vol. 14, Issue 4, p. 279, 1974.
12. Von Schwarc H.: Untersuchungen über die Wirkung des Eisen (II)-sulfates beim atmosphärischen Rosten und beim Unterrosten von Anstrichen - Teil I. Werkstoffe und Korrosion, Vol. 16, Issue 2, p. 93, 1965.
13. Vannerberg N.G., Sydberger T.: Reaction between SO₂ and wet metal surfaces. Corrosion Science, Vol. 10, Issue 1, p. 43, 1970.
14. Brodowska M. i inni: Raport - Stan Środowiska w Polsce w latach 1996-2001, Inspekcja Ochrony Środowiska, Warszawa 2003.
15. Kobus J.: Klasyfikacja kategorii korozyjności atmosfery. Ochrona przed Korozją nr 6, s.156, 1999.
16. Costa J.M.: Wpływ środowiska naturalnego na korozję metali. Ochrona przed Korozją, VI Ogólnopolska Konferencja Korozja '99, Częstochowa, 22-25 VI, s. 133, 1999.
17. Bartoń K., Bartonowia Z.: Über den beschleunigenden Einfluß von Schwefeldioxid und Wasser auf die atmosphärische Korrosion von verrosteten Essen. Werkstoffe und Korrosion, Vol. 20, Issue 3, p. 216, 1969.
18. Edney E.: Corrosion Science, Vol. 3, p. 47, 1988.
19. Corvo F., Mendoza A.R., Autie M., Betancourt N.: Role of water adsorption and salt content in atmospheric corrosion products of steel. Corrosion Science, Vol. 39, Issue 4, p. 815, 1997
20. Corvo F., Betancourt N., Mendoza A.R.: The influence of airborne salinity on the atmospheric corrosion of steel. Corrosion Science, Vol. 37, Issue 12, p. 1889, 1995.
21. Graedel T.F., Frankenthal R.P.: Corrosion Mechanisms for Iron and Low Alloy Steels Exposed to the Atmosphere. Journal of Electrochemical Society, Vol. 137, Issue 8, p. 2385, 1990.
22. Haces C., Alonso A., Corvo R.: Rev. CENIC, Vol. 18, Issue 2-3, 1987.

23. Vu Dinh H., Ngen K. C.: *Protection of Metals*, Vol. 24, No 2, 1988.
24. Shaler R.N., Ailor W.M.: *ASTM STP* p. 212, 1974.
25. Garzia-Cuenca M.V., Vilarrasa M., Morenza L., Costa J.M.: *Progress in the Understanding and Prevention of Corrosion*, Barcelona, p. 76, 1993.
26. UN/ECE: *Effects of Acid Deposition on Atmospheric Corrosion of Materials Draft Report EB AIR/W. CT. I/R 53*, 1990.
27. Oesch P.: The effect of SO₂, NO₂, NO and O₃ on the corrosion of unalloyed carbon steel and weathering steel--the results of laboratory exposure. *Corrosion Science*, Vol. 38, Issue 8, p. 1357, 1996.
28. Arroyave C., Morcillo M.: The effect of nitrogen oxides in atmospheric corrosion of metal. *Corrosion Science*, Vol. 37, Issue 2, p. 293, 1995.
29. Nixon J.F.: *Geophysical Research*, Vol. 83, Issue C6, p. 3051, 1978.
30. Graedel T.E., Hawkins D.T., Claxton L.D.: *Atmospheric Chemical Compound*. Academic Press, Orlando, 1986.
31. Henriksen J.F., Rode E.: *Proc. 10th Scandinavian Corrosion Cong.* Stockholm, p. 39, 1986
32. Svensson J.E., Johansson L.G.: *Proc. 11th. Scandinavian Corrosion Cong.*, Stockholm, p. F-47, 1989.
33. Svensson J.E., Johansson L.G.: A laboratory study of the initial stages of the atmospheric corrosion of zinc in the presence of NaCl; Influence of SO₂ and NO₂. *Corrosion Science*, Vol. 34, Issue 5, p. 721, 1993.
34. Svensson J.E. Johansson L.G.: A Laboratory Study of the Effect of Ozone, Nitrogen Dioxide, and Sulfur Dioxide on the Atmospheric Corrosion of Zinc. *Journal Electrochemical Society*, Vol. 140, Issue 8, p. 2210, 1993.
35. Johansson L.G.: *Proc. Electrochemical Society. Las Vegas*, p. 267, 1986.
36. Kučera V.: *Materials Degradation Caused by Acid Rain. ASC Symp. Sre.* Vol. 318, p. 105, 1986.
37. Eriksson P., Johansson L.G., Gullman J.: A laboratory study of corrosion reactions on statue bronze. *Corrosion Science*, Vol. 34, Issue 7, p. 1083, 1993.
38. Svensson J.E., Johansson L.W.: A Laboratory Study of the Effect of Ozone, Nitrogen Dioxide, and Sulfur Dioxide on the Atmospheric Corrosion of Zinc . *Journal of Electrochemical Society*, Vol. 140, Issue 8, p. 2210, 1993.
39. Haynie F.H., Upham J.B.: *Corrosion in Natural Environment. ASTM STP 558*, Philadelphia, p. 13 1979.
40. Haynie F.H., Upham J.B.: *Material Protection and Performance Performance*, Vol. 10, No 18, 1971.
41. Haynie F.H., Spence J.W., Upham J.B.: *Material Protection and Performance Performance*, Vol. 15, No 48, 1976.
42. Johansson L.G.: *Proc. Symp. on Corrosion Effects of Acid Deposition and Corrosion of Electronic Material. The Electrochemical Society*, Pennington, 1986.
43. Eriksson P., Johansson L.G.: *Proc. 10th Scandinavian Corrosion Cong.*, Stockholm, p. 43, 1986
44. Flinn D.R.: *Materials Degradation Caused by Acid Rain. ACS*, Washington, 1986.
45. Cramer P.: *The Degradations of Metals in the Atmospheric*, *ASTM STP 915*, Philadelphia, p. 229, 1988.
46. Simon D., Molilinod D., Perrin C., Bardolle J.: *Proc. 14th Int. Conf. on Electric Contracts*, Paris, p. 277, 1988.
47. Eriksson P., Johansson L.G., Stranberg H.: Initial Stages of Copper Corrosion in Humid Air Containing SO₂ and NO₂. *Journal Electrochemical Society*, Vol. 140, Issue 1, p. 53, 1993.

48. Kamrowski J.: Skład fazowy produktów korozji formujących się w warunkach kopalnianych na stalach niskostopowych. *Ochrona przed Korozją*, nr 6, s.150, 1980.
49. Kamrowski J.: Produkty korozji formujące się na stalach węglowych w wybranych środowiskach korozyjnych. *Ochrona przed Korozją*, nr 7-8, s. 193, 1981.
50. Dalewska B.: Wpływ siarkowodoru na korozję stali konstrukcyjnych w przemyśle rafineryjnym i petrochemicznym. *Ochrona przed Korozją*, nr 3, s. 58, 1983.
51. Szablowska-Wallisch K.: Korozja stali ST3SX, ST3SCuX, 1H18N9T w atmosferze powietrza zanieczyszczonego fluorowodorem. *Ochrona przed Korozją*, nr 8, s. 206, 1984.
52. Kamrowski J.: Skład fazowy, a rozpuszczalność w kwasie siarkowym produktów korozji stali węglowych. *Ochrona przed Korozją*, nr 4, s. 89, 1986.
53. Jarmontowicz A.: Analiza produktów korozji stali przy zastosowaniu skaningowego mikroskopu elektronowego. *Ochrona przed Korozją*, nr 8, s.183, 1987.
54. Gust J.: Skład i struktura rdzy. *Ochrona przed Korozją*, nr 12, s.281, 1990.
55. Gust J., Marczak M.: Wpływ sposobu ekspozycji stali węglowej w atmosferze miejskiej na skład fazowy i strukturę rdzy. *Ochrona przed Korozją*, nr 5, s. 97, 1991.
56. Bielnik J., Borkowski M., Pilarczyk P., Włodarczyk W.: Struktura produktów korozji atmosferycznej wybranych gatunków stali trudno rdzewiejącej. *Ochrona przed Korozją*, nr 2, s. 27, 1995.
57. Raman A.: *Corrosion-NACE*, vol. 42, No 8, p. 447, 1986.
58. Raman A., Nasradani P., Sharma L., Razvon A.: *Practical Metallography*, Vol. 24, p. 557, 1987.
59. Borowski M., Włodarczyk W.: *Inżynieria i Budownictwo*, nr 809, s. 171, 1982.
60. Borkowski M., Włodarczyk W.: *Inżynieria i Budownictwo*, nr 7, s. 287, 1993.
61. Misawa T., Hashimoto K., Shimodira P.: The mechanism of formation of iron oxide and oxyhydroxides in aqueous solutions at room temperature. *Corrosion Science*, Vol. 14, Issue 2, p. 131, 1974.
62. Misawa T., Asami K., Hashimoto K., Shimodira P.: The mechanism of atmospheric rusting and the protective amorphous rust on low alloy steel. *Corrosion Science*, Vol. 14, Issue 4, p. 279, 1974.
63. Kassim J., Baird T., Fryer J.R.: Electron microscope studies of iron corrosion products in water at room temperature. *Corrosion Science*, Vol. 22, Issue 2, p. 147, 1982.
64. Evans U.R.: Mechanism of rusting. *Corrosion Science*, Vol. 9, Issue 11, p. 813, 1969.
65. Evans U.R., Taylor C.A.: Mechanism of atmospheric rusting. *Corrosion Science*, Vol. 12, Issue 3, p. 227, 1972.
66. Lorbeer P., Lorenz W.J.: The kinetics of iron dissolution and passivation depending on temperature and ionic strength. *Corrosion Science*, Vol. 20, Issue 3, p. 405, 1980.
67. McEnanez B., Shmith D.C.: The reductive dissolution of γ -FeOOH in corrosion scales formed on cast iron in near-neutral waters. *Corrosion Science*, Vol. 20, Issue 7, p. 873, 1980.
68. Misawa T.: The thermodynamic consideration for Fe-H₂O system at 25°C. *Corrosion Science*, Vol. 13, Issue 9, p. 659, 1973.
69. Cleary H.J.: *Corrosion*, Vol. 40, Issue 11, p. 606, 1984.
70. Worch H., Forker W., Rahner D.: Zum Rosten des Eisen. *Werkstoffe und Korrosion*, Vol. 34, No 8, p. 402, 1983.
71. Meyer H.J.: Die Produkte der atmosphärischen Korrosion einiger Gebrauchsmetalle. *Werkstoffe und Korrosion*, Vol. 15, Issue 8, p. 653, 1964.
72. Van Oeteren K.A.: *Deutsche-Farben-Zeitschrift*, No 4, p. 168, 1963.
73. Matijevic E.: *Corrosion*, Vol. 35, Issue 6, p. 294, 1979.

74. Meybaum B.R., Ayllon E.P.: Corrosion, Vol. 36, Issue 7, p. 345, 1980.
75. Wiedemann F.: Corrosion, Vol. 26, Issue 1-2, p. 17, 1970.
76. Oh S.J, Cook D.C., Townsend H.E.: Atmospheric corrosion of different steels in marine, rural and industrial environments. Corrosion Science, Vol. 41, p. 1687, 1999.
77. Grauer R.: Feste Korrosionsprodukte - II. Aluminium und Eisen. Werkstoffe und Korrosion, Vol. 32, Issue 3, p. 113, 1981.
78. Santana Rodriguez J.J., Santana Hernandez F.J., Gonzalez Gonzalez J.E.: XRD and SEM studies of the layer of corrosion products for carbon steel in various different environments in the province of Las Palmas. Corrosion Science, Vol. 44, p. 2425, 2002.
79. Schwarz H.: Über die Wirkung des Magnetits beim atmosphärischen Rosten und beim Unterrosten von Anstrichen. Werkstoffe und Korrosion, Vol. 23, Issue 8, p. 648, 1972.
80. Francis R.A.: 10 th International Congress on Metallic Corrosion, Vol. 1, p. 121, Madras, 1987.
81. Suzuki I., Masuko N., Hisamatsu Y.: Electrochemical properties of iron rust. Corrosion Science, Vol. 19, Issue 8, p. 521, 1979.
82. Czyżewicz P.: Ocena zachowania się stali trudnordzewiejącej po 15-letniej ekspozycji w warunkach naturalnych. Energetyka, nr 8, s. 274, 1992.
83. Biestek T., Dryś M.: Produkty korozji miedzi tworzące się w różnych środowiskach korozyjnych. Powłoki Ochronne, nr 3, (7), s. 21, 1974.
84. Nairn J.D., Skennerton S.G., Arens A.: Comparative atmospheric corrosion of primary and cold rolled copper in Australia. Journal of Materials Science, Vol. 38, p. 995, 2003.
85. Vilche J.R., Ravela F.E., Codaro E.N., Rosales B.M., Moriena G., Fernandez A.: A survey of Argentinean atmospheric corrosion II- cooper samples. Corrosion Science, Vol. 39, No .4, p. 655, 1997.
86. Skennerton G., Nairn J., Atrens A.: Atmospheric corrosion of copper at Heron Island. Materials Letters, Vol. 30, p. 141, 1997.
87. Nord A.G., Tronner K., Boyce A.J.: Atmospheric bronze and copper corrosion as an environmental indicator. Water, Air and Soil Pollution, Vol. 127, p. 193, 2001.
88. Watanbe M., Hokazono A., Handa T., Ichino T, Kuwaki N.: Corrosion of copper and silver plates by volcanic. Corrosion Science, Vol. 48, p. 3759, 2006.
89. Mendoza A.R., Corvo F., Gomez A., Gomez J.: Influence of the corrosion products of copper on its atmospheric corrosion kinetics in tropical climate. Corrosion Science, Vol. 46, p. 1189, 2004.
90. Graedel T.E., Nassuk K., Franey J.P.: Copper patinas formed in the atmosphere-Introduction. Corrosion Science, Vol. 27, No 7, p. 639, 1984.
91. Otero E., Bastidas J.M., Lopez W., Fierro J.L.G.: Characterization of corrosion products on chalcographic copper plates after 200 years' exposure to indoor atmosphere. Werkstoffe und Korrosion, Vol. 45, Issue 7, p. 387, 1994.
92. Feitknecht W.: Chimia, Vol. 6, Issue 3, p. 94, 1952.
93. Bartoń K.: Protection against atmospheric corrosion. John Wiley & Sons Ltd., London – New York, 1976.
94. Cermakowa-Knotkowa D., Vickowa J.: Nichtmetallische anorganische Werkstoffe. Werkstoffe und Korrosion, Vol. 21, Issue 1, p. 59, 1970.
95. Bartoń K., Kuchyńka D.: The spreading of sulphate nests on steel in atmospheric corrosion. Corrosion Science, Vol. 11, Issue 12, p. 937, 1971.
96. Bartoń K.: Einfluß der Korrosionsprodukte auf den langzeitigen Verlauf der atmosphärischen Korrosion. Werkstoffe und Korrosion, Vol. 15, Issue 5, p. 374, 1964.

97. Aziz P.M., Godard H.P.: Corrosion, Vol. 15, p. 529, 1959.
98. Opila R.L.: Copper patinas: an investigation by Auger electron spectroscopy. Corrosion Science, Vol. 27, Issue 7, p. 685, 1987.
99. Stoch J.: FTIR study of copper patinas in the urban atmosphere. Journal of Molecular Structure, Vol. 569, Issue 1-3, p. 201, 2001.
100. Roetheli B.E., Cox G.L., Littreal W.D.: Effect of pH on the Corrosion Products and Corrosion Rate of Zinc in Oxygenated Aqueous Solution. Metals and Alloys, Vol. 3, p. 73, 1932
101. Van Oeteren K.A.: Korrosionsschutz durch Beschichtungsstoffe Band 1. Carl Hanser Verlag, Munchen-Wien, 1980.
102. Shreir L.L.: Korozja metali i stopów. Wyd. Nauk.–Tech., Warszawa, 1966.
103. Biestek T., Dryś M.: Produkty korozji cynku tworzące się w różnych środowiskach korozyjnych. Powłoki Ochronne, nr 2 (4), s. 24, 1974.
104. Wranglen G.: Podstawy korozji i ochrony metali. Wyd. Nauk.–Tech., Warszawa, 1975.
105. Biestek T., Niemiec J.: Produkty korozji cynku tworzące się w warunkach atmosferycznych. Powłoki Ochronne, nr 2 (4), 1975.
106. Zheng R., Janssens A., Carmeliet J., Bogaerts W., Hens H.: An evaluation of highly insulated cold zinc roofs in a moderate humid region – part II: corrosion behavior of zinc sheeting. Construction and Building Materials 18, p. 61, 2004.
107. Biestek T., Dryś M.: Produkty korozji cynku tworzące się w różnych środowiskach korozyjnych. Powłoki Ochronne, No 2 (4), p. 24, 1974.
108. Hamela D.: Stal ocynkowana ogniowo sezonowana przed malowaniem. Ochrona przed korozją, nr 9, s. 237, 2000.
109. Morales J., Diaz F., Hernandez-Borges J., Gonzalez S., Cano V.: Atmospheric corrosion in subtropical areas: Statistic study of the corrosion of zinc plates exposed to several atmospheres in the province of Santa Cruz de Tenerife. Corrosion Science, Vol. 49, p. 526, 2007.
110. Morales J., Diaz F., Hernandez-Borges J., Gonzalez S.: Atmospheric corrosion in subtropical areas: XRD and electrochemical study of zinc atmospheric corrosion products in the province of Santa Cruz de Tenerife. Corrosion Science, Vol. 48, p. 361, 2006.
111. Biestek T., Niemiec J.: Produkty korozji cynku tworzące się w naturalnej atmosferze nadmorskiej. Prace Instytutu Mechaniki Precyzyjnej, nr 55, s. 42 1967.
112. Rädiker W., Friehe W.: Beobachtungen bei der atmosphärischen Korrosion feuerverzinkter Oberflächen. Werkstoffe und Korrosion, Vol. 21, Issue 4, p. 263, 1970.
113. Grauer R., Feste W.: Feste Korrosionsprodukte - II. Aluminium und Eisen. Werkstoffe und Korrosion, Vol. 32, Issue 3, p. 113, 1981.
114. Whitman W.G., Russel R.P.: Contact corrosion of steel and copper. Industrial Engineering Chemistry, Vol. 124, No 16, p. 276.
115. Rosenfeld D.N.: Proceedings of the First International Congress and Metallic Corrosion, London, 1961.
116. Bogacki H., Szparaga B., Wolny G.: Niezawodność urządzeń elektrycznych w środowisku kopalnianym o dużej agresywności korozyjnej. Mechanizacja i Automatykacja Górnictwa, nr 11-12, s. 36, 1981.
117. **Głuszko M.**, Kopczyński Cz., Szparaga B.: Agresywność korozyjna środowiska kopalnianego w stosunku do aparatury elektrycznej. Mechanizacja i Automatykacja Górnictwa, nr 1, s. 10, 1984.
118. Kopczyński Cz., **Głuszko M.**: Określenie i ocena narażeń środowiskowych w podziemiach kopalń w odniesieniu do urządzeń elektrycznych. Dokumentacja Techniczna IEL/OW, nr.6000828, Wrocław, 1982.

119. Kukla J., Olszynka J.: Badania własności pasywujących układów pigmentowych na bazie fosforanu cynku z dodatkiem inhibitorów korozji. *Ochrona przed korozją*, nr 11, s. 280, 1983.
120. Funke W., Machursky E., Handloser G.: *Farbe und Lack*, Vol. 84, Issue 7, p. 493, 1978.
121. Funke W.: *Farbe und Lack*, Vol. 86, Issue 8, p. 730, 1980.
122. Wormwell F.J.: *Iron and Steel International*, Vol. 141, p. 174, 1950.
123. Wiendand H., Ostertag W.: *Farbe und Lack*, Vol. 88, Issue 3, p. 183, 1982.
124. Toriano G., Pago A.: *Farbe und Lack*, Vol. 86, Issue 10, p. 195, 1980.
125. Schletter G. *Farbe und Lack*, Vol.87, Issue 6, p. 461, 1981.
126. Funke W.: *Farbe und Lack*, Vol. 89, Issue 2, p. 86, 1983.
127. Makarewicz E.: Wpływ chemicznego niszczenia powłok epoksydowych na zachowanie się w nich inhibitorów korozji. *Ochrona przed Korozją*, nr 1, s. 15, 1983.
128. Fernandez-Prini R., Kapusta P.: *Journal of the Oil Colour Chemists Association*, Vol. 93, 1979.
129. Chromy L., Kamińska E.: Non-toxic anticorrosive pigments, *Progress in Organic Coatings*, Vol. 18, Issue 4, p. 319, 1990.
130. Linqvist P.A.: *Journal of the Oil Colour Chemists Association*, Vol. 67, p. 298, 1984.
131. Bittner A.: *Journal of Coatings Technology*, Vol. 61, p. 111, 1989.
132. Adrian G., Bittner A.: *Journal of Coatings Technology*, Vol.58, p.59, 1986.
133. Bittner A.: *Journal of the Oil Colour Chemists Association*, Vol. 71, p. 98, 1988.
134. Gonzales O.P.: Errors in the electrochemical evaluation of very small corrosion rates—I. polarization resistance method applied to corrosion of steel in concrete. *Corrosion Science*, Vol. 25, Issue 10, p. 917, 1985.
135. Leidheize H.: Electrical and electrochemical measurements as predictors of corrosion at the metal—organic coating interface, *Progress in Organic Coatings*, Vol. 7, Issue 1, p. 79, 1979.
136. Myne J.E., Mills D.J.: Errors in the electrochemical evaluation of very small corrosion rates—I. polarization resistance method applied to corrosion of steel in concrete, Vol. 58, p. 155, 1975.
137. Szauer T.: *Prog. Org. Coat.*, 10, 1982. p. 157.
138. Adrian G.: *Farbe und Lack*, Vol. 87, Issue 10, p. 833, 1981.
139. Kuczyńska H.: Działanie pigmentów w powłokach lakierowych. *Farby i Lakiery*, nr 8 (3), 1993.
140. Kuczyńska H.: Objętość pigmentów - klucz do formułowania własności powłok lakierowych. *Farby i Lakiery*, nr 10 (3), s.16, 1993.
141. Swoboda M.: *Farby do gruntowania o obniżonej toksyczności. Ochrona przed Korozją*, nr 9, s. 247, 1980.
142. Kamińska E., Tarnowski A.: Właściwości ochronne nietoksycznych pigmentów antykorozyjnych. *Ochrona przed Korozją*, nr 9, s. 193, 1993.
143. Mayer G.: *Farbe und Lack*, Vol. 7, p. 532, 1964.
144. Supel M.: *Farby przeciwrzeczne do gruntowania o zmniejszonej toksyczności. Ochrona przed Korozją*, nr 11, s. 284, 1983.
145. Zubilewicz M., Kamińska-Tarnowska E., Gnot W.: Właściwości nietoksycznych pigmentów antykorozyjnych w wodnych układach lakierowych. *Ochrona przed Korozją*, nr 5, s. 114, 2004.
146. Okai T., Okumura Y., Oda M., Yamamoto T., Jinnouti M.: Corrosion preventive pigment comprising a phosphate source, a vanadium ion source, and optionally, a network modifier and/or glassy material. United States Patent, No 5.037.478, 1991.

147. Porter F.C.: Economics of Coatings for Steelwork Protection. Progr. Understand and Prev. Corrop. 10th Eur. Corrop. Congr. Barcelona, p. 687, 1993.
148. Edney E.O.: Field Study to Determine the Impact of Air Pollutants on the Corrosion of Galvanized Steel. Materials Performance. No 3, p. 47, 1988.
149. Leuenberger-Mingera A.U.: Dose-response functions for weathering steel, copper and zinc obtained from a four-year exposure programme in Switzerland. Corrosion Science, Vol. 44, Issue 4, p. 675, 2002.
150. **Głuszko M.**: Korozja atmosferyczna stalowych i stalowych ocynkowanych konstrukcji w sporczych linii WN – Metody ochrony. Elektroenergetyka, nr 3, s. 32, 1998.
151. Julie E., Gustem L.: The Effect of Natural Environments on Corrosion of Hot-Dipped Zinc Steel Compared With Bare Zinc Sheet. Progress in the Understanding and Prevention of Corrosion, p. 92, 1993.
152. Królikowski A.: Ocena Szybkości Korozji Atmosferycznej Cynku w Polsce. IX Konferencja Naukowo-Techniczna. Antykorozyja. Systemy. Materiały. Powłoki. Marzec 2001 s. 45.
153. Kobus J.: Charakterystyka Korozji Atmosferycznej Cynku Na terenie Polski. 5th Framework Programme of the European Community for research, technological development demonstration, s. 49, Warszawa, kwiecień 2004.
154. Szota J.: Struktury powłok na wyrobach stalowych ocynkowanych ogniowo. Wiadomości Hutnicze, nr 6, s. 168, 1985.
155. Mackowiak J., Shortn N.R.: Metallurgy of galvanized coatings. International Metal Reviews, No 1, p. 1, 1979.
156. Short N.R., Mackowiak J.: Material Science, Vol. 9, p. 496, 1975.
157. Nünninghoff R., Fischer H.: Korrosionsverhalten von Zink-Aluminium-Legierungen auf Stahldrahten. Stahl und Eisen, vol. 105, zeszyt 9, s. 517, 1985.
158. Cousouradis D., Goodwin F.E., Pelerin J., Skenazi A., Davin A.: Jündste Entwicklungen des Galfan-Beschichtungssystems. Stahl und Eisen, Vol. 105, Issue 21, p. 1073, 1984.
159. Goodwin F., Cousouradis D., Viart G., Pelerin J.: Galfan: the Zn-Al coating for wire. Wire Journal International, Vol. 11, p. 146, 1984.
160. Nünninghoff R., Szczepański K.: Galfan, ein neuartigen, verbessert Korrosionsschutz für Stahldrähte. Draht, Vol. 38, Issue 1, p. 42, 1987.
161. Nünninghoff R., Szczepański K.: Neue Erfahrungen auf dem Gebiet des Korrosionsschutzes mit Zn/5 Gew. % Al-Legierung (Galfan). Draht, Vol. 4, Issue 3, p. 409, 1990.
162. Nieth F.: Zur Technologie des Feuerverzinkens. Metalloberfläche, Vol. 20, Issue 9, p. 373, 1966.
163. Horstmann D.: Allgemeine Gesetzmässigkeiten des Einflusses von Eisenbegleitern auf die Vorgänge beim Feuerverzinken. Stahl und Eisen, Vol. 80, Issue 22, p. 1531, 1960.
164. Bückler H.E.: Structure of hot-dip zinc coating. Microchimica Acta, Vol. 4, p. 74, 1970.
165. Ghoniem M.A., Lohberg A.: Metall Verlog, Vol. 10, p. 1026, 1972.
166. Bastin G.F.: Zeitschrift für Metallkunde, Vol. 65, Issue 10, p. 656, 1974.
167. Gellings P.J.: Zeitschrift für Metallkunde, Vol. 70, Issue 5, p. 312, 1979.
168. Bastin G.F.: Zeitschrift für Metallkunde, Vol. 67, Issue 10, p. 694, 1965.
169. Horstmann D., Peters F.K.: Stahl und Eisen, Vol. 90, p. 1106, 1970.
170. Onishi M.: Transaction of Japan Institute of Metals, Vol. 15, p. 331, 1974.
171. Brown. J.: The structure of the δ -phase in the transition metal-zinc alloy systems. Acta Crystallograpica., Vol. 15, Issue 6, p. 608.

172. Bastin G.F.: Zeitschrift für Metallkunde, Vol. 69, Issue 8, p. 540, 1978.
173. Gladman T., Holmes B., Pickering F.B.: Journal Iron Steel Instr., Vol. 211, p. 765, 1973.
174. Allen C., Mackowiak J.: J. Inst. Met., Vol. 63, Issue 91, p. 369, 1962.
175. Ruttewid K.: Metall Verlog, Vol. 13, p. 735, 1959.
176. Horstmann D.: Allgemeine Gesetzmässigkeiten des Einflusses von Eisenbegleitern auf die Vorgänge beim Feuerverzinken. Stahl und Eisen, Vol. 80, p. 1531, 1960.
177. Quantin D., Guldon F.: Mem. Etud. Sci Rev. Metall., Vol. 83, Issue 12, p. 599, 1986.
178. Sandelin R.W.: Galvanizing characteristics of different types of steel. Wire and Wire Product., Vol. 15, p. 655, 1940.
179. Guttman H., Niessen P.: Canadian Metallurgical Quarterly, Vol. 11, p. 609, 1972.
180. Gotel F., Hauseleitner L.: Metall Verlog, Vol. 25, p. 999, 1971.
181. Tomlinson W.J., Patel J.R.: Journal of Materials Science Letter, Vol. 10, p. 384, 1991.
182. Kozdras M.P., Niessen P.: Material Science Technology, Vol. 6, Issue 8, p. 681, 1990.
183. Chen Z.W., Sharp R.M. Gregory J.T.: Surface and Coatings Technology, Vol. 53, Issue 3, p. 283, 1992.
184. Lichtikeith A., Niessen P.: Zeitschrift für Metallkunde, Vol. 78, Issue 1, p. 58, 1987.
185. Vazquez A.J., Metall Verlog, Vol. 38, Issue 10, p. 925, 1984.
186. Pelerin J., Coutsouradis D., Fact J.: Mem. Etud. Sci. Rev. Metall., Vol. 82, Issue 4, p. 191, 1985.
187. Perret P., Dauphin J.Y.: Calphad Computer Coupling of Phase Diagrams and Memochemistry. Elsevier Science, Vol. 12, Issue 1, p. 33, 1988.
188. Notowidjojo B., Wingrove A.L., Kennon F.: Material Forum, Vol. 13, Issue 3, p. 225, 1989.
189. Perrot P., Foct J., Dauphin J.Y.: Ed Proc. Int. Galvanizing Conf., 15th G C3/1-GC3/ p. 9, 1988.
190. Chen Z.W., Kennon F., See J.F., Barter M.A.: Technigalza and other developments in batch hot-dip galvanizing. J.O.M., Vol. 1, p. 22, 1992.
191. Japan Patent, JP5279829, 1993.
192. Suzuki S., Itomi M.: Manufacture of galvanized steel sheet. Japan Patent, JP5140715, 1993.
193. Japan Patent, JP5140711, 1993.
194. Japan Patent, JP5565612, 1992.
195. Japan Patent, JP5106000, 1993.
196. Horstmann D.: Archiv für das Eisenhüttenwesen, Vol. 26, p. 577, 1955.
197. Weister H.J., Horstman D.: Archiv für das Eisenhüttenwesen, Vol. 26, p. 199, 1955.
198. Nashimoto A., Inagaki J., Nakaoka K.: Transactions of Iron and Steel Institute of Japan, Vol. 26, Issue 9, p. 807, 1986.
199. Japan Patent No 05306445, 1992.
200. Haensen G.: Erzmetall, Vol. 40, Issue 11, p. 587, 1987.
201. Horstmann D.: Archiv für das Eisenhüttenwesen, Vol. 31, p. 405, 1960.
202. Horstmann D.: ibid., Vol. 29, p. 463, 1958.
203. Japan Patent No 05132747, 1991.
204. Horstmann D.: Zum Ablauf der Eisen-Zink Reaktionen. Solift VII des Gemeinschaftsausschuss Verzinkene V, p.11, Düsseldorf, 1991.

205. Horstmann D.: Allgereine Gesetzmässigkeiten des Einflusses von Eisenbegleitern auf die Vorgänge beim Feuerverzinken. *Stahl und Eisen*, Vol. 80, Issue 22, p. 1531, 1960.
206. Bablik H.: *Sheet. Metal. Ind.*, Vol. 26, p. 149, 1949.
207. British Patent No 1396419, 1975.
208. Szota J.: Struktury powłok na wyrobach stalowych ocynkowanych ogniowo. *Wiadomości Hutnicze*, nr. 2, s. 23, 1986.
209. Borzillo A.R., Hahn W.C.: *Tranp. ASM*, Vol. 62, p. 729, 1969.
210. Harvey G.J., Marcer P.D.: *Metalls Transaction*, 1973.
211. Bablik.H, Gotzl F, Kukacha P.: Die Ursache der Hemmwirkung von Aluminium in Verzinkbädern. *Werkstoffe und Korrosion*, Vol. 2, Issue 5, p. 163, 1951.
212. Horstmann D.: *Archiv für das Eisenhüttenwesen*, Vol. 27, p. 297, 1956.
213. Hughes M.L J.: *Inn. Steel. Inst.*, Vol. 166, p. 77, 1950.
214. Yamaguchi H., Hisamatsu Y.: *J. Iron. Steel. Inst. Jap.*, Vol. 54, Issue 14, p. 118, 1973.
215. Szymańska H.: *Archiwum Hutnicze PAN*, nr 22 (4), s. 651, 1977.
216. Szymańska H.: *Archiwum Hutnicze PAN*, nr 23 (1), s. 83, 1978.
217. Urednicek M., Kirkadly J.P.: *Zeitschrift für Metallkunde*, Vol. 64, p. 899, 1973.
218. Horstmann D.: *Archiv für das Eisenhüttenwesen*, Vol. 25, p. 215, 1954.
219. Ghuman A.P.P., Goldstein J.I.: *Metalls Transaction*, Vol. 2, p. 24, 1971.
220. Kubota H.: *Namari to Aen*, Vol. 172, p. 33, 1993.
221. Shin H.P., Chang H.K.: *Han guk Pusik Hakhoechi*, Vol. 16, Issue 4, p. 3, 1987.
222. Selverian J.H., Marder A.R., Notis M.R.: *Metalls Transaction*, Vol. 19A, Issue 5, p. 1193, 1988.
223. Lynch R.F., DePaul P.J.: *Bull. Zinc. Institute Inc*, Dana Chose Publication, October 1986.
224. Nueninghoff R., Szczepański K.: *Draft*, Vol. 38, Issue 1, p. 42, 1987.
225. Peters H.J.: *Metall Bulletin Journals Ltd*. 1986 January.
226. Hostettler J.L.: *Bull. Galfan Technical Resource Center*, 1992.
227. Lynch R.F., Goodwin F.E.: *Int. Congress and Exp.*, p. 24, Detroit 1986.
228. Borzillo A.P.: *Metall Verlog*, Vol. 3, p. 266, 1986.
229. Allegra L., Dutton R.J., Homayon A.: *Metalloberfläche*, Vol. 40, Issue 8, p. 329, 1986.
230. Kriner P.A., Niederstein K.: *Zinc Coated Steel Sheet Ed. Proc. Int. Conf. S1A*, 1991.
231. Antonucci P.L., Bonaretti A., Giardetti G.: *Metall Verlog*, Vol. 86, Issue 1, p.63, 1989.
232. Bonaretti A., Giardetti G., Memni M.: *Lamiera Metall*, Vol. 25, Issue 4, p. 106, 1988.
233. Bonaretti A., Capoccia A., Giardetti G., Mechina V.: *Zinc Coated Steel Sheet Ed. Proc. Int. Conf. 2nd 506/1-506*, 1988.
234. Piątek A.: Odporność korozyjna blach stalowych z powłokami aluminiową I aluminiowo-cynkową. *Ochrona przed Korozją*. nr 6, s. 141, 1984.
235. Coutsouradis D., Goodwin J.F., Pelerin J., Skenazi A., Devin A.: *Stahl und Eisen*, Vol. 104, Issue 21, p. 1073, 1984.
236. Nieninghof R., Fischer H.: *Korrosionverlzalten von Zinc-Aluminium-Zegierungen auf Stahldrähten*. *Stahl und Eisen*, Vol. 105, p. 517, 1985.

237. Shulze G., Bräutigum G., Pohl D.: Untersuchungen zur Entwicklung von Flussmitteln für die Verzinkung. *Z. Korrosion*, Vol. 13, Issue 5, p. 223, 1982.
238. Goodwin F.E.: Zinc Based Steel Coat. *Syst. Metall. Performance*, Vol. 2, p. 183, 1990.
239. Lamberights M., Leroy V., Goodwin F.E.: Zinc Coated Steel Sheet Ed. Proc., Int. Conf. SI/7-SID/, p. 13, 1991.
240. Horstmann D.: Der Ablauf der Reaktionen zwischen Eisen und aluminiumhaltigen Zinkschmelzen. *Schrift II des Gemeinschaftsausschusses Verzinken*, Disseldorf, 1975.
241. Sjoukes T.: *Anti-Corrosion*, Vol. 4, p. 12, 1990.
242. United States Patent, No 4,610,936 (1986).
243. European Patent Applied No EP488423, 1991.
244. Moore D., Lloyd D.: Particle blast cleaning apparatus and method. EPO426749, 1991.
245. Spamer W.: Article organizer display unit. EP0421755, 1990.
246. Gualchierani S.: Method and device for filling containers of square or rectangular shape for textile material in the form of tops. EP0459956, 1991.
247. Ger. Offen D.E. 3834733, 1984.
248. Notowidjojo B., Wingrove A.L.: *Materials Forum*, Vol. 13, p. 153, 1989.
249. Reumont G., Tissier J.C., Dauphin J.Y., Foct J.: *Mem. Etud. Sci. Rev. Metall.*, Vol. 12, p. 799, 1989.
250. Pierrot P., Chung I., Reumont G., Dauphin J.Y.: *C.R. Acad Sci.*, Ser. 2 308 (16), p. 1413, 1989.
251. Skenazi A.F., Rollex D.: Ed. Proc-Int. Galvanizing Conf., 15 th, GEZ/1-GEZ/ p. 5, 1988.
252. Yan Y.H., Fountoulekis P.: *Zinc Based Steel Coat. Syst. Metall. Perform Symp.*, p. 371, 1990.
253. Belfrage P., Ostroem P.: Ed. Proc. Int. Galvanizing Conf. 15th, GE 3/1-GE3/, p. 13, 1988.
254. Sokolowski R.: *Int. Galvanizing Conf. 15th, GE1 /1-GE1/*, p. 8, 1988.
255. Dreulle N., Dreulle P., Vacher C.: Das Problem der Feuerzinkung von siliziumhaltigen Stählen. *Metall*, Vol. 34, Issue 9, p. 834, 1980.
256. Takagi H., Kawasaki M.: Multi-Core Cable Wiring Device. Japan Patent, JP6223948, 1994.
257. Ikeuchi A., Mori K.: Light Receiving Pre-amplifier and light receiver. Japan Patent, JP6120743, 1986.
258. Chen I.T., Lu H.B.: Treatment on silicon oxynitride. Japan Patent JP6365062, 1988.
259. Ainsworth J.: *Met. Finish.*, Vol. 73, p. 53, 1975.
260. Gutenberg R., Loit J., Weinberg F.: *Canadian Metallurgical Quarterly*, Vol. 29, Issue 4, p. 307, 1990.
261. Horstmann D.: Galvanizing of steel. 10th International Hot Dip Galvanizing Conference, Stressa Italy, p. 189, September 1973.
262. Konishi M., Iwahashi Y.: Manufacture of hot-dip galvanized steel sheet having large spangle with very low-lead zinc bath. Japan Patent, JP62149861, 1987.
263. Radeher W., Friehe W.: *Baeuder- Bleche –Rohre*, Vol. 8, p. 13, 1967.
264. Socha S., Wyrwa W., Wesołowski J., Turoń J.: Opracowanie stopu cynkowego o zwiększonej odporności na działanie atmosfery przemysłowej. Instytut Metali Nieżelaznych Gliwice, Sprawozdanie nr 3113, 1983.
265. Socha S., Wyrwa W., Wesołowski J., Turoń J.: Opracowanie stopu cynkowego i wytwarzanie z niego powłok o podwyższonej odporności korozyjnej. Instytut Metali Nieżelaznych Gliwice, Sprawozdanie nr 3316, 1983.

266. Centre Rech Metallurgique: Proceder de depot d'un revetement a base de zinc-aluminium. Belgium Patent, BE904674, 1986.
267. Radtke S.: Zinc-aluminum alloy coatings for steel. United States Patent, US4722871, 1988.
268. Horstmann D.: Archiv für das Eisenhüttenwesen, Vol. 28, p. 195, 1957.
269. Sivert W., Geiger L.: Method of hot-dip coating with a zinc base alloy containing magnesium and the resulting product. United States Patent, US3505042, 1970.
270. Kawaguchi H., Kitaka T.: Nisshin Seioko Giho, Vol. 67, p. 45, 1993.
271. Lamberights M., Leroy D., Goodwin F.E.: Zinc Coated Steel Sheet Ed. Proc Int. Conf. SID/1-S1D/. 1991.
272. Clement. J.F., Ferte J.: Process for the assembly or refacing of titanium aluminide articles by diffusion, United States Patent US6223976, 1987.
273. Deher W., Friehe W.: Stahl und Eisen, Vol. 84, p. 713, 1964.
274. C.P. 230477, 1985.
275. Levchenko R.A., Pokhmursky V.I., Khoma M.P., Levchenko L.H.: Met. IV Krajowa Konferencja KOROZJA'93, s.205, Warszawa, 1993.
276. Nishimura K., Odajima T.: Hot-dip Zn-Mg-Al-Sn plated steel sheet. Japan Patent, JP4247860, 1992.
277. Nishimura K., Odajima T.: Production of hot-dip Zn-Mg-Al coated steel sheet. Japan Patent, JP4147955, 1992.
278. Hara T., Ataya T.: Highly corrosion resistant hot-dipped steel sheet. Japan Patent, JP61166961, 1986.
279. Ryabow A.K., Gratsianky N.N.: Z. Ukr. Khim., Vol. 30, p. 883, 1965.
280. Hare C.H.: Journal of Protective Coatings and Linings, Vol. 80, Issue 5, p. 77, 1996.
281. San W.A.: Adhesion and Cohesion. Ed. P.Weiss, Amsterdam, 1962.
282. Adamson A.W.: Physical Chemistry of Surfaces. Ed. Interscience Publications, New York, 1960.
283. Shaw D.J.: Introduction to Colloid and Surface Chemistry. Ed. Butterworth, Heinman Oxford England, 1992.
284. Barth P.: Adherence Age, Vol. 15, No 4, p. 28, 1972.
285. Schonhorn H.: Polymer Surfaces. Ed. Clark & Feast New York, NY: Wiley, 1978.
286. Guerra C.R. Healy T.W., Fuerstenau D.W.: Nature, Vol. 207, p. 518, 1965.
287. Derjaguin B.V.: Nature Vol. 4480, p. 495, 1955.
288. Vojutskii P.P.: Journal of Polimer Science, Vol. 32, p. 528, 1958.
289. Vojutskii P.P.: Autohesion and Adhesion in High Polymers. Ed. New York: Wiley, 1963.
290. Kaelbe D.H.: Physical Chemistry of Adhesion. Ed. Wiley-Interscience, New York, 1971.
291. Hare C.H.: Journal of Protective Coatings and Linings, Vol. 6, p. 79, 1996.
292. **Głuszko M.**, Szymański W.: Określenie szybkości korozji metali w różnych środowiskach atmosferycznych na terenie Dolnego Śląska. Dokumentacja Techniczna IEL/O Wrocław, Nr 500-6910-26, 2001.
293. **Głuszko M.**, Szymański W., Ulańczyk S.: Przeprowadzenie badań antykorozyjnej ochrony napowietrznych konstrukcji metalowych eksploatowanych na terenie miasta Wrocławia Etap I Kłasyfikacja Narażeń środowiskowych. Dokumentacja Techniczna IEL/O Wrocław, Nr 504-2373-26, 2002.

294. **Głuszko M.**, Szymański W., Ułańczyk S.: Assessment of Corrosion Deterioration of Infrastructure Steel Constructions of Wrocław. International Conference Modern Methods of Corrosion Monitoring for Estimation of Substantial Losses and Costs, Jurata 19-21 May, s. 101, 2003.
295. **Głuszko M.**, Szymański W., Ułańczyk S.: Ocena stanu korozyjnego zniszczenia konstrukcji stalowych infrastruktury miejskiej Wrocławia. *Ochrona przed Korozją*, nr 10, s. 275, 2003.
296. **Głuszko M.**: Ocena narażeń środowiskowych i ocena uszkodzeń konstrukcji stalowych i stalowych ocynkowanych. Polskie Sieci Elektroenergetyczne S.A., Dokumentacja Techniczna Nr RB/DP/46/96, Warszawa, 1997.
297. **Głuszko M.**: Korozja atmosferyczna konstrukcji stalowych i stalowych ocynkowanych w otoczeniu elektrowni węglowych. *Metody Ochrony. IV Seminarium Naukowo Techniczne, Badania Materiałowe na Potrzeby Elektrowni i Przemysłu Energetycznego*, s. 20, Zakopane, 1997.
298. **Głuszko M.**: Korozja atmosferyczna konstrukcji stalowych i stalowych-ocynkowanych w otoczeniu zakładów przemysłu chemicznego. *Metody ochrony. Ochrona przed Korozją*, nr 2, s. 45, 1998.
299. **Głuszko M.**, Dąbrowski J., Strużewska E.: Korozja Atmosferyczna Stalowych i Stalowych-Ocynkowanych Konstrukcji Wspornych Linii WN *Metody Ochrony. Elektroenergetyka*, nr 3, s. 32, 1998.
300. **Głuszko M.**: Korozja Stali stosowanych na Konstrukcję Nadwozia Koparek Węgla brunatnego. IV Konferencja Naukowa Metody Doświadczalne w Budowie i Eksploatacji Maszyn, Tom 1, s. 289, Wrocław-Szklarska Poręba, 2004.
301. Kobus J.: Klasyfikacja kategorii korozyjności atmosfery. *Ochrona przed Korozją*, nr 6, s. 156, 1999.
302. Kobus J.: Prognozowanie korozji atmosferycznej na podstawie monitoringu na stacjach korozyjnych. VI Ogólnopolska Konferencja KOROZJA, s. 103, 1999.
303. Kobus J. Andziak J.: Czynniki decydujące o szybkości korozji w Polsce i Europie. *Ochrona przed Korozją*, nr 3, s. 62, 2003.
304. Kobus J.: Charakterystyka Korozji Atmosferycznej Cynku na Terenie Polski. 5th Framework Programme of the European Community for Research, Technological Development and Demonstration, s. 49, Warszawa, 2004.
305. **Głuszko M.**, Szymański W., Ułańczyk S.: Określenie składu fazowego i struktury produktów korozji atmosferycznej powstających na powierzchni metali konstrukcyjnych. Dokumentacja Techniczna IEL/O Wrocław, Nr 500-4810-25, 2003.
306. **Głuszko M.**: Corrosion and structural degradation processes in steels used for construction of bridges. International Corrosion Conference Problems of Corrosion and Corrosion Protection of Material, Lviv, Special issue 4, p. 26, 2004.
307. Kopczyński Cz., **Głuszko M.**: Ochrona środowiskowa górniczych urządzeń elektrycznych Część I: Badania nad korozją kontaktową metali stosowanych w urządzeniach elektrycznych. Dokumentacja Techniczna IEL/O Wrocław, nr 6902848, 1984.
308. Kopczyński Cz., **Głuszko M.**: Zabezpieczenie ochronne górniczej i okrętowej aparatury. Badania powłok ochronnych i zestawów par stykowych metali w naturalnych środowiskach morskim i kopalnianym. Dokumentacja Techniczna IEL/O Wrocław, 1985.
309. **Głuszko M.**, Kopczyński Cz.: Korozja galwaniczna metali urządzeń elektrotechnicznych. *Eksploatacja Maszyn*, nr 4, s. 16, 1984.
310. **Głuszko M.**, Kopczyński Cz.: Korozja galwaniczna metali. *Ochrona przed Korozją*, nr 11, s. 229, 1984.
311. **Głuszko M.**: Korozja kontaktowa metali stosowanych w górniczych urządzeniach elektrycznych. *Mechanizacja i Automatyzacja Górnictwa*, nr 4 (191), s. 35, 1985.
312. Kopczyński Cz., **Głuszko M.**: Wytyczne stosowania ochrony korozyjnej. *Poradnik Ochrona Środowiskowa Górniczej Aparatury Elektrycznej*, nr 13, EMAG, Katowice, 1987.

313. **Głuszko M.**, Kopczyński Cz.: Badania materiałowe na potrzeby elektrowni i sieci elektroenergetycznych. Korozja galwaniczna metali. Seminarium Naukowo-Techniczne, Otwock-Świerk, s. 93, Maj 1994.
314. **Głuszko M.**: Badania odporności korozyjnej wodorocieczalnych lakierowych powłok ochronnych nałożonych na obudowach transformatorów TNOSN 160/2 szt./ na działanie mgły solnej. Dokumentacja Techniczna IEL/O Wrocław, Nr 504-2000-26, 2001.
315. **Głuszko M.**: Badania odporności korozyjnej na działanie mgły solnej cynkowych powłok ochronnych 2-ch kompletnych kadzi transformatorów –TNOSN 100. Dokumentacja Techniczna IEL/O Wrocław, Nr 504-2000-26, 2001.
316. **Głuszko M.**, Kopczyński Cz.: Korozja metali ze szczególnym uwzględnieniem korozji galwanicznej. Prace Instytutu Elektrotechniki, Zeszyt 175, s. 63, 1993.
317. **Głuszko M.**, Szymański W.: Prace Studialne i technologiczne nad opracowaniem nowej generacji farb antykorozyjnych opartych na pigmentach szklistych zawierających w swoim składzie molibdeniany oraz wybrane tlenki metali. Dokumentacja Techniczna IEL/O Wrocław, Nr 500-6710-26, 1997.
318. **Głuszko M.**, Szymański W.: Badania nad opracowaniem i modyfikacją farb antykorozyjnych nowej generacji zawierających aktywne pigmenty szkliste. Dokumentacja Techniczna IEL/O Wrocław, Nr 50-9670-26, 1999.
319. **Głuszko M.**, Szymański W.: Pigment aktywny dla antykorozyjnych farb gruntowych. Ochrona przed Korozją, nr 5, s. 126, 2003.
320. **Głuszko M.**: Potencjodynamiczne badania inhibitującego działania pigmentu aktywnego. Praca w druku.
321. **Głuszko M.**: Ocena efektywności działania pigmentu aktywnego w powłokach lakierowych metodą spektroskopii impedancyjnej. Praca w druku.
322. **Głuszko M.**, Szymański W.: Modyfikacja powłok cynkowych wybranymi dodatkami stopowymi. Dokumentacja Techniczna IEL/O Wrocław, Nr 500-4810-26, 1996.
323. **Głuszko M.**, Szymański W.: Modyfikacja powłok cynkowych stopami PA-2 i PA-6, oraz dobór optymalnych parametrów procesu nakładania powłok. Dokumentacja Techniczna IEL/O Wrocław, Nr 500-7680-26, 1998.
324. **Głuszko M.**: Modyfikowanie powłok cynkowych stopem PA-6 jako metoda podwyższenia odporności korozyjnej konstrukcji stalowych. III Konferencja Naukowa - Metody doświadczalne w budowie i eksploatacji maszyn, Wrocław- Szklarska Poręba, s. 289, 1997.
325. **Głuszko M.**, Szymański W.: Modyfikacja powłok cynkowych wybranymi dodatkami stopowymi. Ochrona przed Korozją, nr 8, s. 220, 1998.
326. **Głuszko M.**, Pękalski G., Godlejewski T.: Struktury i odporność korozyjna powłok cynkowych na stali niestopowej modyfikowanych stopami aluminium. Górnictwo Odkrywkowe, nr 3/4, s. 57, 2007.
327. **Głuszko M.**: Nowoczesne metody ochrony antykorozyjnej konstrukcji stalowych i stalowych-ocynkowanych oraz urządzeń, maszyn i aparatury elektroenergetycznej, Wrocław, 2005 Praca w druku.
328. **Głuszko M.**: Rozprawa Doktorska Instytut Elektrotechniki Oddział Technologii i Materiałoznawstwa Elektrotechnicznego, Wrocław, 1977.
329. **Głuszko M.**: Antykorozyjne Zabezpieczanie Powierzchni Cynku. II Seminarium Naukowo-Techniczne, Otwock-Świerk, s. 15, 22-23 czerwca 1995.
330. **Głuszko M.**: Korozja Atmosferyczna Konstrukcji Stalowych i Stalowych ocynkowanych w Otoczeniu Elektrowni Węglowych. Metody ochrony. IV Seminarium Naukowo-Techniczne Zakopane, s. 20, 18-20 czerwca 1997.
331. **Głuszko M.**: Zagadnienia Adhezji Powłok Lakierowych do Powierzchni Cynku” DUPLEX SYSTEMS AND COATINGS WITH LOW CONTINENT OF ORGANIC VOLATILE COMPOUNDP. 5th

- Framework Programme of the European Community for research, technological development and demonstration, Warszawa, s. 81, 26-27 kwiecień 2004.
332. **Gluszko M.:** Diagnostyka stanu powierzchni stalowych i stalowych ocynkowanych konstrukcji wsporczych linii WN. Etap I, II, III. Dokumentacja Techniczna IEL/O Wrocław, Nr 504-3792-26, 1997.
333. **Gluszko M.:** Instrukcja technologiczna zabezpieczeń antykorozyjnych konstrukcji stalowych i stalowych ocynkowanych. Dokumentacja Techniczna PSE P.A. DP/04, Warszawa, 1997.
334. **Gluszko M., Szymański W., Ułańczyk S.:** Klasyfikacja narażeń środowiskowych oraz ocena zniszczenia powłok ochronnych na wytypowanych obiektach Dokumentacja Techniczna IEL/O Wrocław, Nr 504-2373-26, 2002.
335. **Gluszko M.:** Badania odporności powłok lakierowych na destrukcyjne oddziaływanie UV i wody. Procedura Badawcza Nr 128/LB, IEL/O Wrocław, 2000.
336. **Gluszko M.:** Badania powłok lakierowych o podwyższonej odporności na destrukcyjne oddziaływanie promieniowania UV i wody oraz podwyższonej odporności korozyjnej. Lakiernictwo przemysłowe Nr 3 (53), s. 76-80, 2008.
337. **Gluszko M., Szymański W., Ułańczyk S.:** Badania wpływu wysokoenergetycznego promieniowania ultrafioletowego (UVC) na proces degradacji lakierowych materiałów powłokowych. Dokumentacja Techniczna IEL/O Wrocław, Nr 500-9800-26, 2006.
338. **Gluszko M.:** Badania stopnia degradacji powłok lakierowych po narażeniu w komorach klimatycznych o różnej energii promieniowania UV. II KONFERENCJA Promieniowanie Optyczne Oddziaływanie Metrologia Technologia, Krasieczyn, s.59, 4-6 października 2006.
339. **Gluszko M., Szymański W., Ułańczyk S.:** Antykorozyjne zabezpieczenie konstrukcji metalowych wchodzących w skład infrastruktury miasta Wrocławia Część I i II. Dokumentacja Techniczna IEL/O Wrocław Nr 502-2380-26, 2003.
340. **Gluszko M.:** Korozja atmosferyczna konstrukcji stalowych i stalowych ocynkowanych. Metody ochrony w świetle wymagań norm Unii Europejskiej. Konferencja Nowoczesne produkty chemiczne dla górnictwa, s. 111, Ustroń, 12-14 czerwiec 2007.

Rękopis dostarczono, dnia 19.12.2007 r.

Opiniowali: prof. dr hab. inż. Jacek Sosnowski
prof. dr hab. inż. Bogdan Szczygiel

PROBLEMS OF ANTICORROSION
PROTECTION OF STEEL STRUCTURES
AND ELECTRO ENERGETIC EQUIPMENT
EXPLOITED IN ATMOSPHERIC CONDITIONS

Marian GŁUSZKO

ABSTRACT

The dissertation presents the results of research carried out to improved effectiveness of anticorrosion protection of metallic structures and apparatus exploited in atmospheric conditions. The estimation and classification of atmospheric environments corrosive aggressiveness has been done on the territory of Wrocław town and on selected areas of Poland.

The atmospheric corrosion products of basic constructional metals arising after different exploitations times in atmospheric conditions have been identified. The intensity of galvanic corrosion of different metallic connections was determined and contact intermetallic joints were classified. Nontoxic, effective, active pigment for anticorrosive ground paints was received. The original hot-dip zinc coating was modified through selected alloying additions to improve its anticorrosive resistance. Comparative IR and ATR spectral analysis of the interactions on polymer-metal interface was applied for assessment of paint coatings adhesions to zinc substrate. Two original methods of accelerated corrosion investigations with considerably higher aggressiveness of testing environments where elaborated for testing of paint coatings of high protective properties.

Dr inż. Marian Głuszko.

W 1967 r. ukończył Politechnikę Wrocławską Wydział Chemii i uzyskał tytuł Magistra inżynier – chemika. Od lipca 1967 r. rozpoczął pracę w Zakładach Aparatury Spawalniczej „ASPA” we Wrocławiu na stanowisku inżyniera d/s. pokryć antykorozyjnych. W 1974 r. ukończył Kurs III stopnia pt. „Nowoczesne procesy galvanotechniczne i lakiernicze” zorganizowany przez Ośrodek Doskonalenia Kadr SIMP i Instytut Mechaniki Precyzyjnej. Jest współautorem



patentu nr P-155970 na urządzenie do ciągłej impregnacji wirników silników elektrycznych. Od września 1973 r. zaczął pracować w Instytucie Elektrotechniki O/W w Pracowni Badan Korozyjnych. W latach 1973-1977 r. pracował na stanowisku starszego inżyniera, od roku 1977 do chwili obecnej pracuje na stanowisku Adiunkta i Kierownika Pracowni. W 1975 r. ukończył kurs pt. „Aktualne problemy niszczenia metali”, zorganizowany przez Polską Akademię Nauk w Jabłonnej k/Warszawy. W 1983 r. w Instytucie Elektrotechniki w Warszawie obronił z wyróżnieniem pracę doktorską pt. „Wpływ obróbki powierzchni metali na adhezję wybranych kompozycji epoksydowych” i uzyskał stopień doktora nauk technicznych. W latach 1984/1985 ukończył studia podyplomowe „Korozja i ochrona przed korozją” na Wydziale Chemii Politechniki Wrocławskiej. Jednocześnie z rozpoczęciem studiów podyplomowych zaczął prowadzić wykłady i ćwiczenia z zakresu korozji metali i ochrony przed korozją na Wydziale Chemii Politechniki Wrocławskiej w Instytucie I-26. Jest promotorem 14 prac dyplomowych wykonanych przez studentów i słuchaczy studiów podyplomowych z zakresu korozji i ochrony przed korozją Politechniki Wrocławskiej.

Dr inż. Marian Głuszko specjalizuje się w korozji i ochronie przed korozją, jest autorem i współautorem około pięćdziesięciu publikacji w czasopiśmie krajowych i zagranicznych oraz około stu opracowań technicznych i ekspertyz.

IEI, Warszawa 2008. Nakład 180 egz. Ark. wyd. 14,72. Ark. druk. 10,87. Pap. off. Kl.III. 80 g.

Oddano do druku w listopadzie 2008 r. Druk ukończono w listopadzie 2008 r.

Redakcja – Dział Informacji Naukowo-Technicznej

Indeks nr 37656
