Politechnika Gdańska
Wydział Chemiczny
Katedra Elektrochemii, Korozji i Inżynierii Materiałowej

Rozprawa doktorska

OCENA DEGRADACJI ORGANICZNYCH POWŁOK OCHRONNYCH W OPARCIU O METODY MIKROSKOPOWO - IMPEDANCYJNE

mgr inż. Katarzyna Schaefer

Promotor: prof. dr hab. inż. K. Darowicki

Gdańsk 2013

PODZIĘKOWANIA

Składam serdeczne podziękowania panu profesorowi Kazimierzowi Darowickiemu za wyrozumiałość, życzliwość i opiekę naukową w trakcie realizacji Studium Doktoranckiego.

Szczególne podziękowania kieruje w stronę pana dr hab. inż. Andrzeja Miszczyka oraz dr inż. Michała Szocińskiego, a także koleżankom i kolegom z Katedry za pomoc w przeprowadzeniu badań, współpracę, cenne uwagi oraz za wspólnie spędzony czas.

Specjalne podziękowania kieruje w stronę Dr Douglasa Jamesa Millsa za konsultacje naukowe oraz pomoc w edycji publikacji naukowych w trakcie realizacji studium doktoranckiego.

Chciałabym również wyrazić swoją wdzięczność moim rodzicom, najbliższej rodzinie i przyjaciołom, którzy wspierali mnie podczas realizacji doktoratu oraz dodawali odwagi do spełniania moich marzeń.

„Pierwszego odkrycia badacz może dokonać sam, lecz im bardziej świat staje się skomplikowany, tym trudniej doprowadzić mu badania do końca bez uciekania się do współpracy z innymi."

Aleksander Fleming

Streszczenie

Przeprowadzono badania mające na celu ocenę stanu degradacji powłok ochronnych pod wpływem zanurzenia oraz promieniowania UV. W tym celu zbadano właściwości ochronne powłok organicznych przy użyciu nowoczesnych metod mikroskopowych, w tym skaningowej mikroskopii elektronowej (ang. Scanning Electron Microscopy – SEM) oraz mikroskopii sił atomowych (ang. Atomic Force Microscopy – AFM).

Zarówno skaningową mikroskopię elektronową, jak i mikroskopię sił atomowych zastosowano do określenia właściwości ochronnych farb wysokopigmentowanych cynkiem. Tradycyjne powłoki wysokopigmentowane cynkiem zawierają od ok. 86 do 92% wag. pyłu cynkowego o kształcie sferycznym i średnicy 6-9 μm. W celu zwiększenia skuteczności działania ochronnego część standardowego pyłu cynkowego zastąpiono nanoczastkami cynku o kształcie sferycznym i średnicy mniejszej niż 50 nm. Motywacją do podjęcia badań były rozważania dotyczące możliwości polepszenia kontaktu elektrycznego pomiędzy mikrocząstkami pyłu cynkowego poprzez przewodzące nanocząstki cynku wypełniające wolne przestrzenie między sferami mikrocząstek. Dzięki temu udało się uzyskać przedłużony okres ochrony opierający się na mechanizmie ochrony katodowej. Okazało się również, że zmodyfikowane powłoki wykazują korzystniejsze właściwości ochronne w drugim okresie ochrony charakteryzującym się mechanizmem barierowym (uszczelniające działanie produktów korozji cynku). Potwierdzono doświadczalnie, że ilość nanoczastek cynku zastępująca tradycyjny pył cynkowy nie może przekraczać wyznaczonej na podstawie rozważań teoretycznych wielkości ok. 19% wag. (dla powłoki zawierającej 92% wag. cynku). Korzystniejsze właściwości ochronne uzyskano przy zawartości 5% wag. i 10% wag. nanoczastek cynku. Przy większych zawartościach nanocząstek obserwuję się skrócenie okresu ochrony bazującej na mechanizmie ochrony katodowej. Jest to spowodowane utratą kontaktu elektrycznego pomiędzy mikrocząstkami. Do realizacji koncepcji udoskonalenia powłok wysokopigmentowanych cynkiem i doświadczalnego potwierdzenia słuszności przewidywanych efektów wykorzystano techniki spektroskopii impedancyjnej i pomiaru potencjału oraz w szerokim zakresie najnowsze techniki na poziomie mikroskopowym, takie jak skaningowa mikroskopia elektronowa oraz mikroskopia sił atomowych. Stanowiły one niezbędne uzupełnienie tradycyjnych metod elektrochemicznych i były konieczne do analizy, kontroli i wizualizacji efektów podjętych działań. Stwierdzono, iż dodatek 5% wag. oraz 10% wag. nanocząstek cynku wpłynął na wydłużenie ochrony katodowej zwiększając skuteczność działania powłok wysokopigmentowanych cynkiem.

Zbadano także wpływ promieniowania UV na właściwości przykładowej powłoki nawierzchniowej, która zapewnia ochronę stali w sposób barierowy. W tym celu zaproponowano metodę lokalnej oceny stanu degradacji powłok ochronnych

opartą na mikroskopii sił atomowych oraz pomiarach w trybie kontaktowym. Czynnikiem stymulującym do podjęcia badań była możliwość identyfikacji potencjalnych miejsc degradacji, określenie rodzaju uszkodzeń oraz dynamiki ich rozwoju. Obecność charakterystycznych mikropęknięć na powierzchni powłoki polimerowej poddanej działaniu promieniowania UV została zarejestrowana w wyniku lokalnych pomiarów elektrycznych przy użyciu mikroskopu AFM. Mimo, że stałoprądowe pomiary AFM wskazały na miejsca nieszczelności powłoki, tradycyjne pomiary impedancyjne dowiodły jej wysokich właściwości barierowych.

Proponowane podejście obejmujące lokalne pomiary elektryczne połączone z mikroskopią sił atomowych zostało także wykorzystane do monitorowania i lokalizacji potencjalnych defektów systemu powłokowego. Czynnikiem degradującym w tym przypadku było początkowo promieniowanie UV, a następnie agresywne medium chemiczne. Pomiary prądu stałego przy użyciu AFM wykazały niewielkie zmiany morfologiczne na powierzchni systemu powłokowego, wskazując iż powłoka po zakończonej ekspozycji pozostała szczelna. Zarówno metody mikroskopowe, jak również pomiary impedancyjne pozwoliły zasugerować złożony mechanizm, na drodze którego system powłokowy zapewniał ochronę do podłoża (stal).

Wykaz ważniejszych oznaczeń i skrótów:

SEM	skaningowa mikroskopia elektronowa (ang. *Scanning Electron Microscopy*)
AFM	mikroskopia sił atomowych (ang. *Atomic Force Microscope*)
NACE	Narodowe Stowarzyszenie Inżynierów Korozjonistów (ang. *National Association of Corrosion Engineers*)
VOC	lotne substancje organiczne (ang. *Volataile Organic Compunds*)
HSP	farby o wysokiej zawartości części stałych (ang. *High Solids Paints*)
powłoki WPC	powłoki wysokopigmentowane cynkiem (ang. *zinc rich coatings*)
EIS	Elektrochemiczna Spektroskopia Impedancyjna (ang. *Electrochemical Impedance Spectroscopy*)
PUR	żywice poliuretanowe
DIC	diizocyjaniany
1K lub 2K	układy jedno- lub dwuskładnikowe
PEP	żywice epoksydowe
ECH	epichlorohydryna
BPA	2,2-bis(p-hydroksyfenylo)propan
P/B	stosunek wagowy pigmentu do żywicy (ang. *pigment to binder ratio*)
PVC	stężenie objętościowe pigmentu (ang. *pigment volume concentration*)
CPVC	krytyczne stężenie objętościowe pigmentu (ang. *critical pigment volume concentration*)

DEIS	Dynamiczna Elektrochemiczna Spektroskopia Impedancyjna (ang. *Dynamic Electrochemical Impedance Spectroscopy*)
MIO	błyszcz żelaza (ang. *micaceous iron oxide*)
UHP waterjetting	przygotowanie powierzchni wodą pod wysokim ciśnieniem (ang. *ultrahigh pressure waterjetting)*
PMMA	poli(metakrylan metylu) (ang. *poly(methyl methacrylate)*)
BTZ	2-(2-hydroksyfenylo)-benzotriazol
HPT	2-hydroksyfenylo-s-triazyna
HALS	aminy cykliczne z dużymi podstawinikami stanowiącymi przeszkody steryczne (ang. *hindered amine light stabilisers*)
EN	szum elektrochemiczny (ang. *Electrochemical Noise*)
SVET	technika skanującej elektrody wibrującej (ang. *Scanning Vibrating Electrode Technique*)
SECM	skaningowa mikroskopia elektrochemiczna (ang. *Scanning Electrochemical Microscopy*)
LEIS	lokalna elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna (ang. *Local Electrochemical Impedance Spectroscopy*)
SPM	skaningowe techniki mikroskopowe (ang. *Scanning Probe Microscope*)
STM	skaningowa mikroskopia tunelowa (ang. *Scanning Tunelling Microscope*)
SFM	skaningowa mikroskopia siłowa (ang. *Scanning Force Microscopy*)
MFM	mikroskopia sił magnetycznych (ang. *Magnetic Force Microscopy*)
EFM	mikroskopia sił elektrycznych (ang. *Electric Force Microscopy*)

Spis treści

1. WPROWADZENIE 13

2. WSTĘP 15

2.1. POWŁOKI ORGANICZNE 15

2.1.1. POWŁOKI POLIURETANOWE 15
2.1.2. POWŁOKI EPOKSYDOWE 16
2.2. MECHANIZM OCHRONY 17
2.2.1. MECHANIZM BARIEROWY 18
2.2.2. MECHANIZM ADHEZYJNY 19
2.2.3. MECHANIZM ELEKTROCHEMICZNY 20
2.3. DEGRADACJA I JEJ PRZYCZYNY 23
2.3.1. WPŁYW PROMIENIOWANIA UV 25
2.3.2. WPŁYW WILGOCI 27
2.4. MECHANIZM DEGRADACJI 28
2.5. METODY OCENY TRWAŁOŚCI POWŁOK POLIMEROWYCH 29
2.5.1. PRZYSPIESZONE METODY BADAŃ DEGRADACJI POWŁOK 29
2.5.2. MAKROSKOPOWE I LOKALNE METODY ELEKTROCHEMICZNE 30
2.5.3. CHARAKTERYSTYKA POWIERZCHNI POWŁOK 31

3. CEL I ZAKRES PRACY 35

4. METODYKA BADAWCZA 36

4.1 PRZYGOTOWANIE I APLIKACJA FARB 36
4.1.1. GRUBOŚĆ POWŁOKI 38
4.2. RODZAJE DEGRADACJI 39
4.2.1. POD WPŁYWEM PROMIENIOWANIA UV 39

4.2.2.DEGRADACJA POD WPŁYWEM ZANURZENIA W AGRESYWNYM MEDIUM 39
4.3. METODY MIKROSKOPOWE 40
4.3.1. SKANINGOWA MIKROSKOPIA ELEKTRONOWA 40
4.3.2. MIKROSKOPIA SIŁ ATOMOWYCH (AFM) 40
4.4. ELEKTROCHEMICZNA SPEKTROSKOPIA IMPEDANCYJNA (EIS) 43
4.4.1. UKŁAD TRÓJELEKTRODOWY 43
4.4.2. UKŁAD DWUELEKTRODOWY 44

5. WYNIKI I DYSKUSJA 46

5.1. OPTYMALIZACJA POWŁOKI WYSOKOPIGMENTOWANEJ CYNKIEM (WPC) ORAZ WPŁYW ELEKTROLITU NA JEJ WŁAŚCIWOŚCI OCHRONNE 46
5.1.1.ROZMIESZCZENIE PYŁU CYNKOWEGO W FORMIE NANO- ORAZ MIKROCZĄSTEK W ŻYWICY EPOKSYDOWEJ 50
5.1.2. POMIARY POTENCJAŁU 54
5.1.3. BADANIA EIS 56
5.1.4. FAZA ŻYWICA-PIGMENT, A BADANIA AFM 61
5.2. BADANIE WPŁYWU PROMIENIOWANIA UV NA WŁAŚCIWOŚCI BARIEROWE POWŁOK NAWIERZCHNIOWYCH 65
5.2.1. POMIARY AFM W TRYBIE KONTAKTOWYM 65
5.3. WPŁYW ODDZIAŁYWANIA PROMIENIOWANIA UV NA WŁAŚCIWOŚCI OCHRONNE SYSTEMU POWŁOKOWEGO 73
5.3.1. BADANIA AFM W TRYBIE KONTAKTOWYM 73
5.3.2. KLASYCZNE POMIARY IMPEDANCYJNE WŁAŚCIWOŚCI BARIEROWYCH POWŁOK 76

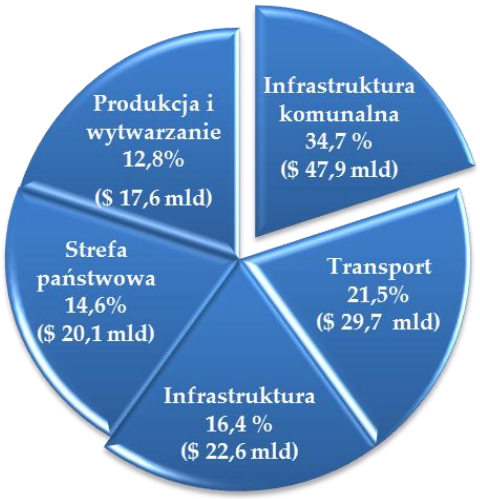
6. PODSUMOWANIE 80

7. LITERATURA 82

8. DOROBEK NAUKOWY 89

1. Wprowadzenie

Korozja ma znaczący wpływ na społeczeństwo, gdyż dotyczy nie tylko rozmaitych wytworów cywilizacyjnych, ale również wpływa na zdrowie człowieka i środowisko zewnętrzne [1]. Niewystarczająca świadomość zagrożenia korozyjnego oraz zbyt późna profilaktyka zapobiegania awariom niosą za sobą wysokie koszty. Według raportu Narodowego Stowarzyszenia Inżynierów Korozjonistów (ang. *National Association of Corrosion Engineers - NACE*) największy całkowity koszt korozji jest związany z infrastrukturą komunalną i stanowi on około 34,7% spośród analizowanych sektorów gospodarki, rys. 1.1 [2]. Najnowsze dane wskazują, iż bezpośrednie straty spowodowane korozją w skali światowej przekraczają 1 trylion € i stanowią 3,1 do 3,5 % PKB [3]. W Polsce straty z powodu korozji ocenia się na poziomie około 10 % PKB [4-5].



Rys. 1.1. Procentowy udział kosztów korozji przypadający na poszczególne sektory gospodarki w USA [2].

Niezwykle istotna jest profilaktyka przeciwkorozyjna, w skład której wchodzi projektowanie, dobór materiałów, aplikacja oraz dalsze zarządzanie obejmujące inspekcję, czy niezbędne naprawy. Najbardziej skuteczny i najczęściej wykorzystywany sposób walki z korozją obejmuje stosowanie powłok ochronnych. Powłoki organiczne stanowią około 80% wszelkiego rodzaju stosowanych zabezpieczeń antykorozyjnych [6]. Główną rolą powłoki jest izolacja metalu podłoża od negatywnego wpływu środowiska zewnętrznego, jak również zachowanie walorów dekoracyjnych (odpowiednia barwa oraz połysk) [7]. Znajdują one zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu (lotniczy, motoryzacyjny, elektroniczny) [8-12]. W ciągu ostatnich lat regulacje prawne dotyczące ochrony środowiska i zdrowia człowieka zmusiły producentów farb i lakierów do eliminacji szkodliwych pigmentów (minia

ołowiana, chromiany) oraz obniżenia zawartości lotnych substancji organicznych (ang. *Volataile Organic Compounds - VOC*) w produktach malarskich [13]. Przyczyniło się to do rozwoju i opracowania farb wodorozcieńczalnych lub farb o wysokiej zawartości części stałych (ang. *High solids paints - HSP*) [14].

Trwałość systemu (malarskiego) powłokowego zależy od wielu czynników m.in. rodzaju powłoki, ilości warstw wchodzących w jego skład, kształtu konstrukcji, stanu podłoża metalicznego przed aplikacją farby, jak również od metody przygotowania powierzchni, warunków aplikacji farby, a następnie warunków eksploatacji powłoki [15]. Powłoki organiczne narażone są na działanie agresywnych czynników takich jak promieniowanie UV, zmiany temperatury, obecność wody i tlenu oraz zanieczyszczenia [16]. Znaczącym problemem jest także oddziaływanie mikro-organizmów i wywoływana przez nie korozja mikrobiologiczna [17].

Często ujawniające się defekty są w tak zaawansowanym stadium, że konieczna jest całkowita wymiana zabezpieczeń powłokowych, co związane jest z dużymi nakładami finansowymi. Niezbędne jest znalezienie metody, która w sposób efektywny pozwoli na określenie potencjalnych miejsc degradacji i rodzaju defektów w zależności od środowiska, na jakie jest eksponowana powłoka [18].

Jedną z metod badania trwałości powłok są przyspieszone badania laboratoryjne [19-22]. Stosowanie elektrochemicznych pomiarów impedancyjnych, w wyniku których otrzymujemy uśrednioną wartość impedancji z powierzchni badanej uniemożliwia wskazanie lokalnych miejsc degradacji powłoki [23].

Korozja wywołana przez zarysowania lub poważniejsze uszkodzenia powłoki jest łatwa do wykrycia w przeciwieństwie do korozji podpowłokowej, której oznaki są niedostrzegalne na powierzchni powłoki w początkowym etapie rozwoju. Istnieje zatem konieczność badania zmian zachodzących na poziomie mikroskopowym na granicy podłoże – warstwa gruntowa, pomiędzy kolejnymi warstwami, jak również na powierzchni powłoki lub systemu powłokowego.

Wiele możliwości w tym obszarze oferują nowoczesne metody mikroskopowe, które w ostatnich latach cieszą się dużym zainteresowaniem badaczy. Jedną z nich jest mikroskopia sił atomowych, która otwiera nowe możliwości w zakresie badania i charakteryzowania mikrostruktury oraz zmian morfologicznych na powierzchni powłoki na skutek ekspozycji w określonych warunkach [24-26], a także wykrywania wczesnych zmian charakteru powierzchni podczas procesów starzenia powłok [27].

W pracy przedstawiono działania mające na celu polepszenie właściwości ochronnych powłok wysokopigmentowanych cynkiem (WPC) pełniących rolę warstwy gruntowej w wielu obecnie stosowanych systemach powłokowych. Optymalizacja właściwości powłok WPC polegała na zastąpieniu niewielkiej ilości standardowego pyłu cynkowego nanocząstkami cynku w celu wydłużenia pierwszego etapu działania tego typu powłok opartym na mechanizmie ochrony katodowej. W tym celu zastosowano elektrochemiczną spektroskopię impedancyjną (ang. Electrochemical Impedance Spectroscopy - EIS) oraz metody mikroskopowe takie jak AFM oraz SEM.

2. Wstęp

W celu zapewnienia prawidłowej ochrony podłoża przed korozją wymagana jest zazwyczaj aplikacja dwóch lub więcej warstw systemu powłokowego. Najczęściej system powłokowy składa się z warstwy gruntowej, zawierającej pigment przeciwkorozyjny, na którą aplikowana jest jedna lub więcej warstw. Często stosuje się warstwy pośrednie tzw. międzywarstwy. Przed aplikacją właściwej powłoki stosuje się warstwę konwersyjną, która ma za zadanie poprawę przyczepności powłoki do podłoża. Schemat zestawu powłokowego został przedstawiony na rys. 2.1 [28-29].

Rys. 2.1. Schemat typowego zestawu powłokowego.

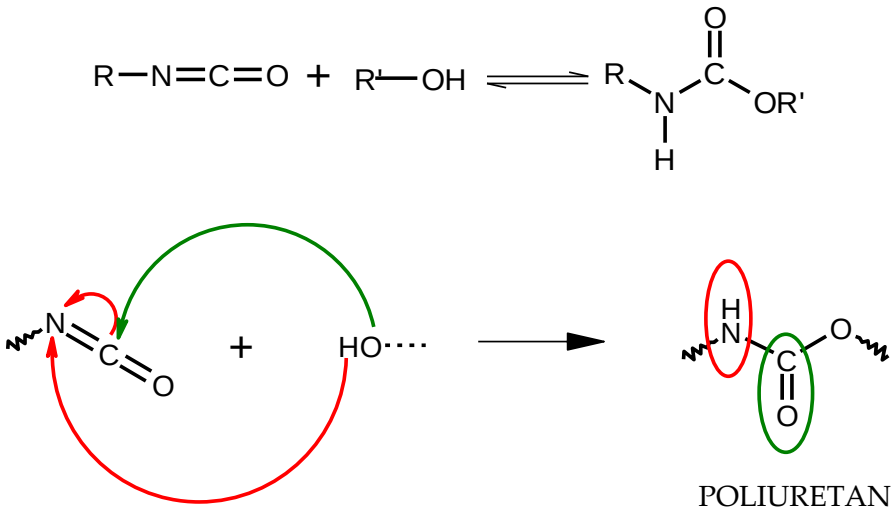
Każda z warstw spełnia określoną dla siebie rolę; jednakże wszystkie warstwy zależą od siebie, przez co wspólnie determinują właściwości i trwałość całego zabezpieczenia powłokowego [30]. Z tego względu niezwykle ważne jest zbadanie odporności zarówno poszczególnych warstw, jak i całego systemu powłokowego na różne czynniki środowiska zewnętrznego. W ogólnym ujęciu powłoki możemy sklasyfikować ze względu na rodzaj żywicy użyty do przygotowania farby. Trwałość powłoki w decydującym stopniu zależy od rodzaju żywicy. Wśród powszechnie stosowanych wyróżniamy żywice alkidowe, uretanowe, fenolowe, chlorokauczukowe, winylowe czy epoksydowe. W przemysłowych systemach powłokowych powszechnie wykorzystywanych do ochrony konstrukcji stalowych jako warstwy gruntowe i pośrednie stosuje się powłoki epoksydowe, natomiast powłoki poliuretanowe jako warstwy nawierzchniowe [31].

2.1. Powłoki organiczne

2.1.1. Powłoki poliuretanowe

Żywice poliuretanowe (PUR) otrzymywane są z diizocyjanianów (DIC) aromatycznych oraz polieteroli lub poliestrów w wyniku reakcji tzw. polimeryzacji addycyjnej. Reakcja ta polega na ataku nukleofilowym grupy OH na karbonylowy atom węgla grupy N=C=O diizocyjanianu. Schematyczny zapis reakcji, którą

wykorzystuje się do otrzymywania pianek PUR oraz lakierów schnących pod wpływem wilgoci został przedstawiony na rys. 2.2 [32].

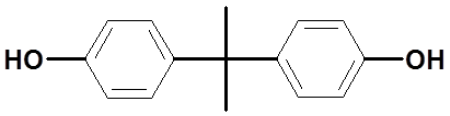


Rys. 2.2. Schemat reakcji polimeryzacji addycyjnej powstawania powłoki PUR [32].

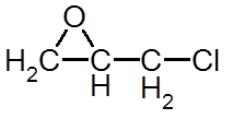
Powłoki na bazie żywic poliuretanowych mogą stanowić układy jedno- (1K) lub dwuskładnikowe (2K). Mogą one być eksploatowane w szerokim zakresie temperatur począwszy od -50°C do 130°C. Ze względu na odporność na wodę morską są wykorzystywane do zabezpieczania okrętów podwodnych. Charakteryzuje je także dobra przyczepność do podłoża i szeroki zakres elastyczności/twardości [32]. Do innych zalet powłok na bazie żywic PUR zaliczamy odporność na czynniki atmosferyczne i doskonałą odporność chemiczną. Proces sieciowania powłoki PUR zachodzi w wyniku reakcji chemicznej, która zależy od temperatury [33].

2.1.2. Powłoki epoksydowe

Najczęściej stosowanymi surowcami do otrzymywania żywic epoksydowych (PEP) są epichlorohydryna (ECH) oraz 2,2-bis(p-hydroksyfenylo)propan (BPA, bisfenol A, dian). Wzory strukturalne najczęściej wykorzystywanych monomerów do produkcji powłok epoksydowych zostały przedstawione na rys. 2.3.



BPA



Epichlorohydryna

Rys. 2.3. Wzory najczęściej stosowanych monomerów do produkcji powłok epoksydowych [14].

W formie nieusieciowanej swoją nazwę zawdzięczają obecności epoksydów, czyli terminalnych trójczłonowych pierścieni eterowych, które są odpowiedzialne za dużą reaktywność przy utwardzaniu.

Żywice te charakteryzują się także niską odpornością na promieniowanie UV, która skutkuje odbarwieniem lub żółknięciem powłoki. Biorąc pod uwagę bardzo dobrą odporność chemiczną są one wykorzystywane jako farby gruntowe i/lub międzywarstwy w zestawie powłokowym w celu zabezpieczenia konstrukcji i urządzeń znajdujących się w środowisku o dużej agresywności np. mieszalniki w reaktorach chemicznych, kadłuby statków i samolotów, platformy wiertnicze, konstrukcje stalowe w przemyśle rafineryjnym [32].

Wśród zalet żywic PEP możemy także wyróżnić bardzo dobrą odporność na czynniki mechaniczne, bardzo dobrą przyczepność do podłoża, twardość i odporność na ścieranie itp. Do wad żywic PEP możemy zaliczyć ograniczony czas nakładania kolejnych warstw oraz ograniczony czas życia gotowej już farby. W przypadku powłok epoksydowych bardzo ważne są warunki aplikacji m.in. niska wilgotność powietrza [34-35]. Ze względu na dużą reaktywność w temperaturze pokojowej stosuje się je najczęściej w układach dwuskładnikowych, w których drugi składnik stanowią utwardzacze takie jak poliaminy i poliaminoamidy [36].

2.2. Mechanizm ochrony

W przypadku nieprawidłowej aplikacji powłoki na metalowe podłoże lub jej fizycznego uszkodzenia może nastąpić odsłonięcie powierzchni stali lub innego metalu chronionego i zachodząca w następstwie reakcja z otaczającym środowiskiem. Korozja metalu wymaga obecności następujących elementów:

- elektrolitu,

- obszaru katodowego i anodowego,
- ciągłości elektrycznej (drogi przepływu elektronów).

W obecności wilgoci (wody) zachodzą reakcje elektrochemiczne na granicy elektrolit-metal. Reakcja anodowa dla żelaza (2.1) ma postać:

$$A: Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^{-} \tag{2.1}$$

podczas gdy w środowisku obojętnym lub zbliżonym do obojętnego na obszarach katodowych zachodzi reakcja depolaryzacji tlenowej opisana równaniem (2.2) [37]:

$$K: O_2 + 2H_2O + 4e^{-} \rightarrow 4OH^{-} \tag{2.2}$$

Proces korozji przebiega ze zróżnicowaną szybkością w zależności od warunków, które dominują. Jednakże dobór odpowiedniej farby lub systemu powłokowego może obniżyć szybkość reakcji korozji do takiego stopnia, by przedłużyć trwałość chronionej konstrukcji stalowej. Powłoka może ograniczyć zjawisko korozji na drodze trzech podstawowych mechanizmów ochrony: barierowego, adhezyjnego oraz elektrochemicznego [38].

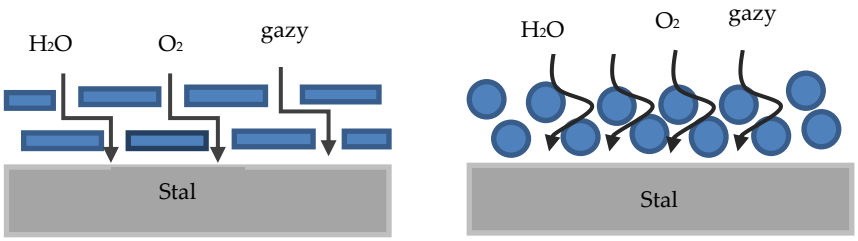
2.2.1. Mechanizm barierowy

Polega na odizolowaniu podłoża metalu od środowiska poprzez zastosowanie powłoki, która stanowi barierę przed takimi czynnikami jak woda, para wodna, tlen, jony itp. Stopień, w jakim można zmniejszyć przepuszczalność czynników stymulujących korozję zależy od grubości powłoki, od struktury molekularnej oraz chemicznego charakteru żywicy polimerowej, gęstości usieciowania, obecności pigmentu i/lub wypełniaczy stosowanych w powłoce, stosunku wagowego pigmentu do żywicy (ang. *pigment to binder ratio - P/B*). W praktyce właściwości barierowe powłok są ograniczone, gdyż wszystkie powłoki w pewnym stopniu są przepuszczalne dla wody i tlenu. Istotne jest jednak, by powłoka zabezpieczała przed przenikaniem jonów lub zanieczyszczeń gazowych, które sprzyjają korozji na granicy metal-powłoka [39]. Przepuszczalność jest zazwyczaj niska, gdy stężenie objętościowe pigmentu (ang. *pigment volume concentration - PVC*) jest poniżej krytycznego stężenia objętościowego pigmentu (ang. *critical pigment volume concentration - CPVC*), przy czym rośnie, gdy PVC jest bliskie lub przewyższa wartość CPVC. Wynika to z faktu, iż w powłoce występuje niewystarczająca ilość żywicy zdolna do wypełnienia wolnych przestrzeni między cząstkami pigmentu [40].

Transport wody przez powłokę został szczegółowo zbadany przy użyciu EIS [41-43]. Innowacyjna technika pomiarowa znana jako dynamiczna elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna (ang. *Dynamic Electrochemical Impedance Spectroscopy - DEIS)* umożliwiająca badanie układów w warunkach niestacjonarnych okazała się

również skutecznym narzędziem do śledzenia szybkich zmian właściwości powłoki zachodzących podczas jej degradacji w niedługim okresie ekspozycji [44].

Rys. 2.4 ilustruje wpływ kształtu pigmentu na długość ścieżek przenikania wody i agresywnych jonów przez powłokę. Aby ograniczyć transport powyższych czynników, do farb dodaje się pigmenty o budowie lamelarnej (płytkowej), wydłużając drogę ścieżek dyfuzyjnych w porównaniu z tradycyjnymi sferycznymi pigmentami [33].



Rys. 2.4. Wpływ kształtu pigmentu na transport wody i agresywnych jonów przez powłokę [36].

Pigmenty o budowie płytkowej najczęściej stosowane w powłokach barierowych to błyszcz żelaza (ang. *micaceous iron oxide - MIO*) [45-47], talk [48], płatki szklane [49], mika [50], jak również pigment aluminiowy [51].

Powłoki z dodatkiem błyszczu żelazowego stosowane są jako zabezpieczenia do ochrony konstrukcji stalowych, mostów, dźwigów, słupów linii wysokiego napięcia [36, 52]. Pigment aluminiowy występuje w dwóch postaciach: wypływającej oraz niewypływającej. Aluminiowe pigmenty wypływające gromadzą się na powierzchni powłoki równolegle do podłoża, dzięki czemu chronią spoiwo polimerowe przed szkodliwym działaniem UV. Zdolność pigmentu do wypływania na powierzchnię zależy od pokrycia powierzchni płytek aluminium kwasem stearynowym, co zmniejsza napięcie powierzchniowe cząstek [53]. Spośród innych metalicznych pigmentów płytkowych wykorzystuje się nikiel i miedzionikiel [54].

2.2.2. Mechanizm adhezyjny

Odpowiednia przyczepność powłoki do podłoża w warunkach ekspozycji jest jednym z kluczowych parametrów wpływających na trwałość systemu powłokowego [55]. Potrzeba zrozumienia mechanizmu adhezji materiałów polimerowych stanowiła obiekt zainteresowań w wielu gałęziach przemysłu (samochodowy, lotniczy, budowlany czy biomedyczny) w trakcie ostatnich kilkudziesięciu lat. Poszukiwanie lżejszych i tańszych zamienników metali w przemyśle samochodowym i lotniczym stanowiło siłę napędową dla zrozumienia zjawiska przyczepności i sposobu, w jaki poszczególne fazy oddziałują na siebie [56]. Wiele prac badawczych dotyczy przyczepności na granicy podłoże metalowe-powłoka, aczkolwiek niewiele jest źródeł

naukowych opisujących oddziaływania między kolejnymi warstwami w systemie powłokowym [57-59].

To, w jakim stopniu powłoka będzie przylegać do podłoża zależy od zwilżalności powierzchni metalu przez substancję błonotwórczą, obecności grup polarnych w tej substancji, jak również napięcia powierzchniowego na granicy elektrolitu i podłoża metalu lub powłoki [60]. Konieczność usunięcia rdzy, zgorzeliny walcowniczej oraz zanieczyszczeń tj. pyłu, olejów, smarów lub soli z powierzchni oraz nadanie odpowiedniego profilu chropowatości stanowią niezbędne warunki prawidłowego przygotowania powierzchni, przyczyniając się do polepszenia przyczepności powłoki do podłoża.

Skuteczną metodą przygotowania podłoża przed aplikacją farby jest obróbka strumieniowa przy użyciu ścierniwa stałego (np. żużel pomiedziowy). Do tego celu wykorzystuje się również minerały (garnet, piasek oleinowy), śrut żeliwny, drut cięty, karborund, suchy lód lub kulki śrutu z tworzywa sztucznego (ang. *plastic pellet*) [14, 61]. Alternatywnym rozwiązaniem jest przygotowanie powierzchni przy zastosowaniu wody pod wysokim ciśnieniem (ang. *ultrahigh pressure waterjetting - UHP waterjetting*) [62-63]. w praktyce zwiększoną efektywną powierzchnię uzyskuje się także poprzez chemiczną obróbkę podłoża. Jednym z bardziej praktycznych zastosowań jest aplikacja konwersyjnej powłoki fosforanowej [64-65].

Mechanizm obniżenia przyczepności powłok, eksponowanych w środowisku wodnym lub narażonych na kontakt z wilgocią jest określany jako tzw. mokra adhezja (ang. *wet adhesion*). Woda lub para wodna penetruje powłokę, wnikając poprzez istniejące nieciągłości w strukturze powłoki (pory, mikropęknięcia). W efekcie cząsteczki wody gromadzą się na granicy metal-powłoka obniżając siły oddziaływania między powłoką, a tlenkami metalu na powierzchni metalu [55]. Jednym ze sposobów prowadzących do poprawy przyczepności jest dodatek tzw. promotorów adhezji [66].

2.2.3. Mechanizm elektrochemiczny

Aby powłoka chroniła podłoże metaliczne przed korozją w sposób elektrochemiczny, modyfikuje się ją poprzez dodatek aktywnych pigmentów przeciwkorozyjnych. Ze względu na mechanizm ochrony podłoża metalicznego można je podzielić na pigmenty protektorowe oraz inhibitujące.

Pigmenty inhibitujące można podzielić na anodowe i katodowe, w zależności od tego na jaki rodzaj reakcji mają wpływ. Do pierwszej grupy zaliczamy fosforany, borany oraz krzemiany. Natomiast wśród inhibitorów katodowych można wyróżnić sole nieorganiczne magnezu i manganu [67]. Fosforan cynku jest najczęściej stosowanym pigmentem antykorozyjnym, który stosowany jest w powłokach gruntowych. Tworzy on na powierzchni stali warstwę filmu ochronnego, pasywując ją [14].

W przeciwieństwie do pigmentów inhibitujących, powłoki z dodatkiem pigmentów protektorowych (Zn, Mg, Al) chronią podłoże metaliczne na drodze

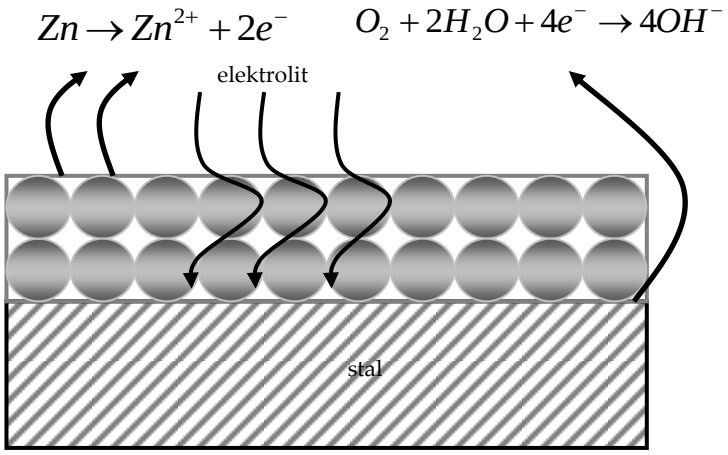
ochrony katodowej. Warunkiem skutecznej ochrony jest wysoka zawartość pigmentu protektorowego w powłoce w celu zapewnienia przepływu prądu elektrycznego [54, 68-73]. Najczęściej stosuje się w tym celu pigment cynkowy. W początkowym etapie działania pigment cynkowy pozostający w kontakcie elektrycznym z podłożem stalowym pełni rolę anody, czyli roztwarza się, chroniąc tym samym podłoże. Reakcja anodowa przebiega zgodnie z równaniem:

$$A: Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^{-} \tag{2.3}$$

Podczas gdy reakcja katodowa (depolaryzacja katodowa), której równanie ma postać:

$$K: O_2 + 2H_2O + 4e^{-} \rightarrow 4OH^{-} \tag{2.4}$$

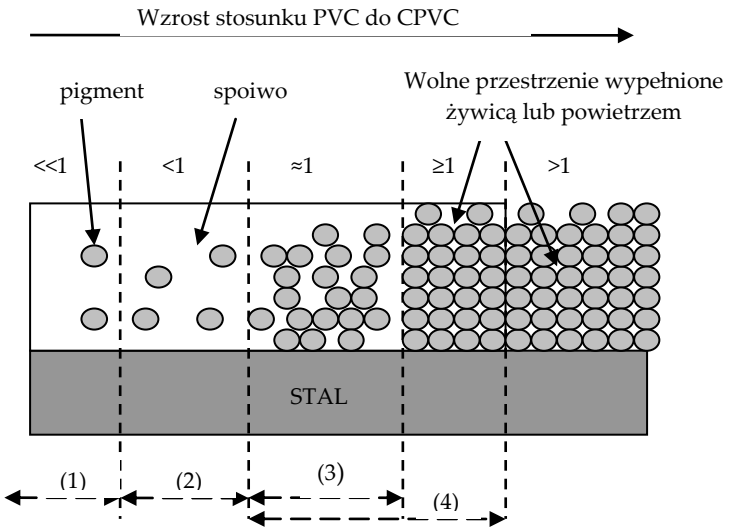
ma miejsce na powierzchni stali. w późniejszym etapie ekspozycji zaczynają powstawać nierozpuszczalne produkty korozji m.in. tlenki i/lub wodorotlenki cynku, a tym samym zaczyna dominować ochrona barierowa [54, 68]. Na rys. 2.5 został przedstawiony mechanizm działania powłok WPC.



Rys. 2.5. Ideowy schemat ilustrujący mechanizm działania powłok wysokopigmentowanych cynkiem.

Im większa ilość produktów korozji cynku tworzy się na powierzchni cząstek cynku, tym większe prawdopodobieństwo utraty kontaktu elektrycznego między cząstkami pigmentu, jak również między cząstkami pigmentu i podłożem stalowym. W konsekwencji może to prowadzić do obniżenia, a następnie do całkowitego przerwania ochrony katodowej. Warunkiem jej realizacji jest zapewnienie niskiego przewodnictwa elektrycznego [68-70].

Przewodnictwo elektryczne powłok (WPC) związane jest ze zjawiskiem perkolacji, które określa stopień ochrony protektorowej zapewnianej przez cząstki cynku [70]. Aby uzyskać ciągły kontakt elektryczny między cząstkami cynku (powyżej poziomu perkolacji) i utworzyć ścieżki perkolacji w obrębie powłoki bardzo istotnym warunkiem jest zawartość cynku na poziomie powyżej 80 - 86% wagowych suchej powłoki w zależności od rodzaju żywicy [73]. Z drugiej strony, porowatość powłoki w znaczącym stopniu wpływa na dostęp do cząstek cynku, jak również ich zwilżalność. Rys. 2.6 obrazuje wpływ stosunku PVC do CPVC na typ mechanizmu na drodze którego powłoka chroni podłoże stalowe. Aby umożliwić penetrację powłoki przez elektrolit, a tym samym uruchomić mechanizm ochrony protektorowej stosunek PVC do CPVC powinien być większy od 1 [74].



Rys. 2.6. Schemat powłoki o różnym stosunku PVC do CPVC dla powłoki barierowej (1), inhibitującej (2), organicznej wysokopigmentowanej cynkiem (3), nieorganicznej wysokopigmentowanej cynkiem (4) [74].

Mimo wielu zalet powłoki (WPC) posiadają także swoje wady. Wysoka zawartość cynku (bliska lub powyżej CPVC) skutkuje obniżeniem właściwości mechanicznych powłoki i powoduje problemy związane z homogenicznością suchej powłoki. Znaczna część cynku pozostaje niewykorzystana w trakcie jej okresu użytkowania w związku z blokowaniem aktywnej powierzchni cynku przez powstające produkty korozji. Częściowe zastąpienie cynku przez wypełniacz mogłoby stanowić korzystne rozwiązanie, gdyż wydobywające się tlenki cynku podczas spawania stalowych elementów chronionych powłokami WPC powodują choroby spawaczy [75]. Zatem, aby doprowadzić do zjawiska perkolacji w obrębie powłoki wymagane jest zastosowanie przewodzących wypełniaczy.

Podjęto próbę wykorzystując w tym celu takie substancje jak fosforek żelaza [76-78], sadza [79-81], wypełniacze [81], pigmenty aluminiowe [82] lub pigmenty aluminiowe modyfikowane warstwą polipyrolu [83], jak również polianilina [84].
W większości przypadków nie uzyskiwano pożądanych rezultatów. Powodem niepowodzeń był bardziej elektrododatni potencjał elektrochemiczny substancji dodawanych w stosunku do potencjału cynku, który powodował odwrotny efekt, przyspieszając roztwarzanie cynku.

Innym sposobem na wzmocnienie właściwości ochronnych powłok WPC jest użycie cząstek pigmentów o różnym kształcie i wymiarze [85-86]. Wiadomym jest, iż sfera ma najmniejszą powierzchnię spośród wszystkich brył geometrycznych o tej samej objętości. Użycie cząstek o kształcie innym niż sferyczny może przyczynić się do poprawy kontaktu elektrycznego między cząstkami cynku, a także zmniejszenia zawartości cynku w powłoce. Taki efekt został zaobserwowany w przypadku użycia cząstek cynku w postaci lamelarnej lub mieszaniny cząstek lamelarnych oraz sferycznych [81, 87-88]. Jednakże lamelarne cząstki cynku nie są powszechnie wykorzystywane w powłokach WPC ze względu na fakt, że proces wytwarzania jest znacznie bardziej skomplikowany niż jak ma to miejsce w przypadku sferycznego pigmentu cynkowego. Wydaje się zatem uzasadnione, iż innowacyjne rozwiązania prowadzące do ulepszenia powłok WPC byłyby niezwykle korzystne dla branży przemysłowej.

Przerwanie kontaktu elektrycznego między cząstkami pigmentu na skutek nawet minimalnego utlenienia powierzchni cząstek cynku jest związane z rozpoczęciem etapu, w którym cynk przestaje chronić podłoże stalowe na drodze ochrony katodowej. Pojedyncze miejsca, w których istnieje kontakt elektryczny między sferycznymi cząstkami cynku sąsiadującymi ze sobą działają na niekorzyść powłok WPC. Zatem dodatkowy kontakt elektryczny może zostać uzyskany poprzez dodatek cząstek przewodzących o mniejszych rozmiarach.

Coraz częściej badacze i specjaliści stawiają sobie za cel poprawę właściwości powłok, w tym także ochronnych poprzez dodatek pigmentów w postaci nanocząstek [89-92]. Źródła literaturowe dostarczają wyników badań dotyczących powłok WPC z użyciem mikrocząstek pigmentu, ale niewiele uwagi poświęcono modyfikacji powłok WPC nanocząstkami cynku i ich oddziaływaniu na właściwości ochronne właśnie tego typu powłok [93-95].

2.3. Degradacja i jej przyczyny

Degradacja powłok jest wynikiem oddziaływania różnego rodzaju czynników, powodujących niekorzystne przemiany chemiczne, fizyczne oraz mechaniczne powłoki [96]. Tabela 1 przedstawia podział czynników, na które powłoka może być narażona w trakcie eksploatacji.

Tabela 1. Podział czynników wpływających na degradację powłok.

Czynniki sprawcze (środowisko atmosferyczne)	Czynniki eksploatacyjne
Promieniowanie UV	Praca mechaniczna (ścieranie, udary mechaniczne)
Temperatura	Środowisko agresywne (zasolenie, media chemiczne, promieniowanie, warunki ekstremalne)
Powietrze (tlen, ozon i wilgoć)	
Zanieczyszczenia atmosfery	
Mikroorganizmy	

Powłoki mogą być eksploatowane w środowisku atmosferycznym, wodzie (słodka i morska) oraz gruntach. Atmosfera jest złożonym środowiskiem korozyjnym, w którym zmiany zachodzą w sposób cykliczny oraz niekontrolowany. Przebieg oraz intensywność korozji atmosferycznej zależy od takich czynników jak tlen, wilgotność powietrza, występowanie zanieczyszczeń, temperatura, pora roku czy klimat i rodzaj środowiska atmosferycznego.

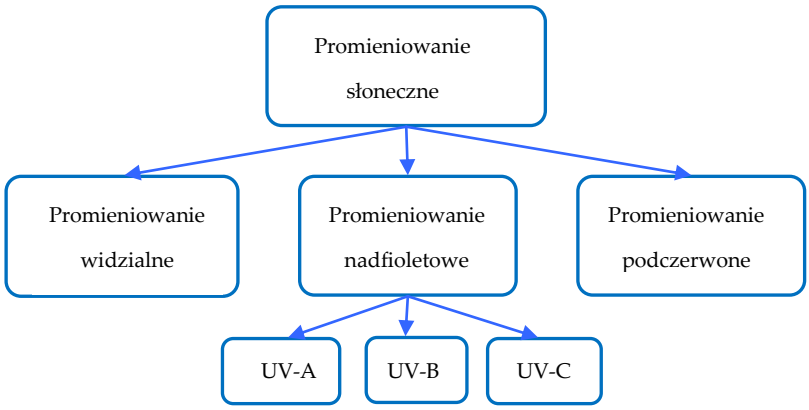
Tlen jest istotnym parametrem, gdyż szybkość jego transportu do podłoża metalu ma wpływ na szybkość reakcji katodowej w trakcie roztwarzania metalu. Zanieczyszczenia atmosferyczne, zarówno cząstki stałe (kurz, sadza, pył), ciekłe (mgła, para wodna nasycona związkami chemicznymi), jak również gazy (CO_2, SO_2, H_2S, NH_3) mogą przyspieszyć proces korozji. Mogą one stanowić miejsca kondensacji wilgoci, przyczyniać się do powstawania mikroogniw korozyjnych, jak również obniżać właściwości mechaniczne podłoża [36].

Według normy PN-12944-3 środowisko atmosferyczne można sklasyfikować pod względem korozyjności [97]. Dwie ostatnie kategorie stanowią największe zagrożenie, gdyż dotyczą obszarów przemysłowych o dużej wilgotności i agresywnej atmosferze (C5-I), podczas gdy C5-M jest charakterystyczna dla obszarów przybrzeżnych i oddalonych od brzegu w głąb morza o dużym zasoleniu. Środowisko wodne obejmuje podział na strefę podwodną, strefę pośrednią lub zmiennego zanurzenia oraz strefę rozbryzgową. Grunt jest środowiskiem, w którym eksploatowane są najczęściej rurociągi stalowe oraz zbiorniki podziemne. Korozja w gruncie zależy od homogeniczności, składu i rezystywności gleby, różnic w natlenieniu, jak również od poziomu i składu chemicznego wód gruntowych czy obecności mikroorganizmów i bakterii [15].

Poza wpływem zanieczyszczonej atmosfery przemysłowej i kwaśnych deszczy, warunki pogodowe tj. temperatura, światło czy wilgoć mogą mieć także destrukcyjny wpływ na właściwości powłok. Główną przyczyną degradacji powłok wywołaną przez warunki pogodowe jest promieniowanie UV.

2.3.1. Wpływ promieniowania UV

Nasłonecznienie będące źródłem promieniowania UV powoduje pogorszenie właściwości dekoracyjnych powłoki. Prowadzi do zmiany jej koloru, utraty połysku czy kredowania. Bardziej znaczące w skutkach są jednak zmiany chemiczne oraz obniżone właściwości mechaniczne powłoki spowodowane działaniem UV. Wśród nich można wyróżnić: kruchość powłoki, wzrost twardości, wytworzenie grup polarnych na powierzchni, a tym samym wzrost zwilżalności, intensyfikację naprężeń wewnętrznych lub zmianę rozpuszczalności lub gęstości usieciowania [54].



Rys. 2.7. Zakres promieniowania słonecznego.

Spośród całego spektrum promieniowania słonecznego, którego zakres przedstawiono na rys. 2.7 to właśnie promieniowanie nadfioletowe (w przybliżeniu długość fali 280-400nm) jest składową o najsilniejszych właściwościach niszczących.

Fotodegradacja jest wynikiem absorpcji promieniowania UV przez powłokę, które bezpośrednio prowadzi do zerwania wiązań chemicznych w strukturze polimeru. Możemy wyróżnić trzy główne etapy takie jak fotoinicjowanie, propagacja (wzrost łańcucha reakcji) oraz terminacja (zakończenie).

$$(PH) \xrightarrow{h\upsilon} (PH)^* \rightarrow P^{\bullet} + H^{\bullet} \tag{2.5}$$

$$P - P \rightarrow (P - P)^* \rightarrow P^{\bullet} + P^{\bullet} \tag{2.6}$$

gdzie * oznacza stan wzbudzony.

Fotoinicjowanie, które można opisać równaniami (2.5-2.6) zachodzi bezpośrednio w wyniku absorpcji kwantu promieniowania przez makrocząsteczkę i obejmuje wzbudzenie makrocząsteczek, pękanie wiązań chemicznych oraz inicjowania wolnych rodników, jak również procesy przenoszenia energii.

Natomiast w obecności tlenu uruchomiony zostaje szereg reakcji łańcuchowych obejmujących etapy propagacji (2.7-2.8), rozgałęzianie łańcucha kinetycznego reakcji (ang. *chain branching*) (2.9-2.11) i połączenia wolnych rodników znane jako terminacja [96, 98].

$$P^{\bullet} + O_2 \rightarrow POO^{\bullet} \tag{2.7}$$

$$POO^{\bullet} + P - H \rightarrow POOH + P^{\bullet} \tag{2.8}$$

Grupy wodoronadtlenkowe stanowiące produkt reakcji (2.8) o niskiej fotostabilności szybko ulegają fotolizie pod wpływem kolejnych porcji promieniowania. Powstające w wyniku reakcji (2.9) rodniki są zdolne do powtórnego zainicjowania łańcucha degradacji (2.10-2.11) [96, 98].

$$POOH \xrightarrow{h\upsilon} PO^{\bullet} + HO^{\bullet} \tag{2.9}$$

$$PO^{\bullet} + PH \rightarrow P^{\bullet} + POH \tag{2.10}$$

$$^{\bullet}OH + PH \rightarrow H_2O + P^{\bullet} \tag{2.11}$$

Rekombinacja wolnych rodników różnego typu lub ich dysproporcjonowanie jest związane z zakończeniem łańcucha degradacji, w wyniku których otrzymujemy makrocząsteczki liniowe o dłuższych łańcuchach, jak również rozgałęzione lub usieciowane [98].

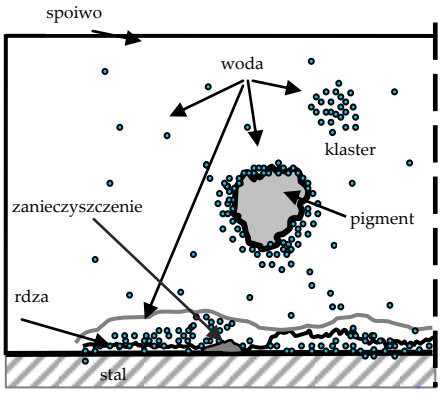
Wpływ promieniowania UV na zmianę właściwości powłok organicznych i mechanizm degradacji stanowi temat wielu prac naukowych [24, 99-104]. Badania prowadzone przez Kotnarowską [104] w oparciu o spektroskopię IR ujawniły, iż powłoka epoksydowa uległa najsilniejszej degradacji pod wpływem UV, pozostawiając na powierzchni charakterystyczne pęknięcia określane jako „*silvercracks*". Wpływ promieniowania UV, różnego rodzaju podłoży oraz rozpuszczalnika na zmiany topograficzne oraz chropowatość powierzchni PMMA był tematem badań Kaczmarek oraz Chaberskiej [105].

Zastosowanie absorberów UV oraz stabilizatorów stanowi jeden ze sposobów zmniejszenia szkodliwego działania promieniowania oraz opóźnienie procesu fotodegradacji. Ich zadaniem jest dezaktywacja wolnych rodników tworzących się w polimerze lub rozkład grup wodoronadtlenkowych. Absorberami UV są organiczne lub nieorganiczne substancje (ditlenek tytanu, tlenek cynku czy sadza), które pochłaniają promieniowanie UV dla długości fali poniżej 400nm i pozostają transparentne dla światła widzialnego (400-680nm) [106]. Wśród organicznych absorberów UV wyróżniamy te oparte na 2-(2-hydroksyfenylo)-benzotriazolu (BTZ) przeznaczone do stosowania w powłokach nawierzchniowych (ang. *clearcoat*). Nowsze absorbery oparte są na 2-hydroksyfenylo-s-triazynie (HPT) oraz związkach benzofenonu [107]. Istnieje szeroka gama komercyjnych absorberów UV dostępnych na rynku [106, 108-109], będących przedmiotem badań naukowych celem ich optymalizacji.

Aminy cykliczne z dużymi podstawnikami stanowiącymi przeszkody steryczne znane pod nazwą (ang. *hindered amine light stabilisers - HALS*) stanowią znaczącą grupę fotostabilizatorów, których rola polega na dezaktywacji wolnych rodników. Jednakże większość absorberów UV dostępnych na rynku ma charakter toksyczny. Z tego powodu rozpoczęto również badania nad wykorzystaniem naturalnych ekstraktów jako stabilizatorów UV i ich wpływu na degradację powłok pod wpływem promieniowania UV [110].

2.3.2. Wpływ wilgoci

Kolejnym czynnikiem mającym duży wpływ na trwałość powłok jest wilgoć. Jej źródłem może być woda lub/i para wodna pochodząca z powietrza, opadów deszczu, procesu kondensacji. Struktura powłoki ma charakter niejednorodny, co oznacza, że zawiera w sobie pory, mikropęknięcia lub inne nieciągłości, którymi może dyfundować woda zaabsorbowana przez powłokę. Taylor i Moongkhamklang zbadali zjawisko transportu wody i jonów przez powłokę epoksydową oraz ich wpływ na korozję lokalną podyktowaną obecnością wtrąceń międzymetalicznych w obrębie struktury (ang. *intermetallic particles*) [111].



Rys. 2.8. Miejsca akumulacji wilgoci w powłoce na stali [53].

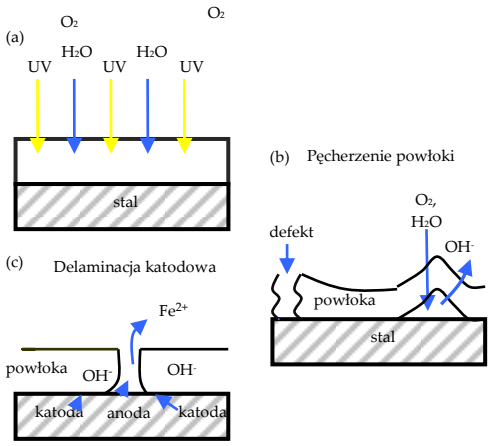
Rys. 2.8 ilustruje miejsca w powłoce, w których gromadzi się wilgoć. Cząsteczki wody mogą tworzyć tzw. klastery lub szczeliny między spoiwem, a cząstkami pigmentu. Jednocześnie mogą gromadzić się w porach i wolnych przestrzeniach w obrębie powłoki lub na granicy powłoka-podłoże. W momencie zainicjowania procesu korozji woda może znajdować się w pęcherzach lub produktach korozji na podłożu. Kiedy skupiska cząsteczek wody osadzają się w wolnych przestrzeniach lub defektach wewnątrz powłoki mogą pełnić rolę wypełniaczy, powodując spadek elastyczności powłoki i zwiększając moduł twardości w porównaniu z powłoką suchą [54]. Absorpcja wody może wpływać na właściwości powłoki poprzez tworzenie warunków sprzyjających zjawisku korozji (agresywne jony

pochodzące z zanieczyszczeń atmosferycznych), niekorzystne oddziaływanie z innymi czynnikami degradującymi tj. UV, wywoływanie naprężeń rozciągających oraz ściskających czy rozwój pęcherzy lub/i utratę przyczepności powłoki do podłoża. Zjawisko powstawania pęcherzy stanowi jedną z pierwszych oznak korozji podpowłokowej i zostanie omówione w podrozdziale 2.4.

2.4. Mechanizm degradacji

Głównym wymaganiem ze strony producentów i odbiorców farb jest zwiększona odporność na agresywne środowisko oraz długotrwały okres użytkowania powłok zapewniający ochronę podłoża metalicznego. Właściwe zrozumienie zależności między warunkami, w jakich eksponowane są powłoki, a chemicznym składem żywicy, właściwościami fotochemicznymi pigmentów i wypełniaczy, przygotowaniem wyrobu malarskiego oraz zmianami chemicznymi w poszczególnych warstwach systemu powłokowego są kluczowe dla lepszego przewidywania trwałości i odpowiedniego doboru systemów powłokowych. Wśród mechanizmów, które przyczyniają się do utraty właściwości ochronnych przez powłokę można wymienić proces starzenia powłok, zjawisko pęcherzenia oraz delaminacji katodowej, których mechanizm został przedstawiony na rys. 2.9.

Starzenie powłok, którego mechanizm został przedstawiony na rys. 2.9 a jest wynikiem współdziałania fizycznych oraz chemicznych zmian w obrębie polimeru, na skutek długotrwałej ekspozycji na warunki zewnętrzne. Szczególnie niszczące działanie ma promieniowanie ultrafioletowe oraz reakcje utleniania. Oba czynniki powodują, że powłoka staje się krucha, a tym samym obniża się jej odporność na ścieranie oraz pękanie. Ujawniające się w ten sposób defekty ułatwiają tworzenie się ogniw zróżnicowanego natlenienia.



Rys. 2.9. Mechanizm degradacji powłoki (a) na skutek oddziaływania UV lub innych agresywnych czynników, (b) zjawisko „pęcherzenia" powłoki, (c) delaminacja katodowa.

Degradacja powłoki ujawnia się także pod postacią pęcherzy, które tworzą się na drodze zjawiska osmozy, rys.2.9 b. Powłoka zachowuje się wówczas jak półprzepuszczalna membrana. Zanieczyszczenia jonowe obecne na granicy podłoże-powłoka sprzyjają powstawaniu agresywnego środowiska, czemu towarzyszy dyfuzja wody przez membranę. Ciśnienie osmotyczne wzrasta, co zwiększa ilość wody. Powłoka ulega odspojeniu od podłoża, przy czym zaczynają się tworzyć małe pęcherze. Jeżeli powłokę wyróżnia wysoka plastyczność i jednocześnie posiada ona niską przyczepność do podłoża pęcherze powiększają się, przez co większa powierzchnia powłoki ulega odspojeniu. Z kolei dla kruchej powłoki zwiększa się ciśnienie na granicy podłoże-powłoka powodując pękanie powłoki i odsłonienie podłoża. W obu przypadkach powłoka traci swoje właściwości ochronne.

Wraz z pojawieniem się pierwszych defektów w powłoce podłoże stalowe zostaje eksponowane na działanie czynników atmosferycznych w wyniku czego metal ulega lokalnej korozji, rys. 2.10 c.

Defekty w powłoce będące efektem mechanicznych uszkodzeń (zarysowania, wtrącenia) inicjują proces delaminacji w związku z powstawaniem ogniwa korozyjnego między chronionymi, a uszkodzonymi obszarami. Delaminacja katodowa, której mechanizm został przedstawiony na rys. 2.9 c jest wynikiem utraty adhezji spowodowanej wzrostem pH. Do innych przyczyn można zaliczyć wadliwą aplikację powłoki, a zwłaszcza nieprawidłowe przygotowanie podłoża. W praktyce, aby zminimalizować jej ryzyko należy poprawić odporność chemiczną powłok na środowisko zasadowe lub poddać powierzchnię metalu obróbce chemicznej w celu stabilizacji pH [39].

2.5. Metody oceny trwałości powłok polimerowych

2.5.1. Przyspieszone metody badań degradacji powłok

Najczęściej wykorzystywaną metodą pozwalającą określić odporność przeciwkorozyjnych powłok organicznych, a także dokonać ich klasyfikacji pod względem właściwości barierowych jest ekspozycja w naturalnych warunkach atmosferycznych. Poddanie powłok działaniu naturalnego środowiska niszczącego jest procesem długotrwałym, w wyniku czego proces określenia trwałości powłok jest niepraktyczny i kosztowny [22]. Alternatywnym rozwiązaniem jest zastosowanie przyspieszonych testów laboratoryjnych, które symulują warunki środowiskowe wykorzystując czynniki o zwiększonej intensywności [112]. Dotychczas jedną z powszechnie stosowanych laboratoryjnych standaryzowanych metod była ekspozycja w komorze z mgłą solną (ASTM B117) [20, 113]. Metoda ta wykazała jednak bardzo słabą korelację w porównaniu z ekspozycją w naturalnych warunkach [114]. Zwiększyło to zainteresowanie cyklicznymi badaniami korozyjnymi, które wykorzystują naprzemienne oddziaływanie większego zakresu czynników tj. elektrolit, promieniowanie UV, mgła solna w trybie ciągłym lub cyklicznym, wilgoć czy podwyższona temperatura [21-22, 115-117]. Jednoczesne wykorzystanie kilku

czynników w trakcie jednego badania odzwierciedla w większym stopniu warunki panujące w środowisku naturalnym.

Według badań prowadzonych przez Defloriana oraz wsp. bardziej wiarygodne porównanie ekspozycji w warunkach naturalnych i laboratoryjnych jest możliwe dzięki monitorowaniu czynników metereologicznych. Autorzy wskazali, iż aby wywołać obniżenie właściwości barierowych powłoki oprócz wpływu promieniowania UV istotny jest także wpływ wilgotności, a przede wszystkim okres pory deszczowej [118].

Wykorzystanie zmiennych cykli temperaturowych oraz EIS stanowi również jedną z metod przyspieszonej degradacji, która pozwoliła na klasyfikację badanych powłok [119-123]. Przyspieszone testy degradacji powłok, które są stosowane w przemyśle samochodowym (GM 9540P/B) wykazały bardzo dobrą korelację z naturalnymi warunkami użytkowania [124]. Test powłok samochodowych (VDA 621-415) obejmujący okresy neutralnej mgły solnej, atmosfery suchej oraz o zadanej wilgotności wraz z badaniami w komorze solnej został wykorzystany przez Pietzsch i Kaisera do oceny trwałości różnych systemów powłokowych opartych na wysokopigmentowanych powłokach gruntowych [125]. Opracowano innowacyjny test, który w porównaniu z VDA 621-415 pozwala na ocenę systemów powłokowych w znacznie krótszym czasie [126].

2.5.2. Makroskopowe i lokalne metody elektrochemiczne

Istnieje szereg technik, które pozwalają na wykrycie makro- a nawet mikroskopowych zmian w powłoce lub/i na granicy podłoże-powłoka w sposób jakościowy oraz ilościowy.

Informacja o zniszczeniu powłoki w sposób ilościowy może być uzyskana przy użyciu technik elektrochemicznych. Monitorowanie degradacji powłok przy użyciu pomiarów szumu elektrochemicznego (ang. *Electrochemical Noise - EN*) stanowiło temat wielu badań [127-132]. EIS jest jednak wciąż dominującą metodą w dziedzinie powłok organicznych wykorzystywaną w celu określenia trwałości powłok czy charakteru ich degradacji wskutek ekspozycji na promieniowanie UV, cykle temperaturowe, agresywne media w pokojowej i podwyższonej temperaturze [120-122, 133-147].

Mechanizm ochrony powłok wysokopigmentowanych cynkiem (WPC) oraz ich elektrochemiczne właściwości zostały szczegółowo zbadane przy użyciu EIS i pomiarów potencjałowych [148-151], jak również EN [152]. Charakterystyka impedancyjna powłok WPC różni się od tej otrzymywanej dla powłok o właściwościach barierowych. Powłoki spełniają ochronę barierową jeśli zmierzone wartości modułu impedancji przekraczają 10^6-10^7 Ωcm^2 w niskim zakresie częstotliwości [153]. Dla odmiany powłoki o wysokiej zawartości cynku charakteryzują się niskimi wartościami (10^2 - 10^3 Ωcm^2) modułu impedancji podczas pierwszego etapu ochrony.

Metodyka i analiza parametrów impedancyjnych została unormowana [154-155]. w wyniku pomiarów EIS otrzymujemy uśrednioną wartość impedancji, która

odnosi się do całkowitej powierzchni badanej powłoki, mimo iż degradacja zazwyczaj zachodzi lokalnie. Ponadto EIS nie oferuje możliwości wskazania lokalnych miejsc degradacji czy informacji na temat rodzaju defektu odpowiedzialnego za zniszczenie powłoki [156].

Szereg nowatorskich technik o dużej rozdzielczości przestrzennej m. in. technika skanującej elektrody wibrującej (ang. *Scanning Vibrating Electrode Technique - SVET*), skaningowa mikroskopia elektrochemiczna (ang. *Scanning Electrochemical Microscopy - SECM*) [157-158] oraz lokalna elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna (ang. *Local Electrochemical Impedance Spectroscopy - LEIS*) [159-162] otwiera perspektywy w zgłębianiu zaawansowanych procesów korozyjnych zachodzących lokalnie na powłoce. Monitorowanie zjawiska delaminacji, jak również jego inhibicja w miejscu defektu zostało zarejestrowane przy użyciu lokalnych map impedancyjnych [163-164]. Dong wykorzystał lokalne pomiary impedancyjne, aby ograniczyć proces korozji poprzez zastosowanie ochrony katodowej w zdefektowanych obszarach powłoki [165]. Prace badawcze wspomniane powyżej opierają się na metodzie pomiaru lokalnej impedancji opisanej przez Lilarda, której wartość została uzyskana dzięki pomiarowi lokalnej gęstości prądu zmiennego ponad badaną powierzchnią przy użyciu konfiguracji dwuelektrodowej [166]. Philippe, Walter i Lyon dowiedli, iż możliwe jest uzyskanie odpowiedzi impedancyjnej pochodzącej od defektu, jak również od powłoki pozbawionej wad na drodze lokalnych pomiarów impedancyjnych, co stanowi ogromną zaletę w porównaniu z tradycyjną metodą spektroskopii impedancyjnej [167].

2.5.3. Charakterystyka powierzchni powłok

Obrazowanie powierzchni powłok organicznych stanowi uzupełnienie metod elektrochemicznych w celu lepszego zrozumienia zmian zachodzących na powierzchni powłoki. Wyróżniamy metody spektroskopowe i mikroskopowe.Techniki spektroskopowe pozwalają na uzyskanie informacji dotyczącej składu chemicznego i fazowego składu warstw powierzchniowych na głębokości od kilku dziesiętnych do kilkunastu nanometrów.

Metody mikroskopowe, do których zaliczamy mikroskopię optyczną, skaningową mikroskopię elektronową oraz skaningowe techniki mikroskopowe (ang. *Scanning Probe Microscope - SPM*) umożliwiają jakościowe scharakteryzowanie struktury badanej powierzchni [35].

W porównaniu z mikroskopem optycznym czy elektronowym, techniki SPM wykorzystują mechaniczny próbnik o ostrym końcu zwany powszechnie tipem. Na rys. 2.10 został przedstawiony podział skaningowych technik mikroskopowych obejmujący skaningową mikroskopię tunelową (ang. *Scanning Tunelling Microscopy - STM*), skaningową mikroskopię siłową (ang. *Scanning Force Microscopy - SFM*) oraz skaningową mikroskopię optyczną bliskiego zasięgu (ang. *scanning near-field optical microscope*). W zależności od charakteru oddziaływań pomiędzy powierzchnią próbki,

a tipem wyróżniamy różne odmiany technik mikroskopii sił: mikroskopię sił atomowych, mikroskopię sił magnetycznych (ang. *Magnetic Force Microscopy - MFM*) i mikroskopię sił elektrycznych (ang. *Electric Force Microscopy - EFM*).

Rys. 2.10. Podział skaningowych technik mikroskopowych [168].

Wynalezienie mikroskopu sił atomowych w 1986 roku pozwoliło na badanie powierzchni nie przewodzących prądu, których zbadanie nie jest możliwe metodą STM. Zasada działania AFM opiera się na siłach wzajemnego oddziaływania pomiędzy atomami powierzchni badanej próbki oraz tipa pozostającymi w niewielkiej odległości od siebie. W zależności od charakteru oddziaływania między tipem, a próbką pomiary mikroskopii siłowej można przeprowadzić w trybie kontaktowym, półkontaktowym oraz bezkontaktowym [168].

W trybie, w którym tip oddziałuje z powierzchnią badaną w sposób ciągły działanie sił odpychających przewyższa działanie sił przyciągających. Wadą tego rodzaju pomiaru jest możliwość zniszczenia próbki lub/i tipu. Na niekorzyść działa także występowanie sił ścinających, co może zostać wyeliminowane poprzez zastosowanie trybu półkontaktowego. W tym przypadku kontakt próbki z tipem ma miejsce przez bardzo krótki czas, a uzyskiwany sygnał jest na tyle wysoki, że jest to najczęściej wykorzystywana technika. Tryb bezkontaktowy uzyskuje przewagę nad trybem kontaktowym, gdyż nie powoduje naruszenia struktury powierzchni badanej próbki. Wadą jest jednak niski mierzony sygnał [168].

Zarówno AFM jak i STM pozwalają na śledzenie zmian na powierzchni *in situ* w skali atomowej. Dynamiczny rozwój odmian metody AFM oferuje coraz więcej możliwości umożliwiając m.in. monitorowanie zmian topografii powierzchni czy proces formowania się powłoki [169], śledzenie zmian chropowatości powłoki polimerowej na skutek obróbki chemicznej powierzchni [170], lub jednoczesne rejestrowanie zmian morfologicznych badanej powłoki wraz ze wzrostem parametrów

chropowatości na skutek degradacji pod wpływem promieniowania UV [171-172], jak również monitorowanie właściwości mechanicznych różnych faz elastomerów w zależności od składu [173]. Metoda AFM okazała się użytecznym narzędziem w badaniach niejednorodności struktury powłok polimerowych [174-175].

Zastosowanie metody AFM w połączeniu z EIS zostało wykorzystane w celu określenia zarówno morfologii, jak również elektrochemicznych właściwości wybranych powłok poddanych ekspozycji w różnych warunkach [176-177].

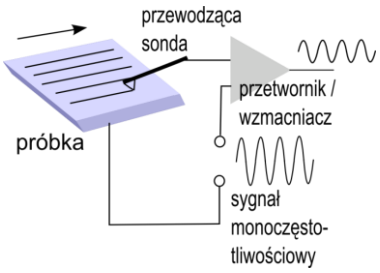
Elementem innowacyjnym, który wprowadza AFM jest również możliwość rejestracji prądu lokalnego [178-179]. Zostały podjęte pierwsze próby w celu otrzymania lokalnej charakterystyki impedancyjnej przy użyciu AFM [180-181]. Alexeev i wsp. zastosowali po raz pierwszy AFM, aby określić lokalne właściwości elektryczne mieszaniny dwóch półprzewodzących polimerów [181].

2.5.3.1. Mikroskopia Sił Atomowych

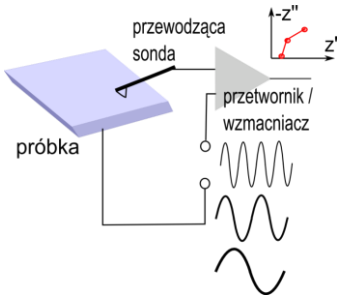
Jedną z możliwości, jakie oferuje AFM w trybie kontaktowym to pomiary w trybie ciągłego skanowania dla jednej częstotliwości tzw. obrazowanie impedancyjne (ang. *imaging mode*) oraz w trybie spektroskopowym (ang. *spectroscopy mode*).

Schemat ideowy pomiaru AFM dla obu trybów został przedstawiony na rys. 2.11.

a)



(b)



Rys. 2.11. Schemat ideowy pomiaru AFM w trybie ciągłego skanowania powierzchni dla jednej częstotliwości (a), oraz w trybie spektroskopowym (b).

W trybie spektroskopowym możliwe jest uzyskanie pełnego widma impedancyjnego w całym zakresie częstotliwości, rys. 2.11 b. W celu uzyskania lokalnej charakterystyki impedancyjnej badana próbka (powłoka na stali) pobudzana jest pojedynczym, zmiennym sygnałem napięciowym o określonej częstotliwości, a następnie rejestrowana jest odpowiedź prądowa. Ten tryb pomiaru nosi nazwę obrazowania impedancyjnego, rys. 2.11 a. W efekcie uzyskuje się równocześnie mapę zmian na powierzchni w postaci obrazu topograficznego oraz obraz amplitudy prądu zmiennego i stałego, które ukazują zmianę właściwości elektrycznych powłoki.

Proponowane podejście bazujące na AFM umożliwia także uzyskanie lokalnej charakterystyki stałoprądowej. W przypadku pomiarów stałoprądowych między próbnik, a badane podłoże jest przykładany stały sygnał napięciowy, a następnie rejestrowany przepływający prąd. Pomiar ten ułatwia identyfikację lokalnych defektów na wskroś powłoki.

Rozdzielczość metody AFM zależy od rozmiaru tipu AFM, częstotliwości sygnału pobudzenia oraz od szybkości skanowania. Wybór częstotliwości i amplitudy sygnału zależy od spodziewanej wartości impedancji badanego materiału. W celu zbadania właściwości materiałów nie przewodzących tj. powłok polimerowych o bardzo dobrych właściwościach barierowych należy zastosować sygnał pobudzający o wysokiej częstotliwości i amplitudzie.

Dla tego rodzaju układów zależność między sygnałem odpowiedzi prądowej, a napięciowym sygnałem pobudzającym określa równanie:

$$\Delta I \approx j\omega C \Delta E \text{, gdzie} \qquad (2.12)$$

ω, C oraz ΔE oznaczają kolejno częstotliwość sygnału, pojemność elektryczną materiału oraz sygnał amplitudy. Odpowiedź prądu zmiennego jest wartością urojoną w zakresie wysokich częstotliwości. W odniesieniu do powyższych rozważań możemy stwierdzić, iż badając materiały o właściwościach dielektrycznych charakteryzujemy właściwości pojemnościowe badanego układu. Dla odmiany w przypadku powłok zdefektowanych, które charakteryzują się niskimi wartościami impedancji stosowany sygnał powinien mieć niska amplitudę oraz częstotliwość. Wówczas sygnał odpowiedzi można opisać równaniem:

$$\Delta I \approx \frac{1}{R}\Delta E \text{, gdzie} \qquad (2.13)$$

ΔE i R oznaczają odpowiednio amplitudę sygnału oraz rezystancję materiału. W ten sposób badamy właściwości rezystancyjne danego układu. Zatem w zależności od właściwości danego materiału lub stanu próbki na określonym etapie ekspozycji dokonujemy wyboru odpowiedniej wartości amplitudy i częstotliwości sygnału pobudzającego.

Podstawowe zależności, jak również szczegóły zastosowania techniki, jej wady i zalety zostały przedstawione przez Darowickiego i wsp. [182-183]. Metoda jest innowacyjna i nie została jak dotąd zastosowana w obszarze powłok organicznych.

3. Cel i zakres pracy

Zbadano możliwość optymalizacji powłok o różnym mechanizmie działania ochronnego przy użyciu nowoczesnych technik o charakterze mikro- oraz nanoskopowym.

Celem pracy była ocena stanu powłok ochronnych oraz systemu powłokowego charakteryzującymi się odmiennym mechanizmem działania w wyniku ekspozycji na różnego rodzaju czynniki degradujące. Aby określić charakter zmian zastosowano metody mikroskopowe o charakterze powierzchniowym, jak również lokalnym.

Dokonano oceny przydatności wybranych metod mikroskopowych w celu zbadania właściwości ochronnych, a dokładnie okresu ochrony katodowej powłok epoksydowych wysokopigmentowanych cynkiem. Aby to osiągnąć zmodyfikowano kompozycję standardowej powłoki WPC nanaocząstkami cynku poprzez zastąpienie części pigmentu w postaci mikrocząstek cynku jego odpowiednikiem w postaci nanocząstek. Na podstawie rozważań teoretycznych przewidywano, że dla pewnych (względnie niewielkich) zawartości nanocząstek ulegnie wydłużeniu okres ochrony katodowej. Jest to pod względem funkcjonalnym najbardziej pożądana cecha farb wysokopigmentowaanych pyłem cynkowym, której dotychczas nie udało się osiągnąć pomimo wielu prób. Zastosowanie w tym celu nanocząstek cynku oraz opracowanie mechanizmu skuteczności zaproponowanego sposobu przy określonych ilościach (frakcjach) nanoczastek cynku nosi cechy nowości o znaczeniu możliwym do wykorzystania bezpośrednio w praktyce.

Aby zrealizować planowane cele wykorzystano metody tradycyjne (EIS, pomiary potencjału) oraz nowoczesne mikroskopowe, w tym SEM, EDS i AFM, jako metody komplementarne. Ich wykorzystanie w celu poprawy właściwości ochronnych okazało się konieczne ze względu na charakter modyfikacji (nanoczastki) i możliwość kontroli i wizualizacji wykonanych działań.

Badania wykonano na przykładzie i w odniesieniu do typowej, standardowej powłoki wysokopigmentowanej cynkiem o zawartości 92% wag. pyłu cynkowego i spoiwie epoksydowym. Badania wykonywano na samodzielnej powłoce wysokopigmentowanej cynkiem jak również w zestawie, gdzie powłoka wysokopigmentowana cynkiem stanowiła warstwę gruntową. W tym przypadku badano także zachowanie się powłoki w warunkach degradacji powłoki nawierzchniowej spowodowanej działaniem promieniowania UV.

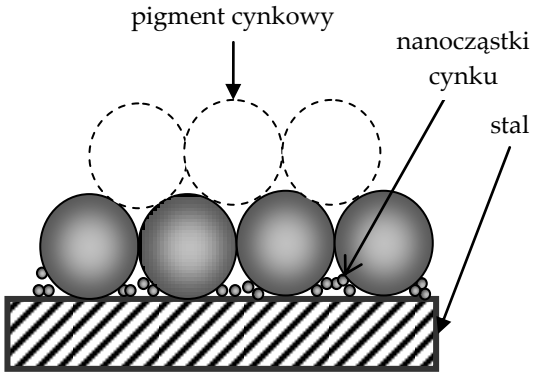
Zaproponowano także metodę opartą na mikroskopii sił atomowych, która pozwala na uzyskanie lokalnej oceny stanu powłok organicznych. Przedmiot badań stanowiła przykładowa powłoka nawierzchniowa -polimetakrylan metylu oraz zestaw powłokowy, które poddano degradacji pod wpływem promieniowania UV. Aby określić charakter zmian zastosowano lokalne pomiary zmienno- oraz stałoprądowe przy użyciu AFM.

4. Metodyka badawcza

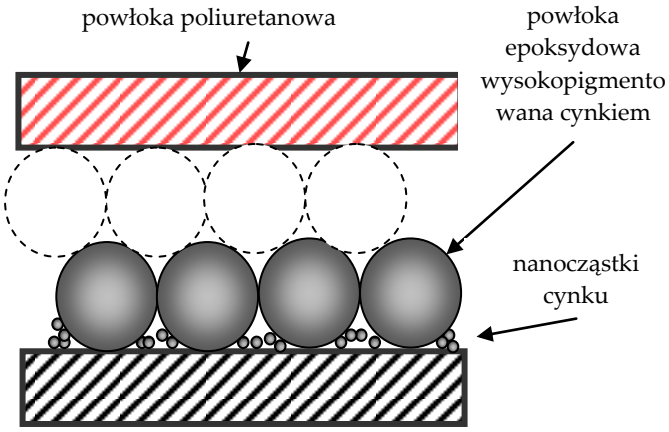
4.1 Przygotowanie i aplikacja farb

W pracy przedstawiono badania dotyczące powłoki poli(metakrylanu metylu) (PMMA), powłoki epoksydowej wysokopigmentowanej cynkiem (WPC) oraz systemu powłokowego.

(a)



(b)



Rys. 4.1. Typy powłok poddanych degradacji w roztworze oraz pod wpływem promieniowania UV: (a) epoksydowa powłoka WPC, (b) system powłokowy opierający się na powłoce WPC i poliuretanowej.

Na rys. 4.1 zostały przedstawione przykładowe typy powłok wykorzystane

w badaniach. Wśród nich możemy wyróżnić powłokę WPC oraz dwuwarstwowy system powłokowy na bazie powłoki WPC i poliuretanowej.

Epidian 5 (Zakłady Chemiczne Sarzyna-Organika, Polska, żywica epoksydowa o masie cząsteczkowej (MW) ≤ 700, eter diglicydylowybisfenolu A) stanowiący główny składnik farby oraz utwardzacz Z-1 (trietylenotetramina) pochodzący z tej samej firmy zostały wymieszane w stosunku wagowym 1:0,12. Gęstość usieciowanej żywicy epoksydowej wynosi 1,12 g/cm^3. Jako rozpuszczalnik został użyty ksylen. W celu otrzymania farby WPC dodano pył cynkowy (Teknos-Oliva, Polska) o gęstości 7,1 g/cm^3 i średnicy cząstek 6-9μm. Wszystkie składniki zostały zmieszane przy pomocy wysokoobrotowego mieszadła. W celu zapewnienia odpowiedniej ochrony przeciwkorozyjnej podłoża zawartość pyłu cynkowego wynosiła 92% wag. suchej powłoki. W celu modyfikacji właściwości ochronnych farby WPC część standardowego pyłu cynkowego została zastąpiona jego odpowiednikiem w formie nanocząstek. W Tabeli 2 przedstawiono najważniejsze właściwości nanocząstek cynku, które zostały uzyskane od firmy Sigma-Aldrich Sp. z o.o. (Poznań, Poland).

Tabela 2. Właściwości nanocząstek cynku

Właściwości	Wartość
Matryca	99% zawartości cynku (trace metal basis)
Postać	Nanoproszek
Rezystywność	5.8 μΩ cm w temperaturze 20°C
Zawartość zanieczyszczeń	10 %
Rozmiarcząstek	<50 nm
Temperatura topnienia	420 °C
Gęstość	7.133 g/ml w temp. 25 °C

Zostały przygotowane następujące typy farb:

(i) standardowa WPC zawierająca 100% wag. pyłu cynkowego (o średnicy 6-9 μm),

(ii) farba WPC zawierająca 95% wag. pyłu cynkowego (o średnicy 6-9 μm) oraz 5% wag. nanocząstek cynku (o średnicy poniżej 50nm),

(iii) farba WPC zawierająca 90% wag. pyłu cynkowego (o średnicy 6-9 μm) oraz 10% wag. nanocząstek cynku (o średnicy poniżej 50nm),

(iv) farba WPC zawierająca 60% wag. pyłu cynkowego (o średnicy 6-9 μm) oraz 40% wag. nanocząstek cynku (o średnicy poniżej 50nm).

Przed nałożeniem farb, podłoże ze stali węglowej zostało przygotowane papierem ściernym o gradacji 1000 i 600, a następnie odtłuszczone acetonem.

W celu sprawdzenia powtarzalności uzyskanych wyników w badaniach wykorzystano dwie próbki dla każdego typu powłoki, każda o powierzchni badanej równej 2,8 cm^2. Następnie farby nałożono na stal węglową za pomocą aplikatora

(100μm) i pozostawiono do utwardzenia na okres dwóch tygodni w warunkach laboratoryjnych (22±1°C, 40% RH). Ostatnim etapem było umieszczenie tak przygotowanych próbek w 3% roztworze chlorku sodu (NaCl) przez okres około 220 h.

Powłoka PMMA powstała w oparciu o dwuskładnikową żywicę gruntującą na bazie reaktywnych żywic akrylowych (Sikafloor Sp. z o. o.). Przed aplikacją podłoże zostało przygotowane papierem ściernym o gradacji 220, a następnie odtłuszczone acetonem. Powłoka tak otrzymanej farby została nałożona na podłoże żelaza ARMCO o czystości 99% oraz średnicy 0,57 mm przy użyciu metody rozpuszczalnikowej (ang. *solution casting method*). Jako rozpuszczalnik użyto chloroform. W celu odparowania rozpuszczalnika próbki zostały pozostawione na okres 24 h w temperaturze pokojowej.

Do badań zestawu powłokowego wykorzystano także dwuskładnikową farbę poliuretanową o wysokiej zawartości części stałych (Hempathane HS 55610, Hempel Sp. z o.o.) jako warstww nawierzchniową. Farba powstała przez zmieszanie bazy 55619 oraz utwardzacza 9750 (izocyjaniany alifatyczne), które zostały wymieszane w stosunku objętościowym 7:1. Tak przygotowana farba pełniła dwie funkcje. Jako warstwa nawierzchniowa została nałożona na warstwę gruntową w postaci farby WPC, po jej uprzednim utwardzeniu przez okres 7 dni warunkach laboratoryjnych (22±1°C, 40% RH). Tak przygotowany dwuwarstwowy system powłokowy został eksponowany w komorze UVACUBE (UV Honle Technology, Niemcy) symulującej źródło promieniowania słonecznego przez okres 1000 h. Jako próbkę odniesienia taką samą farbę nałożono na podłoże stali węglowej po jej uprzednim przygotowaniu papierem ściernym o gradacji 1000 i 600, oraz jej odtłuszczeniu acetonem. Próbka odniesienia została również poddana ekspozycji na źródło symulujące promieniowanie słoneczne. W wybranych odstępach czasowych badane powłoki poddano lokalnym pomiarom prądowym przy użyciu metody AFM, a otrzymane wyniki zostały porównane z tradycyjnymi badaniami impedancyjnymi.

4.1.1 Grubość powłoki

Grubości powłok zostały zmierzone przy użyciu miernika elektromagnetycznego Surfix (Phynix GmbH, Niemcy). Pomiar został wykonany w dziesięciu losowo wybranych miejscach na powierzchni badanych próbek. Następnie wyznaczono wartość średnią. Grubość powłoki PMMA wynosiła 20μm. W praktycznych zastosowaniach nie stosuje się powłok nawierzchniowych o tak niskiej grubości. Jednakże celem badań była możliwie szybka degradacja powłoki w celu określania zmian na powierzchni wywołanych promieniowaniem UV. W praktyce powłoki WPC stosowane są jako warstwy gruntowe w przemyśle stoczniowym, do ochrony silników turbin wiatrowych oraz do masztów, na których są mocowane jak również do ochrony tymczasowej. Z tego względu w celu zapewnienia prawidłowej ochrony przeciwkorozyjnej zaleca się stosowanie powłok o grubości około 80 μm (warstwy gruntowe) i 25 μm (ochrona tymczasowa). Tabela 3 przedstawia grubości zmierzone dla standardowej powłoki WPC oraz modyfikowanych powłok WPC.

Tabela 3. Grubości uzyskane dla standardowej powłoki WPC oraz powłok z dodatkiem nanocząstek o różnym udziale wagowym.

Udział wagowy nano- i mikrocząstek cynku	Grubość powłoki [μm]
100% pył cynkowy$_{d=6\text{-}9\mu m}$	74±2
95% pył cynkowy $_{d=6\text{-}9\mu m}$ / 5% cynk $_{d<50nm}$	89±5
90 % pył cynkowy $_{d=6\text{-}9\mu m}$ / 10% cynk $_{d<50nm}$	82±4
60 % pył cynkowy $_{d=6\text{-}9\mu m}$ / 40% cynk $_{d<50nm}$	74±2

4.2. Rodzaje degradacji

Symulacja środowiska naturalnego przyczyniającego się do obniżenia właściwości ochronnych powłok polegała na zastosowaniu agresywnych czynników takich jak promieniowanie UV oraz agresywnego chemicznie medium. Standardowa oraz modyfikowana nanocząstkami cynku powłoka WPC zostały poddane zanurzeniu w 3% roztworze chlorku sodu (NaCl), PMMA poddano degradacji pod wpływem promieniowania UV, podczas gdy zestaw powłokowy został eksponowany na wstępne oddziaływanie promieniowania UV, a następnie 3% roztworu NaCl.

4.2.1. Pod wpływem promieniowania UV

Powłoka PMMA została poddana działaniu promieniowania UV-C przy użyciu niskociśnieniowej próżniowej lampy rtęciowej (TUV 30W, Phillips) przez całkowity okres ekspozycji równy 920 h. Intensywność promieniowania UV-C o długości fali 200-280 nm emitowanego przez lampę była równa w przybliżeniu 3.6 W/m^2 w odległości 1 m od źródła promieniowania. UV-C wybrano jako środowisko degradacji dla powłoki PMMA w celu szybkiego uzyskania zmian na powierzchni, ze względu na fakt, iż jest to zakres promieniowania, który wywiera najbardziej szkodliwy wpływ na zdrowie człowieka i środowisko.

Dwuwarstwowy system powłokowy został poddany degradacji w komorze UVACUBE (UV Honle Technology, Niemcy) symulującej promieniowanie słoneczne (UV-A i UV-B). Intensywność promieniowania była kontrolowana w trakcie ekspozycji i wynosiła 50 mW/cm^2. Maksymalny okres ekspozycji wynosił 1000 h.

4.2.2. Degradacja pod wpływem zanurzenia w agresywnym medium

Jako czynnik degradujący zastosowano 3% roztwór NaCl. Roztwór ten, obok roztworu Harrison'a (3,5% $(NH_4)_2SO_4$, 0,5% NaCl) jest drugim najczęściej stosowanym elektrolitem w warunkach laboratoryjnych, przy czym należy zaznaczyć, iż jest on bardziej agresywny pod względem chemicznym. Zastosowanie 3% roztworu NaCl,

który ma na celu symulację korozji w warunkach morskich, pozwala dokonać klasyfikacji badanych powłok pod względem właściwości barierowych w stosunkowo krótkim czasie.

4.3. Metody mikroskopowe

Skaningowa mikroskopia elektronowa oraz mikroskopia sił atomowych zostały użyte w celu charakterystyki powierzchni powłoki WPC oraz systemu powłokowego. Dodatkowym elementem mikroskopu elektronowego jest spektrometr rentgenowski, który pozwolił na przeprowadzenie analizy chemicznej powierzchni powłok WPC. SEM i pomiary AFM w trybie przerywanym zostały zastosowane w celu zobrazowania rozmieszczenia cząstek pyłu cynkowego w żywicy epoksydowej. Zaproponowana została także metoda lokalnej oceny degradacji przykładowej powłoki nawierzchniowej oraz całego systemu powłokowego (standardowa powłoka WPC i powłoka poliuretanowa) opierająca się na technice AFM i pomiarach w trybie kontaktowym.

4.3.1. Skaningowa Mikroskopia Elektronowa

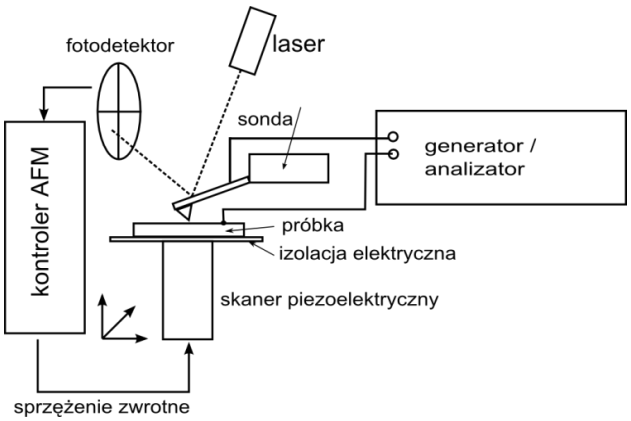
Mikroskopowe badania, które obejmowały charakterystykę powłok pigmentowanych cynkiem o różnym udziale wagowym mikro- oraz nanocząstek zostały zrealizowane przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego (Hitachi S3400N) przy napięciu przyspieszającym 20 kV (10 mm odległości roboczej) oraz przy pomocy przystawki do mikroanalizy rentgenowskiej (ang. *Energy Dispersive X-ray Electron Spectroscopy lub Energy Dispersive Spectroscopy* – EDX lub EDS). Otrzymano obrazy o powiększeniu 500, 1000 oraz 2000. Mikrografie o powiększeniu 2000, które zostały przedstawione w dalszej części pracy stanowią przykładowe mikrografie. Ponadto dokonano analizy składu pierwiastkowego wybranych fragmentów powierzchni powłok WPC stosując EDX. Próbki, których powierzchnie scharakteryzowano przy użyciu metody SEM poddane zostały także pomiarom elektrochemicznym w celu określenia zmiany właściwości ochronnych w wyniku zanurzenia w 3% roztworze NaCl.

4.3.2 Mikroskopia Sił Atomowych (AFM)

Pomiary AFM zostały zrealizowane przy użyciu mikroskopu sił atomowych firmy NT-MDT przedstawionego rys. 4.2.

Rys. 4.2. Mikroskop sił atomowych wykorzystywany do pomiarów.

Bezpośredni pomiar polega na zadaniu amplitudy sygnału napięciowego między tip ,a skanowaną powierzchnię, a następnie rejestracji sygnału prądowego. Pomiary wykonano przy użyciu tipu przewodzącego wykonanego z azotku krzemu i pokrytego warstwą platyny lub diamentu. Stała siłowa dźwigni oraz promień jej krzywizny wynosiły odpowiednio 0,01-0,5 N/m i 15-20 nm.



Rys. 4.3. Schemat mikroskopu AFM z systemem optycznym.

Na rys. 4.3 został pokazany schemat mikroskopu AFM połączonego z systemem optycznym.

4.3.2.1 Analiza chropowatości (nierówności)

W celu określenia zmian chropowatości powierzchni na skutek promieniowania UV zostały wyznaczone następujące parametry chropowatości w oparciu o oprogramowanie Nova software firmy (NT-MDT Co.):

(i) średnia chropowatość, S_a

$$S_a = \frac{1}{MN}\sum_{k=0}^{M-1}\sum_{l=0}^{N-1}\left|z(x_k, y_l) - \mu\right|; \tag{2.14}$$

gdzie średnia wysokość obrazu jest równa

$$\mu = \frac{1}{MN}\sum_{k=0}^{M-1}\sum_{l=0}^{N-1} z(x_k, y_l); \tag{2.15}$$

(ii) średnia kwadratowa, S_q

$$S_q = \sqrt{\frac{1}{MN}\sum_{k=0}^{M-1}\sum_{l=0}^{N-1}\left[z(x_k, y_l) - \mu\right]^2}. \tag{2.16}$$

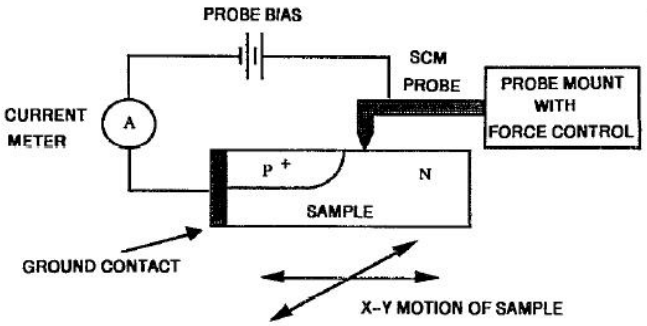
4.3.2.2 Tryb kontaktowy oraz tryb przerywany

Pomiary AFM wykonano w dwóch trybach: kontaktowym oraz przerywanym. Pomiary AFM w trybie przerywanym zostały zastosowane w celu zobrazowania rozmieszczenia cząstek pigmentu w żywicy epoksydowej. W rezultacie zarejestrowane zostały obrazy topograficzne w projekcji dwu- (2D) oraz trójwymiarowej (3D) oraz obrazy fazowe.

Zmiany topograficzne na powierzchni PMMA oraz systemu powłokowego (powłoka WPC – powłoka poliuretanowa) zostały uzyskane w trybie kontaktowym. Zmiany morfologiczne w postaci potencjalnych defektów zostały przedstawione na obrazach topograficznych w projekcji dwu- (2D) i trójwymiarowej (3D). Zastosowano tryb ciągłego skanowania powierzchni dla jednej, określonej częstotliwości. Ponadto zostały wykonane lokalne elektryczne pomiary prądowe obejmujące obrazowanie impedancyjne oraz pomiary stałoprądowe w wyniku których uzyskano obrazy zmienno- i stałoprądowe.

Obrazowanie impedancyjne wykonano wykorzystując sygnał pobudzenia w postaci sinusoidalnego sygnału napięciowego o amplitudzie 2 V oraz częstotliwości 2 kHz. Wybór amplitudy rzędu 2 V wynika z małego stosunku powierzchni kontaktu tip-badana powłoka, która charakteryzuje się wysokimi wartościami impedancji.

Podczas pomiarów stałoprądowych, których schemat przedstawiono na rys. 4.4 przykładane jest napięcie polaryzujące równe 10 V między przewodzącą igłę (tip), a podłoże stalowe, a następnie rejestrowany jest prąd stały w funkcji chwilowej lokalizacji tipu. Wszystkie badania AFM przeprowadzono bez zanurzenia w elektrolicie w trakcie wykonywania pomiaru.



Rys. 4.4. Schemat ilustrujący istotę pomiarów stałoprądowych przy użyciu AFM [184].

Następnym etapem badań było sprawdzenie czy istnieje korelacja między zmianami wywołanymi promieniowaniem UV, które ujawniły się na obrazach AFM, a wynikami pomiarów impedancyjnych w skali globalnej uzyskanymi dla badanych próbek.

4.4 Elektrochemiczna Spektroskopia Impedancyjna (EIS)

Tradycyjny pomiar EIS polega na zadaniu amplitudy napięciowego sygnału pobudzającego i rejestracji odpowiedzi prądowej. Pomiary impedancyjne przeprowadzono w układzie dwuelektrodowym oraz układzie trójelektrodowym. Układ trójelektrodowy został wykorzystany w pomiarach impedancyjnych powłoki epoksydowej wysokopigmentowanej cynkiem, podczas gdy układ dwuelektrodowy dla PMMA i systemu powłokowego. W przypadku powłok WPC zmiany impedancji były rejestrowane po wybranych czasach ekspozycji na 3% roztwór NaCl przez łączny okres około 220 h. System powłokowy poddano zanurzeniu w 3% roztworze NaCl na okres około 2000 h po uprzednio zakończonej ekspozycji na promieniowanie UV równej w przybliżeniu 1000 h. Otrzymane widma impedancyjne zostały zaprezentowane w układzie Nyquista i Bodego.

4.4.1 Układ trójelektrodowy

Badania impedancyjne epoksydowych powłok WPC w układzie trójelektrodowym zostały wykonane, aby określić wpływ obecności pigmentu cynkowego o różnej średnicy na właściwości elektrochemiczne powłok WPC. Ponadto przeprowadzano pomiary potencjału (E) w celu weryfikacji okresu ochrony katodowej standardowej oraz powłoki WPC o różnej zawartości nano- i mikrocząstek. Obie metody zostały zrealizowane z użyciem potencjostatu *Gamry Instrument Potentiostat/Galvanostat/REF 600*.

Rys. 4.5. Układ pomiarowy do badań impedancyjnych obejmujący potencjostat *Gamry Instrument Potentiostat/Galvanostat/REF 600*, komputer oraz celkę pomiarową.

Na rys. 4.5 został przedstawiony układ pomiarowy do badań impedancyjnych obejmujący dodatkowo komputer oraz celkę pomiarową. Pomiary impedancyjne zostały przeprowadzone w zakresie częstotliwości 90 kHz – 0,01 Hz przy amplitudzie sinusoidalnego sygnału pobudzenia równego 10mV. Wyznaczono dziesięć punktów częstotliwościowych na dekadę do wartości 0,1 Hz. W skład 3 - elektrodowego układu wchodziła badana próbka stanowiąca elektrodę pracującą. Siatka platynowa pełniła rolę elektrody pomocniczej, podczas gdy elektroda Ag/AgCl w roztworze $0{,}5\frac{mol}{dm^3}$ NaCl została użyta jako elektroda odniesienia. Potencjał elektrody wynosił +0,26 V względem standardowej elektrody wodorowej (ang. *Standard Hydrogen Electrode* - SHE) w temperaturze 24(±1)°C. Pomiary impedancji zostały przeprowadzone w trybie potencjostatycznym: za każdym razem przez około 1 h przed pomiarem EIS mierzono potencjał korozyjny, po czym przy wyznaczonym po tym czasie potencjale realizowano właściwy pomiar impedancyjny. Otrzymane wyniki zostały przedstawione w postaci widm impedancyjnych w formie wykresów Nyquista.

4.4.2 Układ dwuelektrodowy

Pomiary impedancyjne w układzie dwuelektrodowym zostały przeprowadzone w celu weryfikacji czy oddziaływanie promieniowania UV, lub promieniowania UV i 3% roztworu NaCl wpłynęło na obniżenie właściwości barierowych PMMA i zestawu powłokowego. Biorąc pod uwagę wysoką rezystancję badanego systemu, mamy do czynienia ze znacznym spadkiem napięć na powłoce, która może być traktowana jako układ liniowy. Pomiary impedancyjne zrealizowano w zakresie częstotliwości od 1 MHz do 0,1 Hz stosując napięciowy sygnał pobudzenia

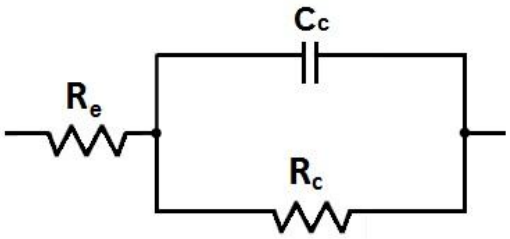
o amplitudzie 120 mV. Jednocześnie wyznaczono dziesięć punktów częstotliwościowych na dekadę częstotliwości. Pomiary impedancyjne zostały przeprowadzone przy użyciu analizatora transmitancji Schlumberger1255 połączonego z przystawką wysokoimpedancyjną Atlas 9181 oraz komputerem klasy XT nadzorującego pomiary impedancyjne i rejestrującego wyniki.

Naczynie pomiarowe zostało umieszczone w uziemionej klatce Faraday'a w celu odizolowania zakłóceń z otoczenia. W skład układu dwuelektrodowego wchodziła elektroda pomocnicza (ang. *counter electrode - CE*) w postaci siatki platynowej oraz elektroda pracująca (ang. *working electrode - WE*), którą stanowiło:

(i) żelazo ARMCO pokryte PMMA (obszar powierzchni badanej wynosił 0,0025 cm^2);

(ii) oraz stal węglowa pokryta systemem powłokowym, w skład którego wchodziła powłoka epoksydowa WPC oraz powłoka poliuretanowa (obszar powierzchni badanej wynosił 4.5 cm^2).

Widma impedancyjne, zarejestrowane po wybranych czasach oddziaływania promieniowania UV na PMMA zostały przedstawione w formacie Nyquista. W celu uzyskania informacji o charakterze ilościowym o stanie powłoki dane impedancyjne poddano analizie stosując elektryczny obwód zastępczy przedstawiony na rys. 4.6. W rezultacie otrzymano następujące parametry elektryczne: rezystancję elektrolitu (Re), pojemność powłoki (Cc) oraz rezystancję powłoki (Rc).



Rys. 4.6. Elektryczny obwód zastępczy do analizy danych eksperymentalnych uzyskanych dla powłoki PMMA na żelazie ARMCO.

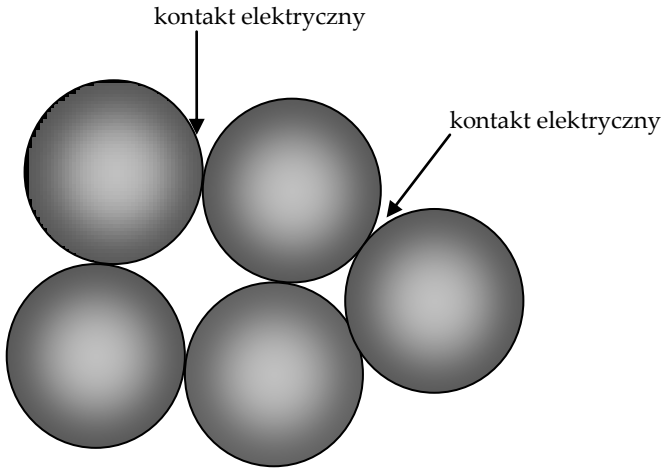
Widma impedancyjne, zarejestrowane po wybranych czasach oddziaływania promieniowania UV oraz 3% roztworu NaCl na system powłokowy zostały przedstawione w układzie Nyquista oraz Bodego.

5. Wyniki i dyskusja

5.1. Optymalizacja powłoki wysokopigmentowanej cynkiem (WPC) oraz wpływ elektrolitu na jej właściwości ochronne

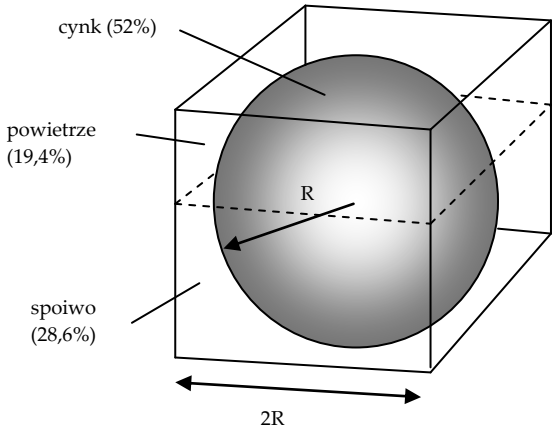
Wyniki dotyczące optymalizacji powłoki epoksydowej wysokopigmentowanej cynkiem (WPC) poddanej działaniu 3% roztworu NaCl, które zostały przedstawione w tym podrozdziale stanowią także temat publikacji w *Corrosion Science* [185].

Istotą skutecznej ochrony podłoża stalowego przez powłoki WPC jest kontakt elektryczny między metalicznymi cząstkami cynku, jak również między cząstkami cynku, a podłożem stalowym. Wolne przestrzenie znajdujące się między cząstkami pyłu cynkowego wypełnione żywicą lub powietrzem mogą pogarszać kontakt między nimi. Z drugiej strony jednak ich obecność jest niezbędna, gdyż są to ścieżki, którymi elektrolit penetruje powłokę i zapewnia jej odpowiednie przewodnictwo. Jednym z rozwiązań stosowanych w ostatnich latach prowadzących do poprawy kontaktu elektrycznego jest dodatek przewodzących zamienników. W przypadku powłoki zawierającej pył cynkowy w postaci sferycznej kontakt elektryczny miedzy cząstkami pigment jest możliwy tylko w pojedynczych miejscach. Rys. 5.1 ilustruje rozmieszczenie sferycznego pigmentu cynkowego w żywicy.



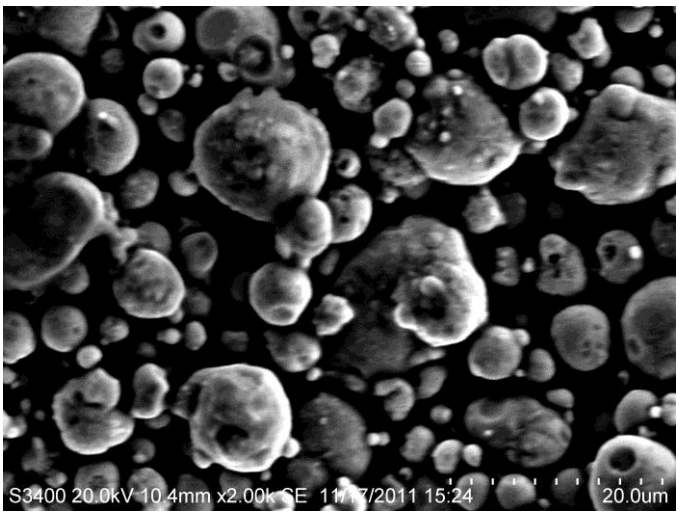
Rys. 5.1. Rozmieszczenie pyłu cynkowego w żywicy, ilustrujące pojedyncze miejsca kontaktu [185].

Zakładając, że w suchej powłoce znajduje się wagowo 92% pyłu cynkowego, jego cząstki zajmują tylko 52% całkowitej objętości farby. Nie przewodzące spoiwo epoksydowe zajmuje 28,6% objętości farby, podczas gdy reszta, czyli 19,4% jest wypełniona przez powietrze. Udział objętościowy poszczególnych składników farby został zilustrowany na rys. 5.2.



Rys. 5.2. Procentowy udział objętościowy pyłu cynkowego, powietrza oraz żywicy w epoksydowej powłoce WPC zawierającej 92% wag. pyłu cynkowego w powłoce suchej [185].

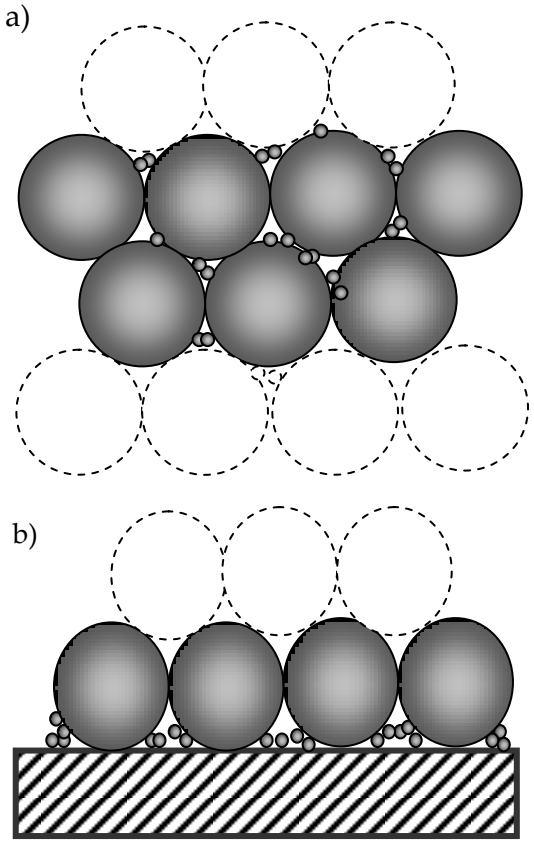
Na podstawie powyższych rozważań można stwierdzić, iż kontakt między sferycznymi mikrocząstkami cynku stanowi istotne kryterium zapewnienia ochrony podłoża na drodze ochrony katodowej powłok WPC. Potwierdza to mikrografia SEM ilustrująca standardową powłokę WPC o zawartości 92% wag. pyłu cynkowego, która została przedstawiona na rys. 5.3.



Rys. 5.3. Mikrografia SEM uzyskana dla standardowej powłoki WPC (d=6-9μm) przed ekspozycją na 3% roztwór NaCl [185].

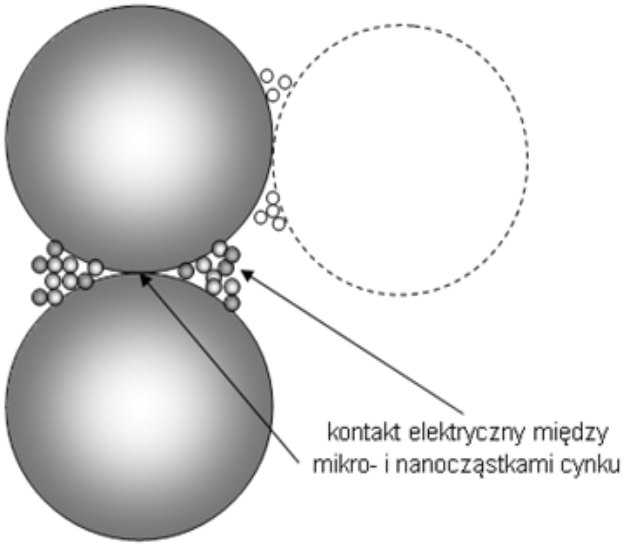
Na rys. 5.3 można zaobserwować ograniczony kontakt między sferycznymi cząstkami pyłu cynkowego lub jego brak. Nawet nieznaczne utlenienie powierzchni cząstek cynku prowadzi do szybkiej utraty kontaktu elektrycznego. Obecność pojedynczego kontaktu miedzy sąsiadującymi cząstkami cynku stanowi wadę tego rodzaju powłok w aspekcie ochrony opartej na mechanizmie ochrony katodowej. Wynika z tego zatem potrzeba uzyskania dodatkowego kontaktu elektrycznego, która może zostać zrealizowana poprzez dodatek mniejszych, przewodzących cząstek.

W związku z tym podjęta została próba wykorzystania w tym celu nanocząstek cynku. Rys. 5.4 ilustruje powłokę WPC, w której nanocząstki cynku wypełniają wolne przestrzenie między mikrocząstkami cynku oraz między mikrocząstkami cynku, a podłożem stalowym.

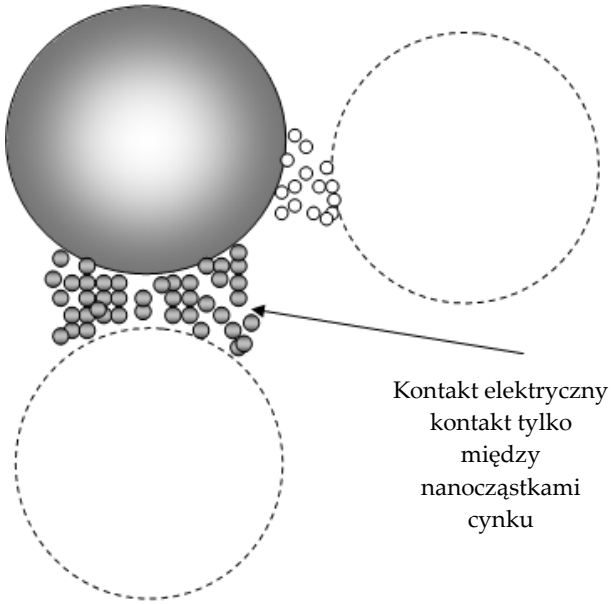


Rys. 5.4. Idea wykorzystania nanocząstek cynku w celu utworzenia dodatkowego kontaktu elektrycznego między mikrocząstkami cynku w głębi powłoki (a) oraz na granicy podłoże-powłoka (b) [185].

(a)



(b)



Rys. 5.5 Ideowy schemat sytuacji, kiedy farba modyfikowana jest niewielką frakcją nanocząstek cynku (< 19.4% obj.) (a) i frakcją nanocząstek cynku przekraczającą > 19.4% obj. (b), w przypadku farb/powłok WPC [185].

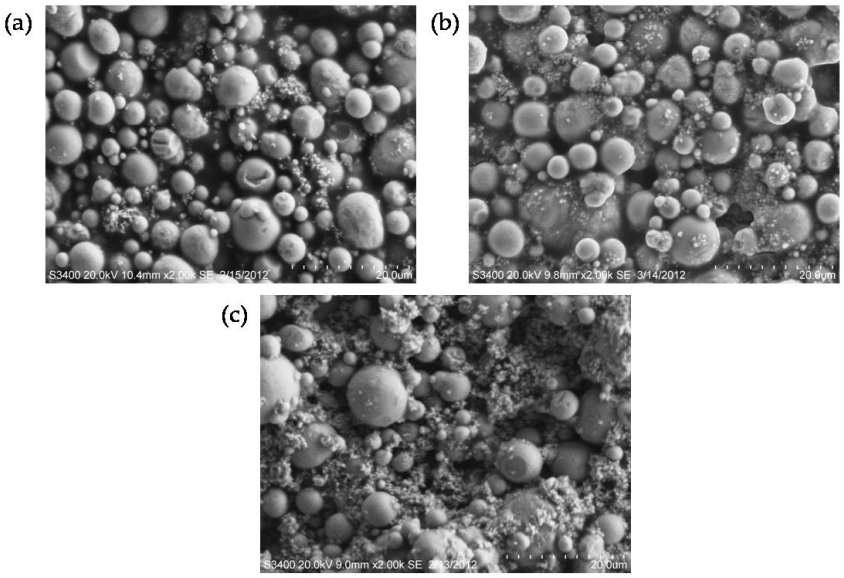
Na rys. 5.5 przedstawiono efekt zastąpienia niewielkiej ilości standardowego pyłu cynkowego nanocząstkami cynku. W odniesieniu do powyższych rozważań wprowadzenie niewielkiej frakcji nanocząstek (< 19.4% obj.) może okazać się na tyle efektywne, aby poprawić kontakt elektryczny. Wyższa zawartość nanocząstek cynku niż 19,4% może skutkować separacją mikrocząstek cynku, prowadząc jednocześnie do utraty kontaktu elektrycznego pomiędzy mikrocząstkami, a tym samym do obniżenia skuteczności ochrony katodowej, rys. 5.5 b. Skłonność do tworzenia aglomeratów nanocząstek cynku może okazać się w tym przypadku zaletą umożliwiając wzrost ścieżek przewodzenia między mikrocząstkami cynku. Ponadto zastąpienie niewielkiej ilości standardowego pyłu cynkowego jego zamiennikiem w postaci nano nie powinno znacznie wpływać na przygotowanie powłoki, a jej właściwości (mechaniczne i elektrochemiczne) powinny pozostać takie same na dalszym etapie eksploatacji.

Wykonano modyfikację epoksydowych powłok WPC przez zastosowanie określonej frakcji (5% wag., 10% wag., 40% wag.) nanocząstek cynku w miejsce standardowego pyłu cynkowego. Jednocześnie zbadano, czy owa modyfikacja wpływa na wydłużenie okresu ochrony katodowej stanowiącego pierwszy etap mechanizmu działania powłok WPC. W celu określenia wpływu różnej zawartości nano- oraz mikrocząstek cynku zawartych w powłoce epoksydowej zostały zastosowane podstawowe metody elektrochemiczne tj. EIS oraz pomiary potencjału korozyjnego. Ponadto użyte zostały metody mikroskopowe m. in. AFM oraz SEM w celu zobrazowania rozmieszczenia mikro- oraz nanocząstek w żywicy epoksydowej.

5.1.1 Rozmieszczenie pyłu cynkowego w formie nano- oraz mikrocząstek w żywicy epoksydowej

W celu lepszego zobrazowania powierzchni powłok WPC o różnej zawartości mikro- oraz nanocząstek cynku wykonano mikrografie SEM.

Rys. 5.3 oraz 5.6 a-b przedstawiają obrazy SEM dla standardowej powłoki WPC oraz powłoki o zawartości 5% wag. oraz 10% wag. nanocząstek cynku przed ekspozycją na 3% roztwór NaCl. W celu zapewnienia zadowalającej ochrony katodowej w początkowym etapie ekspozycji wymagany jest kontakt elektryczny między cząstkami cynku, a podłożem (stal) oraz między samymi cząstkami. Cel ten może zostać osiągnięty poprzez zastosowanie wysokiej zawartość pyłu cynkowego w powłoce. Na rys. 5.3 możemy zaobserwować przestrzenie, które wskazują na brak kontaktu elektrycznego między cząstkami pigmentu w niektórych miejscach w obrębie powłoki. Miejsca te są nie przewodzące, prawdopodobnie wypełnione żywicą epoksydową lub powietrzem. Poprzez wypełnienie właśnie tych przestrzeni mniejszymi cząstkami w postaci nanocząstek cynku, wśród których niektóre częściowo utworzyły tzw. aglomeraty, powstały dodatkowe ścieżki przewodzenia między mikrocząsteczkami cynku. Efekt ten można zaobserwować na rys. 5.6 a-b, ilustrującej powierzchnię powłoki WPC o zaw. 5% wag. oraz 10% wag. kolejno nanocząstek cynku.



Rys. 5.6. Mikrografia SEM przedstawiająca powłokę WPC o różnej zawartości mikro- oraz nanocząstek (a) 95% $Zn_{d=6\text{-}9\ \mu m}$, 5%$Zn_{d<50nm}$ (b) 90% $Zn_{d=6\text{-}9\ \mu m}$, 10% $Zn_{d<50nm}$,(c) 60% $Zn_{d=6\text{-}9\ \mu m}$, 40% $Zn_{d<50nm}$ przed ekspozycją na 3% roztwór NaCl.

Rys. 5.6 c ukazuje powierzchnię powłoki WPC o zawartości 40% wag. nanocząstek cynku. Podobnie jak w przypadku rys. 5.6 a-b na powierzchni również tworzą się tzw. aglomeraty nanocząstek cynku, jednakże w tym przypadku powodują separację większych cząstek cynku o średnicy 6-9 μm. W efekcie może to prowadzić do ograniczonego kontaktu elektrycznego, a ostatecznie do skrócenia okresu ochrony katodowej.

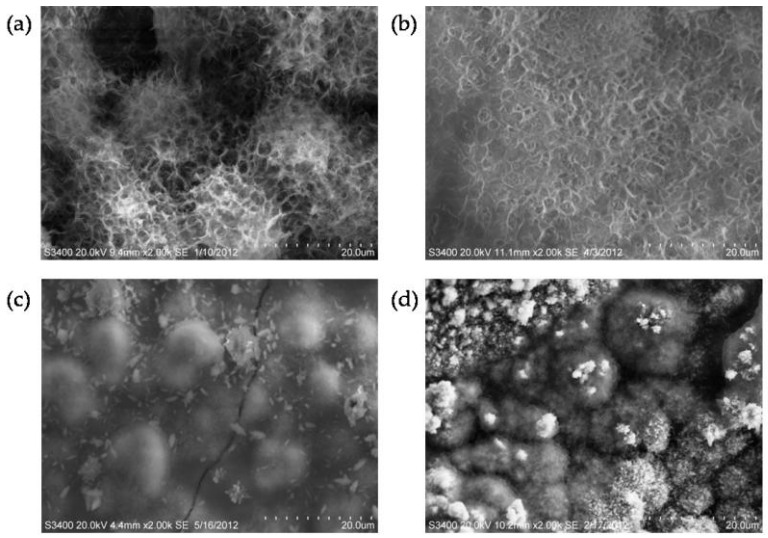
W celu uzyskania ilościowej informacji dotyczącej obecności potencjalnych pierwiastków na powierzchni powłoki WPC przed oraz po zanurzeniu w 3% roztworze NaCl została wykonana analiza EDX. Tabela 4 prezentuje wyniki dla powłok WPC o różnej zawartości nano i mikrocząstek cynku przed ekspozycją na elektrolit. Obejmują one średnie wartości składu wagowego oraz atomowego zidentyfikowanych pierwiastków na powierzchni powłok, które stanowiły punkt odniesienia w porównaniu z danymi uzyskanymi po zakończonym eksperymencie.

Na podstawie analizy EDX przeprowadzonej przed ekspozycją w roztworze stwierdzono w każdym przypadku obecność węgla, tlenu oraz cynku na powierzchni. Biorąc pod uwagę procentowy udział wagowy i atomowy zawartość cynku była najwyższa. Niewielkie różnice w udziale wagowym oraz atomowym dla cynku mogą być związane z losowymi odchyleniami i pozostają w przedziale miedzy 76%, a 89%. Nieznaczna obecność tlenu na powierzchni powłoki może wynikać z początkowego procesu utlenienia cząstek cynku na skutek kontaktu z tlenem czy wilgocią.

Tabela 4. Procentowy skład wagowy oraz atomowy poszczególnych pierwiastków na powierzchni powłoki WPC o zawartości 5% wag., 10% wag. oraz 40% wag. nanocząstek cynku przed ekspozycją na roztwór 3% roztworu NaCl.

Skład	100% $Zn_{d=6-9\,\mu m}$		95% $Zn_{d=6-9\,\mu m}$, 5%$Zn_{d<50nm}$		90% $Zn_{d=6-9\,\mu m}$, 10%$Zn_{d<50nm}$		60% $Zn_{d=6-9\,\mu m}$, 40%$Zn_{d<50nm}$	
	Wag.%	Atom%	Wag.%	Atom%	Wag.%	Atom%	Wag.%	Atom%
C	7,37	26,49	17,85	49,09	10,35	35,10	7,54	28,62
O	6,08	16,39	6,03	12,45	4,69	11,94	3,20	9,11
Zn	86,55	57,13	76,12	38,46	84,96	52,96	89,27	62,27

Na skutek oddziaływania 3% roztworu NaCl cynk zaczyna się roztwarzać chroniąc podłoże stalowe w sposób katodowy. W trakcie ekspozycji tworzy się warstwa produktów korozji, prawdopodobnie tlenków lub/i wodorotlenków cynku. Rys. 5.7 ukazuje zmianę powierzchni standardowej powłoki WPC i powłok z udziałem 5% wag., 10% wag. i 40% wag. nanocząstek cynku pod wpływem działania elektrolitu. W wyniku ekspozycji standardowej powłoki WPC (rys. 5.7 a) oraz powłoki modyfikowanej nanocząstkami cynku w ilości 5 wag.% (rys. 5.7 b) powstała nieregularna warstwa produktów korozji. Wyraźne granice cząstek pigmentu cynku widoczne na obrazach SEM uzyskanych przed zanurzeniem (rys. 5.3, rys. 5.6) przybrały charakter „igiełkowatej" struktury.



Rys. 5.7. Mikrografia SEM przedstawiająca powłokę WPC zawierającej wyłącznie (a) 100% wag. $Zn_{d=6-9\,\mu m}$ oraz o różnej zawartości mikro- oraz nanocząstek: (b) 95% $Zn_{d=6-9\,\mu m}$, 5%$Zn_{d<50nm}$, (c) 90% $Zn_{d=6-9\,\mu m}$, 10% $Zn_{d<50nm}$, (d) 60% $Zn_{d=6-9\,\mu m}$, 40% $Zn_{d<50nm}$ po ok. 220 h w zanurzeniu.

Odmienny charakter zmian morfologicznych na powierzchni powłoki z dodatkiem 10% wag. nanocząstek cynku wynika z rys. 5.7 c, na którym możemy zaobserwować stosunkowo jednolitą powłokę z dostrzegalnymi cząstkami cynku na jej powierzchni. Powłoka WPC o zawartości 40% wag. nanocząstek cynku przedstawiona na rys. 5.7 d pokryła się zwartą warstwą produktów korozji, z której można wyodrębnić zarys cząstek pigmentu na powierzchni. Tabela 5 przedstawia wyniki analizy EDX przeprowadzonej po około 220 h zanurzenia w 3% roztworze NaCl. Otrzymane wyniki wskazują na wzrost zawartości tlenu oraz spadek zawartości cynku na powierzchni standardowej powłoki WPC oraz powłoki z dodatkiem 5% wag. nanocząstek cynku po zakończonej ekspozycji.

Tabela 5. Procentowy skład wagowy oraz atomowy pierwiastków wykrytych na powierzchni powłoki o różnej zawartości nano- oraz mikrocząstek cynku uzyskanych w wyniku analizy EDX po ekspozycji na 3% NaCl.

Element	100% $Zn_{d=6-9\,\mu m}$		95% $Zn_{d=6-9\,\mu m}$, 5%$Zn_{d<50nm}$		90% $Zn_{d=6-9\,\mu m}$, 10%$Zn_{d<50nm}$		60% $Zn_{d=6-9\,\mu m}$, 40%$Zn_{d<50nm}$	
	Wag.%	At.%	Wag.%	At.%	Wag.%	At.%	Wag.%	At.%
C	7,01	20,27	2,06	5,77	-	-	3,89	10,70
O	17,43	37,82	27,51	57,72	20,24	50,32	25,92	53,54
Cl	3,48	3,41	0,52	0,49	1,09	1,22	0,67	0,63
Fe	0,61	0,38	-	-	-	-	-	-
Zn	71,23	37,82	69,74	35,82	77,81	47,35	69,51	35,13

Im dłuższy czas zanurzenia powłoki, tym więcej produktów utlenienia cynku lub/i żelaza tworzy się na jej powierzchni. Zatem wraz ze wzrostem zawartości tlenu oraz detekcją innych pierwiastków na powierzchni takich jak chlor i żelazo można przypuszczać, iż cynk został częściowo zużyty, tworząc tlenek cynku. Może to być także przyczyną niższej zawartości cynku standardowej i modyfikowanej powłoki WPC poddanej degradacji w 3% roztworze NaCl w porównaniu ze stanem powierzchni przed eksperymentem (Tabela 4). Jednocześnie zarówno w przypadku standardowej jak i modyfikowanej powłoki WPC w wyniku analizy EDX została zaobserwowana wyższa zawartość tlenu. Należy zaznaczyć, iż najwyższa zawartość tlenu została odnotowana dla powłoki WPC o zawartości 5% wag. nanocząstek cynku równej około 27,5% wag. oraz 57,7% at..

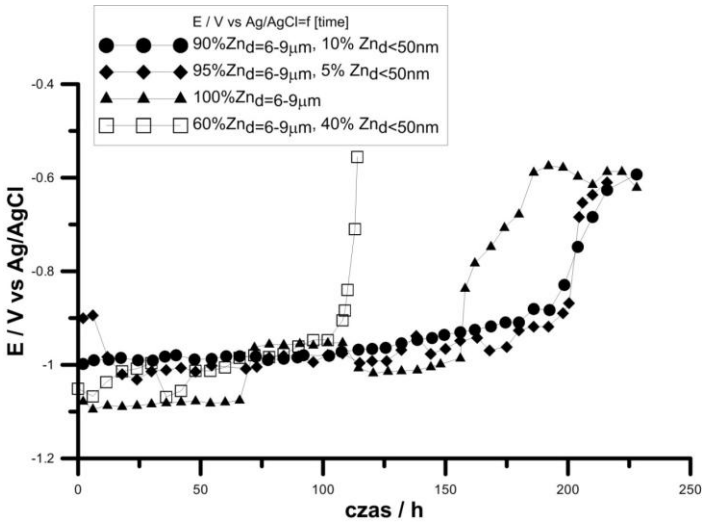
Warto zwrócić uwagę, iż wyniki analizy EDX ujawniły obecność żelaza tylko na powierzchni standardowej powłoki WPC. Brak obecności żelaza w przypadku modyfikowanych powłok WPC pozwala przypuszczać, iż powłoki o zawartości 5% wag., 10% wag. i 40% wag. nanocząstek cynku są na etapie, w którym dominuje jeszcze

skuteczna ochrona katodowa. Inną możliwością jest także fakt, iż powłoka może chronić podłoże (stal) na drodze ochrony barierowej poprzez szczelną warstwę produktów korozji. Badania elektrochemiczne były niezbędne na tym etapie w celu weryfikacji czy wykrycie żelaza na powierzchni standardowej powłoki WPC jest związane z zakończeniem okresu ochrony katodowej.

W celu zbadania czy modyfikacja standardowej powłoki WPC przy użyciu niewielkiej frakcji nanocząstek poprawia przewodnictwo elektryczne powłoki zastosowano pomiary elektrochemiczne.

5.1.2 Pomiary potencjału

Pomiary potencjału zostały wykonane, aby zbadać, w jaki sposób dodatek nanocząstek cynku wpływa na okres ochrony katodowej powłok WPC. Źródła literaturowe podają, że zmiana potencjału silnie zależy od stosunku powierzchni aktywnej cynku do powierzchni stali reprezentującej odpowiednio obszary anodowe oraz obszary katodowe [69]. Rys. 5.8 przedstawia zmiany potencjału zarejestrowane dla standardowej powłoki WPC (100% $Zn_{d=6\text{-}9\mu m}$) oraz dla powłok o zawartości 5% wag., 10% wag. oraz 40% wag. nanocząstek, po zanurzeniu w 3% roztworze NaCl, w okresie około 220 h.



Rys. 5.8. Zmiany potencjału standardowej powłoki WPC oraz powłok o zawartości 5% wag., 10% wag. oraz 40% wag. nanocząstek w trakcie zanurzenia w 3% roztworze NaCl [185].

W przypadku standardowej powłoki WPC, wartość potencjału w początkowym etapie zanurzenia jest równa około -1,1 V(Ag/AgCl) i pozostaje na zbliżonym poziomie przez pierwsze 75 h. W tym czasie wartość parametru E nieznacznie wzrasta osiągając wartość -1 V(Ag/AgCl), po czym ponownie obniża się

25 h później osiągając wartość potencjału bliską -1,05 V(Ag/AgCl). Następnie po upływie 156 h zanurzenia potencjał zaczyna się zmieniać w kierunku bardziej dodatnich wartości równych -0,68 V(Ag/AgCl) i pozostaje na tym poziomie do końca ekspozycji (220 h). Wzrost potencjału w kierunku typowym dla potencjału metalicznego żelaza pozostaje w zgodzie w wynikami otrzymanymi w wyniku analizy EDX (Tabela 5), która wskazała na obecność żelaza na powierzchni standardowej powłoki WPC.

Odmienny trend ilustrujący zmiany potencjału przedstawiają powłoki WPC o zawartości 5% wag.% i 10% wag. nanocząstek cynku. W przypadku powłoki zawierającej 5% wag. można zaobserwować spadek potencjału w trakcie pierwszych 25 h. Na tym etapie dodatek nanocząstek zwiększa powierzchnię aktywną, co może przyczyniać się do łatwiejszego dostępu elektrolitu do powierzchni cząstek pigmentu. Przez następne 150 h ekspozycji wartość potencjału utrzymuje się na podobnym poziomie osiągając wartości potencjału około -1 V(Ag/AgCl). Krótki okres stabilizacji potencjału określany w literaturze jako „*transition time*" możemy zaobserwować między 175 h, a 190 h, po których następuje gwałtowny wzrost w stronę bardziej dodatnich wartości potencjału charakterystycznych dla metalicznego żelaza i bliskich w przybliżeniu -0,6 V(Ag/AgCl).

Mniej gwałtowny charakter zmian potencjału został przedstawiony na rys. 5.8 dla powłoki WPC o zawartości 10% wag. nanocząstek cynku. Niemalże stała wartość potencjału zbliżona do -1 V(Ag/AgCl) utrzymuje się przez prawie pierwsze 125 h z niewielkim wzrostem przez następne 50 h zanurzenia w elektrolicie. Następnie potencjał zaczyna wzrastać gwałtownie w stronę wartości potencjału bardziej dodatnich osiągając w przybliżeniu -0,6 V(Ag/AgCl) po zakończeniu ekspozycji.

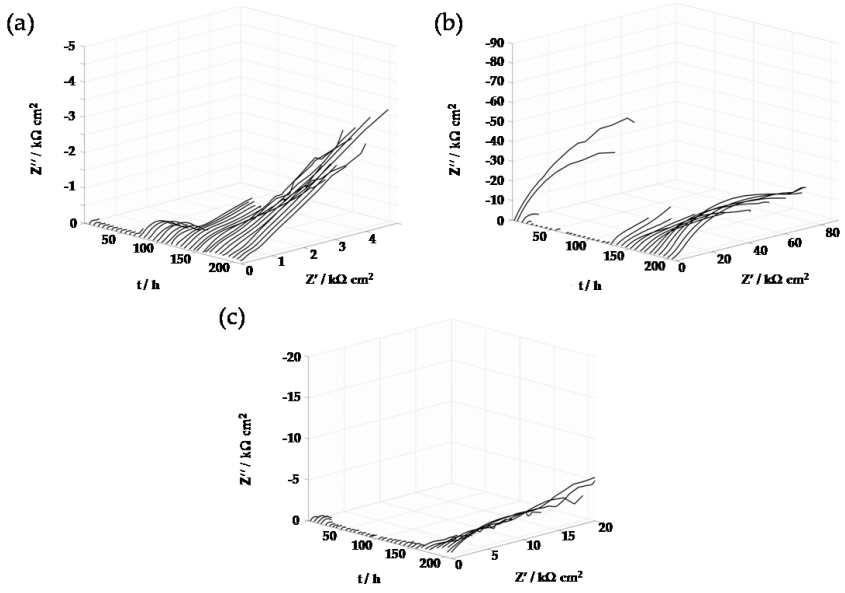
Przypuszczenie, iż zbyt wysoka ilość nanocząstek cynku może pogorszyć kontakt elektryczny między mikrocząstkami pigmentu odzwierciedla krzywa potencjału dla powłoki WPC o zawartości 40% wag. nanocząstek cynku. Z rys. 5.8 wynika, iż w przypadku tej powłoki okres ochrony katodowej był najkrótszy. Mimo, iż potencjał był bliski potencjałowi cynku i równy około -1 V(Ag/AgCl), po upływie 100 h nastąpił drastyczny wzrost w stronę wartości potencjału typowych dla żelaza.

Spadek wartości potencjału zaobserwowany dla powłoki WPC z dodatkiem 5% wag. nanocząstek cynku może być efektem wzrostu aktywnej powierzchni cynku w stosunku do powierzchni stali w związku z penetrowaniem powłoki przez elektrolit. Z kolei stabilny potencjał bliski wartości -1 V utrzymujący się przez pierwsze 175 h ekspozycji powłoki o zawartości 10% wag. nanocząstek cynku pozwala przypuszczać, iż istnieje wystarczający kontakt elektryczny między cząstkami cynku. Ponadto dodatek niewielkiej ilości nanocząstek cynku (5% wag. i 10% wag.) umożliwia utrzymanie potencjału w zakresie ochrony katodowej przez dłuższy okres czasu zanurzenia w porównaniu ze standardową powłoką WPC oraz powłoką o zawartości 40% wag. nanocząstek cynku. Pył cynkowy (d=6-9 μm) ulegając korozji przyczynił się do utraty kontaktu elektrycznego między cząstkami pigmentu zatrzymując mechanizm ochrony katodowej. Najkrótszy okres ochrony katodowej został odnotowany w przypadku powłoki zawierającej 40% wag. nanocząstek cynku. Wiąże się on z utratą kontaktu elektrycznego między mikrocząstkami cynku w wyniku dodania frakcji

nanocząstek przekraczającej teoretyczną wartość odnoszącą się do wolnej przestrzeni wypełnionej powietrzem (19,4%). Otrzymane wyniki sugerują, iż podczas etapu, w którym modyfikowana powłoka WPC chroni na drodze ochrony katodowej najpierw zużyciu ulegają nanocząstki cynku. W momencie zużycia nanocząstek swoje działanie kontynuują mikrocząstki pigmentu. W ten sposób nanocząstki cynku wpływają na przedłużenie pierwszego etapu, w którym układ cynk-żelazo działa na zasadzie ogniwa galwanicznego chroniąc podłoże stali.

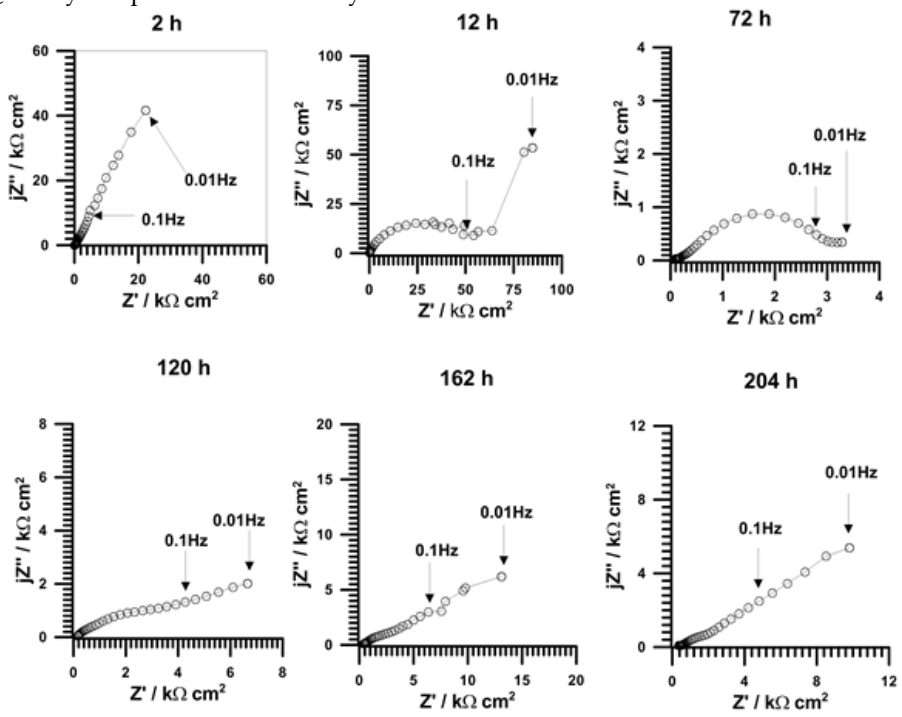
5.1.3 Badania EIS

EIS wykorzystano, aby w sposób bardziej szczegółowy zbadać właściwości elektrochemiczne oraz mechanizm działania powłok WPC pod wpływem zanurzenia w 3% roztworze NaCl przez łączny okres około 220 h. Rys. 5.9 a - c ilustruje widma impedancyjne w projekcji trójwymiarowej (3D) dla standardowej powłoki WPC oraz jej zamiennika z dodatkiem niewielkiej frakcji nanocząstek cynku (5% wag. i 10% wag.). Pojedyncze widmo nie jest w stanie dostarczyć informacji na temat zmian zachodzących w danym układzie. Ponadto różnica rzędu wielkości impedancji mieści się w przedziale od kilku do kilkudziesięciu kΩ, co uniemożliwia prezentacje danych w tradycyjnej dwuwymiarowej projekcji w układzie Nyquista. Widma zamieszczone na rys. 5.9, które pozwalają obserwować charakter zmian w trakcie łącznego czasu 220 h ekspozycji mają charakter poglądowy.



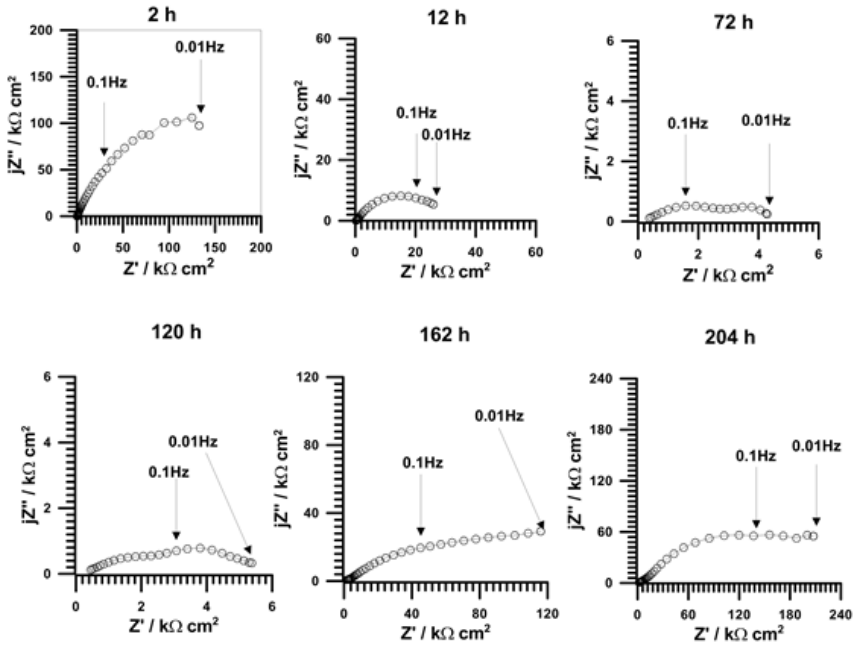
Rys. 5.9. Zmiany impedancji zarejestrowane dla epoksydowej powłoki WPC o zawartości (a) 100% wag. $Zn_{d=6\text{-}9\mu m}$, (b) 95% wag. $Zn_{d=6\text{-}9\mu m}$, 5% wag. $Zn_{d<50nm}$, (c) 90% wag. $Zn_{d=6\text{-}9\mu m}$, 10% wag. $Zn_{d<50nm}$ po około 220 h ekspozycji na 3% roztwór NaCl.

Najbardziej reprezentatywne widma impedancyjne w układzie Nyquista, które zostały wybrane dla poszczególnych etapów ochrony zapewnianej przez standardową powłokę WPC oraz powłoki o zawartości 5% wag. i 10% wag. nanocząstek cynku przedstawiono na rys. 5.10 – 5.12.



Rys. 5.10. Widma impedancyjne otrzymane dla standardowej powłoki WPC po 2 h, 12 h, 72 h, 120 h, 162 h oraz 204 h zanurzenia w 3% roztworze NaCl.

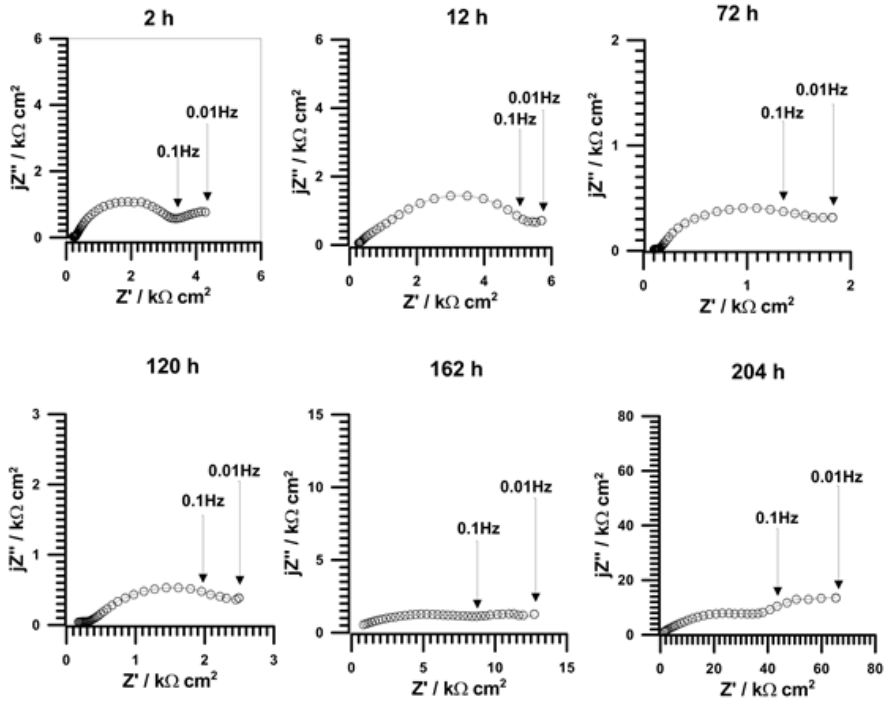
Jak wynika z rys. 5.10 widma uzyskane w przeciągu pierwszych 72 h ekspozycji mają kształt półokręgu w zakresie wysokich częstotliwości oraz ujawniającej się impedancji dyfuzyjnej w zakresie niskich częstotliwości. Można przypuszczać, iż pierwsza stała czasowa w postaci półokręgu jest związana z procesem roztwarzania pyłu cynkowego zawartego w powłoce, a druga stała czasowa wskazuje na ograniczenia reakcji w głębi powłoki wskutek tworzenia się produktów korozji. Przy wydłużaniu czasu zanurzenia zaczyna dominować impedancja Warburga. Po 120 h ekspozycji oprócz półokręgu w zakresie wysokich częstotliwości można zaobserwować wzrost rezystancji dyfuzyjnej, który wskazywałby na uszczelnianie porów w powłoce.



Rys. 5.11. Widma impedancyjne otrzymane dla powłoki WPC o zawartości 5% wag. nanocząstek cynku po 2 h, 12 h, 72 h, 120 h, 162 h oraz 204 h zanurzenia w 3% roztworze NaCl.

Zmiany impedancji dla powłoki WPC o zawartości 5% wag. nanocząstek cynku po wybranych czasach ekspozycji w 3% NaCl przez łączny okres około 220 h zostały przedstawione na rys. 5.11. W początkowym etapie zanurzenia obserwuje się wysokie wartości impedancji w granicach 100 kΩ cm^2. Może to być związane z niewystarczającym zwilżeniem powłoki przez elektrolit. W tym czasie następuje penetracja powłoki przez elektrolit, zwiększając tym samym powierzchnie aktywną cynku. Im więcej elektrolitu jest zaabsorbowane przez powłokę tym więcej cząstek cynku ulega roztwarzaniu. W rezultacie następuje obniżenie impedancji, która osiąga wartość bliską kilku kΩ cm^2 po 72 h. W tym okresie czasu zmniejsza się impedancja powłoki, przy czym oprócz niewielkiego półokręgu w zakresie wysokich częstotliwości pojawia się druga stała czasowa związana z impedancją dyfuzyjną. Może to sugerować wzrost porowatości w powłoce. Po 120 h zanurzenia nadal obserwujemy „spłaszczony" półokrąg w zakresie wysokich częstotliwości oraz impedancję związaną z procesem dyfuzji w zakresie niskich częstotliwości, przy czym impedancja wzrasta. Takie zachowanie może wynikać ze zmniejszającej się powierzchni aktywnej cynku, czemu towarzyszy coraz większa ilość produktów korozji cynku. Istnieje korelacja zmian impedancyjnych dla powłoki WPC o zawartości 5% wag., a wzrostem potencjału w stronę wartości bardziej dodatnich, rys. 5.11. W odniesieniu do rys. 5.8, potencjał rośnie w stronę wartości bardziej dodatnich wolniej w porównaniu ze standardową powłoką WPC. Mimo, iż po około

210 h ekspozycji powłoki WPC zawierającej 5% wag. nanocząstek cynku na 3% roztwór NaCl potencjał osiąga wartość równą około -0,6 V(Ag/AgCl) zbliżoną do potencjału żelaza, analiza EDX nie wykazała jego obecności na powierzchni powłoki. Jego brak pozwala przypuszczać, że produkty korozji, które gromadzą się na powierzchni są produktami korozji cynku.



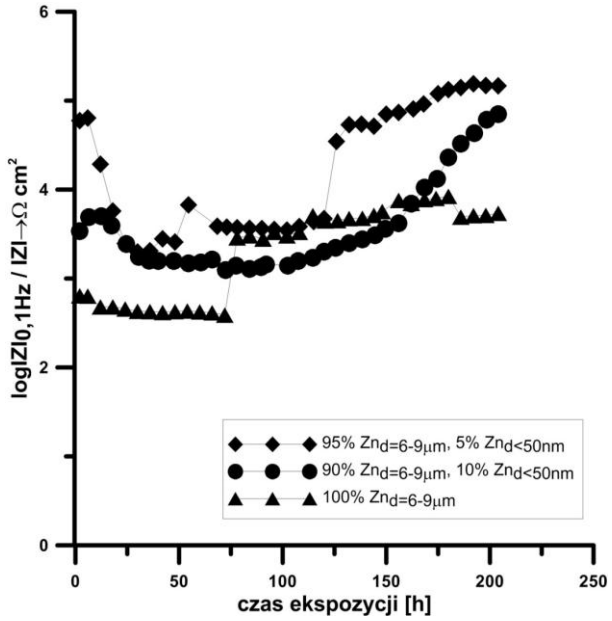
Rys. 5.12. Widma impedancyjne otrzymane dla powłoki WPC o zawartości 10% wag. nanocząstek cynku po 2 h, 12 h, 72 h, 120 h, 162 h oraz 204 h zanurzenia w 3% roztworze NaCl.

Powłoka WPC, w której 10% wag. pyłu cynkowego zostało zastąpione nanocząstkami cynku prezentuje odmienną charakterystykę impedancyjną, którą przedstawiono na rys. 5.12. Przez pierwsze 150 h ekspozycji widmo impedancyjne ma postać niewielkiego półokręgu w zakresie wysokich częstotliwości, niewielkiego półokręgu w zakresie średnich częstotliwości oraz impedancji Warburga w zakresie niskich częstotliwości, rys. 5.12. Podobny charakter widm impedancyjnych w trakcie pierwszych 150 h dla powłoki WPC o zawartości 10% wag. nanocząstek zanurzonej w 3% roztworze NaCl pozostaje w korelacji ze stałą wartością potencjału dla tej próbki, wyznaczoną na rys. 5.8.

Zastąpienie niewielkiej ilości standardowego pyłu cynkowego o średnicy 6-9 μm nanocząstkami cynku może skutecznie wypełnić pory w obrębie powłoki. Zakładając, że przestrzenie wypełnione powietrzem lub żywicą zostały częściowo

zajęte przez nanocząstki cynku, mogły one wpłynąć na poprawę kontaktu elektrycznego między cząstkami cynku, a podłożem stali, jak również między samymi cząstkami cynku. Po 120 h ekspozycji można zaobserwować charakterystyczne zjawisko „spłaszczenia" widm impedancyjnych i towarzyszący mu wzrost wartość impedancji. Wraz z dłuższym czasem ekspozycji (162 h, 204 h) można wyróżnić półokrąg w zakresie wysokich częstotliwości i druga stałą czasową charakterystyczną dla procesu roztwarzania cynku oraz dla procesu dyfuzji dla niskich częstotliwości.

W celu porównania zmian impedancji w trakcie ekspozycji dla badanych powłok WPC o różnej zawartości nanocząstek cynku (0, 5, 10 i 40% wag.) wyodrębniono wartości impedancji dla jednej, niskiej częstotliwości. Zależność logarytmu z modułu impedancji dla częstotliwości 0,1Hz w funkcji czasu zanurzenia w 3% roztworze NaCl zostały pokazane na rys. 5.13. Ten sposób analizy danych jest wykorzystywany do porównywania zmian właściwości ochronnych w sytuacji, gdy nie istnieje potrzeba szczegółowej analizy mechanizmu działania badanego układu [22, 65, 186]. Obecność w układzie metalicznego żelaza (stal), cynku, powłoki organicznej, produktów korozji cynku i stali sprawia, iż badane powłoki WPC są systemami o skomplikowanej strukturze, co utrudnia interpretację mechanizmu działania tych powłok przy użyciu zastępczego obwodu elektrycznego, w którym każdy parametr ma odrębne znaczenie fizyczne. Charakter widm w postaci spłaszczonych okręgów (rys. 5.9) można wytłumaczyć porowatą strukturą takich układów [187-190].



Rys. 5.13. Zależność logarytmu z modułu impedancji dla częstotliwości 0,1 Hz w funkcji czasu ekspozycji na 3% roztwór NaCl.

Analiza i interpretacja danych impedancyjnych przy użyciu modelu elektrycznego jest znacznie prostsza dla typowych powłok barierowych [183, 191]. Rys. 5.13 ukazuje, iż okres ochrony, który jest oparty na mechanizmie ochrony katodowej jest opisany przez niskie wartości log IZI.

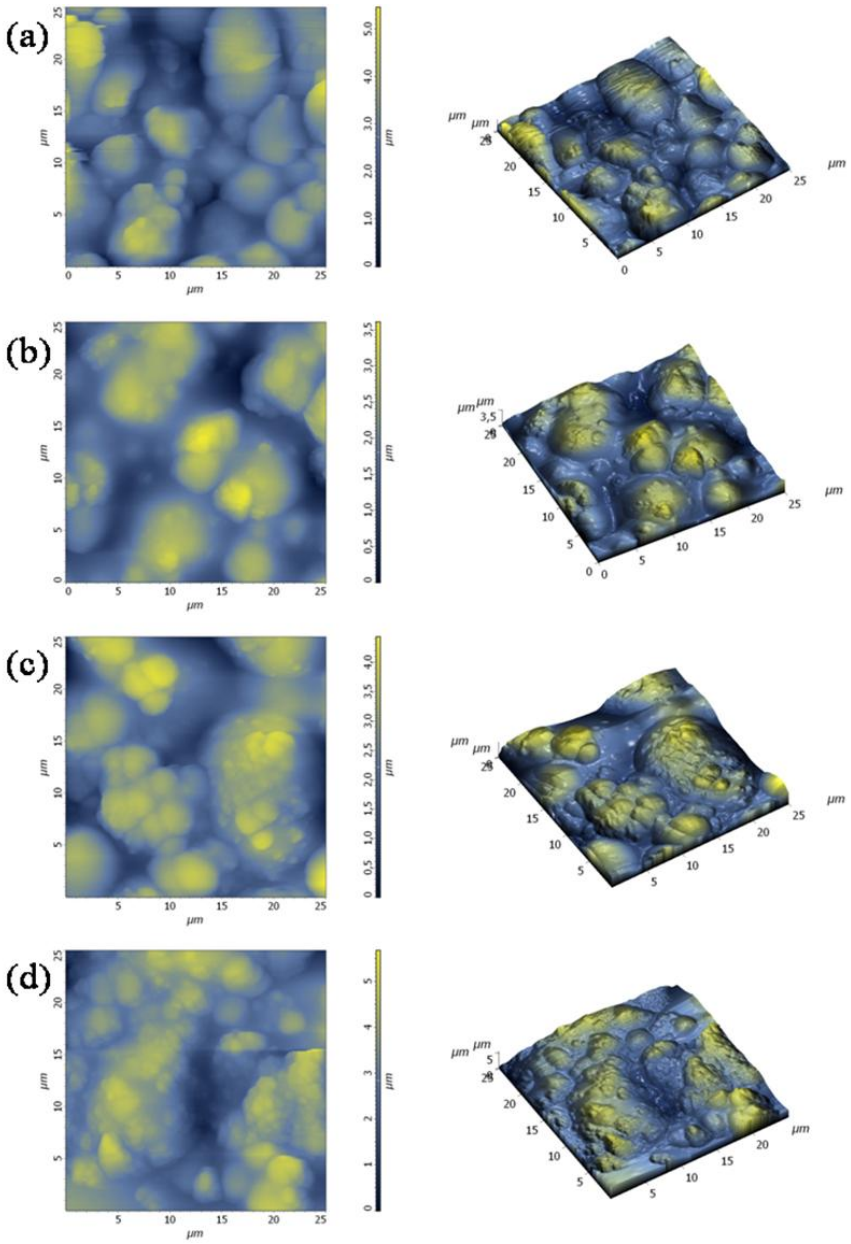
W porównaniu do rys. 5.8 w przypadku rys. 5.13 możemy stwierdzić, że wraz z zakończeniem etapu ochrony katodowej wartości modułu impedancji log IZI wzrastają. Im wyższy wzrost wartości log IZI, tym lepsze właściwości uszczelniające (barierowe) powłoki. Biorąc pod uwagę tę zależność, najlepsze właściwości przedstawiają epoksydowe powłoki WPC modyfikowane nanocząstkami cynku o zawartości 5% wag. oraz 10% wag.. Stąd wynika, że dodatek niewielkiej ilości nanocząstek cynku wpływa także korzystnie na drugi etap ochrony, w którym dominuje wzrost właściwości barierowych w związku z procesem uszczelniania powłoki WPC przez produkty korozji. Podsumowując, nanocząstki cynku mogą wypełniać w skuteczny sposób wolne przestrzenie między sferycznymi mikrocząstkami cynku.

Powyższe wyniki badań potwierdzają, iż niewielka zmiana w kompozycji farby obejmująca zastąpienie niewielkiej ilości standardowego pyłu cynkowego jego odpowiednikiem w postaci nano pozwala na otrzymanie powłok o nieco lepszych właściwościach ochronnych zarówno pod względem mechanizmu elektrochemicznego oraz barierowego. Wykorzystanie nanocząstek cynku pozwala na polepszenie właściwości ochronnych tradycyjnych powłok WPC.

5.1.4 Faza żywica-pigment a badania AFM

AFM, obok SEM stanowi uzupełniającą metodę umożliwiającą zobrazowanie powierzchni powłoki epoksydowej zawierającej mieszaninę standardowego pyłu cynkowego oraz nanocząstek cynku w różnym udziale wagowym. Pomiary AFM zostały przeprowadzone w trybie przerywanym. Przedstawione w tym podrozdziale obrazy obrazy topograficzne w projekcji dwu- (2D) oraz trójwymiarowej (3D), jak również obrazy fazowe zostały wybrane jako najbardziej reprezentatywne i dotyczą obszarów skanowania: 25x25 μm oraz 90x90 μm zaprezentowanych poniżej w celach porównawczych. Rys. 5.14 przedstawia kolejno powierzchnię standardowej powłoki WPC oraz z dodatkiem 5% wag.,10% wag. i 40% wag. nanocząstek cynku.

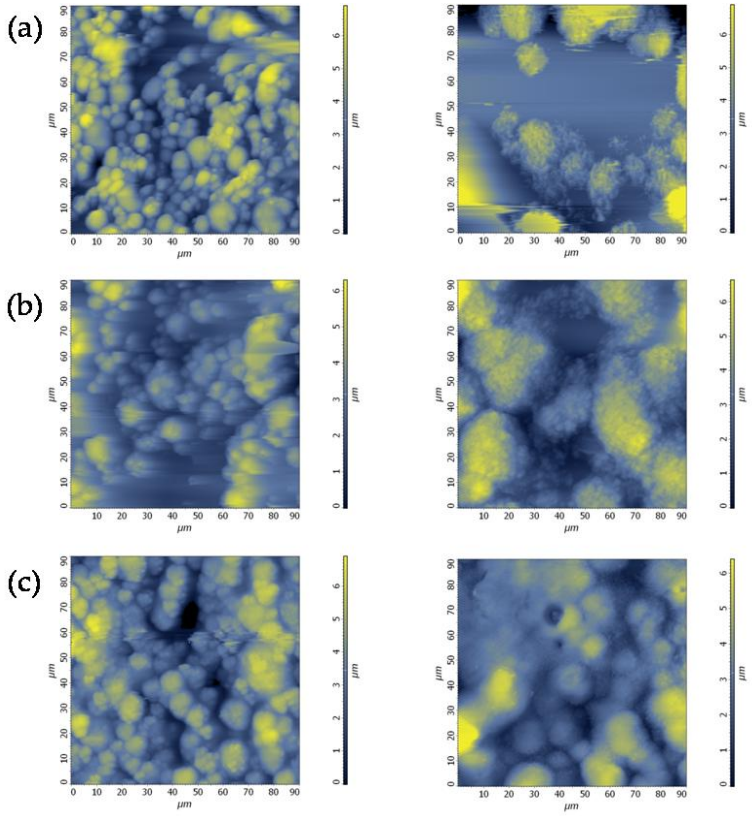
Tabela 6 prezentuje wartości chropowatości S_a oraz S_q otrzymane dla standardowej oraz modyfikowanej powłoki WPC z dodatkiem 5% wag., 10% wag. i 40% wag. nanocząstek cynku przed ekspozycją na 3% roztwór NaCl. Parametry S_a i S_q dla powłoki standardowej wynosiły około 719 nm i 884 nm oraz 774 nm i ok. 981 nm dla powłoki z dodatkiem 40% wag. nanocząstek cynku. Wartości te były wyższe od wartości uzyskanych dla powłok, w których niewielka frakcja 5% wag. oraz 10% wag. standardowego pyłu cynkowego została zastąpiona nanocząstkami cynku. Można przypuszczać, że w przypadku powłoki o bardziej nierównomiernej powierzchni elektrolit wnika przez pory w powłoce w znacznie krótszym okresie czasu przyczyniając się do szybszego roztwarzania cynku, a tym samym jego zużycia.



Rys. 5.14. Przykładowe obrazy topograficzne AFM (2D) oraz (3D) obrazujące powierzchnię epoksydowych powłok WPC o zawartości (a) 0% wag., (b) 5% wag., (c) 10% wag. oraz (d) 40% wag. nanocząstek cynku przed ekspozycją na 3% NaCl (obszar skanowania 25x25 µm).

Tabela 6. Parametry chropowatości dla standardowej oraz modyfikowanych powłok WPC przed zanurzeniem w 3% roztworze NaCl.

Zawartość $Zn_{d<50nm\ w}$ powłoce WPC	0% wag.	5% wag.	10% wag.	40% wag.
Sa [nm]	719,1	558,8	641,7	774
Sq [nm]	883,7	670,8	776,0	980,7



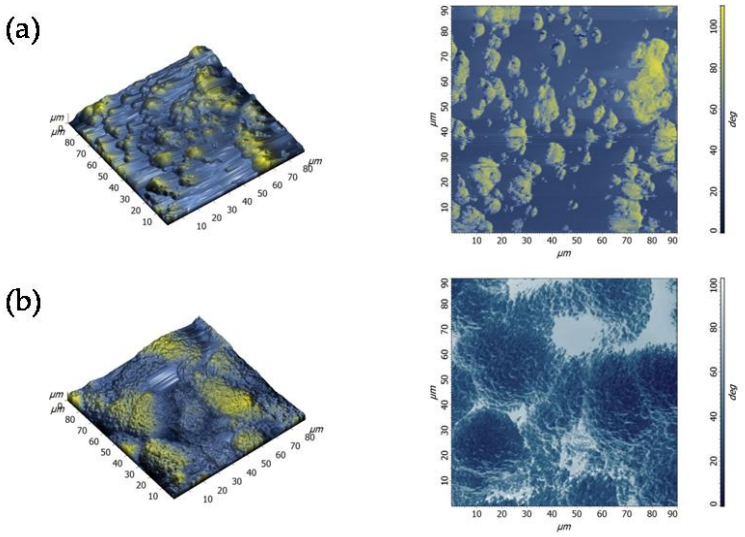
Rys. 5.15. Przykładowe obrazy topograficzne AFM (2D) oraz obrazy fazowe powłoki zawierającej tylko pył cynkowy (d=6-9 µm) (a) oraz powłok WPC o zawartości 5% wag. (b) i 10% wag. (c) nanocząstek cynku przed oraz po ok. 220h ekspozycji na 3% roztwór NaCl (obszar skanowania: 90x90 µm)

Na rys. 5.15 przedstawiono powierzchnię powłoki epoksydowej zawierającej tylko standardowy pył cynkowy oraz powierzchnię powłok z dodatkiem 5% wag. i 10% wag. nanocząstek cynku przed oraz po 220 h po zanurzeniu w 3% roztworze NaCl. Na obrazach AFM zarejestrowanych przed ekspozycją można zaobserwować cząstki cynku różnej wielkości. Powierzchnia powłok WPC o różnym udziale wagowym mikro- oraz nanocząstek cynku po zakończonej ekspozycji różni się od jej

początkowego stanu. Zanika wyraźna granica między pigmentem, a żywicą, co może świadczyć o utworzeniu się dodatkowej warstwy produktów korozji cynku lub/ i żelaza pod wpływem zanurzenie w 3% roztworze NaCl. Zmienił się także charakter powierzchni powłoki, która po ekspozycji przyjmuje bardziej równomierny charakter. Potwierdziła to analiza chropowatości, której wyniki dla standardowej oraz modyfikowanej powłoki WPC (5% wag. oraz 10% wag. nanocząstek cynku) przed oraz po około 220 h ekspozycji w 3% roztworze NaCl przedstawiono w Tabeli 7.

Tabela 7. Wyniki analizy chropowatości przed oraz po około 220 h ekspozycji w 3 % roztworze NaCl, gdzie próbka a oraz B i C oznaczają kolejno standardową powłokę wysokopigmentowaną cynkiem (WPC), modyfikowaną powłokę, w której 5% wag. oraz 10% wag. standardowego pyłu cynkowego (d=6-9 μm) zostało zastąpione nanocząstkami cynku (d<50 nm).

Czas ekspozycji na 3 % roztwór NaCl	0 h		220 h	
Próbka	S_a[nm]	S_q[nm]	S_a[nm]	S_q [nm]
A	1158,1	1387,5	913,0	1262,1
B	897,5	1096,3	784,4	999,3
C	1024,7	1278,3	916,0	1143,4



Rys. 5.16. Przykładowe obrazy topograficzne AFM (3D) oraz obraz fazowy powłoki WPC modyfikowanej nanocząstkami cynku (95% $Zn_{d=6-9\ \mu m}$, 5%$Zn_{d<50nm}$) przed oraz po ok. 220 h ekspozycji na 3% roztwór NaCl (obszar skanowania: 90x90 μm).

W celu porównania chropowatości oraz zmian zachodzących na powierzchni powłoki WPC na rys. 5.16 przedstawiono przykładowe obrazy AFM (3D) oraz obrazy fazowe przed oraz po 220 h zanurzenia w roztworze dla powłoki, w której 5% wag. pyłu cynkowego zostało zastąpione nanocząstkami cynku.

5.2. Badanie wpływu promieniowania UV na właściwości barierowe powłok nawierzchniowych

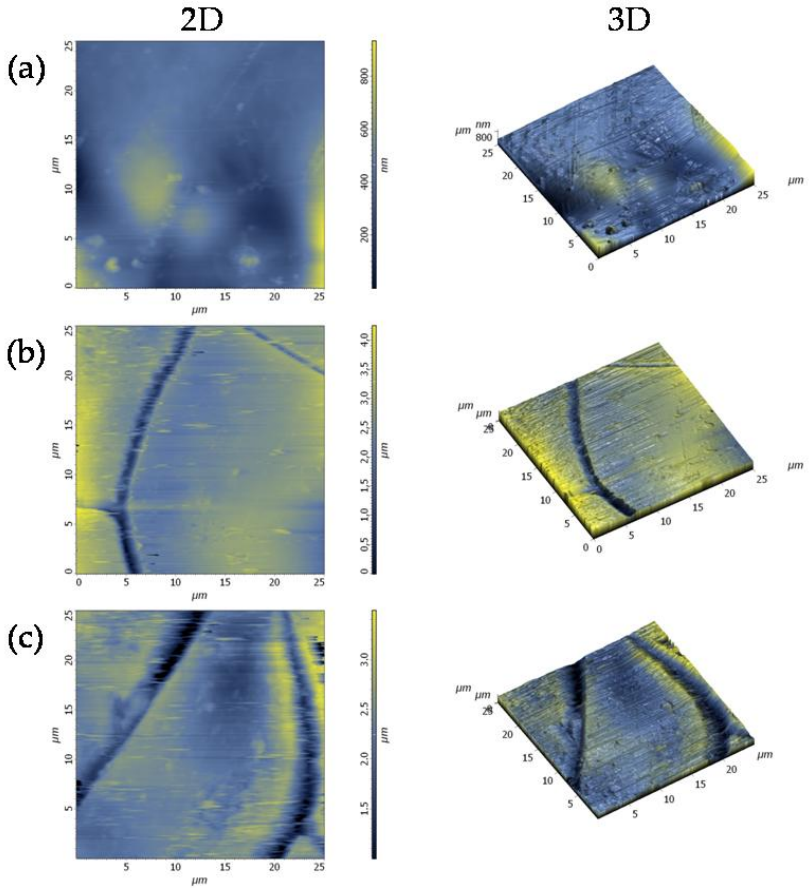
W celu zbadania wpływu promieniowania UV na właściwości barierowe organicznej powłoki ochronnej zaproponowano metodę opartą na pomiarach AFM w trybie kontaktowym. Przedmiotem badań była powłoka poli(metakrylanu metylu), która została użyta jako przykładowa powłoka nawierzchniowa. Zaproponowano nowatorskie podejście obejmujące lokalne pomiary elektryczne oparte na AFM umożliwiające lokalną charakterystykę powłok ochronnych. W celu sprawdzenia, czy istnieje korelacja między zmianami indukowanymi promieniowaniem UV oraz rejestrowanymi na powierzchni powłoki przy użyciu techniki AFM przeprowadzone zostały tradycyjne pomiary impedancyjne.

5.1.5 Pomiary AFM w trybie kontaktowym

Informacja o zmianach topograficznych badanej powłoki na skutek ekspozycji na promieniowanie UV-C została uzyskana przy wykorzystaniu mikroskopu AFM. Ponadto przeprowadzono analizę chropowatości dla obszarów skanowania: 90x90 μm oraz 25x25 μm. Wartości parametrów S_a i S_q zostały przedstawione w Tabeli 8 oraz 9. Przykładowe obrazy AFM (3D) dla obszaru skanowania: 25x25 μm zostały przedstawione na rys. 5.17.

Tabela 8 przedstawia parametry takie jak średnia chropowatość (S_a) i średnia kwadratowa (S_q) powierzchni PMMA. Można zaobserwować zauważalną różnicę w nierówności powierzchni powłoki PMMA po różnych czasach ekspozycji. Rys. 5.17 przedstawia obraz topograficzny w projekcji dwuwymiarowej (2D) oraz trójwymiarowej (3D) PMMA przed- i po 500 oraz 920 h degradacji pod wpływem UV-C. Film PMMA przed ekspozycją charakteryzuje się prawie płaską powierzchnią, a parametry chropowatości tj. S_a i S_q są równe 83,2 nm i 112,9 nm (Tabela 8). Obrazy AFM uzyskane po 500 i 920 h ekspozycji na promieniowanie UV przedstawiają zbliżoną morfologię powierzchni PMMA. Pierwsze defekty w postaci mikropęknięć ujawniły się na powierzchni PMMA po 500 h na skutek naświetlania promieniowaniem UV, podczas gdy w miejscach, gdzie nie zaobserwowano mikrodefektów powierzchnia powłoki polimerowej pozostaje względnie płaska. Im dłuższy czas naświetlania promieniowaniem UV jest użyty w celu przyspieszenia degradacji powłoki polimerowej, tym wyższe parametry nierówności obserwujemy. Po okresie ekspozycji UV równym 920 h parametry nierówności; S_a i S_q są równe 272,4 nm i 370,6 nm. Podobny trend zmiany parametrów chropowatości wraz z całkowitym czasem

oddziaływania promieniowania UV został także zaobserwowany dla obszaru skanowania: 90x90 μm (Tabela 9).



Rys. 5.17. Przykładowe obrazy AFM w projekcji dwuwymiarowej (2D) i trójwy-miarowej 3D (25μm x 25μm) dla PMMA przed (a), po 500 h (b) oraz 920 h (c) ekspozycji na promieniowanie UV-C [183].

Tabela 8. Wyniki analizy chropowatości dla PMMA przed działaniem promieniowania UV-C [183].

Obszar skanowania [μm]	Czas ekspozycji na promieniowanie UV [h]					
25x25	0		500		920	
	S_a [nm]	S_q [nm]	S_a [nm]	S_q [nm]	S_a [nm]	S_q [nm]
	83,2	112,9	135,1	192,0	272,4	370,6

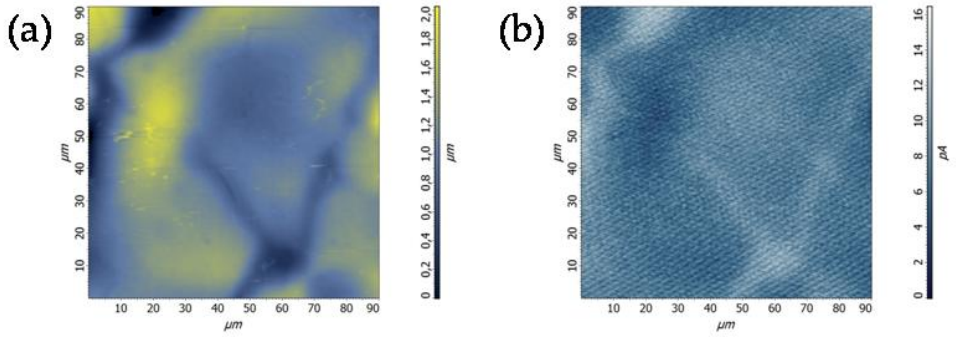
Tabela 9. Wyniki analizy chropowatości dla PMMA po wybranych czasach ekspozycji na promieniowanie UV-C [183].

Obszar skanowania [μm]	Czas ekspozycji na promieniowanie UV [h]					
90x90	0		500		920	
	S_a [nm]	S_q [nm]	S_a [nm]	S_q [nm]	S_a [nm]	S_q [nm]
	286,9	358,9	545,4	640,0	484,4	599,9

Badanie zmiany chropowatości powierzchni to jedna z możliwości, jaką oferuje metoda AFM. Mimo, iż ma ono charakter ogólny (nie pozwala na kontrolę zmian chropowatości w tym samym miejscu) może posłużyć do scharakteryzowania defektów na skutek degradacji powłoki w skali mikro.

5.2.1.1 Lokalna charakterystyka powłok w oparciu o metodę AFM

Oprócz rejestracji zmian topograficznych badanej powierzchni kolejną możliwością, jaką stwarza technika AFM jest otrzymanie lokalnych charakterystyk elektrycznych. Informacja na temat zmian właściwości elektrycznych została uzyskana w trybie ciągłego skanowania powierzchni dla wybranej częstotliwości. W wyniku pomiarów zmienno- oraz stałoprądowych zarejestrowane zostały obraz amplitudy prądu zmiennego oraz obrazy rozkładu prądu stałego (obrazy rezystancji rozproszenia).



Rys. 5.18. Obraz topograficzny (a) oraz obraz amplitudy prądu zmiennego (b) dla PMMA przed ekspozycją na promieniowanie UV- C.

Rys. 5.18 prezentuje przykładowy obraz topograficzny oraz obraz amplitudy prądu zmiennego PMMA przed ekspozycją na promieniowanie UV. Powierzchnia powłoki przed ekspozycją jest nierównomierna, jednakże różnica wysokości miedzy najwyższym a najniższym punktem na powierzchni nie przekracza 2 μm. Wartości parametrów chropowatości S_a oraz S_q uzyskane dla PMMA przed ekspozycją dla obszaru skanowania 90x90 μm są trzykrotnie wyższe w porównaniu z wynikami uzyskanymi dla obszaru 25x25 μm (Tabela 9). Istnieje silna korelacja między obrazem topograficznym, a obrazem amplitudy prądu zmiennego (rys. 5.18). Miejsca o większej grubości powłoki odpowiadają obszarom o niższej wartości amplitudy prądu zmiennego, podczas gdy zagłębienia charakteryzuje wyższa wartość amplitudy prądu zmiennego. Niższa wartość amplitudy prądu zmiennego wskazuje, iż obszar charakteryzuje się wyższą wartością impedancji. Taką zależność możemy wytłumaczyć poprzez fakt, iż stosując sygnał zmienno-napięciowy o wyższej częstotliwości determinowane są właściwości pojemnościowe powłoki.
Pojemność powłoki możemy opisać równaniem:

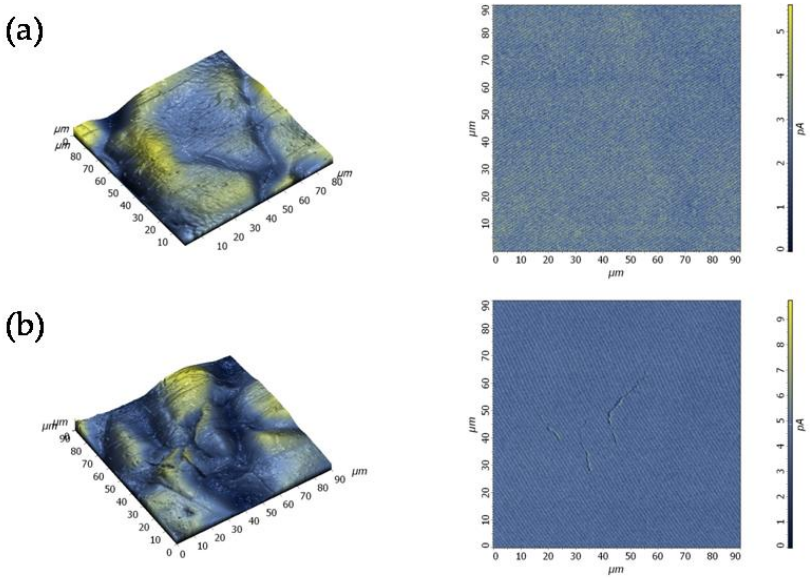
$$C = \frac{\varepsilon\varepsilon_0 A}{d}, \qquad (2.17)$$

gdzie ε, ε_0, a oraz d oznaczają stałą dielektryczną materiału powłoki, stałą dielektryczną próżni, powierzchnię poddaną ekspozycji oraz grubość powłoki. Biorąc pod uwagę fakt, że pomiary AFM w trybie kontaktowym przeprowadzono w warunkach bez użycia elektrolitu. W przypadku tradycyjnych pomiarów impedancyjnych, które wymagają obecności roztworu zmiany pojemności uwarunkowane są zmianami stałej dielektrycznej materiału powłoki. w związku z powyższym zgodnie ze wzorem (2.17) zmiana pojemności zależy odwrotnie proporcjonalnie od grubości powłoki.

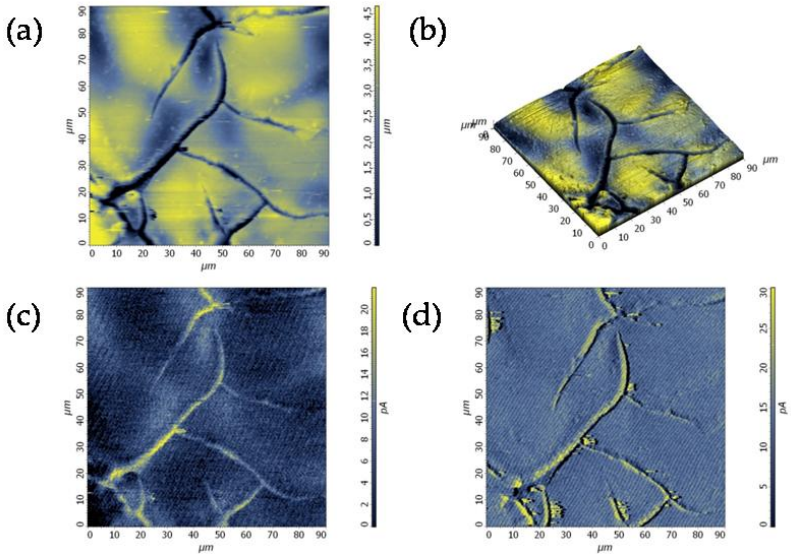
Aby potwierdzić, czy obecne zmiany na powierzchni PMMA w wyniku działania promieniowania UV stanowią możliwe oznaki degradacji zostały przeprowadzone pomiary stałoprądowe. Rys. 5.19 przedstawia obraz topograficzny (3D) oraz obraz rozkładu prądu stałego dla PMMA przed oraz po 500 h naświetlania promieniowaniem UV-C. Obszar skanowania wynosił 90x90 μm.

Rys. 5.19 a wskazuje, iż prąd płynący przez próbkę, która nie została poddana degradacji jest wielkości rzędu 5 pA. Fakt ten jest dowodem, iż PMMA posiada wysokie właściwości ochronne przez co jest dobrym izolatorem prądu.

Odmienny charakter zmian wynika z analizy AFM przeprowadzonej po 500 oraz 920 h ekspozycji na promieniowanie UV-C. Na rys. 5.19 b można zaobserwować lokalny wzrost wartości prądu stałego, który przyjmuje formę mikropęknięć na powierzchni PMMA pod wpływem promieniowania UV po 500 h. W tym przypadku wielkość prądu jest nieznacznie większa, równa 9 pA. Warto wspomnieć, że zaobserwowane zmiany w postaci mikropęknięć wywołane promieniowaniem UV mogą wskazywać miejsca na powierzchni powłoki, które w przyszłości przekształcą się w defekty na wskroś powłoki.



Rys. 5.19. Obraz AFM (3D) oraz obraz rozkładu prądu stałego powłoki PMMA przed (a) oraz po 500 h (b) ekspozycji na promieniowanie UV-C [183].

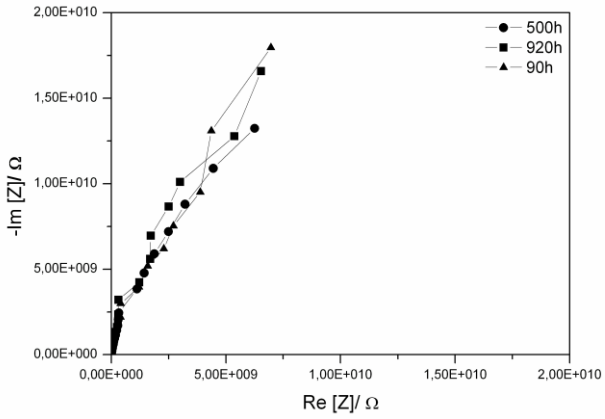


Rys. 5.20. Obraz topograficzny AFM (2D) (a), (3D) (b), obraz amplitudy prądu zmiennego (c), obraz rozkłądu prądu stałego (d) po 920 h ekspozycji powłoki PMMA na promieniowanie UV-C [183].

Początkowe zmiany w skali mikro uległy przekształceniu po 920 h ekspozycji UV w defekty w formie charakterystycznych, rozgałęzionych mikropęknięć na całej powierzchni PMMA. Ponadto głębokość pęknięć wzrosła z 1,5 μm (maksymalna głębokość mikropęknięć po 500 h ekspozycji na promieniowanie UV) do 4,5 μm (maksymalna głębokość mikropęknięć po 920 h ekspozycji). Istnieje korelacja między obrazem topograficznym (2D, 3D), obrazem zmienno- oraz stałoprądowym. Im większa różnica w grubości powłoki tym silniejsza korelacja uwidacznia się w szczególności między obrazem topograficznym, a obrazem amplitudy prądu zmiennego. Zmiany na powierzchni badanej powłoki polimerowej indukowane promieniowaniem UV-C, po dłuższym czasie ekspozycji ujawniają się również na obrazach rozkładu prądu stałego (rys. 5.20 d). Dostarczają one informacji na temat potencjalnych słabszych miejsc w obrębie powłoki, w których nie istnieje bariera dla przepływu prądu stałego. Te obszary są wynikiem fotodegradacji, która może przyczyniać się do powstawania defektów na wskroś powłoki, zwiększając podatność powłoki na oddziaływanie innych czynników takich jak wilgoć, agresywne jony itp. Dodatkowo na obrazie rozkładu prądu stałego (rys. 5.20 d) możemy zaobserwować wyższe wartości prądu przepływające przez powłokę PMMA, które są o jeden rząd wielkości wyższe w przypadku PMMA eksponowanej na promieniowanie UV przez okres 920 h w porównaniu z dwoma początkowymi etapami ekspozycji.

5.1.5.1 Klasyczne pomiary impedancyjne

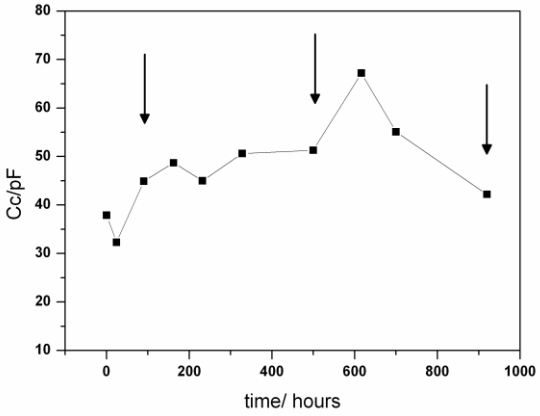
Pomiary impedancji zostały przeprowadzone w celu określenia stanu PMMA i weryfikacji, czy istnieje korelacja między wynikami elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej, a zmianami na powierzchni PMMAwywołanymi przez promieniowanie UV widocznymi na obrazach AFM.



Rys. 5.21. Widma impedancyjne w formie Nyquist'a dla powłoki PMMA po 90h, 500 i 920 h ekspozycji na promieniowanie UV [183].

Rys. 5.21 przedstawia widmo impedancyjne w formie Nyquista dla powłoki PMMA poddanej działaniu promieniowania UV przez łączny okres 1000 h zanurzonej w 3% roztworze NaCl. Metoda AFM okazała się być skuteczna w wykryciu licznych mikropęknięć o różnej głębokości na powierzchni PMMA poddanego oddziaływaniu promieniowania UV, które mogą wskazywać potencjalne miejsca inicjacji defektów w powłoce. Na wykresie Nyquista można zaobserwować wysokie wartości impedancji rzędu GΩ, rys. 5.21. Zmiany morfologiczne wywołane przez promieniowanie UV przedstawione na obrazach AFM nie były na tyle znaczące, aby obniżyć wartość impedancji, a tym samym właściwości barierowe badanej powłoki polimerowej.

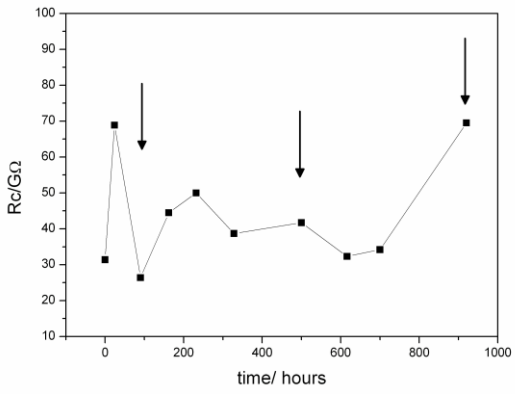
Mimo to pomiary prądu stałego sugerują obecność słabszych miejsc, które mogą ulec przekształceniu w defekty w skali mikro na długo przed wystąpieniem trwałych uszkodzeń powłoki. W celu otrzymania informacji o stanie powłoki PMMA w sposób ilościowy, uzyskane widma impedancyjne zostały poddane analizie. Biorąc pod uwagę obecność jednej stałej czasowej na widmie impedancyjnym w formacie Nyquista (Rys. 5.21) podczas całkowitego czasu ekspozycji do analizy został wykorzystany obwód zastępczy przedstawiony na rys. 4.6. Zmiana parametrów Cc i Rc, które odpowiadają za właściwości ochronne powłoki polimerowej w trakcie trwania ekspozycji zostały omówione w dalszej części pracy.



Rys. 5.22. Zmiany pojemności powłoki (Cc) w czasie 1000 h ekspozycji na roztwór 3% NaCl [183].

Zależność pojemności powłoki od czasu ekspozycji jest pokazana na rys. 5.22. W początkowym etapie ekspozycji obserwujemy pojemność powłoki bliską 35 pF, która wzrasta z czasem ekspozycji, osiągając wartość 50 pF podczas pierwszych 500 h. W trakcie pozostałego czasu ekspozycji wartość ta zmienia się nieznacznie, uzyskując wartość zbliżoną do początkowej. Próbka stali pokryta powłoką PMMA została zanurzona w 3% roztworze NaCl na czas niezbędny do osiągnięcia równowagi zanim przeprowadzono pomiary EIS. Z tego powodu charakter przebiegu zależności

pojemności powłoki od czasu ekspozycji może być wynikiem absorpcji roztworu elektrolitu przez powłokę PMMA.



Rys. 5.23. Zmiany rezystancji powłoki (Rc) w czasie 1000 h ekspozycji na 3% roztwór NaCl [183].

Rys. 5.23 ilustruje krzywą zależności rezystancji powłoki w funkcji czasu zanurzenia. Na początku ekspozycji rezystancja powłoki zmienia się gwałtownie. Po pierwszych 200 h ekspozycji rezystancja powłoki utrzymuje się na stałym poziomie. Przez ostatnie 200 h ekspozycji rezystancja powłoki wzrasta osiągając wartość 70 GΩ prawdopodobnie z powodu uszczelniania porów w powłoce. Wyższe wartości rezystancji powłoki przedstawione na rys. 5.23 wskazują na bardzo dobre właściwości barierowe PMMA. Ponadto wyższe wartości rezystancji odpowiadają niższym wartościom pojemności powłoki, rys. 5.22. Pozwala to wywnioskować, iż ekspozycja na roztwór poprzedzona oddziaływaniem promieniowania UV nie okazała się na tyle istotna by obniżyć właściwości barierowe powłoki PMMA.

Metoda AFM okazała się być skutecznym narzędziem, umożliwiającym uzyskanie informacji dotyczących zmian topograficznych powierzchni oraz lokalnych właściwości elektrycznych powłoki PMMA. Obrazy AFM wskazały obecność zmian w postaci mikropęknięć na powierzchni PMMA wywołanych ekspozycją na promieniowanie UV. Topografia powłoki PMMA różniła się po wybranych czasach ekspozycji na promieniowanie UV, co znalazło odzwierciedlenie w zmianie parametrów chropowatości. Przed ekspozycją na promieniowanie UV wielkości S_a i S_q były równe 83,2 nm oraz 112,9 nm. Podczas gdy po upływie 920 h ekspozycji parametry S_a i S_q osiągnęły wartość 272,4 nm oraz 370,6 nm.

Ponadto zaobserwowano korelację między zmianami powierzchniowymi przedstawionymi na obrazach AFM w projekcji 3D oraz na obrazach rozkładu prądu stałego. Obrazy uzyskane w wyniku pomiarów stałoprądowych ujawniły pęknięcia w skali mikro, które mogą stanowić potencjalne uszkodzenia powłoki w przyszłości. Metoda AFM mogłaby umożliwić wykrywanie oznak degradacji powłoki na długo

przed ujawnieniem się defektów na wskroś powłoki. Obecność mikropęknięć na powierzchni powłoki polimerowej poddanej działaniu promieniowania UV została zarejestrowana w wyniku lokalnych pomiarów stało- oraz zmiennoprądowych przy użyciu mikroskopu AFM. w celu weryfikacji otrzymanych wyników za pomocą AFM przeprowadzono klasyczne pomiary impedancyjne. Metoda EIS prowadzi do otrzymania uśrednionej wartości impedancji całej powierzchni badanej. Widmo impedancyjne dla powłoki PMMA, które zostało przedstawione na rys. 5.21 wskazuje w przybliżeniu tę samą wartość impedancji, rzędu GΩ po trzech, różnych czasach ekspozycji na promieniowanie UV. Jego kształt jest dowodem na to, iż powłoka PMMA zapewnia bardzo dobre właściwości barierowe. w wyniku dopasowania obwodu zastępczego do danych eksperymentalnych otrzymano parametry R_c and C_c , które potwierdziły wysokie właściwości barierowe powłoki PMMA.

Krótki czas zanurzenia powłoki PMMA w roztworze NaCl nie spowodował znaczącego spadku wartości parametrów elektrycznych. Obecność mikroskopowych pęknięć, jak również ich głębokość nie były wystarczająco istotne aby wpłynąć na właściwości ochronne powłoki PMMA, a tym samym zostać wykryte przez metodę EIS.

5.3. Wpływ oddziaływania promieniowania UV na właściwości ochronne systemu powłokowego

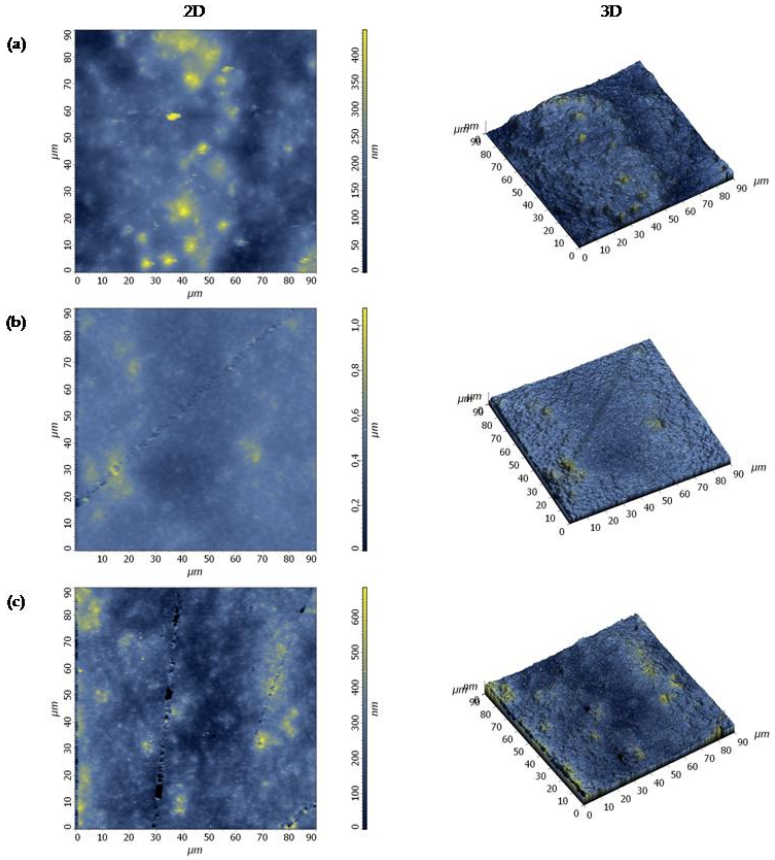
Przykładowy dwuwarstwowy system powłokowy stanowił przedmiot badań obejmujący lokalną charakterystykę systemu powłokowego. W celu monitorowania i lokalizacji defektów w początkowym etapie degradacji zastosowano lokalne pomiary prądowe bazujące na technice AFM. Zaproponowane podejście jest innowacyjne i zostało dotychczas zastosowane w celu określenia właściwości elektrycznych pojedynczej powłoki PMMA, a wyniki zostały przedstawione w Rozdziale 5.2.1.

5.3.1 Badania AFM w trybie kontaktowym

AFM w trybie kontaktowym została wykorzystana do zbadania właściwości ochronnych dwuwarstwowego systemu powłokowego składającego się ze standardowej epoksydowej powłoki WPC pełniącej rolę warstwy gruntowej. Jako warstwę nawierzchniową użyto powłokę poliuretanową. Tak nałożony na podłoże (stal) system został poddany ekspozycji na promieniowanie słoneczne symulowane w komorze UVCUBE Honle na łączny okres 1000 h.

Na rys. 5.24 została przedstawiona powierzchnia zestawu powłokowego przed oraz po 500 h i 1000 h oddziaływania promieniowania UV-A. Obrazy AFM w projekcji dwu- (2D) i trójwymiarowej (3D) przedstawiają powierzchnię zestawu powłokowego WPC-powłoka poliuretanowa przed oddziaływaniem czynnika degradującego, która zmieniła się stosunkowo niewiele w miarę upływu czasu ekspozycji na promieniowanie UV. Zostało to zilustrowane na rys. 5.24 b-c. Zmiany te przybierają postać pojedynczych mikropęknięć.

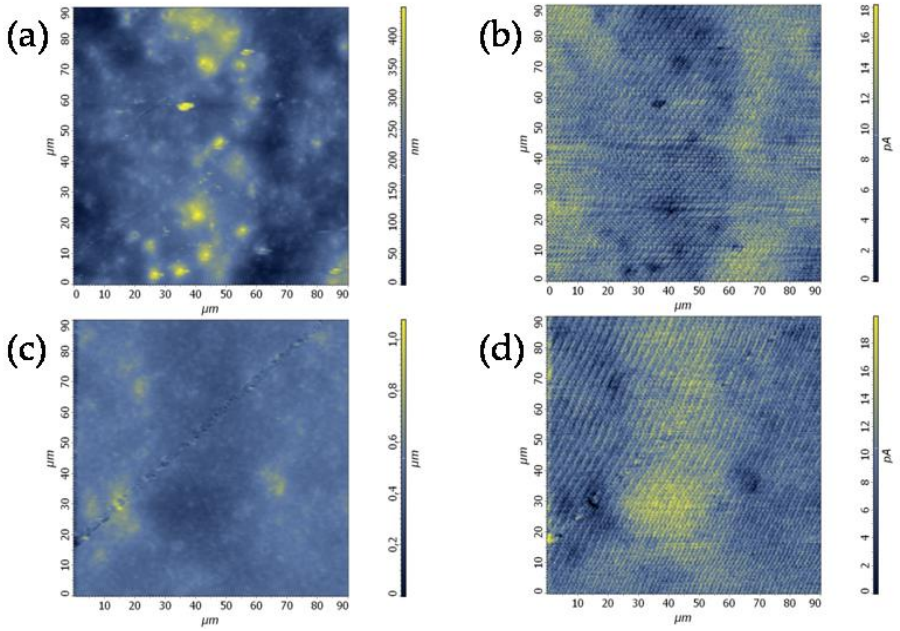
Rys. 5.25 prezentuje odpowiednio przykładowy obraz topograficzny AFM oraz obraz amplitudy prądu zmiennego systemu (powłoka WPC-powłoka poliuretanowa) przed oraz po 500 h ekspozycji na promieniowanie UV. Różnica wysokości miedzy najwyższym, a najniższym punktem na powierzchni jest rzędu nm w porównaniu z powierzchnią powłoki po 500 h ekspozycji, kiedy owa różnica nie przekracza 1 μm. Na rys. 5.25 amplituda prądu zmiennego jest odwrotnie proporcjonalna do różnicy wysokości na obrazie topograficznym. W związku z tym miejsca o większej grubości powłoki odpowiadają obszarom o niższej amplitudzie prądu zmiennego, a tym samym większej wartości impedancji. Natomiast miejsca, gdzie powłoka ma mniejszą grubość charakteryzują się wyższą amplitudą prądu zmiennego, a zatem niższą impedancją. Taką zależność możemy wytłumaczyć poprzez fakt, iż stosując sygnał pobudzający o wysokiej częstotliwości (3 kHz) charakteryzowane są właściwości pojemnościowe badanej powłoki.



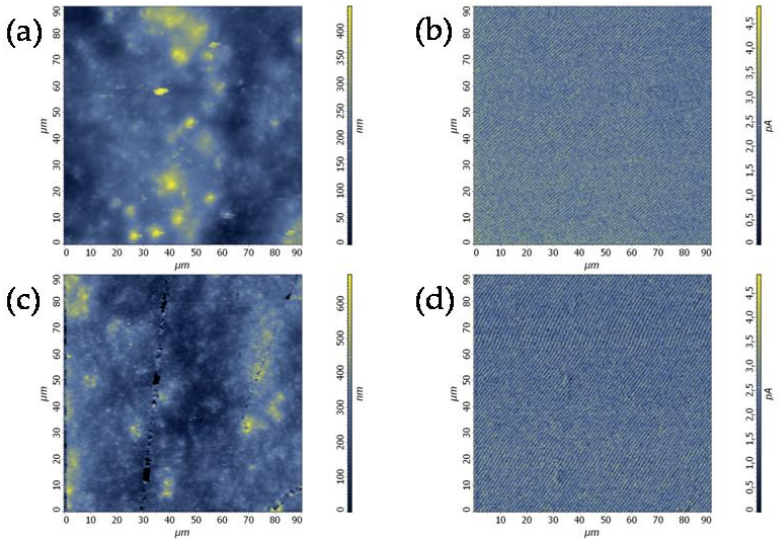
Rys. 5.24. Obraz AFM w projekcji dwuwymiarowej (2D) i trójwymiarowej 3D (90μm x 90μm) dla systemu (standardowa powłoka WPC- powłoka poliuretanowa) przed (a) oraz po 500 h (b) i 1000 h (c) ekspozycji na promieniowanie UV-A.

Wraz z dłuższym czasem, w którym promieniowanie UV oddziałuje na powłokę, na powierzchni pojawia się nieznacznie większa liczba pojedynczych defektów w postaci mikropęknięć. Pomiary zmiennoprądowe po zakończonej ekspozycji wykazały korelację między obrazem topograficznym, a obrazem zmiennoprądowym. Oprócz lokalnych pomiarów zmiennoprądowych wykonano pomiary prądu stałego, które nie wykazały obecności defektów na wskroś powłoki w trakcie ekspozycji równej 1000 h, rys. 5.26.

Ponadto wartość prądu stałego nie jest na tyle wysoka, by powłoka przestała stanowić barierę dla przepływu prądu stałego. Zatem wartości prądowe widoczne na rys. 5.26 można przyjąć za prąd tła.



Rys. 5.25. Obraz AFM (2D) oraz obraz amplitudy prądu zmiennego dla systemu powłokowego (powłoka WPC – powłoka poliuretanowa) przed oraz po 500 h ekspozycji na promieniowanie UV-A.

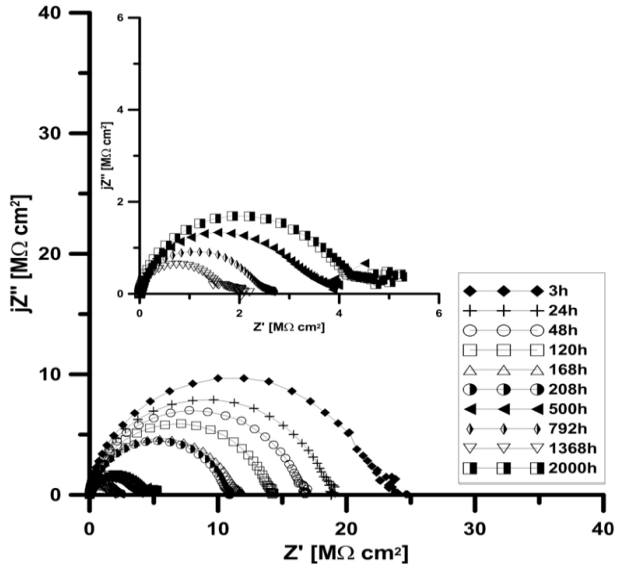


Rys. 5.26. Obraz AFM (2D) oraz obraz rozkładu prądu stałego dla dwuwarstwowego systemu powłokowego, w którym warstwę gruntową stanowi standardowa powłoka WPC przed (a) oraz po 1000 h (b) ekspozycji na promieniowanie UV-A.

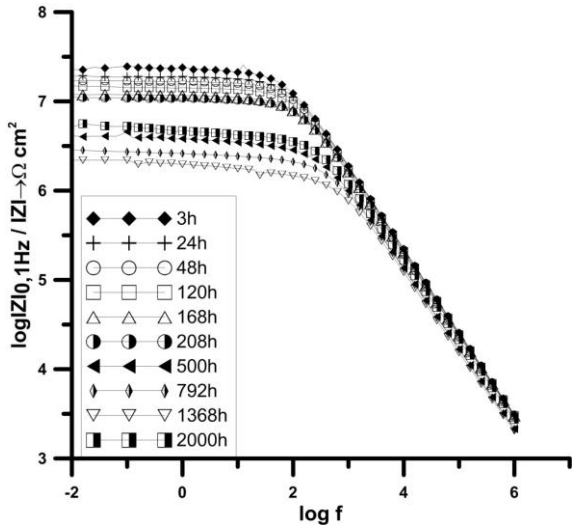
5.3.2 Klasyczne pomiary impedancyjne właściwości barierowych powłok

W celu weryfikacji czy miejsca defektów widocznych na obrazach uzyskanych przy użyciu AFM stanowią miejsca nieszczelności powłoki zastosowano EIS. Rys. 5.27 przedstawia widma impedancyjne dla zestawu powłokowego: standardowa epoksydowa powłoka wysokocynkowa (WPC) - powłoka poliuretanowa. W miarę upływu czasu zanurzenia zestawu powłokowego w roztworze 3 % NaCl można zaobserwować nieznaczny spadek impedancji, której wartość utrzymuje się w zakresie 10^6 - $10^7 \Omega cm^2$. W początkowym etapie ekspozycji powłoka zapewnia ochronę barierową stali, co uwidacznia się na rys. 5.27 obecnością jednej stałej czasowej w formie charakterystycznego półokręgu. Wraz z obniżeniem rezystancji powłoki w zakresie niskich częstotliwości ujawniają się zmiany impedancji związane z roztwarzaniem cynku. Takie zachowanie możemy tłumaczyć faktem, iż początkowo stal jest chroniona przez zestaw powłokowy w sposób barierowy. Wartości impedancji poniżej $10^6 \Omega$ cm^2 wiążą się z utratą właściwości barierowych, a jednocześnie charakterystyczny kształt półokręgu i/lub pojawienie się drugiej stałej czasowej wskazuje zjawisko zwiększonej absorpcji elektrolitu przez powłokę. Wartości impedancji uzyskane dla standardowej powłoki epoksydowej WPC, które zostały opisane w bardziej szczegółowy sposób w podrozdziale 5.1.3 w początkowym etapie zanurzenia w 3% roztworze NaCl osiągają wartości rzędu kilkudziesięciu kΩ. Pozwala to przypuszczać, iż system powłokowy nie jest już chroniony barierowo, a okres penetracji elektrolitu przez powłokę jest zbyt krótki, by umożliwić roztwarzanie cynku, a tym samym rozpoczęcie okresu ochrony katodowej.

Rys. 5.28 przedstawia zależność logarytmu z modułu impedancji w funkcji logarytmu z częstotliwości dla systemu powłokowego po wybranych czasach ekspozycji na 3% roztwór NaCl.

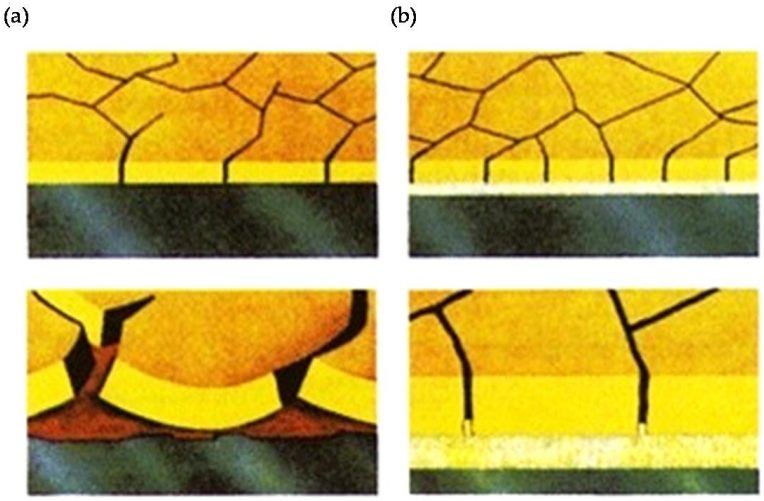


Rys. 5.27. Widma impedancyjne uzyskane dla zestawu powłokowego składającego się z powłoki WPC oraz powłoki poliuretanowej poddanej zanurzeniu w 3% roztworze NaCl przez okres 2000 h.



Rys. 5.28. Widmo impedancyjne (moduł) dla zestawu powłokowego składającego się z powłoki WPC oraz powłoki poliuretanowej poddanej zanurzeniu w 3% roztworze NaCl przez okres 2000 h.

W momencie przewodzenia elektrolitu przez powłokę powstają produkty korozji, które ją uszczelniają w dwojaki sposób. Wpływ objętości rodzaju powstających produktów korozji na właściwości ochronne powłoki został pokazany na rys. 5.29. W przypadku pojedynczej powłoki elektrolit może przeniknąć do podłoża stalowego w krótszym czasie. Powstające wówczas produkty korozji początkowo uszczelniają powłokę, ale ze względu na większą objętość produktów korozji stali powodują odspajanie powłoki, a w dalszym etapie rozprzestrzenianie się korozji podpowłokowej, rys. 5.29 a. Przyczynia się to do obniżenia właściwości barierowych, jak również mechanicznych powłoki.

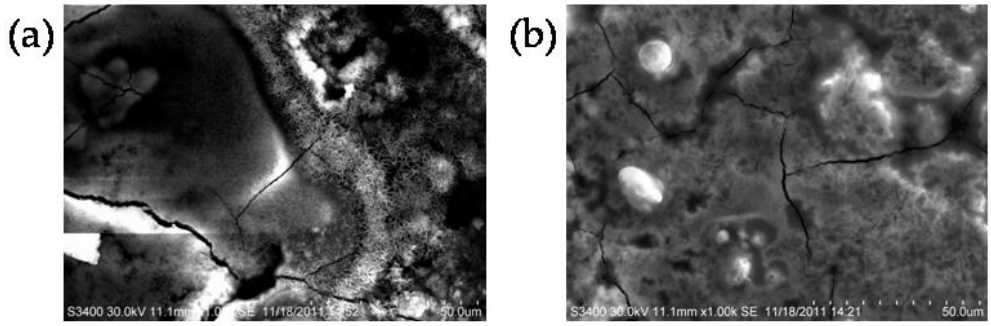


Rys. 5.29. Wpływ obecności produktów korozji stali (a) oraz (b) cynku za zachowanie powłoki na podłożu stalowym.

W przypadku zestawu powłokowego elektrolit najpierw działa na powłokę poliuretanową, która w niewielkim stopniu absorbuje wodę. Przenika ona przez pory i nieciągłości w powłoce docierając do warstwy pigmentowanej cynkiem. W pojedynczych obszarach cynk zaczyna się roztwarzać, chroniąc w ten sposób podłoże stalowe na drodze ochrony katodowej. Natomiast w miejscach, w których nie nastąpiło wystarczające zwilżenie powierzchni cynku wciąż działa ochrona barierowa zapewniana przez powłokę poliuretanową. Wraz ze wzrostem przepuszczalności wody przez powłokę poliuretanową zwilżeniu ulega coraz większa powierzchnia pyłu cynkowego.

Tworzące się produkty korozji cynku mają mniejszą objętość niż produkty korozji stali, przez co skutecznie uszczelniają powłokę w początkowym stadium nie powodując niszczenia powłoki 5.29 b. Wpływ rodzaju produktów korozji na sposób degradacji został również pokazany na mikrografiach SEM na rys. 5.30, które przedstawiają powierzchnię powłoki wysokopigmentowanej pyłem cynkowym poddanej degradacji w 3% roztworze NaCl. Rys. 5. 30 a ukazuje obszar powłoki WPC zdefektowanej z licznymi produktami korozji cynku i stali, podczas gdy rys. 5.30 b

przedstawia fragment powierzchni, w którym powłoka ma charakter jednolitej powierzchni z drobnymi mikropęknięciami.



Rys. 5.30. Mikrografia SEM przedstawiająca powierzchnię powłoki epoksydowej wysokopigmentowanej cynkiem po ekspozycji na 3% roztwór NaCl; powierzchnia z licznymi defektami w postaci mikropęknięć i produktów korozji (a) jednolita powierzchnia z drobnymi mikropęknięciami (b).

6. Podsumowanie

Zbadano możliwość optymalizacji powłok o różnym mechanizmie działania ochronnego przy użyciu nowoczesnych technik mikroskopowych o charakterze mikro- oraz nanoskopowym.

Dokonano optymalizacji i poprawy właściwości ochronnych standardowej powłoki wysokopigmentowanej cynkiem wykorzystując w tym celu zastąpienie części pyłu cynkowego (o kształcie sferycznym i średnicy 6-9 μm) nanoczastkami cynku. Wybrane ilości standardowego pyłu cynkowego (5, 10, 40% wag.) zostały zastąpione nanocząstkami cynku o średnicy poniżej 50 nm. Badania wykazały, iż niewielka frakcja nanocząstek (5% wag., 10% wag.) w standardowej powłoce pigmentowanej pyłem cynkowym przyczynia się do poprawy kontaktu elektrycznego między sferycznymi cząstkami pigmentu cynkowego, jak również miedzy cząstkami pigmentu, a podłożem stalowym, wpływając tym samym na wydłużenie okresu ochrony katodowej. Użycie niewielkiej frakcji (5 i 10% wag.) nanocząstek cynku przyczyniło się także do poprawy drugiego etapu ochrony, w którym warstwa produktów korozji tworzy uszczelnioną barierę chroniącą podłoże stalowe. Z kolei zbyt znaczna ilość nanocząstek cynku (40% wag.) doprowadziła do separacji sferycznych cząstek pigmentu cynku (d=6-9μm) obniżając skuteczność działania ochronnego powłoki WPC. Uzyskane wyniki eksperymentalne potwierdziły przypuszczenia oparte o rozważania teoretyczne, które stanowiły punkt wyjścia dla przeprowadzonych badań. Nanocząstki cynku pozwoliły uzyskać dodatkowe drogi przewodzenia pomiędzy mikrocząstkami cynku (i podłożem) o ile ich objętość nie przekraczała wyznaczonej objętości pustych przestrzeni pomiędzy sferycznymi mikrocząstkami cynku w warunkach istnienia kontaktu pomiędzy nimi. Dodanie większej ilości nanocząstek pogarszało kontakt elektryczny pomiędzy mikrocząstkami i w efekcie skracało długość trwania okresu ochrony katodowej.

Wydłużenie okresu ochrony katodowej w przypadku modyfikowanej niewielką ilością nanocząstek cynku (5 i 10% wag.) powłoki WPC w porównaniu z jej standardową kompozycją zostało potwierdzone przez pomiary potencjału. Ponadto SEM wraz z przeprowadzoną analizą elementarną (EDX) oraz AFM dostarczyły informacji na temat zmian składu produktów korozji na powierzchni powłoki oraz umożliwiły zobrazowanie powierzchni powłoki trudnych do uzyskania na drodze tradycyjnych metod elektrochemicznych.

Dokonano lokalnej charakterystyki przykładowej powłoki nawierzchniowej eksponowanej na działanie promieniowania UV. w tym celu zastosowano innowacyjną metodę opartą na pomiarach AFM w trybie kontaktowym obejmującą lokalne pomiary elektryczne. Eksponując powłokę nawierzchniową na promieniowanie UV możliwe było wykrycie charakterystycznych defektów, które w przyszłości mogą stanowić potencjalne miejsca degradacji. Stałoprądowe pomiary AFM mogą posłużyć do oceny szczelności powłoki i wykrywania możliwych ubytków w powłoce. Do jednej z zalet owej techniki należy pomiar w warunkach bez użycia elektrolitu, które w niektórych sytuacjach odzwierciedlają w dużo bardziej wiarygodny sposób warunki eksploatacji.

Zaproponowana metoda posłużyła także do lokalnej oceny stanu systemu powłokowego (standardowa powłoka WPC-powłoka poliuretanowa) poddanego degradacji pod wpływem promieniowania UV oraz elektrolitu.

Przeprowadzone badania wykazały komplementarność wykorzystanych metod elektrochemicznych i mikroskopowych, a także ich przydatność w weryfikowaniu i optymalizacji właściwości ochronnych wyrobów powłokowych w różnych warunkach eksploatacji.

7. Literatura:

[1] G. Schmitt, M. Schütze, G. F. Hays, W. Burns, En-Hou Han, A. Pourbaix, G. Jacobson: Global Needs for Knowledge Dissemination, Research, and Development in Materials Deterioration and Corrosion Control, World Corrosion Organisation, 2009 [online]. Dostępny: http://www.corrosion.org/images_index/whitepaper.pdf [21.02.2012r.]

[2] G.H. Koch, M.P.H. Brongers, N.G. Thompson, Y.P. Virmani, J.H. Payer: Corrosion Costs and Preventive Strategies in the United States, a Supplement to Materials Performance, 2002 [online]. Dostępny: http://www.pdfio.com/k-2453242.html# [21.02.2012r.]

[3] G.P. Hays: Now is the time, World Corrosion Organisation [online]. Dostępny: http://www.corrosion.org/images_index/nowisthetime.pdf [21.02.2012r.]

[4] [online]. Dostępny: http://budownictwo.wnp.pl/straty-korozyjne-w-polsce-przyczyny-niezadowalajacego-postepu-skutki-konieczne dzialania,7783_2_0_8.html [21.02.2012r.]

[5] A. Królikowska, M. Zubielewicz: Katastrofy, straty i utrudnienia życia związane z korozją w: IV Doroczna Konferencja Naukowo-Techniczna Polskiego Stowarzyszenia Korozyjnego Współczesne technologie przeciwkorozyjne, Bronisławowo 2010 [online]. Dostępny: http://www.psk.org.pl/psk/komunikat.php?nr=21]. [21.02.2012r.]

[6] W. Sokólski: Światowa organizacja korozji. Geneza powstania, misja i cele, program działania w: III Doroczna Konferencja Naukowo-Techniczna Polskiego Stowarzyszenia Korozyjnego „Współczesne technologie przeciwkorozyjne", Jurata 2009 [on-line]. Dostępny: http://www.corrpol.pl/teksty/ws-WCO-PSK2009.pdf. [21.02.2012r.]

[7] J. R. Davis: Surface Engineering for corrosion and wear resistance, ASM International, Materials Park, 2001.

[8] G. Bierwagen: J. Coat. Tech., 73 (2001) 45-52.

[9] X. Gu, T. Nguyen, L. Sung, M. R. Van Landingham, M. J. Fasolka, J. W. Martin, Y.C. Jean, D. Nguyen, N. Chang, T. Wu: JCT Research, 1 (2004) 191-200.

[10] C.K. Schoof: Prog. Org. Coat., 52 (2005) 21-27.

[11] R. Selvaraj, M. Selvaraj, S.V.K. Iyer: Prog. Org. Coat., 64 (2009) 454-459.

[12] N. A. Azarova, J. W. Owen, C. A. McLellan, M. A. Grimminger, E. K. Chapman, J. E. Anthony, O. D. Jurchescu: Org. Electron., 11 (2010) 1960-1965.

[13] L.T. Keene, M.J. Vasquez, C. R. Clayton, G. P. Halada: Prog. Org. Coat., (2005) 187-195.

[14] Z. W. Wicks, F.N. Jones, S.P. Pappas, D. A. Wicks: Organic Coatings. Science and Technology 3rd Edition, John Wiley & Sons, Hoboken, New York, 2007.

[15] M. Wójtowicz, W. Włodarczyk, A. Baraniak: Instytut Techniki Budowlanej, Ośrodek Informacji Naukowo-Technicznej, Dział Wydawniczy, Warszawa, 2004.

[16] J. Hu, X. Li, J. Gao, Q. Zhao: Mater. Design, 30 (2009) 1542-1547.

[17] Corrosion and Corrosion Control w Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons, 2011.

[18] I. Alig, S. Tadjbach, P. Kruger, H. Oehler, D. Lellinger: Prog. Org. Coat., 64 (2009) 112-119.

[19] B. P. Alblas, J. J. Kettenis: Protec. Coat. Europe, (2000) 49-59.
[20] S. Vonckx: Protec. Coat. Europe, 6 (2001) 17-22.
[21] X. F. Yang, J. Li, S.G. Croll, D.E. Tallman, G.P. Bierwagen: Polym. Degrad. Stab., 80 (2003) 51-58.
[22] G. Bierwagen, D. Tallman, J. Li, L. He, C. Jeffcoate: Prog. Org. Coat., 46 (2003) 148-157.
[23] S. Farrokhpay: Appl. Spectrosc. Rev., 47 (2012) 233-243.
[24] T. Nguyen, J. Martin, E. Byrd: J. Coat. Tech., 75 (2003) 37-50.
[25] D. Raghavan, X. Gu, T. Nguyen, M. Vanlandingham: J.Polym. Sci. B, 39 (2001) 1460-1470.
[26] X. F. Yang, C. Vang, D. E. Tallman, G. P. Bierwagen, S. G. Croll, S. Rohlik: Polym. Degrad. Stab., 74 (2001) 341-351.
[27] S. Biggs, C.A. Lukey, G.M. Spinks, S. Yau: Prog. Org. Coat., 42 (2001) 49-58.
[28] PN-EN ISO 12944 – 5: Farby i lakiery. Ochrona przed korozją konstrukcji stalowych za pomocą ochronnych systemów malarskich. Część 5: Ochronne systemy malarskie.
[29] P.A. Schweitzer, Paints and Coatings: Applications and Corrosion resistance, CRC Press, Francis & Taylor Group, Boca Raton FL, 2006.
[30] Coatings, Marine w Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. Copyright John Wiley & Sons,.
[31] M. Zubielewicz, A. Królikowska: Prog. Org. Coat., 66 (2009) 129-136.
[32] W. Przychodzeń, K. Darowicki: Charakterystyka chemiczna żywic i rozpuszczalników do farb oraz powłok ochronnych, Wydawnictwo Politechniki Gdańskiej, Gdańsk, 2011.
[33] Coating Manual Jotun – more than paint, Jotun Paints, Sandefjord, Norway, 2001.
[34] S. Tkaczyk, Powłoki ochronne, Politechnika Śląska, Gliwice, 1994.
[35] H. Bala: Korozja materiałów – teoria i praktyka, Wydawnictwo WIPMiFS, Częstochowa, 2002.
[36] Z. Zinowicz, K. Gauda: Powłoki organiczne w technice antykorozyjnej, Wydawnictwo Uczelniane, Lublin, 2003.
[37] K. Żakowski, K. Darowicki: Ochrona katodowa konstrukcji metalowych podziemnych i zanurzonych. Materiały szkoleniowe., Wydawnictwo Politechniki Gdańskiej, Gdańsk, 2011.
[38] N. Wheat: Protec. Coat. Europe, 3 (1998) 24-30.
[39] D. Landolt: Corrosion and Surface Chemistry of Metals, CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton FL, 2007.
[40] D. G. Weldon: Failure Analysis of Paints and coatings, John Wiley & Sons, Chichester, 2001.
[41] A. Amirudin, D. Thierry: Prog. Org. Coat., 26 (1995) 1-28.
[42] J-T. Zhang, J-M. Hu, J-Q. Zhang, C-N. Cao: Prog. Org. Coat., 51 (2004) 145-151.
[43] R. Vlasak, I. Klueppel, G. Grundmeier: Electrochim. Acta, 52 (2007) 8075-8080.
[44] K. Darowicki, P. Ślepski, M. Szociński: Prog. Org. Coat., 52 (2005) 306-310.
[45] N. Kouloumbi, G. M. Tsangaris, C. Vourvahi, F. Molnar: J. Coat. Technol. Res., 69 (1997) 53-59.

[46] F. Fragata, D. de la Fuente, E. Almeida, D. Santos, M. Morcillo: J. Coat. Technol. Res., 4 (2007) 75-87.
[47] H. A. Mohamed: J. Appl. Polym. Sci., 125 (2012) 1790-1795.
[48] E. Jubete, C. Liauw, K. Jacobson: Polym. Degrad. Stab., 92 (2007) 1611-1621.
[49] J. Gonzalez-Guzman, J. J. Santana, S. Gonzalez, R. M. Souto: Prog. Org. Coat., 68 (2010) 240-243.
[50] C. Yang, W. H. Smyrl, E. L. Cussler: J. Membrane Sci., 231 (2004) 1-12.
[51] B. Nikravesh, B. Ramezanzadeh, A.A. Sarabi, S.M. Kasiriha: Corros. Sci., 53 (2011) 1592-1603.
[52] [online]. Dostępny: http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/iron_oxide/750494.pdf. [10.03.2012r.]
[53] A. Miszczyk: Zeszyty Naukowe Politechniki Gdańskiej, Nr 621, Chemia LXX, 2012.
[54] A. Forsgren: Corrosion control through organic coatings, Taylor & Francis Group, Boca Raton, 2006.
[55] P. A. Sorensen, S. Kill, K. Dam-Johansen, C. E. Weinell: J. Coat. Technol. Res., 6 (2009) 135-176.
[56] F. Awaja, M. Gilbert, G. Kelly, B. Fox, P. J. Pigram: Prog. Polym. Sci., 34 (2009) 948-968.
[57] S. J. Hinder, C. Lowe, J.T. Maxted, C. Perruchot, J. F. Watts: Prog. Org. Coat., (2005) 20-27.
[58] A. Miszczyk, T. Schauer: Prog. Org. Coat., 52 (2005) 298-305.
[59] A. Miszczyk, K. Darowicki, T. Schauer: J. Solid State Electrochem., 9 (2005) 909-913.
[60] A. Momber, S. Koller, H. Dittmers: J. Protec. Coat. Linings, 21 (2004) 44-50 [online]. Dostępny: http://www.paintsquare.com/library/articles/Effects_of_Surface_Preparation_Methods_on_Adhesion_of_Organic_Coatings_to_Steel_Substrates.pdf [20.03.2012]
[61] H. Leidheiser, S. Music, J. F. McIntyre: Corros. Sci., 24 (1984) 197-208.
[62] R. Schmid: Metal Finishing, 103 (2005) 41-60.
[63] D. J. Mills, K. Schaefer: Prog. Org. Coat., 69(2010) 193 – 198.
[64] S. Maeda, M. Yammoto: Prog. Org. Coat., 33 (1998) 83-39.
[65] A. S. Shin, M.Y. Shon: J. Ind. Engineer. Chem., 16 (2010) 884-890.
[66] A. Miszczyk, H. Szalinska: Prog. Org. Coat., 25 (1995) 357-363.
[67] A. J. Kinloch, K. T. Tan, J. F. Watts: J. Adhesion, 82 (2006) 1117-1132.
[68] C. H. Hare: J. Prot. Coat. Linings, (1998) 17-38.
[69] C. M. Abreu, M. Izquierdo, M. Keddam, X. R. Novoa, H. Takenouti: Electrochim. Acta, 41 (1996) 2405-2415.
[70] S. Shreepathi, P. Bajaj, B. P. Mallik: Electrochim. Acta, 55 (2010) 5129-5134.
[71] L. E. Recarey, A. S. Bermudez, A. S. Bermudez, S. U. Madrinan, F. B. Alvela: Rev. Metal., 37 (2001) 24-33.
[72] D. Greenfield, D. Scantlebury: J. Corros. Sci. Eng., 3 (2000).
[73] A. S. Isomina, A. P. Savronov: Russian J. Phys. Chem. A, 85 (2011) 2227-2232.
[74] C. Hare: J. Coat. Technol., 72 (2000) 21-27.
[75] A. M. Berendsen: Protec. Coat. Europe, 4 (1998) 24-33.
[76] S. Feliu, M. Morcillo, J. M. Bastidas: J. Coat. Technol., 63 (1991) 31-34.

[77] S. Feliu, J. M. Bastidas, M. Morcillo, S. Feliu: J. Coat. Technol., 63 (1991) 67-72.
[78] G. Parashar, D. Srivastava, P. Kumar: Prog. Org. Coat., 42 (2001) 1-14.
[79] H. Marchebois, S. Touzain, S. Joiret, J. Bernard, C. Savall: Prog. Org. Coat., 45 (2002) 415-421.
[80] H. Marchebois, M. Keddam, C. Savall, J. Bernard, S.: Electrochim. Acta, 49 (2004) 1719-1729.
[81] C. A. Ciudice, J. C. Benitez, A. M. Pereyra: J. Coat. Technol. Res., 1 (2004) 291-304.
[82] W. B. Chen, P. Chen, H. Y. Chen, J. Wu, W. T. Tsai: Appl. Surf. Sci., 187 (2002) 154-164.
[83] A. Gergely, E. Pfeifer, I. Bertoti, T. Torok, E. Kalman: Corros. Sci., 53 (2011) 3486-3499.
[84] A. Meroufel, C. Deslouis, S. Touzain: Electrochim. Acta, 53 (2008) 2331-2338.
[85] A. Kalendova: Prog. Org. Coat., 46 (2003) 324-332.
[86] L. H. Yang, F. C. Liu, E. H. Han: Prog. Org. Coat., 53 (2005) 91-98.
[87] C. Ciudice, J. C. Benitez, M. M. Linares: Surf. Coat. Int., (1999) 279-284.
[88] R. N. Jagtap, R. Nambiar, S. Z. Hassan, V. C. Malshe: Prog. Org. Coat. 58 (2007) 253–258.
[89] J. Keleher, J. Bashant, N. Heldt: World J. Microb. Biot., 18 (2002) 133-139.
[90] O. Knudsen, U. Steinsmo, M. Bjordal: Prog. Org. Coat., 54 (2005) 224-229.
[91] M. Y. Shon: J. Ind. Eng. Chem., 16 (2010) 523-530.
[92] K. Kowalczyk, K. Łuczka, B. Grzmil, T. Spychaj: Prog. Org. Coat., 74 (2012) 151-157.
[93] H. Shi, F. Liu, E-H. Han: Surf.Coat. Tech., 205 (2011) 4532-4539.
[94] W. H. Goo, L. H. Bac, E. J. Park, J. S. Kim, J. C. Kim: Mod. Phys. Lett. B, 23 (2009) 3903-3909.
[95] A. Olad, M. Barati, S. Behboudi: Prog. Org. Coat., 74 (2012) 221-227.
[96] J. Pospı´sˇil, S. Nesˇpurek: Prog. Polym. Sci., 25 (2000) 1261-1335.
[97] PN-EN ISO 12944-3 Farby i lakiery. Ochrona przed korozją konstrukcji stalowych za pomocą ochronnych systemów malarskich. Część 3: Zasady projektowania.
[98] J. Pączkowski: Fotochemia polimerów: teoria i zastosowanie, Wydawnictwo Uniwersytetu Mikołaja Kopernika, Toruń, 2003.
[99] C. S. Sundar, J.-P. Yuan, Y. He, T. C. Sandreczki, Y. C. Jean: Macromolecules, 31 (1998) 6627-6635.
[100] C. Decker, K. Zahouily: Polym. Degrad. Stab., 64 (1999) 293-304.
[101] D. Santos, M.R. Costa, M.T. Santos: Prog.Org.Coat., 58 (2007) 296-302.
[102] S. He, J. Xiong, Y. Tang, Y. Zuo: J. Appl. Polymer Sci., 120 (2011) 1892-1898.
[103] H. Yari, M. Mohseni, B. Ramezanzadeh: J. Appl. Polym. Sci., 111 (2009) 2946-2956.
[104] D. Kotnarowska: Prog. Org. Coat., 37 (1999) 149-159.
[105] H. Kaczmarek, H. Chaberska: Polym. Test., 27 (2008) 736-742.
[106] C. Präfke, U. Schulz, N. Kaiser: Thin Solid Films, 520 (2012) 4180-4183.
[107] B. Forsthuber, G. Grüll: Polym. Degrad. Stab., 95 (2010) 746-755.
[108] B. Mahltig, H. Böttcher, K. Rauch, U. Dieckmann, R. Nitsche, T. Fritz: Thin Solid Films, 485 (2005) 108-114.
[109] P. G. Parejo, M. Zayat, D. Levy: J. Mater. Chem., 16 (2006).

[110] S. Saha, D. Kocaefe, Y. Boluk, A. Pichette: Prog. Org. Coat., 70 (2011) 376-382.
[111] S.R. Taylor, P. Moongkhamklang: Prog. Org. Coat., 54 (2005) 205-210.
[112] B. M. D. Fernando, X. Shi, S. G. Croll: J. Coat. Technol. Res., 5 (2008) 1-9.
[113] P. de Lima-Neto, A. P. de Araujo, W. S. Araujo, A. N. Correia: Prog. Org. Coat., 62 (2008) 344-350.
[114] S. S. Pathak, M. D. Blanton, S. K. Mendon, J. W. Rawlins: Corros. Sci., 52 (2010) 1453-1463.
[115] X. F. Yang, C. Vang, D. E. Tallman, G. P. Bierwagen, S. G. Croll, S. Rohlik: Polym. Degrad. Stab., 74 (2001) 341-351.
[116] T. Nguyen, J. Martin, E. Byrd, N. Embree: Polym. Degrad. Stab., 77 (2002) 1-16.
[117] L. T. Keene, M. J. Vasquez, C. R. Clayton, G. P. Halada: Prog. Org. Coat., 52 (2005) 187-195.
[118] F. Deflorian, S. Rossi, M. Fedel: Corros. Sci., (2008) 2360-2366.
[119] G. P. Bierwagen, L. He, J. Li, L. Ellingson, D.E. Tallman: Prog. Org. Coat., 39 (2000) 67-78.
[120] A. Miszczyk, K. Darowicki: Corros. Sci., 43 (2001) 1337-1343.
[121] A. Miszczyk, K. Darowicki: Prog. Org. Coat., 46 (2003) 49-54.
[122] L. Fedrizzi, A. Bergo, F. Deflorian, L. Valentinelli: Prog. Org. Coat., 48 (2003) 271-280.
[123] Q. Su, K. N. Allahar, G. P. Bierwagen: Corros. Sci., 50 (2008) 2381-2389.
[124] V. F. C. Lins, R. M. V. Paranhos, E. A. Alvarenga: J. Mater. Sci., 42 (2007) 5094-5104.
[125] S. Pietzsch, W. D. Kaiser: Macromol. Symp., 187 (2002) 129-135.
[126] M. Dornbush: Prog. Org. Coat., 61 (2008) 240-244.
[127] D. J. Mills, S. Mabbutt: Prog.Org. Coat., 39 (2000) 41-46.
[128] D.J. Mills, S. Mabbutt, G. Bierwagen: Prog. Org. Coat., 46 (2003) 176-181.
[129] J. Mojica, F. Rodriguez, E. Garcia-Ochoa, J. Genesca: Corros. Eng. Sci. Techn., 39 (2004) 131-136.
[130] J. M. Sanchez-Amaya, R.M. Osuna, M. Bethencourt, F.J. Botana: Prog. Org. Coat., 60 (2007) 248-254.
[131] D. J. Mills, M. Broster, I. Razaq: Prog. Org. Coat., 63 (2008) 267-271.
[132] F. Mansfeld, L.T. Han, C.C. Lee, G. Zhang: Electrochim. Acta, 43 (1998) 2933-2945.
[133] R. Bacon, J. Smith, F. Rugg: Ind. Eng. Chem., 40 (1948) 161-167.
[134] A. Amirudin, D. Thierry: Prog. Org. Coat., 26 (1995) 1-28.
[135] L. B. Reynolds, R. Twite, M. Khobaib, M. S. Donley, G. P. Bierwagen: Prog. Org. Coat., 32 (1997) 31-34.
[136] A. S. L. Castela, A. M. Simoes, M. G. S. Ferreira: Prog. Org. Coat., 38 (2000) 1-7.
[137] J-D. Gu, D. B. Mitton, T. E. Ford, R. Mitchell: Biodegradation, 9 (1998) 39-45.
[138] C. G. Oliveira, M.G.S. Ferreira, Corros. Sci., 45 (2003) 123-138.
[139] J. M. Hu J. Q. Zhang, C. N. Cao: Prog. Org. Coat., 46 (2003) 273-279.
[140] D. Loveday, P. Peterson, B. Rodgers: J. Coat. Tech., 1 (2004) 88-93.
[141] J. Hu, X. Li, J. Gao, Q. Zhao: Mater. Design, 30 (2009) 1542-1547.
[142] A. Miszczyk, M. Szociński, K. Darowicki: J. Appl. Electrochem., 37 (2007)353-358.
[143] A. C. Bastos, A. M. P. Simoes: Prog. Org. Coat., 46 (2003) 220-227.

[144] S. Rossi, F. Deflorian, L. Fontanari, A. Cambruzzi, P. L. Bonora: Prog. Org. Coat., 52 (2005) 288-297.
[145] L. Fedrizzi, A. Bergo, M. Fannicchia: Electrochim. Acta, 51 (2006) 1864-1872.
[146] B. R. Hinderliter, S. G. Croll, D. E. Tallman, Q. Su, G. P. Bierwagen: Electrochim. Acta, 51 (2006) 4505-4515.
[147] C. G. Oliveira, M. G. S. Ferreira: Corros. Sci., 45 (2003) 139-147.
[148] T. Szauer, A. Miszczyk: Polymeric Materials for Corrosion Control, ACS Symposium Series, 322 (1986) 229-331.
[149] G. Bierwagen, K. Allahar, B. Hinderliter, H. Jung: Tri-Service Corrosion Conference December 3-7 (2007) Denver CO (USA).
[150] N. Hammouda, H. Chadli, G. Guillemot, K. Belmokre: Adv. Chem. Eng. Sci., 1 (2011) 51-60.
[151] C. A. Gervasi, A. R. Di Sarli, E. Cavalcanti, O. Ferraz, C. Bucharsky, S. G. Real, J. R. Vilche: Corros. Sci., 36 (1994) 1963-1972.
[152] L. E. Recarey, A. S. Bermudez, A. S. Bermudez, S. U. Madrinan, F. B. Alvela Rev. Metal. Madrid, 37 (2001) 24-33.
[153] D. Greenfield, D. Scantlebury: J. Corrosion Sci. Eng., 3 (2000) [online]. Dostępny: http://www.jcse.org/volume3/paper5/v3p5.php [20.06.2012r.].
[154] PN-EN ISO 16773-1: Farby i lakiery. Elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna (EIS) wymalowanych próbek o wysokiej impedancji. Część 1: Terminy i definicje.
[155] PN-EN ISO 16773-2: Farby i lakiery -- Elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna (EIS) wymalowanych próbek o wysokiej impedancji -- Część 2: Zbiór danych.
[156] F. Zou, D. Thierry: Electrochim. Acta, 42 (1997) 3293-3301.
[157] R. M. Souto, Y. Gonzalez-Garcia, S. Gonzalez: Corros. Sci. 50 (2008) 1637-1643.
[158] R. M. Souto, Y. Gonzalez-Garcia, S. Gonzalez: Prog. Org. Coat., 65 (2009) 435-439.
[159] M. W. Wittman, R. B. Leggat, S. R. Taylor: J. Electrochem. Soc., 146 (1999) 4071-4705.
[160] S. L. Sinebryukhov, A. S. Gnedenkov, D. V. Mashtalyar, S. V. Gnedenkov: Surf. Coat. Tech., 205 (2010) 1697-1701.
[161] A.M. Mierisch, J. Yuan, R.G. Kelly, S.R. Taylor: J. Electrochem. Soc., 146 (1999) 4449-4454.
[162] A. M. Mierisch, S. R. Taylor: J. Electrochem. Soc., 150 (2003) B303-308.
[163] J-B. Jorcin, E. Aragon, C. Merlatti, N. Pebere: Corros. Sci., 48 (2006) 1779-1790.
[164] V. Barranco, N. Carmona, J. C. Galvan, M. Grobelny, L. Kwiatkowski, M. A. Villegas: Prog. Org. Coat., 68 (2010) 347-355.
[165] C. F. Dong, A. Q. Fu, X. G. Li, Y. F. Cheng: Electrochim. Acta, 54 (2008) 628-633.
[166] R. S. Lilard, P. J. Moran, H. S. Isaacs: J. Electrochem. Soc., 139 (1992) 1007-1012.
[167] L. V. S. Philippe, G.W. Walter, S.B. Lyon: J. Electrochem. Soc., 150 (2003) B111-B119.
[168] Anonim, Podstawy skaningowych technik mikroskopowych, Skrypt Katedry Elektrochemii, Korozji i Inżynierii Materiałowej, Politechnika Gdańska, 2011.

[169] A. G. Gilicinski, C. R. Hegedus: Prog. Org. Coat., (1997) 81-88.
[170] S. Siau, A. Vervaet, A. Van Calster, I. Swennen, E. Schacht: Appl. Surf. Sci., 237 (2004) 456 – 461.
[171] H. Kaczmarek, K. Bajer, P. Gałka, B. Kotnowska: Polym. Degrad. Stab., 92 (2007) 2058-2069.
[172] H. Kaczmarek, H. Chaberska: Appl. Surf. Sci., 255 (2009) 6729-6735.
[173] P. Schon, K. Bagdi, K. Molnar, P. Markus, B. Pukanszky, G. J. Vancso: Eur. Polym. J., 47 (2011) 692-698.
[174] D. Raghavan, X. Gu, T. Nguyen, M. VanLandingham, A. Karim: Macromolecules, 33 (2000) 2573-2583.
[175] D. Raghavan, X. Gu, T. Nguyen, T. VanLandingham: J. Polym. Sci. Pol. Phys., 39 (2001) 1460-1470.
[176] F. Zhang, J. Liu, X. Li, M. Guo:, J. Appl. Polym. Sci., 109 (2008) 1890-1899.
[177] S. K. Dhoke, A. S. Khanna: Prog. Org. Coat., 74 (2012) 92-99.
[178] D. A. Bussian, J. R. O'Dea, H. Metiu, S. K. Buratto: Nano Lett., 7 (2007) 227-232.
[179] A. Layson, S. Gadad, D. Teeters: Electrochim. Acta, 48 (2003) 2207-2213.
[180] R. Shao, S. V. Kalinin, D. A. Bonnel: Appl. Phys. Lett. 82 (2003) 1869-1871.
[181] A. Alexeev, J. Loos, M. M. Koetse: Ultramic, 106 (2006) 191-199.
[182] K. Darowicki, M. Szociński, A. Zieliński: Electrochim. Acta, 55 (2010) 3741-3748.
[183] K. Darowicki, M. Szocinski, K. Schaefer: Prog. Org. Coat., 71 (2011) 65-71.
[184] C. Shafai, D. J. Thomson, M. Simard-Normandin, G. Mattiussi, P.J. Scanlon: Appl. Phys. Lett., 64 (1994) 342-344.
[185] K. Schaefer, A. Miszczyk: Corros. Sci., 66 (2013) 380-391.
[186] G. Bierwagen, L. He, D. Tallman: Prog. Org. Coat., 187 (2002) 909-918.
[187] R. de Levie: Electrochim. Acta, 9 (1964) 1231-1245.
[188] R. de Levie, in: P. Delahay: Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering 6 Interscience, New York, 1967.
[189] R. de Levie: J. Electroanal. Chem., 261 (1989) 1-9.
[190] L. M. Gassa, J. R. Vilche, M. Ebert, K. Juttner, W. J. Lorenz: J. Appl. Electrochem., 20 (1990) 677-685.
[191] A. Miszczyk, K. Darowicki: Prog. Org. Coat., 69 (2010) 330-334.

8. Dorobek naukowy

Publikacje

1. K. Schaefer, A. Miszczyk Improvement of electrochemical action of zinc rich paints by addition of nanoparticulate zinc **Corros. Sci.** 66 (2013) 380-391.

2. H. Gerengi, K. Schaefer, H. i Sahin Corrosion-inhibiting effect of Mimosa extracts on brass MM-55 corrosion in 0,5M H_2SO_4 acidic media **J. Ind. Engineer. Chem. 18** (2012) 2204-2210.

3. K. Darowicki, M. Szociński, K. Schaefer Investigation of morphological and electrical properties of the PMMA coating upon exposureto UV irradiation based on AFM studies **Prog. Org. Coat.** 71 (2011) 65-71.

4. M. Szociński, K. Darowicki, K. Schaefer Identification and localization of organic coating degradation onset by impedance imaging **Polym. Degrad. Stab.** 95 (2010) 960-964.

5. K. Darowicki, M. Szociński, K. Schaefer The influence of UV Light on performance of poly(methyl methacrylate) **ECS Transactions** 24 (2010).

6. D. J. Mills, K. Schaefer Use of electrochemical methods to examine different surface preparation methods for organic coatings on steel **Prog. Org. Coat.** 69 (2010) 193 – 198.

Doświadczenia naukowe:

1. The Fifth International Conference, Anglia, Advances in Corrosion Protection by Organic Coatings, Christ's College, Cambridge, 14-18 September, 2009.

2. EuroCorr 2008 Edynburg (Szkocja), 49th Corrosion Science Symposium
   - prezentacja wyników badań w sesji posterowej pt. Investigation into influence into different surface preparation methods on performance of anti – corrosive organic coatings, University of Northampton.

3. International Workshop on Impedance Spectroscopy, Germany
   ChemnitzUniversity of Technology, 13-15 October, 2010
   - prezentacja wyników badań Electrochemical behavior of zinc-based organic coatings evaluated by Atomic Force Microscopy method.

4. EuroCorr 2012 Stambuł (Turcja)

- prezentacja wyników badań przeprowadzonych podczas stażu zagranicznego na Uniwersytecie w Duzce pt. *Corrosion inhibiting effect of Mimosa extract on MM-55 corrosion in 0,5M H_2SO_4 acidic media,*

-prezentacja wyników w trakcie sesji posterowej pt. Influence of zinc particle size on electrochemical action of zinc rich paints by means of microscopic and electrochemical methods.

Wyróżnienia

1. **EFC Poster Award** at **EuroCorr** 2012 "Safer world through better corrosion control", Istanbul (Turkey).

2. Doktorantka została także wyróżniona i otrzymała stypendium w ramach projektu **„InnoDoktorant – stypendia dla doktorantów, III edycja"** realizowany przez Departament Rozwoju Gospodarczego Urzędu Marszałkowskiego Województwa Pomorskiego.

3. Stypendium wyjazdowe - staż zagraniczny (5.03.2011-31.05.2011) w ramach projektu "Rozwój interdyscyplinarnych studiów doktoranckich na Politechnice Gdańskiej w zakresie nowoczesnych technologii" (Projekt: POKL.04.01.01-00-368/09) współfinansowany przez Unię Europejską. Badania zrealizowane zostały pod kierunkiem Dr Hüsnü GERENGİ. Tematyka badań dotyczyła porównania właściwości obecnie wykorzystywanych inhibitorów korozji z nowymi, przyjaznymi dla środowiska inhibitorami wykorzystującymi naturalne surowce.