



**Zachodniopomorski
Uniwersytet Technologiczny
w Szczecinie**



Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej

**Katedra Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii
Środowiska**

ROZPRAWA DOKTORSKA

mgr inż. Katarzyna Ćmielewska

**BADANIA OTRZYMYWANIA BEZCYNKOWYCH
PIGMENTÓW ANTYKOROZYJNYCH**

*Studies on the preparation of zinc-free anticorrosive
pigments*

Praca doktorska wykonana w Katedrze Technologii Chemicznej
Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska
pod kierunkiem **prof. dr hab. inż. Barbary Grzmil**

Promotor pomocniczy: **dr inż. Bogumił Kic**

Szczecin 2022

Podziękowania

Pragnę złożyć najserdeczniejsze podziękowania na ręce mojej Promotor, **Pani prof. dr hab. inż. Barbary Grzmil**, bez której ta praca nigdy by nie powstała. Dziękuję Pani zarówno za lata opieki, jak i partnerskiej współpracy, za cierpliwość, zaufanie oraz mądre rady. Praca pod Pani skrzydłami była dla mnie wielkim zaszczytem.

Dziękuję **Panu dr inż. Bogumiłowi Kicowi** za zaangażowanie, dobre słowo i nieustanną gotowość do pomocy.

Za niezliczone godziny poświęcone na badania otrzymywanych przeze mnie materiałów oraz za przekazanie fachowej wiedzy z zakresu badań antykorozyjnych szczerze dziękuję **Panu dr hab. inż. Krzysztofowi Kowalczykowi**. Współpraca z Panem była dla mnie przyjemnością.

Dziękuję mojemu Mężowi, **Łukaszowi**, za ogromne wsparcie w chwilach zwątpienia oraz Rodzicom - **Marzenie i Tomaszowi**, za gorące dopingowanie mnie na tej trudnej drodze. To dzięki Wam jestem w tym miejscu.

Współpracownikom, Koleżankom i Kolegom - pięknie dziękuję.

W szczególności **Pani Czesławie Czerniawskiej** i **Panu Jackowi Toczowskiemu** za uśmiech, wspaniałą atmosferę w laboratorium oraz nieocenioną pomoc, a także **Marlenie Żendetek** i **Marcinowi Gano** za motywację i pozytywną energię. Dzięki Wam czas studiów doktoranckich pozostanie w mojej pamięci na lata.

Z całego serca dziękuję.
Katarzyna Ćmielewska

SPIS TREŚCI

SPIS TREŚCI	3
CZEŚĆ LITERATUROWA	5
1. Stal jako główny materiał konstrukcyjny	6
2. Korozja	10
2.1. Korozja ogólna.....	14
2.2. Korozja galwaniczna (bimetaliczna).....	14
2.3. Korozja szczelinowa.....	16
2.4. Korozja wżerowa (pitting).....	16
2.5. Korozja międzykrystaliczna	17
2.6. Korozja selektywna.....	18
2.7. Korozja erozyjna.....	19
2.8. Korozja naprężeniowa	19
3. Ochrona przed korozją.....	22
3.1. Inhibitory korozji	22
3.2. Ochrona elektrochemiczna	24
3.3. Powłoki ochronne	25
4. Mechanizmy ochronne powłok	26
5. Pigmenty antykorozyjne.....	29
5.1. Pigmenty fosforanowe	29
5.2. Pigmenty molibdenianowe	31
5.3. Pigmenty ferrytowe.....	32
5.4. Pigmenty jonowymienne	33
5.5. Pigmenty krzemianowe.....	34
6. Rynek powłok ochronnych i pigmentów antykorozyjnych.....	36
7. Cel pracy	39
CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA	40
8. Stosowane surowce.....	40
8.1. Surowce stosowane w badaniach laboratoryjnych	40
8.2. Surowce stosowane w procesach prowadzonych na instalacji pilotażowej.....	42
9. Stosowana aparatura	43
9.1. Aparatura wykorzystana w badaniach laboratoryjnych.....	43
9.2. Instalacja pilotażowa.....	43
10. Wykorzystane techniki analityczne	45
10.1. Dyfrakcyjna analiza rentgenowska (XRD)	45
10.2. Emisyjna spektrometria atomowa ze wzbudzeniem plazmowym (ICP-AES)	46

10.3.	Spektrofotometryczne oznaczanie ortofosforanów(V)	46
10.4.	Rentgenowska spektroskopia fluorescencyjna (XRF)	47
10.5.	Spektroskopia FT-IR.....	47
10.6.	Sorpcyjne oznaczanie liczby olejowej	47
10.7.	Badanie morfologii powierzchni – elektronowy mikroskop skaningowy (SEM).....	48
10.8.	Pomiar stopnia rozróżnienia.....	48
10.9.	Oznaczanie wielkości ziarna – dyfrakcja promieniowania laserowego	48
10.10.	Oznaczanie gęstości helowej.....	49
10.11.	Badanie właściwości antykorozyjnych – metoda szumów elektrochemicznych	49
10.12.	Oznaczanie lepkości farb	49
10.13.	Badanie właściwości antykorozyjnych – komora solna i komora cykliczna	50
11.	Modyfikacja procesu otrzymywania antykorozyjnych pigmentów fosforanowych.....	51
11.1.	Zmiana źródła glinu w procesie otrzymywania pigmentów fosforanowych.....	51
11.2.	Modyfikacja powierzchniowa wybranych pigmentów	54
11.3.	Suszenie rozpyłowe wybranych pigmentów	60
12.	Synteza pigmentów antykorozyjnych o obniżonej zawartości ortofosforanów(V)	63
12.1.	Otrzymywanie i charakterystyka fosforanowych pigmentów antykorozyjnych z dodatkiem napelniaczy krzemianowych.....	63
12.2.	Otrzymywanie i charakterystyka fosforokrzemianów (CPS).....	70
12.3.	Otrzymywanie i charakterystyka fosforanowych pigmentów antykorozyjnych zawierających molibden i wapń (CMP) oraz glin, molibden i wapń (APCM).....	82
13.	Badania właściwości antykorozyjnych w komorze solnej i cyklicznej.....	88
14.	Instalacja pilotażowa	103
15.	Podsumowanie i wnioski	119
	SPIS RYSUNKÓW	122
	SPIS TABEL	124
	WYKAZ LITERATURY	126
	WYKAZ DOROBKU NAUKOWEGO.....	138
	STRESZCZENIE	146
	ABSTRACT	148

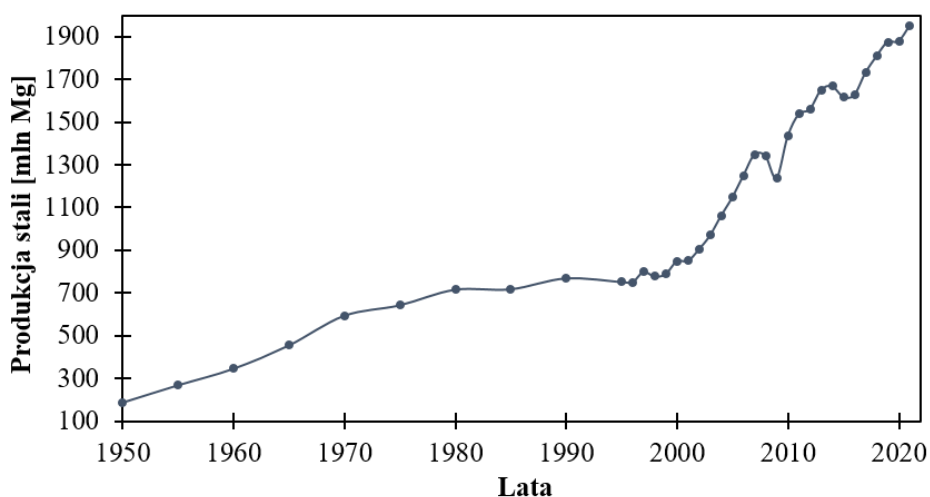
WYKAZ SKRÓTÓW

Skrót	Wyjaśnienie
AAP	Ortofosforan(V) amonu i glinu
AP	Ortofosforan(V) glinu
APCM	Mieszanina ortofosforanu(V) glinu i molibdenianu(VI) wapnia
CAP	Mieszanina ortofosforanów(V) glinu i wapnia
CM	Molibdenian(VI) wapnia
CMP	Mieszanina molibdenianu(VI) wapnia i ortofosforanu(V) wapnia
CP	Ortofosforan(V) wapnia
CPS	Mieszaniny ortofosforanów(V) wapnia i krzemianów wapnia
CS	Krzemiany wapnia
EKF	Ekstrakcyjny kwas fosforowy
EN	Badanie właściwości antykorozyjnych metodą szumów elektrochemicznych
H-CAPP	Mieszanina uwodnionego fosforokrzemianu wapnia i glinu, uwodnionego polifosforanu(V) glinu oraz krzemianu wapnia (Heubach, Niemcy)
H-SAPP	Uwodniony polifosforan(V) strontu i glinu (Heubach, Niemcy)
H-SRPP	Mieszanina uwodnionego polifosforanu(V) glinu i węglanu strontu (Heubach, Niemcy)
N-ACE20	Mieszanina modyfikowanego powierzchniowo ortofosforanu(V) cynku, uwodnionego ortofosforanu(V) cynku oraz uwodnionego ortofosforanu(V) magnezu (SNCZ, Francja)
N-PAS	Mieszanina polifosforanu(V) strontu i glinu, uwodnionego polifosforanu(V) glinu oraz węglanu strontu (SNCZ, Francja)
PP600	Glikol polipropylenowy Pluriol P600 (BASF, Niemcy)
SAP	Mieszanina ortofosforanów(V) glinu i strontu
SAP/ND	Mieszanina ortofosforanów(V) glinu i strontu, w syntezie której substraty dozowano naprzemiennie
SCP	Mieszanina ortofosforanów(V) strontu i wapnia
SP	Ortofosforan(V) strontu
Tego75	Siloksan polieterowy Tegopren 6875-45 (Evonik Industries, Niemcy)
Tego77	Siloksan polieterowy Tegopren 6877-45 (Evonik Industries, Niemcy)
TMP	Trimetylopropan (Perstorp Specialty Chemicals, Szwecja)
W-E10	Emulsja oleju silikonowego Wacker E10 (Wacker Chemie, Niemcy)

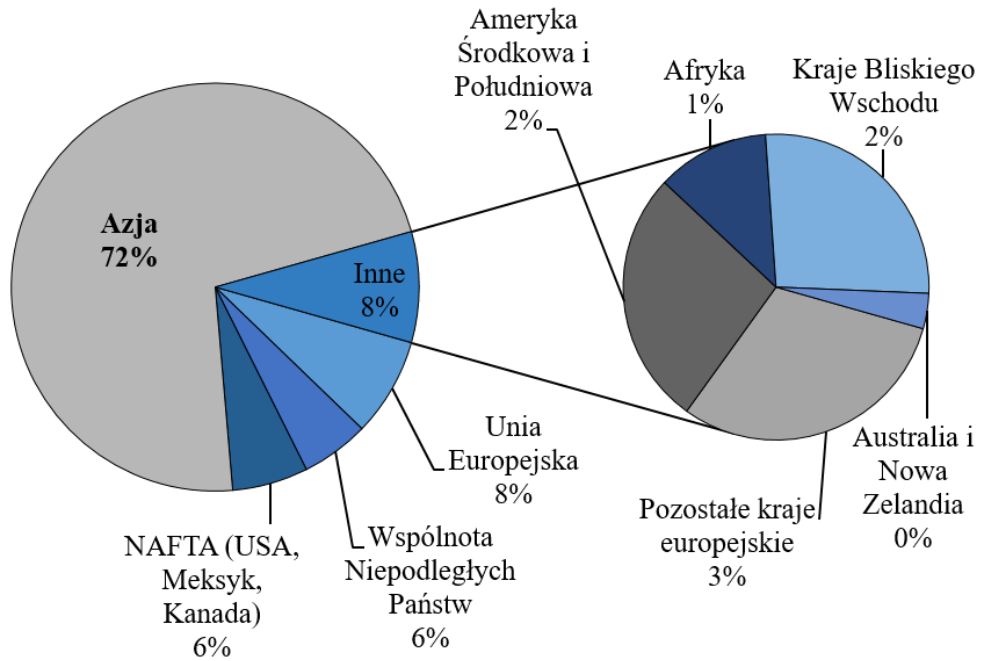
CZĘŚĆ LITERATUROWA

1. Stal jako główny materiał konstrukcyjny

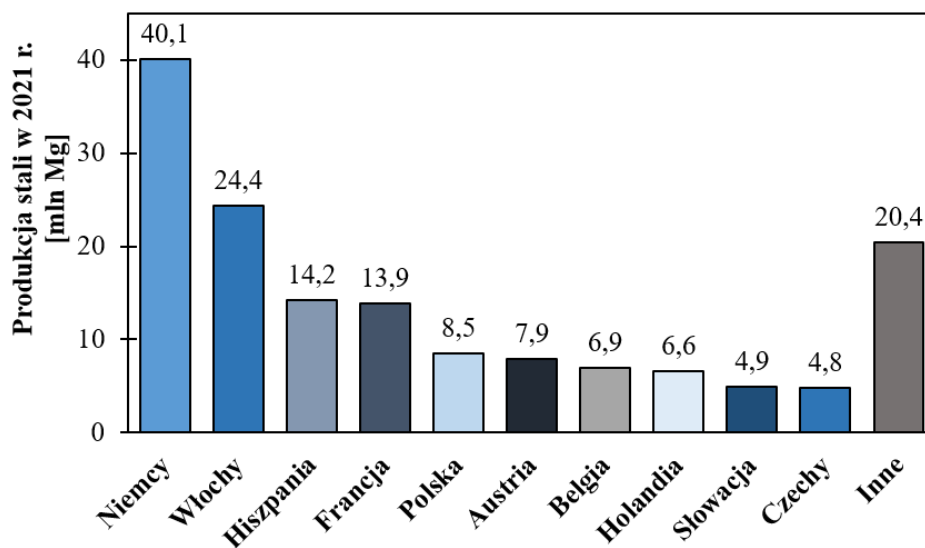
Stal jest nieodłącznym elementem naszego życia od wielu lat. Jest obecna wszędzie, począwszy od budynków, przez samochody, a skończywszy na puszkach, w których, między innymi przechowywana jest żywność. To najważniejszy i najpowszechniej stosowany materiał konstrukcyjny. Ponad 70% wyprodukowanej stali jest wykorzystywane ponownie, co czyni ją najbardziej recyklingowanym materiałem na świecie. Również produkty uboczne z procesów otrzymywania stali są zagospodarowywane aż w 97%. Składają się one głównie z tlenków glinu, krzemu, wapnia, magnezu czy żelaza i znajdują zastosowanie na przykład w przemyśle ceramicznym, jako zamiennik klinkieru lub w produkcji betonu. Postęp technologiczny sprawił, iż wytworzenie jednego Mg stali wymaga 50% mniej energii niż 30 lat temu [1,2]. Według najnowszych dostępnych danych, światowa produkcja stali w 2021 roku wyniosła 1951 milionów Mg. To ponad dwukrotnie więcej niż 20 lat temu. Rysunek 1 przedstawia wykres dotyczący światowej produkcji stali na przestrzeni lat 1950-2021. 72% stali produkuje się w Azji (Rysunek 2), a połowa otrzymywanej stali na świecie wytwarzana jest w Chinach [3]. W Unii Europejskiej największym producentem stali są Niemcy, zaś Polska znajduje się na piątym miejscu pod względem wielkości podaży stali w UE (Rysunek 3) [4].



Rysunek 1. Światowa produkcja stali na przestrzeni lat 1950-2021 [3]



Rysunek 2. Procentowy udział poszczególnych regionów świata w produkcji stali w 2021 r. [3]

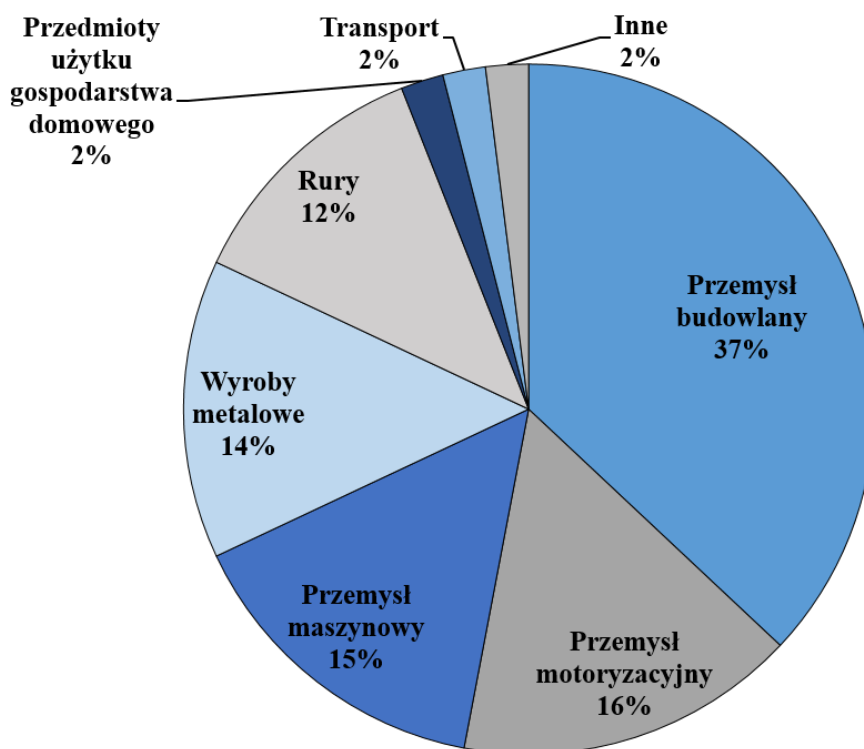


Rysunek 3. Produkcja stali w Unii Europejskiej w 2021 r. [mln Mg] [4]

W Tabeli 1 zestawiono największych wytwórców stali na świecie, wraz z ilością otrzymanego produktu oraz krajem macierzystym. W 2021 r. największym światowym producentem stali było przedsiębiorstwo China Baowu Group. Z kolei w Europie czołowym wytwórcą była firma AcelorMittal z Luksemburga [3]. Dzięki dobrym właściwościom mechanicznym oraz stosunkowo niskiej cenie, stal jest najczęściej wykorzystywanym surowcem w różnorodnych gałęziach przemysłu (Rysunek 4).

Tabela 1. Przedsiębiorstwa produkujące największą ilość stali na świecie w 2021 r. [3]

Nazwa przedsiębiorstwa	Kraj pochodzenia	Ilość wyprodukowanej stali [mln Mg]
China Baowu Group	Chiny	119,95
ArcelorMittal	Luksemburg	79,26
Ansteel Group	Chiny	55,65
Nippon Steel Corporation	Japonia	49,46
Shagang Group	Chiny	44,23
POSCO	Korea Południowa	42,96
HBIS Group	Chiny	41,64
Jianlong Group	Chiny	36,71
Shougang Group	Chiny	35,43
Tata Steel Group	Indie	30,59



Rysunek 4. Zużycie stali w poszczególnych sektorach przemysłu w Unii Europejskiej w 2021 r. [4]

37% całkowitego zużycia stali w Unii Europejskiej w 2021 roku przypisane jest sektorowi budowlanemu. 16% konsumpcji stali to przemysł motoryzacyjny, 15% i 14% zużycia stali to odpowiednio przemysł maszynowy i sektor wyrobów metalowych, ok. 12% stali zużyto na produkcję rur. Pozostałe sektory to przedmioty użytku gospodarstwa domowego, transport (inny, niż samochody, tj. samoloty, pociągi itp.) i inne [4].

Niestety, większość stalowych konstrukcji pracuje na powietrzu, często w zanieczyszczonym środowisku, w warunkach w znacznym stopniu sprzyjających korozji. Dlatego też jest to materiał szczególnie narażony na zniszczenie spowodowane właśnie tym zjawiskiem. Tabela 2 przedstawia najważniejsze i najczęściej występujące związki, będące produktami korozji żelaza i stali [5]. Już w 1966 r. J.E. Hiller uznał, iż głównym krystalicznym produktem korozji stali jest lepidokrokit. W lekko kwaśnym środowisku może przekształcać się do goethytu, będącego najbardziej stabilnym hydroksytlenkiem żelaza(III). Magnetyt często występuje w warstwach bliskich stalowego podłoża, gdzie ilość tlenu jest znacznie ograniczona. W przypadku korozji atmosferycznej, szczególnie jeśli środowisko zawiera chlorki, powstaje akagenit – hydroksytlenek żelaza(III) zawierający jony chlorkowe [6].

Tabela 2. Najczęściej występujące produkty korozji żelaza i stali [5]

Nazwa związku	Wzór chemiczny
<i>Tlenki</i>	
Hematyt	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
Maghemit	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$
Magnetyt	$\text{Fe}_3\text{O}_4 (\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3)$
<i>Hydroksytlenki</i>	
Goethyt	$\alpha\text{-FeOOH}$
Akagenit	$\beta\text{-FeOOH} (\text{Fe}^{3+}\text{O}(\text{OH},\text{Cl}))$
Lepidokrokit	$\gamma\text{-FeOOH}$

2. Korozja

Korozja definiowana jest jako nieodwracalna reakcja międzyfazowa materiału z otoczeniem, której wynikiem jest zużycie tego materiału lub rozpuszczenie w nim składnika środowiska [7]. Często korozja powoduje wyłączenie z użytku rozważanego materiału, ze względu na utratę jego istotnych właściwości. Zjawisko korozji jest powszechnie znane i dogłębnie badane od kilkudziesięciu lat, o czym mogą świadczyć publikacje z poprzedniego wieku [8–13].

Na dzień dzisiejszy znanych jest wiele rodzajów i sposobów klasyfikacji korozji. Podstawowy podział oparty jest na mechanizmie procesów korozyjnych. Wtedy rozróżniamy dwa rodzaje korozji [14–18]:

- korozja elektrochemiczna – zachodzi w środowiskach, które przewodzą prąd elektryczny, na przykład zawierających elektrolity, w wodzie słodkiej i morskiej, w glebie czy wilgotnych gazach;
- korozja chemiczna – zachodzi w suchych gazach oraz w cieczach nieprzewodzących prądu elektrycznego (np. ciekłe substancje organiczne z grupy tłuszczów).

Innym podziałem może być zróżnicowanie w zależności od środowiska korozyjnego. W tym przypadku wyróżniamy korozję atmosferyczną, gazową, wodną, ziemną czy mikrobiologiczną. Najbardziej rozpowszechniona jest w tym przypadku korozja atmosferyczna. Jest ona związana z opadami atmosferycznymi, wilgocią zawartą w powietrzu czy zanieczyszczeniami występującymi w atmosferze, które to znacznie przyspieszają korozję [19–23]. Do tego typu zanieczyszczeń powietrza zaliczają się cząstki stałe (kurz, piasek czy sadza), ciekłe (mgła, para wodna), gazy, które są szczególnie agresywne, czyli CO_2 , SO_2 , H_2S , HCl , NH_3 , NO_x [24,25]. Jest to proces elektrochemiczny, na który składa się kilka występujących równocześnie zjawisk, związanych z osadzaniem się na powierzchni metalu wilgotnej pary czy osadów. Zależy on również od szybkości przenikania tlenu przez wilgotną powłokę odkładającą się na materiale, a co za tym idzie, z szybkością zachodzenia reakcji redukcji i utleniania, w trakcie których powstaje główny produkt korozji – FeOOH .

Większość konstrukcji wymagających ochrony przeciwkorozyjnej wystawiona jest na działanie warunków atmosferycznych. Środowiska atmosferyczne mogą być zaklasyfikowane według normy PN-EN ISO 12944-1:2018 (Tabela 3) [26]. Określenie stopnia agresywności otoczenia ułatwia dobranie skutecznej ochrony

antykorozyjnej. Najbardziej korozyjne atmosfery określone są jako C5 oraz CX. Dotyczą one obszarów przemysłowych oraz nadmorskich. Atmosfera przemysłowa charakteryzuje się wysoką zawartością cząstek stałych, m.in. sadzy, piasku oraz związków siarki. Połączenie opadów deszczu ze znaczną ilością SO₂ w powietrzu sprawia, iż konstrukcje umieszczone na obszarach przemysłowych są narażone na silnie kwaśne środowisko [27]. Z kolei atmosfera morska składa się w głównej mierze z jonów chlorkowych, które w dużym stopniu przyczyniają się do korozji wżerowej [28]. Różnice te sprawiają, iż należy oba te środowiska rozpatrywać osobno.

Tabela 3. Klasyfikacja środowisk wg normy PN-EN ISO 12944-1:2018 [26]

Kategorie korozyjności atmosfery		Przykładowe środowisko
C1	Bardzo mała	Wnętrza budynków o względnej wilgotności <60%
C2	Mała	Nieogrzewane budynki ze słabą wentylacją, tereny wiejskie
C3	Średnia	Pomieszczenia o dużej wilgotności i zanieczyszczeniu (np. hale produkcyjne), tereny miejskie w pewnym oddaleniu od obszarów przemysłowych
C4	Duża	Obszary miejskie i przemysłowe
C5-I	Bardzo duża (przemysłowa)	Obszary przemysłowe o wysokiej wilgotności względnej i agresywnej atmosferze
C5-M	Bardzo duża (morska)	Atmosfera nadmorska, obszary o dużym zasoleniu
CX	Ekstremalna	Obszary przybrzeżne o wysokim poziomie zanieczyszczenia chlorkiem sodu, obszary przemysłowe o ekstremalnej wilgotności i agresywnej atmosferze, obszary o atmosferach subtropikalnych i tropikalnych, obszary przemysłowe o ekstremalnej wilgotności i agresywnej atmosferze

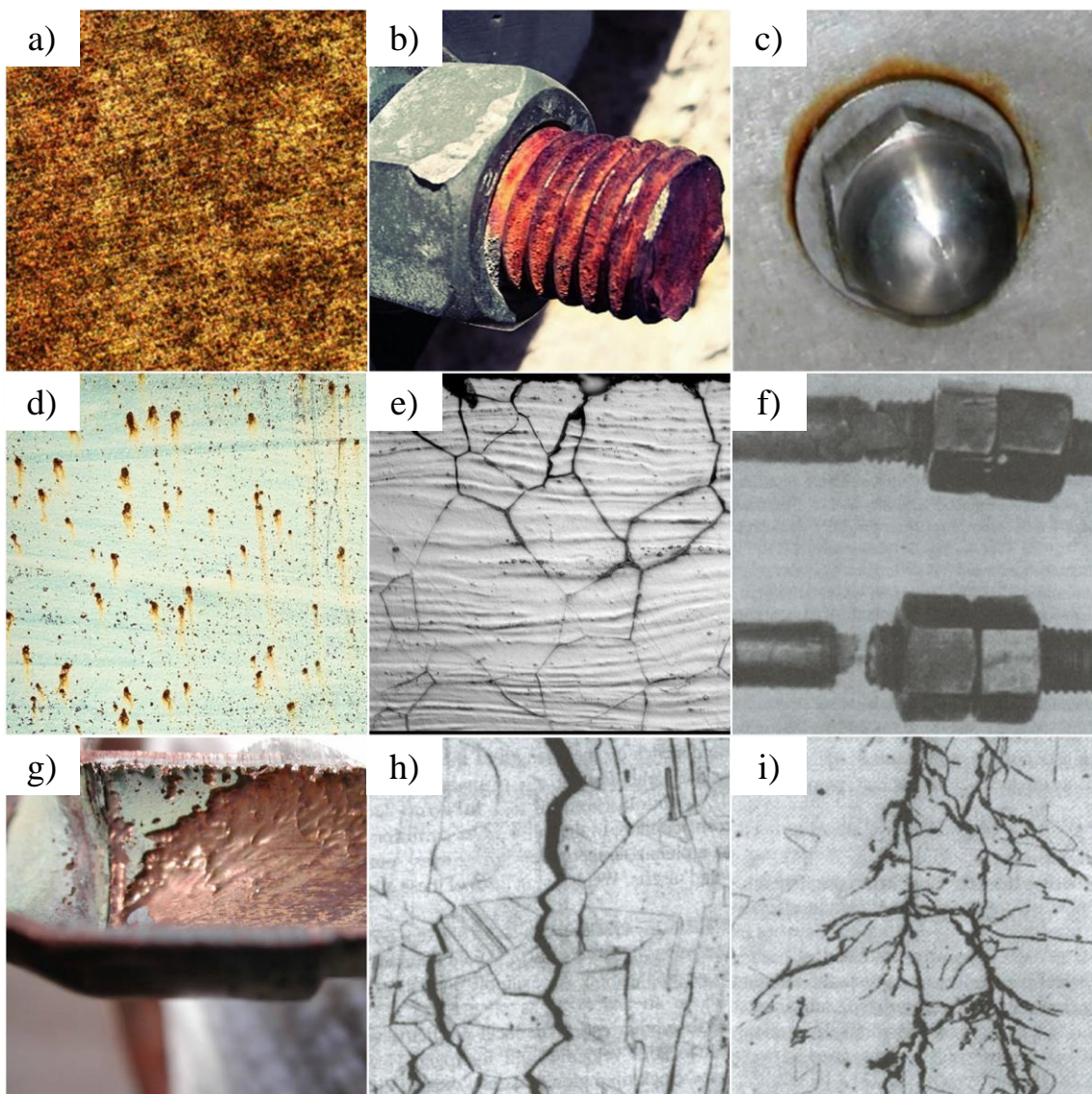
Istnieje wiele publikacji dotyczących wpływu obecności w środowisku SO₂, który jest silnym czynnikiem powodującym korozję atmosferyczną. Stężenie ditlenku siarki w atmosferze różni się znacznie w zależności od uprzemysłowienia danego obszaru, obecności elektrowni, a nawet pory roku. Gdy jego stężenie przekroczy 0,1 mg/m³, staje się on niebezpieczny dla stalowych konstrukcji. Niestety, jest to poziom, który łatwo osiąga się w dużych miastach, szczególnie zimą. Dane z ubiegłych lat mówią jednak, iż poziom SO₂ w atmosferze obniża się dzięki wysiłkom na rzecz zmniejszenia zanieczyszczenia powietrza [29]. Ditlenek siarki bardzo dobrze rozpuszcza się w wodzie, dzięki czemu opady deszczu mogą powodować jego zmywanie z powierzchni metalowych konstrukcji. Niemniej jednak, wpływa to negatywnie na środowisko. Powstają wtedy kwaśne deszcze, niszczące roślinność [30]. Przykładem może być

Norwegia, w której pomiary pH deszczu zebranego na uprzemysłowionym obszarze wykazały bardzo niskie wartości pH, sięgające nawet 2,9 [31].

Wpływ obecności ditlenku siarki w atmosferze jest dobrze znany i szeroko opisany w literaturze. Znacznie mniej uwagi poświęcono korozji atmosferycznej spowodowanej obecnością w powietrzu chlorków. Jest to bardzo istotny problem, zważywszy na to, że około połowa światowej populacji ludzi mieszka na obszarach przybrzeżnych, a przedsiębiorstwa często umieszczają swoje fabryki w bliskim sąsiedztwie zbiorników wodnych [32]. Pierwsze badania dotyczące wpływu słonej atmosfery na korozję zostały wykonane w Nigerii w 1955 r. przez H.R. Amblera i A.A.J. Baina [33]. Wiele lat uważano, iż chlorki jedynie podnoszą przewodność elektrolitów mających kontakt z niszczoneymi materiałami, a co za tym idzie, wzmagają degradację powłok pasywnych chroniących powierzchnię metali. Dopiero w 1973 r. K. Barton skupił się na wyjaśnieniu mechanizmu korozji atmosferycznej spowodowanej chlorkami. Uważał on, iż jony Cl^- mają większą rolę w niszczeniu korozyjnym metali, niż dotychczas sądzono. Sole chlorkowe, np. NaCl , CaCl_2 czy MgCl_2 mają charakter higroskopijny, co sprzyja korozji elektrochemicznej przy znacznie niższym poziomie wilgotności względnej powietrza w porównaniu do innych związków powodujących korozję [11]. Potwierdziły to badania przeprowadzone przez U.R. Evansa oraz C.A.J. Taylora [34]. Cząstki wody morskiej wywoływały korozję szybciej niż czysty NaCl , ze względu na fakt, iż w ich składzie znajdowały się silnie higroskopijne sole magnezu. Dodatkowo, w odróżnieniu od innych metali (np. cynku czy miedzi), żelazo nie tworzy stabilnych chlorków. Ich duża rozpuszczalność w wodzie powoduje stałą obecność jonów chlorkowych w atmosferze, zamiast związania ich w produktach stałych. Obecnie prowadzonych jest wiele badań w zakresie korozji powodowanej słoną wodą morską [35–41]. Często są to badania w warunkach rzeczywistych, na stacjach umieszczonych na wybrzeżach.

Najbardziej rozbudowanym podziałem zjawisk korozyjnych jest klasyfikacja ze względu na charakter zniszczenia korozyjnego. Już w 1923 roku powstała książka „The Causes and Prevention of Corrosion” A. Pollitta [42], w której autor podjął pierwsze próby klasyfikacji korozji. Inną znaną publikacją na ten temat jest pozycja wydawnicza z 1936 r. pt. „Corrosion Resistance of Metals and Alloys” autorstwa R.J. McKay’a i R. Worthingtona [43]. Najbardziej zaś znana klasyfikacja to osiem form korozji, zaproponowana przez M.G. Greene’a i N.D. Fontanę w opracowaniu „Corrosion Engineering” z 1967 r. [44]. Większość wymienionych form korozji jest bardzo

charakterystyczna, a wszystkie są ze sobą mniej lub bardziej powiązane. W proponowanym podziale są to: korozja jednolita, zwana też korozją ogólną; korozja galwaniczna (bimetaliczna); korozja szczelinowa; korozja wżerowa (pitting); korozja międzykrystaliczna; korozja selektywna; korozja erozyjna oraz korozja naprężeniowa. Ich przykłady zostały przedstawione na zdjęciach na Rysunku 5. Autorzy zwracają również uwagę na to, iż zniszczenia wodorowe nie są klasyfikowane jako rodzaj korozji. Jednak z racji tego, iż występują one pośrednio w wyniku działań korozyjnych, odgrywają bardzo istotną rolę w poznaniu procesów niszczenia materiałów na skutek reakcji z agresywnym środowiskiem.



Rysunek 5. Przykłady korozji: a) ogólnej; b) galwanicznej; c) szczelinowej; d) wżerowej; e) międzykrystalicznej; f) selektywnej; g) erozyyjnej; h) naprężeniowej międzykrystalicznej; i) naprężeniowej śródkrystalicznej [45–51]

2.1. Korozja ogólna

Jest to najpowszechniejszy rodzaj korozji. Charakteryzuje się tym, że chemiczna bądź elektrochemiczna reakcja z otoczeniem odbywa się na całej powierzchni materiału, powodując jej jednolite lub niejednolite uszkodzenie. Z czasem materiał staje się coraz cieńszy, a w końcu ulega całkowitemu zniszczeniu [45,52–54]. Mimo, iż pod kątem strat materiału ten typ korozji jest najbardziej niszczący, nie jest on już niebezpieczny pod kątem technicznym. Na dzień dzisiejszy w łatwy sposób można oszacować czas życia metalowych konstrukcji, a także spowolnić niepożądane działanie poprzez dobór właściwych materiałów, stosowanie powłok ochronnych czy inhibitorów, a także poprzez wykorzystanie ochrony katodowej.

Pozostałe formy korozji, w porównaniu do korozji ogólnej, są trudniejsze do przewidzenia. Charakteryzują się działaniem miejscowym, powodując przedwczesne zniszczenie metalowych konstrukcji.

2.2. Korozja galwaniczna (bimetaliczna)

Korozja galwaniczna jest rodzajem korozji elektrochemicznej. Jeśli w środowisku korozyjnym lub takim, które przewodzi prąd umieszczone zostaną dwa różne metale, wystąpi między nimi różnica potencjałów. Jeśli metale te pozostaną ze sobą w fizycznym kontakcie, bądź będą w jakikolwiek sposób połączone elektrycznie, różnica potencjałów sprawi, iż nastąpi pomiędzy nimi przepływ elektronów. Nasili się wtedy korozja mniej odpornego materiału, który w takim układzie pełnić będzie rolę anody, zaś drugi metal stanie się katodą i ulegnie zniszczeniu w bardzo niewielkim stopniu lub nawet wcale [55–57].

Zdarzają się przypadki, w których stworzenie ogniwa galwanicznego powoduje zniszczenie materiału, który w pojedynkę w danym środowisku charakteryzuje się wysoką odpornością na korozję. W takim przypadku korzystne jest, aby metal pełniący rolę anody miał zdolność pasywacji, co sprawi, iż jego potencjał elektrodowy zostanie przesunięty w stronę wartości dodatnich [58–60]. Z uwagi na to, iż większość materiałów konstrukcyjnych to stopy metali, których nie obejmuje szereg napięciowy metali, stworzono szereg napięciowy metali i stopów w czystej wodzie morskiej. Szereg ten przedstawiono w Tabeli 4 [44].

Tabela 4. Zestawienie metali i handlowych stopów metali pod względem ich potencjałów korozyjnych w wodzie morskiej [44]

↑	Platyna
Materiały stanowiące katodę w ogniwie galwanicznym (wysoki potencjał korozyjny)	Złoto
	Grafit
	Tytan
	Srebro
	Stop niklu Chlorimet 3 (62% Ni, 18% Cr, 18% Mo)
	Stop niklu Hastelloy C (62% Ni, 17% Cr, 15% Mo)
	Stal stopowa 18/8 Mo (18% Cr, 8% Ni, 2-3% Mo) (pasywna)
	Stal stopowa 18/8 (18% Cr, 8% Ni) (pasywna)
	Stale chromowe (11-30% Cr) (pasywne)
	Stop niklu i chromu Inconel (80% Ni, 13% Cr, 7% Fe) (pasywny)
	Nikiel (pasywny)
	Srebro – lut
	Stop niklu Monel (70% Ni, 30% Cu)
	Miedzionikle (60-90% Cu, 40-10% Ni)
	Brązy (Cu-Sn)
	Miedź
	Mosiądze (Cu-Zn)
	Stop niklu Chlorimet 2 (66% Ni, 32% Mo, 1% Fe)
	Stop niklu Hastelloy B (60% Ni, 30% Mo, 6% Fe, 1% Mn)
	Stop niklu i chromu Inconel (80% Ni, 13% Cr, 7% Fe) (aktywny)
	Nikiel (aktywny)
	Cyna
	Ołów
	Lut cynowo-ołowiowy
	Stal stopowa 18/8 Mo (18% Cr, 8% Ni, 2-3% Mo) (aktywna)
	Stal stopowa 18/8 (18% Cr, 8% Ni) (aktywna)
	Stal chromowa (13% Cr) (aktywna)
Żeliwo	
Materiały stanowiące anodę w ogniwie galwanicznym (niski potencjał korozyjny)	Stal węglowa, żelazo
	Duraluminium (4,5% Cu, 1,5% Mg, 0,6% Mn)
	Kadm
	Aluminium
	Cynk
↓	Magnez i stopy magnezu

Istnieje kilka zasad, dzięki którym korozja galwaniczna może w znacznym stopniu zostać wyeliminowana. Zasady te skupiają się na etapie projektowania i budowy konstrukcji metalowych. Można do nich zaliczyć [44]:

- dobór odpowiednich kombinacji materiałów. Oznacza to, iż wysoce wskazane jest łączenie ze sobą metali lub stopów, które w szeregu napięciowym znajdują się jak najbliżej siebie. Wtedy też nie jest generowany potencjał;
- wykluczenie sytuacji, w której małe elementy konstrukcji są zbudowane z materiału będącego anodą, zaś „korpus” konstrukcji to katoda;
- zawsze, gdy to możliwe, izolowanie dwóch różnych metali tak, aby nie następował między nimi przepływ prądu;

- należyta dbałość o dobrą kondycję powłok, jeśli takowe są stosowane. Dotyczy to szczególnie elementów anodowych;
- stosowanie inhibitorów korozji;
- unikanie połączeń gwintowych, jeśli stosowane materiały są od siebie daleko w szeregu napięciowym. Preferuje się połączenia lutowane z zastosowaniem lutu bardziej szlachetnego niż co najmniej jeden z wykorzystywanych materiałów. Najlepiej, jeśli jest to ten sam materiał;
- zaprojektowanie części będących anodami w taki sposób, aby można je było łatwo wymienić;
- wprowadzenie do ogniwa trzeciego metalu, będącego anodą w stosunku do obu już wykorzystanych materiałów.

2.3. Korozja szczelinowa

Ten typ korozji jest związany z niewielkimi ilościami agresywnych substancji zalegających w miejscach takich jak dziury, rysy i szczeliny, bardzo często przy uszczelnkach, śrubach czy nitach. Także osady (piasek, brud, produkty korozji) odkładające się w wyżej wymienionych miejscach sprzyjają korozji szczelinowej. Aby doszło do tego rodzaju zniszczenia, szczelina musi być wystarczająco szeroka, by dotarł do niej czynnik korodujący, a jednocześnie na tyle wąska, aby pozostał on w dziurze w bezruchu [61–63]. Często mówi się, iż szczególnie podatne na ten typ korozji są materiały ulegające pasywacji. Gdy warstwa ochronna w szczelinie zostanie uszkodzona, może się nie zregenerować z powodu utrudnionego dopływu tlenu do danego miejsca [64]. Najbardziej wydajnym sposobem walki z korozją szczelinową jest stosowanie spawów zamiast połączeń nitami czy śrubami, a także częsta konserwacja i czyszczenie podatnych na zniszczenia miejsc z zalegających osadów [44].

2.4. Korozja wżerowa (pitting)

Jest to jeden z najbardziej destrukcyjnych rodzajów korozji. Przejawia się wżerami na powierzchni metalu o podobnej średnicy i głębokości. Często jest ona trudna do zidentyfikowania ze względu na niewielki ubytek masy materiału i małe rozmiary powstałych dziur, które często są „przykryte” warstwą produktów korozji [65–67]. Dodatkowo, tego rodzaju uszkodzenia tworzą się powoli i potrzeba dużo czasu, aby je dostrzec. Po kilku miesiącach lub latach atak wżerowy postępuje coraz szybciej, aż w końcu przekształca się w korozję ogólną, występującą na całej powierzchni materiału. Może również wżerać się w kolejne warstwy zaatakowanego materiału,

powodując trwałe zniszczenie danego obiektu [68]. Proces tworzenia się korozji wżerowej nie jest do końca jasny, ale większość teorii zakłada, iż jest to kombinacja kilku etapów. W 2004 r. G. Engelhardt i D.D. Macdonald zaproponowali mechanizm korozji wżerowej składającej się z trzech etapów [69]:

- 1) zarodkowanie wżerów spowodowane defektami powierzchni korodującego materiału powstałymi na etapie produkcji, instalacji czy użytkowania oraz zmianami w środowisku. Można tu wyszczególnić uszkodzenie mechaniczne lub chemiczne warstwy pasywnej, uszkodzenie powłoki ochronnej lub jej niewystarczającą ilość, niejednorodną powierzchnię materiału, a także czynniki środowiskowe takie jak wysoka kwasowość, w szczególności wysokie stężenie chloru.
- 2) propagacja powstałych wżerów, często powodująca naruszenie grubości materiału, co prowadzi do dziur i przecieków.
- 3) repasywacja powstałych wżerów. Zachodzi najczęściej w przypadku materiałów zdolnych do pasywacji. W przypadku materiałów pokrywanych powłokami ochronnymi zatrzymanie korozji wżerowej jest możliwe poprzez ponowną aplikację powłoki na powierzchnię materiału.

Aby zapobiec korozji wżerowej, należy eliminować stosowanie materiałów o niskiej odporności na pitting w środowisku przeznaczenia. Na przykład stal austenityczna typu 304 (18% mas. Cr, 8% mas. Ni) nie będzie nadawała się do zbudowania konstrukcji pracującej w wodzie morskiej. Jeśli jednak dodamy do niej 2% mas. molibdenu, otrzymamy stal austenityczną typu 316, która jak najbardziej sprawdzi się w tym środowisku [44].

2.5. Korozja międzykrystaliczna

Ten rodzaj zniszczenia występuje lokalnie i charakteryzuje się szybkim postępowaniem oraz penetracją głębokich warstw materiału. Może być spowodowane zarówno przez zanieczyszczenia zawarte w ziarnach stopu metali, jak i przez segregację pierwiastków tworzących dany stop, co powoduje korozję na granicach ziaren metali. Na ten typ korozji szczególnie narażona jest nierdzewna stal austenityczna [70–74]. Jej odporność na korozję jest uzyskiwana poprzez dodatek chromu w ilości 10-12% mas. [75–77]. Pozwala to na zajście pasywacji na granicach ziaren. Niestety, podczas obróbki stali w wysokich temperaturach, wynoszących od 510°C do 790°C następuje dyfuzja chromu. Na granicy międzyziarnowej wytrącają się węgliki chromu(VI), co prowadzi

do lokalnej utraty odporności na korozję. Same węgliki chromu(VI) występujące na powierzchni ziaren nie są podatne na korozję, ale regiony uboższe w chrom już tak. Zawierają one niewystarczającą ilość środka pasywującego i ulegają zniszczeniu w wielu środowiskach [44]. Ze względu na to, iż na ten rodzaj korozji szczególnie narażony jest jeden z najczęściej stosowanych materiałów konstrukcyjnych, czyli stal, bardzo istotne jest minimalizowanie strat związanych z korozją międzykrystaliczną. Najbardziej skuteczne metody zapobiegania temu zjawisku to [44]:

- wysokotemperaturowa obróbka cieplna (1000-1100°C), zwana przesycaniem stali. W tej temperaturze węgliki chromu(VI) ulegają rozpuszczeniu i ponownie uzyskuje się równomierne rozłożenie węgla w strukturze stali. Metoda ta powinna być stosowana szczególnie, gdy stal jest obrabiana przez spawanie;
- dodatek stabilizatorów, czyli pierwiastków mających większe powinowactwo do węgla niż chrom. W tym celu do stali dodaje się najczęściej niob (stal typu 347) oraz tytan (stal typu 321);
- obniżenie zawartości węgla w stali z 0,06-0,08% mas. do 0,03% mas. lub mniejszej. W tym przypadku otrzymujemy stal typu 304L, w której niewielka zawartość węgla nie pozwala na utworzenie węglików chromu(VI).

2.6. Korozja selektywna

Polega ona na wypłukiwaniu jednego z pierwiastków ze stopu w stanie stałym. Najbardziej popularnym przykładem korozji selektywnej jest selektywne usuwanie cynku z brązów, czyli tak zwane odcynkowanie. Najpopularniejsze żółte brązy zawierają około 30% mas. cynku i 70% mas. miedzi. W ich przypadku odcynkowanie można zaobserwować gołym okiem, gdyż pojawiają się wtedy plamy koloru czerwonego lub miedzianego, mocno kontrastujące z żółtym odcieniem brązów [78,79]. Wyróżniamy dwa typy odcynkowania. Pierwszy z nich to atak jednolity, zwany też warstwowym. Występuje w przypadku brązów o wysokiej zawartości cynku i w bardzo kwaśnych środowiskach. Drugi zaś to atak zlokalizowany, stanowiący zagrożenie dla brązów niskocynkowych w środowiskach od lekko kwaśnego, poprzez neutralne, do alkalicznego [80]. Odcynkowanie może być zminimalizowane poprzez redukcję agresywności danego środowiska, np. wyeliminowanie tlenu lub zastosowanie ochrony katodowej. Niestety, często te metody są nieekonomiczne. Dlatego też częściej stosuje się po prostu mniej wrażliwe na odcynkowanie brązy, na przykład brązy czerwone, zawierające

jedynie 15% mas. cynku [44]. Podobne procesy zachodzą w przypadku innych niż cynk pierwiastków. Również glin, żelazo, kobalt czy chrom mogą ulec wyflukowaniu ze stopów. Nie jest to jednak tak częste zjawisko jak odcynkowanie.

2.7. Korozja erozyjna

Ten typ korozji jest związany ze stałym ruchem pomiędzy środowiskiem korozyjnym, a powierzchnią metalu. Polega ona na stałym usuwaniu metalu z powierzchni materiału w postaci jonów lub w formie stałej, jako produktów korozji, które są mechanicznie ścierane z powierzchni przez przepływające gazy lub ciecze [81,82]. Jest również ściśle związana z prędkością przepływu medium w instalacji. Szybszy przepływ agresywnego czynnika zwiększa niebezpieczeństwo występowania korozji erozyjnej [83]. Większość metali i stopów jest podatna na ten rodzaj zniszczenia. Wiele zależy od tego, czy dany materiał ma zdolność do pasywacji, która nadaje mu większą odporność. Do takich materiałów zaliczyć można aluminium czy stale nierdzewne. Kiedy powłoka ochronna zostanie uszkodzona lub zużyta, następuje szybki atak korozji erozyjnej. Metale takie jak miedź czy ołów, które są delikatne i podatne na uszkodzenia mechaniczne, szybciej będą ulegać temu zjawisku.

Jednym z największych niebezpieczeństw są osady stałe występujące w formie zawiesiny wodnej. Tego typu ciecze, płynąc na przykład przez rurociąg z dużą prędkością, mogą skutecznie uszkodzić powierzchnię wewnętrzną rury. Oczywistym sposobem na walkę z korozją erozyjną jest stosowanie odpowiednich materiałów, odpornych na ten typ korozji. Można zminimalizować jej skutki również poprzez dokładne zaprojektowanie instalacji. Dotyczy to przede wszystkim dobrania odpowiedniej średnicy rurociągu, unikania zbędnych zakrętów (kolanek) czy dostosowania grubości ścianek do warunków pracy. Innym sposobem na walkę z korozją erozyjną jest zmiana parametrów medium korozyjnego. Przykładem tego może być obniżenie temperatury cieczy czy gazów przepływających w rurociągach czy też stosowanie osadników i filtracji, aby pozbyć się zawieszonych w medium cząstek stałych [44].

2.8. Korozja naprężeniowa

Występowanie jednocześnie środowiska korozyjnego oraz naprężeń mechanicznych, zarówno zewnętrznych jak i wewnętrznych w materiale może powodować korozję naprężeniową [84]. Prowadzi ona do pęknięcia przedmiotów czy konstrukcji i zachodzi w mniej agresywnych środowiskach. Pęknięcia mogą rozwijać się zarówno na granicach

ziaren (korozja naprężeniowa międzykrystaliczna), jak i w samym środku ziaren (korozja naprężeniowa śródkrystaliczna). W pierwszym przypadku pęknięcia są zazwyczaj ciągłe i widoczne gołym okiem, zaś w drugim przypadku są to węższe, nieciągłe pęknięcia, występujące w odległości rzędu mikrometra od siebie. Zawsze jednak powstają one prostopadle do występujących naprężeń [50]. Dla danego metalu czy stopu oraz konkretnego środowiska można oszacować siłę naprężeń, powyżej której wystąpi korozja naprężeniowa. Prowadzone są również długoterminowe testy, pozwalające stwierdzić, w jakich warunkach można zaobserwować pęknięcia związane z korozją naprężeniową. Przykłady przedstawione zostały w Tabeli 5 [85].

Tabela 5. Przykładowe środowiska powodujące korozję naprężeniową [85]

Material	Środowisko
Stopy aluminium	Roztwory NaCl, woda morska, para wodna, woda
Stopy miedzi	Roztwory i pary NH ₃ , aminy, para wodna, woda
Stopy złota	Roztwory FeCl ₃ , kwas octowy
Stopy tytanu	Dymiący HNO ₃ , woda morska, N ₂ O ₄
Nikiel i stopy niklu	Stopione NaOH, roztwory NaOH
Stale austenityczne	Roztwory NaOH, roztwory NaOH-Na ₂ SiO ₃ , roztwory azotanu(V) wapnia, amonu i sodu, stężone kwasy, woda morska, stężony H ₂ S
Stale nierdzewne stopowe	Roztwory chlorków takich jak MgCl ₂ i BaCl ₂ , woda morska, H ₂ S, skondensowana para z zasolonych wód

Mechanizm korozji naprężeniowej nie jest dokładnie poznany. Wynika to z faktu, iż wiele czynników składa się na proces powstawania pęknięć korozyjnych. Jakikolwiek uszkodzenie powierzchni materiału (np. wżery) powoduje wzrost naprężenia, które gromadzi się na danym obszarze. Tam zaczyna się pęknięcie. Często też korozję naprężeniową tłumaczy się niejednorodnym rozmieszczeniem poszczególnych składników stopu, a co za tym idzie, inną wytrzymałością poszczególnych miejsc w materiale [86–88].

Mimo dużego zagrożenia, jakie niesie za sobą korozja naprężeniowa, na przestrzeni lat powstało kilka skutecznych metod walki z tym zjawiskiem [44]:

- obniżenie naprężenia poniżej wartości progowej, o ile taka istnieje. Można to zrobić poprzez wyżarzanie, pogrubienie przekroju lub zmniejszenie obciążenia. Często też stosuje się odprężanie stali w temperaturach 600-650°C (zwykle stale węglowe) oraz 800-900°C (nierdzewne stale austenityczne);

- wyeliminowanie szkodliwych składników ze środowiska poprzez odgazowanie czy destylację;
- jeśli zmniejszenie naprężeń lub stopnia agresywności środowiska nie jest możliwe, należy zastosować do konstrukcji inny materiał. Przykładem może być wykorzystanie zwykłej stali węglowej zamiast stali nierdzewnej. Jest ona mniej odporna na korozję ogólną, jednak w środowisku o dużym stężeniu chlorków wykazuje lepszą odporność na korozję naprężeniową;
- wykorzystanie ochrony katodowej, dodatek inhibitorów korozji (głównie fosforanów). Fosforany oraz inne nieorganiczne i organiczne inhibitory są powszechnie stosowane nie tylko w przypadku ryzyka wystąpienia korozji naprężeniowej, ale również innych lokalnych form korozji.

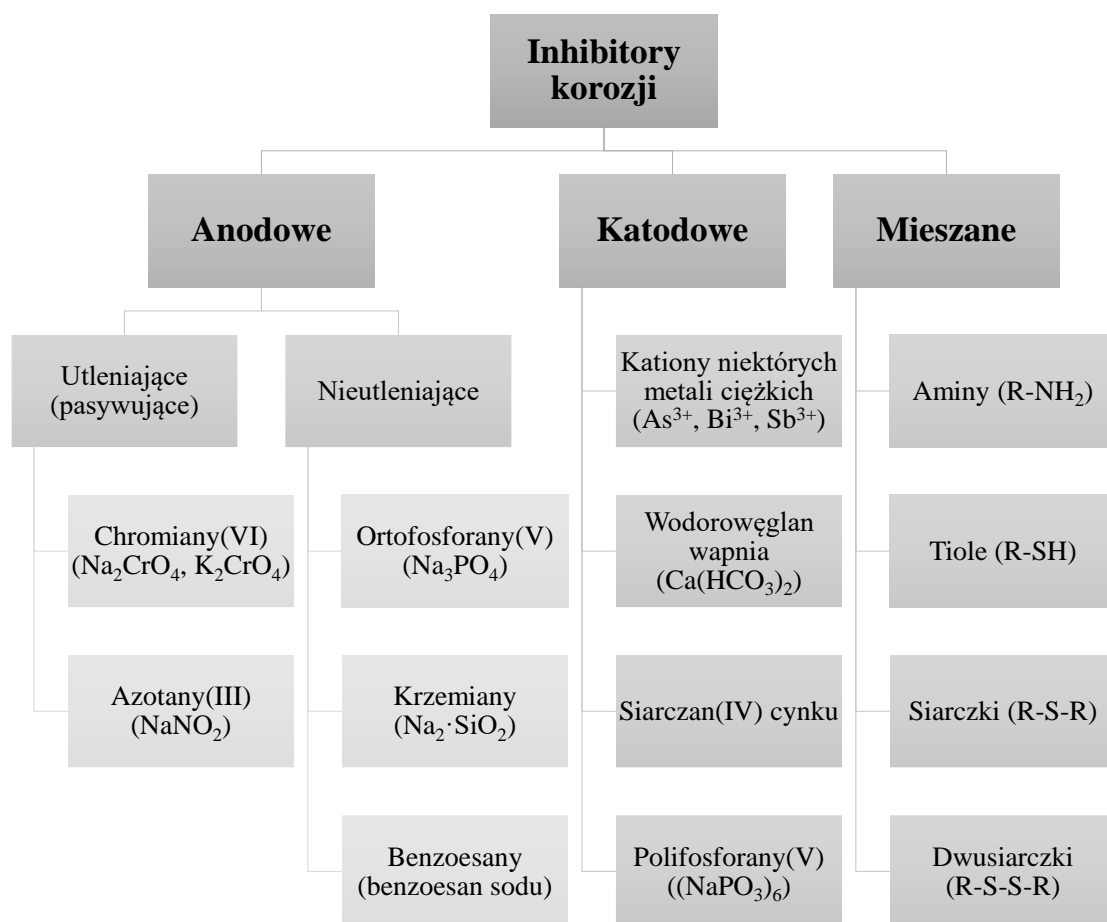
3. Ochrona przed korozją

Korozja jest jedną z głównych przyczyn zarówno zanieczyszczenia środowiska, jak i ogromnych strat materiałowych oraz budżetowych. Niszczące konstrukcje mogą stanowić zagrożenie dla zdrowia i życia ludzi. W latach 1962-2014 awarie i katastrofy budowlane spowodowane bezpośrednio lub pośrednio przez korozję stanowiły w Polsce od 35% do 65% wszystkich awarii i katastrof budowlanych [89]. W 2016 r. instytut NACE International oszacował, iż światowe całkowite koszty związane z korozją wynoszą rocznie około 2,5 bln dolarów [90]. Dotychczas powszechną praktyką było usuwanie skutków korozji zamiast stosowania ochrony korozyjnej czy doboru właściwych materiałów. Obecnie wykorzystanie technik ochronnych pozwala na zmniejszenie kosztów korozji od 15% do nawet 35%, co daje od 375 mld do 875 mld dolarów rocznie. Ochrona antykorozyjna to zagadnienie szeroko badane i omawiane w środowisku naukowym od wielu lat, a znane techniki są stale udoskonalane.

Biorąc pod uwagę fakt, iż korozja jest zjawiskiem naturalnym i nie da się go całkowicie wyeliminować, ochrona antykorozyjna skupia się na maksymalnym ograniczeniu skutków niszczenia materiałów w wyniku korozji, a co za tym idzie, wydłużeniem żywotności materiałów i konstrukcji. W walce z korozją stosuje się różne zabiegi ochronne. Najpopularniejszymi sposobami są: aplikowanie inhibitorów korozji, wykorzystywanie ochrony elektrochemicznej oraz nakładanie powłok ochronnych.

3.1. Inhibitory korozji

Są to nieorganiczne oraz organiczne związki, które dodane w małej ilości do wody lub innych cieczy, a także gazów, skutecznie zmniejszają szybkość korozji poprzez zahamowanie procesu anodowego, katodowego lub obu równocześnie [91]. Istnieje szereg klasyfikacji inhibitorów korozji. Można je podzielić pod względem składu chemicznego czy mechanizmu działania [92]. Na Rysunku 6 przedstawiono podział inhibitorów korozji uwzględniający mechanizm ich działania elektrochemicznego.



Rysunek 6. Klasyfikacja inhibitorów korozji według mechanizmu działania [92]

Inhibitory anodowe pasywujące (tzw. pasywatory) mają za zadanie przesunięcie potencjału metalu w stronę wartości dodatnich, dzięki czemu zamiast postępującego rozpuszczania metalu następuje tworzenie się na jego powierzchni tlenków, czyli ochronnej warstwy pasywnej [93]. Są one skuteczne w roztworach zawierających tlen, jak i beztlenowych. Niestety, ich niewystarczająca ilość może spowodować, iż całkowite pokrycie chronionej powierzchni warstwą pasywną nie będzie możliwe. To z kolei może doprowadzić do korozji wżerowej. Jako pasywatory stosuje się związki nieorganiczne, takie jak chromiany(VI) czy azotany(III) [14]. Ochrona antykorozyjna z wykorzystaniem inhibitorów anodowych nieutleniających polega na utworzeniu się na powierzchni chronionego metalu warstwy trudno rozpuszczalnego osadu. Do grupy tego typu inhibitorów zalicza się ortofosforany(V), krzemiany oraz benzoesany [14].

Inhibitory katodowe zapobiegają lub zmniejszają szybkość reakcji redukcji poprzez osadzanie się na metalu będącego w układzie katodą [14,93]. Najczęściej stosowane w przemyśle inhibitory katodowe to sole cynku oraz polifosforany(V). Mogą to być również kationy metali ciężkich, takie jak As^{3+} , Bi^{3+} oraz Sb^{3+} , a także

wodorowęglan wapnia [93,94]. Inhibitory mieszane są to z kolei związki organiczne, zawierające atomy siarki lub azotu. Tworzą warstwę ochronną na powierzchni metalu, przez co dochodzi do zahamowania procesów elektrodowych [94].

3.2. Ochrona elektrochemiczna

Ogólna zasada działania ochrony elektrochemicznej polega na zmianie potencjału elektrodowego metalu chronionego. Ma to na celu ograniczenie lub wyeliminowanie jego rozpuszczania. Wyróżnia się tu ochronę katodową oraz anodową, w zależności od tego, w którą stronę zostanie przesunięty potencjał elektrochemiczny metalu.

Ochrona katodowa została zastosowana już w 1824 r. przez H. Davy'ego, który wykorzystał tę metodę do zabezpieczenia okrętów marynarki wojennej Wielkiej Brytanii [95]. Jest to sprawdzony i skuteczny sposób walki z korozją podziemnych oraz podwodnych struktur metalicznych, takich jak rurociągi, mosty czy statki [96]. Ochronę katodową można podzielić na galwaniczną (protektorową) i elektrolityczną. W obu przypadkach chroniony metal stanowi katodę ogniwa. W ochronie katodowej galwanicznej, anodą jest mniej szlachetny metal, zwany protektorem. W celu uniknięcia lub spowolnienia korozji stali jako protektory stosuje się magnez, cynk i aluminium, a także ich stopy. W przypadku ochrony miedzi należy użyć jako protektora stal niestopową. Elementy chroniące montuje się bezpośrednio na konstrukcji i to właśnie one ulegają korozji, a następnie są wymieniane na nowe [14]. Zasada działania elektrolitycznej ochrony katodowej jest podobna, jednakże chroniony metal jest katodą ogniwa elektrolitycznego, które jest zasilane stałym prądem z zewnętrznego źródła. Anodę stanowią najczęściej materiały nierozpuszczalne, takie jak stopy Fe-Si, grafit, stale niestopowe oraz tytan pokrywany platyną [97].

Ochrona anodowa to z kolei dość nowa metoda ochrony antykorozyjnej. Pojawiła się ona dopiero w 1954 r. [95]. W tej konfiguracji chroniony metal stanowi anodę ogniwa galwanicznego (ochrona anodowa galwaniczna) lub elektrolitycznego (ochrona anodowa elektrolityczna). Na jego powierzchni zachodzą reakcje prowadzące do wytworzenia zwartych warstw nalotowych w postaci tlenków. Metal zostaje poddany pasywacji, dzięki czemu korozja jest zahamowana [17,18]. Ochrona anodowa jest znacznie rzadziej wykorzystywana w porównaniu do ochrony katodowej. Stosuje się ją w silnie utleniających środowiskach, np. do ochrony aparatury chemicznej w zakładach przemysłowych [98].

3.3. Powłoki ochronne

Stosowanie powłok ochronnych to najbardziej efektywna metoda ochrony antykorozyjnej metali, w tym stali. Istnieje wiele klasyfikacji powłok ochronnych, np. w zależności od mechanizmu ochrony, składu czy trwałości, w ramach których można wyodrębnić kilkanaście rodzajów.

Systemy powłok ochronnych mogą składać się z trzech warstw: podkładowej, pośredniej oraz nawierzchniowej [99]. Każda z nich pełni inną rolę. Farba podkładowa (tzw. primer) chroni powlekany materiał przed korozją, a także zapewnia dobrą adhezję całej kompozycji do podłoża [100]. W tym celu do farby podkładowej często dodaje się pigmenty antykorozyjne, szczególnie w przypadku konstrukcji narażonych na korozję atmosferyczną oraz umieszczonych w strefie rozpryskowej wód morskich (ang. *splash zone*). Warstwa pośrednia najczęściej pełni rolę ochrony barierowej. Zwiększa ona grubość powłoki, a także ogranicza migrację agresywnych substancji do chronionego podłoża [101]. Warstwa nawierzchniowa zaś jest bezpośrednio wystawiona na działanie środowiska, dlatego też musi cechować się wysoką odpornością na wilgoć, temperaturę, a także promieniowanie ultrafioletowe. Dodatkowo, często spełnia funkcję dekoracyjną, dlatego też w jej przypadku istotny jest także kolor, stopień krycia czy połysk [102].

Jednym z najszerzej wykorzystujących ten typ ochrony jest sektor morski. W 2006 r. oraz w 2010 r. Międzynarodowa Organizacja Morska (IMO, ang. *International Maritime Organisation*) stworzyła normy dotyczące stosowania powłok ochronnych w jednostkach pływających. Zostały one opisane w rezolucjach Komitetu Bezpieczeństwa Morskiego (MSC, ang. *Maritime Safety Committee*), znanych pod nazwą „*IMO's Performance Standards for Protective Coatings*” (IMO PSPC) [103,104]. Praktyczne zastosowanie tych przepisów ma na celu osiągnięcie 15-letniej ochrony z wykorzystaniem powłok ochronnych, w trakcie której wszelkie chronione elementy pozostaną w dobrej kondycji. Wykorzystanie IMO PSPC może również wpłynąć na szersze zastosowanie lepszych systemów powlekania, zmniejszenie częstotliwości konserwacji, a także promować skuteczniejsze technologie ochronne w stoczniach [105].

4. Mechanizmy ochronne powłok

Wydajność i efektywność powłok ochronnych zależy od szeregu czynników, do których należą [101]:

1) właściwości powłoki:

- rodzaj: organiczna, nieorganiczna, metaliczna,
- odporność chemiczna: odporność na chemikalia, promieniowanie UV oraz wodę,
- właściwości mechaniczne: elastyczność, twardość, odporność na uderzenia oraz ścieranie,
- właściwości fizyczne: adhezja do podłoża, kohezja, przepuszczalność powłoki,
- mikrostruktura: rozmieszczenie faz, agregacja cząstek,
- makrostruktura: adhezja pomiędzy warstwami powłoki, ilość i typ warstw, grubość powłoki;

2) właściwości podłoża:

- rodzaj podłoża: stal nierdzewna, stal niskowęglowa, aluminium, cynk,
- stan podłoża: czyszczenie, obróbka wstępna, szorstkość;

3) właściwości otoczenia:

- typ ekspozycji: atmosferyczna, strefa rozprysku, zanurzenie,
- czynniki niszczące: temperatura, woda, wilgoć, gazy, sole, chemikalia, bakterie, promieniowanie UV, czas ekspozycji.

Dobór właściwej powłoki jest trudnym procesem, który wymaga badań zarówno w środowisku naturalnym, jak i przyspieszonych testów w laboratorium dla każdego rodzaju podłoża. Poznanie mechanizmów ochronnych stosowanych powłok może jednak ułatwić ten proces tak, aby zastosowana powłoka była skuteczna w otoczeniu w jakim znajdować się będzie chroniona konstrukcja. W Tabeli 6 zaprezentowano podsumowanie zalet i wad stosowania poszczególnych powłok.

Tabela 6. Porównanie obszarów zastosowania, zalet i wad powłok ochronnych [101]

Rodzaj powłoki	Obszary zastosowania	Zalety	Wady
Barierowa	Konstrukcje zanurzone; Obszary morskie i przemysłowe	- niska przepuszczalność cieczy, gazów i jonów, - wysoka wytrzymałość, - odporność na ścieranie i promieniowanie UV, - może być stosowana jako każda warstwa, - może być stosowana z ochroną elektrodową	- ryzyko rozpuszczenia pigmentów w środowisku kwaśnym, - ryzyko korozji bimetalicznej w wilgotnym otoczeniu w przypadku nałożenia na powłokę cynkową, - w przypadku uszkodzenia powłoki lub złego dobrania składników kompozycji, ryzyko niedostatecznej ochrony oraz migracji agresywnych substancji do powierzchni chronionej
Inhibitorowa	Obszary przemysłowe	- zdolność do wytwarzania nierozpuszczalnej warstwy pasywującej, odpornej w większości środowisk, - tańsza w porównaniu do powłok cynkowych	- ograniczone zastosowanie w przypadku konstrukcji zanurzonych, - ryzyko zwiększonej korozji w przypadku niedostatecznej ilości inhibitora w składzie, - trudność w dobraniu stopnia przepuszczalności powłoki oraz rozpuszczalności pigmentu antykorozyjnego
Protektorowa organiczna	Obszary morskie i przemysłowe; Strefa rozprysku	- skuteczna ochrona katodowa	- wysoki koszt materiałów - niski stopień adhezji i kohezji spowodowany wysoką zawartością metali
Protektorowa nieorganiczna	Obszary morskie i przemysłowe; Strefa rozprysku	- odporność na wysoką temperaturę, - skuteczna ochrona w środowisku wodnym i atmosferach o niskim stężeniu chemikaliów	- niska kompatybilność z innymi powłokami, - konieczność zapewnienia elektrycznego kontaktu cząstek metalu w celu skutecznej ochrony

Pierwszy mechanizm ochronny powłok to efekt barierowy. Stosowany jest on najczęściej w konstrukcjach zanurzonych w agresywnym środowisku [107]. Początkowo uważano, iż hamuje on jedynie przedostawanie się do powierzchni chronionego metalu wody i tlenu [108]. Badania dowiodły jednak, iż barierowy mechanizm ochronny opiera się również na nieprzepuszczalności jonów. Zapewnia to wysoką rezystancję elektryczną i minimalizuje reakcje zachodzące pomiędzy metalem, a elektrolitem [109]. Skuteczność ochrony barierowej jest uzależniona zarówno od grubości powłoki, jak i rodzaju spoiwa. Istotna jest również wysoka gęstość

usieciowania [110]. Aby uzyskać wysoką efektywność, powinno się unikać nakładania pojedynczej, grubej warstwy. Zamiast tego należy nałożyć na siebie kilka cienkich warstw powłoki. Do tego typu farb wykorzystuje się najczęściej epoksydy lub poliuretany [111,112].

Drugi mechanizm ochronny to tzw. mechanizm inhibitujący. Powłoki o takim działaniu są stosowane najczęściej jako farby podkładowe, ponieważ ich składniki reagują z powierzchnią metalu. Ich ochrona polega na utworzeniu nierozpuszczalnej warstwy pasywnej z udziałem pigmentów antykorozyjnych, które są najważniejszym składnikiem powłok inhibitorowych [113]. Muszą one charakteryzować się wystarczającą rozpuszczalnością, aby móc utworzyć pasywny film. Nie mogą jednak być zbyt dobrze rozpuszczalne, ponieważ może to doprowadzić do powstania pęcherzy na powłoce, a w konsekwencji do jej zniszczenia [114]. Najważniejsze pigmenty antykorozyjne zostały omówione w punkcie 5 niniejszej pracy.

Ostatnim mechanizmem ochronnym powłok jest przeciwdziałanie korozji poprzez proces protektorowy, którego zasada działania została opisana w punkcie 3.2. Jednakże, zamiast elementów pełniących rolę katody lub anody przylegających do powierzchni chronionej konstrukcji, stosuje się cienkie warstwy metali, tworzące powłokę. Najbardziej popularnym typem powłok protektorowych są powłoki cynkowe, nakładane na powierzchnię chronionego metalu w procesie cynkowania ogniowego (ang. *hot-dip galvanizing*) [115–117].

5. Pigmenty antykorozyjne

Doniesienia literaturowe mówią, iż dodatek pigmentów do powłok ochronnych skutecznie poprawia ich właściwości ochronne [106]. Pierwszymi popularnymi materiałami tego typu były minia ołowiowa (mieszanina tlenku ołowiu(II) i tlenku ołowiu(IV)) oraz chromian(VI) cynku [107]. Na dzień dzisiejszy wiadomo jednak, iż pomimo bardzo dobrych właściwości antykorozyjnych, substancje te są szkodliwe dla środowiska. Dlatego też, zostały one z czasem zastąpione przez bardziej przyjazne dla otoczenia związki, takie jak borany, molibdeniany(VI), ferryty, pył cynkowy czy fosforany(V) [107]. Są to głównie materiały wykazujące zdolność do pasywacji powierzchni stali. Ferryty mogą również hydrolizować w powłoce, co prowadzi do utworzenia wodorotlenków, a co za tym idzie, podwyższenia pH i tzw. zmydlania metali ziem alkalicznych [108].

5.1. Pigmenty fosforanowe

Fosforany(V) to najszerszej wykorzystywana grupa pigmentów antykorozyjnych. Dotychczas twierdzono, iż najlepszymi właściwościami ochronnymi charakteryzuje się ortofosforan(V) cynku ($Zn_3(PO_4)_2$). Nazywa się go prekursorem pigmentów fosforanowych I generacji [109]. Mechanizm ochronny tego pigmentu polega na pasywacji powierzchni metalu w wyniku fosforanowania. Powstałe nierozpuszczalne związki skutecznie hamują procesy korozyjne [109–111]. Niestety, w europejskim rozporządzeniu CLP (ang. *Classification, Labelling and Packaging*) z 2008 r., dotyczącym klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin, związek ten został uznany za materiał niebezpieczny dla organizmów wodnych i oznaczony symbolami zagrożenia H400 (Działa bardzo toksycznie na organizmy wodne) oraz H411 (Działa toksycznie na organizmy wodne, powodując długotrwałe skutki) [112]. Fakt ten może przyczynić się do wycofania z użytku ortofosforanu(V) cynku, w szczególności w ochronie kadłubów jednostek pływających. Doniesienia te spowodowały wzrost zainteresowania nowymi pigmentami antykorozyjnymi. Wymaga się od nich nie tylko efektywności porównywalnej do chromianów(VI) i ortofosforanu(V) cynku, ale również znacznie mniejszej toksyczności względem środowiska. Zaczęto prowadzić badania w kierunku częściowego lub całkowitego zastąpienia jonu cynku jonami innych metali, a także wprowadzenia innych niż fosforanowe grup anionowych. Dało to początek II generacji fosforanowych pigmentów antykorozyjnych [109].

Jednym z takich pigmentów jest ortofosforan(V) cynku i glinu (ZPA). Badania przedstawione w publikacjach [113–115] wykazały, iż charakteryzuje się on lepszymi właściwościami ochronnymi w porównaniu do ortofosforanu(V) zawierającego jedynie cynk (ZP). Podobne wyniki uzyskano dla polifosforanu(V) cynku i glinu (ZAPP) [114,116,117]. W przypadku obu materiałów dobre właściwości antykorozyjne przypisuje się osadzeniu się na powierzchni chronionego metalu nierozpuszczalnej warstwy osadu. Dodatkowo, badania autorstwa M.A. Hernándezza i innych wykazały, iż obecność w farbie ZPA skutecznie poprawia adhezję oraz zapobiega delaminacji powłoki, która jest niepożądanym zjawiskiem zachodzącym pod wpływem reakcji katodowych na powierzchni chronionego metalu [118]. M.A. Abd El-Ghaffar i inni przeprowadzili szeroko zakrojone eksperymenty mające na celu określenie właściwości inhibitujących szeregu różnych ortofosforanów(V) zawierających m.in. kationy cynku i magnezu, cynku i glinu, a także bardziej kompleksowych układów zawierających jony Al/Mg, Ca oraz Zn [119]. Testy te wykazały, iż w przypadku częściowego zastąpienia Zn jednym kationem lepsze właściwości ochronne wykazywał układ z magnezem w porównaniu do pigmentu zawierającego glin. Z kolei w układach, w których występowały trzy kationy autorzy publikacji [119] zaobserwowali efekt synergii między kationami Al^{3+} , Ca^{2+} i Zn^{2+} , a odwrotny efekt w przypadku połączenia jonów Mg^{2+} , Ca^{2+} i Zn^{2+} . E. Alibakhshi i inni w swojej pracy wykazali, iż również ortofosforan(V) cynku i sodu wykazuje lepsze właściwości ochronne niż ZP [120].

Oprócz częściowego zastąpienia jonów cynku w fosforanowych pigmentach antykorozyjnych, naukowcy na całym świecie badają również materiały, które nie zawierają tego pierwiastka w swoim składzie. W publikacji autorstwa K. Kowalczyka i innych przeprowadzono eksperymenty mające na celu porównanie właściwości antykorozyjnych ZAP oraz ortofosforanu(V) glinu (AP) w dwuskładnikowych farbach poliuretanowych [121]. Autorzy tej publikacji wskazują, iż pigment AP wykazuje lepsze właściwości ochronne przy mniejszej zawartości w składzie powłoki niż ortofosforan(V) cynku i glinu, a farby zawierające ten pigment odznaczają się wyższą adhezją oraz twardością. Dodatkową zaletą tego materiału jest całkowite zastąpienie cynku kationami glinu, co jest istotne ze względów środowiskowych. Również V. Jašková i A. Kalendová [122], a także A. Amirudin i inni [123] wskazują na to, iż ortofosforan(V) glinu, spośród wielu badanych materiałów, charakteryzuje się najlepszymi właściwościami antykorozyjnymi.

Inną szeroko badaną grupą fosforanów(V) są te zawierające wapń. Obojętny ortofosforan(V) wapnia ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_3$) wykazuje dobre właściwości ochronne stali [124,125]. Dodatkowo, w publikacji [125] wykazano, iż związek ten może działać synergicznie z molibdenianem(VI) lantanu, choć sam LaMoO_3 nie jest dobrym inhibitorem korozji. Połączenie tych dwóch materiałów pozwala na ograniczenie zawartości fosforanów(V) w powłokach ochronnych. Także hydroksyapatyt ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$) może być wykorzystywany jako przyjazny środowisku pigment antykorozyjny [126,127]. Fosforany(V) wapnia w różnej formie są interesujące nie tylko pod względem ochrony stali. Doniesienia literaturowe mówią, iż wykazują one bardzo dobre właściwości ochronne stopów magnezu. Stopy te są jednymi z najbardziej obiecujących materiałów stosowanych w biomedycynie. Odznaczają się wysoką biodegradowalnością oraz biokompatybilnością, dzięki czemu mogą być wykorzystywane do produkcji implantów [128,129]. Do ich ochrony używane są takie ortofosforany(V) wapnia jak: CaHPO_4 [130,131], $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [132–134], $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ [135] oraz $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ [134,136,137].

Jako zamiennik kationu cynku może być również stosowany jon amonu. W publikacji [138] opisano doświadczenia mające na celu otrzymanie oraz zbadanie pod kątem właściwości antykorozyjnych ortofosforan(V) amonu i glinu (AAP). Uzyskane wyniki porównano z tymi dla ortofosforanu(V) glinu, a także ortofosforanu(V) cynku i glinu. Pigment AAP wykazywał znacznie lepszą zdolność do inhibitowania korozji niż materiał zawierający jedynie glin. Jon amonu pojawiał się także w publikacjach dotyczących układów fosforanowych zawierających, obok NH_4^+ , glin i wapń [139] oraz glin, molibden i wapń [140]. Innym jonem, mogącym skutecznie zastąpić cynk w pigmentach antykorozyjnych jest stront [141,142].

5.2. Pigmenty molibdenianowe

Mimo, że fosforany(V) to najczęściej stosowana i badana grupa pigmentów antykorozyjnych, są również inne związki, które według literatury mogą być z powodzeniem wykorzystywane jako „zielone” inhibitory korozji. Przykładem jest ortofosforomolibdenian cynku (ZMP). Publikacje na ten temat wskazują, iż pigment ten charakteryzuje się lepszą zdolnością do inhibitowania korozji w porównaniu do ortofosforanu(V) cynku [124,143–147]. Zakłada się synergiczne działanie anionów ortofosforanowych(V) oraz molibdenianowych(VI). J.R. Ambrose w publikacji na temat roli molibdenu w ochronie przed korozją lokalną wysunął wniosek, iż obecny w układzie

molibden(VI) jest odpowiedzialny za repasywację wżerów powstałych w wyniku korozji stali [148]. Badania autorstwa B. del Amo i innych wykazały, iż materiał ZMP charakteryzuje się nieco lepszymi właściwościami ochronnymi niż ortofosforan(V) cynku i glinu (ZPA) [149]. Kolejnym przykładem jest molibdenian(VI) sodu, który dobrze sprawdza się zarówno w słonej wodzie, jak i w środowisku kwaśnym [150–152], a także molibdenian(VI) glinu [153].

5.3. Pigmenty ferrytowe

Interesującą grupą inhibitorów korozji są ferryty. Są to związki ceramiczne złożone z tlenku żelaza(III) (Fe_2O_3), połączonego chemicznie z jednym lub więcej dodatkowym pierwiastkiem metalicznym [154]. Ich mechanizm ochronny opiera się na tworzeniu bariery z nierozpuszczalnych związków lub neutralizacji działania substancji korozyjnych poprzez wchodzenie z nimi w reakcje [155]. Szczególnie popularną formą pigmentów ferrytowych jest core-shell (rdzeń-otoczka). Głównym założeniem takiej postaci jest utworzenie rdzenia z materiału będącego odpadem lub po prostu tanim surowcem oraz pokrycie go cienką powłoką aktywnego, bardziej kosztownego materiału. W pigmentach core-shell rdzeń stanowi około 80% mas. składu [156,157]. W pracy [158] zostały przedstawione badania szeregu pigmentów ferrytowych zawierających cynk, magnez oraz wapń, osadzonych na rdzeniu cynkowym. Autorzy publikacji wykazali, iż materiały te wykazują bardzo dobre właściwości antykorozyjne. Zespół N.M. Ahmeda zwrócił również uwagę na możliwość wykorzystania odpadów do uformowania rdzenia dla pigmentów typu core-shell. W tym celu przeprowadzono badania z wykorzystaniem łusek ryżowych jako matrycy oraz ferrytów zawierających cynk i/lub mangan [159]. Kolejne eksperymenty tego zespołu skupiły się na wykorzystaniu węgla wapnia, zarówno naturalnego jak i pochodzenia odpadowego jako rdzenia dla ferrytu cynkowego [160]. J. Brodinová i inni zbadali działanie pigmentów ferrytowych zawierających cynk, magnez oraz wapń w różnych wariantach, pokrytych polianiliną (PANI). Dobre właściwości antykorozyjne ferrytów dodatkowo poprawiły się w obecności tego polimeru [161]. Wiadomo jednak, iż PANI posiada unikalne właściwości ochronne, m.in. ze względu na zdolność do tworzenia powłoki pasywacyjnej na powierzchni stali, co w znacznym stopniu hamuje rozwój korozji, a także przesuwa potencjał korozyjny w kierunku wartości dodatnich [162–165].

5.4. Pigmenty jonowymienne

W ostatnich latach szczególną uwagę naukowców przykuły pigmenty jonowymienne (IEPs, ang. *Ion-Exchangeable Pigments*). Przypisuje się im interesujący dwupoziomowy mechanizm ochronny, polegający z jednej strony na unieruchomieniu w procesie wymiany jonowej agresywnych jonów wnikających w głąb powłoki, a z drugiej na migracji uwolnionych jonów na granicę faz metal-powłoka, gdzie mogą tworzyć ochronną warstwę na powierzchni metalu [166]. Dodatkowo, pigmenty te uaktywniają się jedynie w przypadku przechodzenia przez powłokę substancji inicjujących korozję, co wskazuje na większą ekonomię stosowania tych inhibitorów i długotrwałą ochronę w porównaniu do wcześniej stosowanych, często dobrze rozpuszczalnych związków [167].

Najbardziej popularnym tego typu pigmentem jest jonowymienna krzemionka zawierająca wapń (Ca/SiO_2). L.W. Vasconcelos i inni zbadali właściwości antykorozyjne powłok epoksydowych zawierających 6,5% mas. Ca/SiO_2 , a otrzymane wyniki porównali z powłokami zawierającymi Fe_2O_3 oraz powłoką handlową, w której składzie znajdował się zarówno tlenek żelaza(III) jak i chrom w postaci chromianu(VI) [168]. Ich badania wykazały, iż farby z jonowymienną krzemionką posiadają lepsze właściwości ochronne. Autorzy tej publikacji twierdzą również, iż Ca/SiO_2 może reagować ze spoiwem, poprawiając przy tym sieciowanie. W pracy [169] zostały przedstawione badania powłok epoksydowych i alkidowych zawierających jonowymienną krzemionkę z wapniem. Farby te wykazywały zbliżone lub nawet lepsze właściwości antykorozyjne w porównaniu do powłok zawierających ortofosforan(V) cynku. Zespół I.M. Zina przebadał dwa handlowe pigmenty: ortofosforan(V) cynku modyfikowany molibdenem (Actirox 106, Nubiola, Hiszpania) oraz jonowymienną krzemionkę z wapniem (Shieldex CP-4 7394, W. R. Grace, Stany Zjednoczone), zarówno w osobnych układach, jak i w połączeniu [170]. Ich właściwości zostały porównane do zdolności inhibitujących chromianu(VI) strontu. Badania te udowodniły, iż najlepszą ochronę zapewniała mieszanina obu testowanych pigmentów handlowych. Podobną synergię można zaobserwować przy połączeniu Ca/SiO_2 z ortofosforanem(V) cynku [171,172].

Spośród materiałów jonowymiennych brano również pod uwagę połączenie hydrokalcytu zawierającego cynk i glin z wanadanem(V) (HT/V) oraz bentonit z wapniem (BT/Ca). Szczegółowe badania trzech wyżej wspomnianych pigmentów, zaprezentowane w publikacjach [166,167,173,174] wykazały, że:

- najlepszymi właściwościami antykorozyjnymi charakteryzował się pigment Ca/SiO₂, a jego optymalna zawartość w powłoce wynosiła 10% mas. Może on być stosowany w bardziej korozyjnych środowiskach, takich jak mgła solna czy opary SO₂. Udowodniono jego zdolności wymiany kationów Ca²⁺ na jony Na⁺, a także zaobserwowano tworzenie się filmu ochronnego na powierzchni chronionego materiału;
- pigment BT/Ca nie odznaczał się dobrymi właściwościami antykorozyjnymi. Dla uzyskania lepszej adhezji powłoki zawierającej ten materiał należy poddać stal obróbce, np. piaskowaniu;
- materiał HT/V również nie charakteryzował się zadowalającą zdolnością do ochrony stali, a dodatkowo nie wykazywał wystarczającej zdolności do wymiany jonów. Jednakże jako jedyny poprawiał adhezję powłoki oraz zmniejszał przepuszczalność korozyjnych substancji, np. wody, tlenu czy jonów chloru. Jego zastosowanie jako inhibitora korozji może być dopuszczalne w środowisku umiarkowanym, jednak niewystarczające w bardziej agresywnym otoczeniu;
- pod względem zdolności ochronnych, materiały te można uporządkować w następującej kolejności: Ca/SiO₂>HT/V>BT/Ca. Niestety, wszystkie trzy pigmenty wykazywały gorsze właściwości antykorozyjne niż materiał referencyjny, który stanowił chromian(VI) cynku, uważany za najskuteczniejszy dotychczas pigment antykorozyjny.

5.5. Pigmenty krzemianowe

Zaletą fosfokrzemianów jest połączenie w jednym związku dwóch anionów mogących wykazywać właściwości inhibitujące, czyli grupy ortofosforanowej (PO₄³⁻) oraz krzemianowej (SiO₃²⁻). Dodatkowo, zastąpienie kationu cynku innym może doprowadzić do uzyskania przyjaznego dla środowiska i skutecznego pigmentu antykorozyjnego. A. Simões i inni przeprowadzili badania właściwości ochronnych farby podkładowej zawierającej fosfokrzemian glinu, zaaplikowanej na ocynkowaną stal [175]. D. El-Hamid i inni wykonali podobne testy, jednakże z wykorzystaniem fosfokrzemianu glinu i wapnia [176]. Oba te materiały mogłyby zastąpić pigmenty cynkowe w ochronie antykorozyjnej. Interesujące badania opisano w publikacji [177]. Autorzy zbadali szereg pigmentów fosfokrzemianowych zawierających bar, cynk, stront i wapń, a uzyskane wyniki porównali z rezultatami dla fosfomolibdenianu cynku oraz ortofosforanu(V)

cynku i glinu. Najlepszymi właściwościami antykorozyjnymi charakteryzował się fosfomolibdenian cynku, ale porównywalne wyniki zanotowano również dla fosfokrzemianów, które niestety, oprócz innych kationów, zawierały cynk.

Również krzemionka jest materiałem szeroko badanym pod kątem stosowania w powłokach ochronnych. Została ona wykorzystana jako rdzeń dla pigmentów fosforanowych w materiałach typu core-shell [178]. Prowadzono również szereg prac nad zastosowaniem nanocząstek krzemionki jako kontenerów dla inhibitorów korozji w celu kontrolowanego uwalniania substancji ochronnych do środowiska [179–183]. Dodatek nanocząstek SiO_2 do powłoki typu sol-gel poprawia jednorodność powłoki, a także właściwości ochronne poprzez zapobieganie pęknięciom takiej farby [184].

6. Rynek powłok ochronnych i pigmentów antykorozyjnych

W 2018 r. na całym świecie wyprodukowano 54,5 miliona Mg wszelkich farb i powłok o wartości 146,5 mld dolarów [185]. Około 43% wartości przypisuje się 11 największym przedsiębiorstwom, które zajmują się produkcją powłok o różnorodnym zastosowaniu. Dla porównania, w 1990 r. udział tych firm wynosił jedynie 30%, a w 1980 r. 20%, co świadczy o nieustannym rozwoju tych korporacji, a także o rosnącym zapotrzebowaniu na ich produkty. W 2018 r. w czołówce producentów powłok na świecie były: PPG, Sherwin-Williams oraz Akzo Nobel. Wartość wytworzonych przez nich powłok wynosiła odpowiednio 14,0 mld dolarów, 12,0 mld dolarów oraz 10,6 mld dolarów [186]. W 2019 r. to przedsiębiorstwo Sherwin-Williams wyprodukowało największą ilość farb i powłok o wartości 17,95 mld dolarów, z kolei PPG zajęło drugie miejsce z wynikiem 15,8 mld dolarów [187]. Należy podkreślić, iż firmy te produkują m.in. powłoki ochronne do stosowania zarówno w sektorze morskim czy motoryzacyjnym, jak i w przemyśle.

Tabela 7 przedstawia dane dotyczące 10 największych producentów farb i powłok w Europie w 2019 r. [188]. Wiodące państwa to Holandia, Niemcy, Norwegia, Dania, Finlandia i Francja.

Tabela 7. Najwięksi producenci farb i powłok w Europie w 2019 r. [188]

Nazwa przedsiębiorstwa	Kraj macierzysty	Wartość sprzedanych produktów [mln EUR]	Liczba fabryk
AkzoNobel	Holandia	9300	>150
BASF	Niemcy	3856	>70
Jotun	Norwegia	1839	40
Hempel	Dania	1346	28
Deutsche Amphibolin-Werke (DAW)	Niemcy	1300	29
Beckers Group	Niemcy	600	24
Tikkurila	Finlandia	582	11
Brillux	Niemcy	500	4
Teknos	Finlandia	408	16
Cromology	Francja	406	10

Wartość rynku powłok antykorozyjnych została oszacowana na 22,8 mld dolarów w 2019 r. Ze względu na wzrost zapotrzebowania na stal w sektorze budowlanym i motoryzacyjnym, a także stale rozwijający się przemysł morski, szacuje się, iż wartość ta wzrośnie prawie dwukrotnie do 2027 r., osiągając sumę 41,2 mld dolarów [189].

Według danych, najwięksi światowi producenci powłok antykorozyjnych to: AkzoNobel, BASF, Hempel, Kansai Paints, Nippon, PPG, The Dow Chemical Company, Sherwin-Williams, WackerChemie oraz 3M Company [189,190]. Spośród powłok ochronnych różnego typu największą sprzedaż w 2019 r. osiągnięto dla powłok epoksydowych, a największym odbiorcą był sektor morski [189]. Tylko w Chinach w 2018 r. wyprodukowano 1,86 mln Mg powłok ochronnych, z kolei w Stanach Zjednoczonych 0,89 mln Mg [186].

W Europie powłoki antykorozyjne produkuje ponad 30 przedsiębiorstw, spośród których największymi wytwórcami są: AkzoNobel o szacunkowym udziale na rynku wynoszącym 30%, PPG (22%), a także Jotun (14%) i Hempel (12%) [186]. Statystyki dotyczące powłok antykorozyjnych, zamieszczone w raporcie „Paint and Coatings Industry Overview” [186] mówią, iż w 2018 r. zużycie tych materiałów w Europie Środkowej i Wschodniej, w tym w Polsce, wyniosło 98 tys. m³, a ich wartość to ok. 480 mld dolarów. Ze względu na prężny rozwój sektora morskiego, a także coraz większych nakładów na inwestycje takie jak elektrownie wiatrowe, szacuje się wzrost zapotrzebowania na powłoki ochronne w tym rejonie o 2-3% rocznie. Polski rynek zdominowała firma PPG, której udział wynosi 25-30% rynku całkowitego. W 2013 r. w Polsce rozpoczęto produkcję powłok antykorozyjnych pod jej szyldem. Z kolei w Czechach przodujący koncern to AkzoNobel [186].

Na podstawie najnowszych dostępnych danych można stwierdzić, iż również rynek pigmentów antykorozyjnych wciąż się rozwija. Szacuje się, że jego wartość w 2019 r. wynosiła 1,42 mld dolarów, a do 2025 r. może wzrosnąć nawet do 1,70 mld dolarów [191]. Tabela 8 przedstawia światową czołówkę przedsiębiorstw wytwarzających pigmenty antykorozyjne. Największym producentem pigmentów antykorozyjnych jest niemiecka firma Heubach [192]. Na podstawie Tabeli 8 można zauważyć, iż obecnie na rynku większość oferowanych pigmentów antykorozyjnych to materiały uznawane za przyjazne dla środowiska. Większość inhibitorów zawierających cynk to fosforany(V) modyfikowane szeregiem innych kationów. Największy udział na rynku mają pigmenty na bazie fosforanów(V) oraz krzemianów. Są one stosowane głównie w sektorach takich jak: transport morski, kontenery, instalacje przemysłowe czy architektura. Największym konsumentem pigmentów antykorozyjnych są Chiny (35,73% światowej konsumpcji w 2019 r.) [193].

Jedyne w Polsce przedsiębiorstwo produkujące pigmenty antykorozyjne to firma Ecor. Oferowane przez nią pigmenty o nazwach handlowych Nan-2 oraz Nan-4 składają się

z ortofosforanu(V) wapnia, ortofosforanu(V) magnezu, a także węglanu magnezowo-wapniowego. Mogą one być stosowane we wszystkich rodzajach powłok [202]. Dlatego też opracowanie nowych kompozycji pigmentów ochronnych, spełniających szereg coraz bardziej restrykcyjnych warunków stawianych tego typu materiałom, wydaje się istotnym zagadnieniem. Wdrożenie produkcji innowacyjnych, skutecznych formuł inhibitorów korozji mogłoby spowodować wzrost konkurencyjności Polski na rynku międzynarodowym.

Tabela 8. Najwięksi światowi producenci pigmentów antykorozyjnych [194–201]

Nazwa przedsiębiorstwa	Kraj macierzysty	Handlowe nazwy pigmentów antykorozyjnych	Związki występujące w pigmentach
Heubach	Niemcy	Heucophos	ortofosforany(V), polifosforany(V) zawierające Al, Ca, Mg, Mo, Sr, Zn
		Heucosil	krzemionka modyfikowana wapniem
		Heucorin	inhibitor organiczny na bazie soli cynku i organicznych związków azotu
		Zinc Phosphate ZP	ortofosforan(V) cynku
		Calcium Phosphate CP	ortofosforan(V) wapnia
		Heucoflash	ciekły inhibitor korozji na bazie związków azotu
Tayca Corporation	Japonia	K-White	ortofosforan(V) glinu
Halox	Stany Zjednoczone	Halox	m.in. ortofosforany(V) oraz polifosforany(V) zawierające Al, Sr, Zn, fosfokrzemian Ba/Ca/Sr, borokrzemian Ca, inhibitory organiczne
W.R. Grace	Stany Zjednoczone	Shieldex	amorficzna krzemionka jonowymienna
PPG	Stany Zjednoczone	PPG Inhibisil	krzemionka modyfikowana CaO
SNCZ	Francja	Novinox	ortofosforany(V), polifosforany(V) zawierające Al, Ca, Mg, Sr, Zn, krzemionka jonowymienna
		Phosphinal	ortofosforan(V) cynku i glinu
		Phosphinox	ortofosforan(V) cynku i tlenek cynku
Ferro	Hiszpania	Nubirox	fosfokrzemian wapnia i strontu, ortofosforan(V) cynku, ortofosforan(V) żelaza(III), molibdenian(VI) cynku, ciekły inhibitor korozji na bazie związków azotu
Fuji Silysia Chemical	Stany Zjednoczone	Sylomask	krzemionka jonowymienna

7. Cel pracy

Celem badań przedstawionych w niniejszej rozprawie doktorskiej było opracowanie sposobu otrzymywania nieorganicznych pigmentów antykorozyjnych, spełniających szereg wymogów. Kluczowym parametrem były ich dobre właściwości ochronne. Ponadto otrzymane materiały powinny odznaczać się odpowiednimi właściwościami aplikacyjnymi, tzn. niską liczbą olejową czy stopniem roztarcia, a także małą wielkością cząstek.

Po wnikliwej analizie literatury z obszaru ochrony antykorozyjnej zdecydowano się na opracowanie pigmentów fosforanowych, które w swoim składzie nie zawierałyby szkodliwego dla środowiska cynku. Zastąpiono go innymi kationami, takimi jak glin, wapń oraz stront. Podjęto również badania mające na celu otrzymanie pigmentów o obniżonej zawartości ortofosforanów(V). W związku z tym, zbadano wpływ dodatku handlowych napełniaczy krzemianowych oraz innych związków krzemu wytworzonych w drodze syntezy, a także molibdenianu(VI) wapnia na właściwości fizykochemiczne i ochronne uzyskanych materiałów. Wybrane pigmenty zaaplikowano do farb epoksydowych i poliuretanowych, a wytworzone powłoki scharakteryzowano pod kątem przydatności antykorozyjnej. Część pigmentów wyprodukowano również w skali ówiercechnicznej w celu potwierdzenia zasadności opracowanego procesu ich otrzymywania oraz określenia możliwości wdrożenia produkcji badanych pigmentów.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

8. Stosowane surowce

8.1. Surowce stosowane w badaniach laboratoryjnych

Do otrzymywania antykorozyjnych pigmentów fosforanowych wykorzystano następujące substancje o czystości odczynnikowej:

- $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, Chempur, Piekary Śląskie;
- CaCl_2 , Scharlau, Hiszpania;
- $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, POCH, Gliwice;
- CaCO_3 , Eurochem BGD Sp. z.o.o., Tarnów;
- HCl (35-38% mas.), POCH, Gliwice;
- H_3PO_4 (85% mas.), POCH, Gliwice;
- NaOH , Chempur, Piekary Śląskie;
- $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Fluka Chemie, Szwajcaria;
- $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot \text{H}_2\text{O}$, POCH, Gliwice;
- NH_4OH (25% mas. NH_3), Chempur, Piekary Śląskie;
- SrCO_3 , Aktyn, Suchy Las;

oraz substancje o czystości technicznej:

- ekstrakcyjny kwas fosforowy, H_3PO_4 (50-55% mas. P_2O_5), Grupa Azoty Zakłady Chemiczne „POLICE” S.A.;
- kreda techniczna, CaCO_3 , Zakłady Przemysłu Wapienniczego Trzuskawica S.A., Sitkówka;
- NaAlO_2 (KEMIRA SAX 18, 28% mas. roztwór w NaOH), Kemipol Sp. z.o.o., Police.

W badaniach otrzymywania pigmentów antykorozyjnych o obniżonej zawartości fosforanów zastosowano następujące materiały pełniące rolę napelniaczy:

- haloizyt NNTW, Kopalnia Haloizytu Dunino Sp. z.o.o., Krotoszyce;
- krzemionka Sikron SF500, HPF The Mineral Engineers, Niemcy;
- mączka skaleniuowo-kwarcowa Microspar 1380-600, HPF The Mineral Engineers, Niemcy;
- talk Finntalc M03, Mondo Minerals, Holandia;
- wollastonit Nyglos 4W, NYCO, Francja;

- wollastonit Vansil HR325, Vanderbilt Minerals, Stany Zjednoczone;

Do modyfikacji powierzchniowej otrzymywanych pigmentów wykorzystano substancje handlowe:

- glikol polipropylenowy Pluriol P600, BASF, Niemcy;
- silikonowa emulsja wodna Wacker E10, Wacker Chemie, Niemcy;
- siloksany polieterowe Tegopren 6875-45 oraz Tegopren 6877-45, Evonik Industries, Niemcy;
- trimetylopropan, Perstorp Speciality Chemicals, Szwecja.

Powłoki epoksydowe do badań antykorozyjnych przygotowano z wykorzystaniem następujących substancji komercyjnych:

- spoiwo: roztwór mieszaniny dianowych żywic epoksydowych Epidian 4 oraz Epidian 2 (Ciech Sarzyna S.A., Nowa Sarzyna) i poliwinylbutyralu Mowital B30HH (Kuraray, Japonia);
- środek dyspergujący Byk 2155, BYK-Chemie, Niemcy;
- środek odpieniający Byk 066N, BYK-Chemie, Niemcy;
- napelniacze:
 - krzemionka Sikron SF500, HPF The Mineral Engineers, Niemcy;
 - biel tytanowa Tytanpol R-001, Grupa Azoty Zakłady Chemiczne „POLICE” S.A.;
 - talk Finntalc M03, Mondo Minerals, Holandia;
 - wollastonit Vansil HR325, Vanderbilt Minerals, Stany Zjednoczone;
- rozpuszczalnik: mieszanina ksylenu, butanolu i diizobutyloketonu, POCH, Gliwice;
- utwardzacz Saduramid 10/50, Ciech Sarzyna S.A., Nowa Sarzyna;

oraz pigment fosforanowy produkcji własnej.

Z kolei do przygotowania powłok poliuretanowych zastosowano poniżej wymienione substancje handlowe:

- substancja błonotwórcza: żywica hydroksyakrylowa WorleeCryl A2218, Worlée-Chemie, Niemcy;
- środek dyspergujący Byk P104S, BYK-Chemie, Niemcy;
- środek odpieniający Byk 067A, BYK-Chemie, Niemcy;
- napelniacze:
 - mikro-kwarcowy Aspolit F40, Aspanger, Austria;

- biel tytanowa Tytanpol R-001, Grupa Azoty Zakłady Chemiczne „POLICE” S.A.;
 - talk Finntalc M03, Mondo Minerals, Holandia;
 - wollastonit Vansil HR325, Vanderbilt Minerals, Stany Zjednoczone;
 - utwardzacz izocyjanianowy Tolonate HDB LV, Perstorp, Szwecja;
- oraz pigment fosforanowy produkcji własnej.

8.2. Surowce stosowane w procesach prowadzonych na instalacji pilotażowej

W procesach wytwarzania antykorozyjnych pigmentów fosforanowych na instalacji pilotażowej zastosowano następujące substraty:

- ekstrakcyjny kwas fosforowy, H_3PO_4 (50,4% mas. P_2O_5), Grupa Azoty Zakłady Chemiczne „POLICE” S.A.;
- HCl (10% mas. wodny roztwór), Grupa Azoty Zakłady Chemiczne „POLICE” S.A.;
- kredę techniczną (98,75% mas. $CaCO_3$), Zakłady Przemysłu Wapienniczego Trzuskawica S.A., Sitkówka;
- $NaAlO_2$ (KEMIRA SAX 18, 28% mas. roztwór w NaOH), Kemipol Sp. z o.o., Police;
- NaOH (10% mas. wodny roztwór), Grupa Azoty Zakłady Chemiczne „POLICE” S.A.;
- $SrCO_3$ techniczny, Aktyn, Suchy Las.

9. Stosowana aparatura

9.1. Aparatura wykorzystana w badaniach laboratoryjnych

Syntezy pigmentów antykorozyjnych w warunkach laboratoryjnych prowadzono w szklanym reaktorze bezciśnieniowym, w którym umieszczone było mieszadło mechaniczne IKA RW16 Basic z funkcją regulacji szybkości obrotów. W zależności od pojemności reaktora oraz gęstości mieszaniny wykorzystywano dwa typy prętów mieszających: śmigłowe i łopatkowe, wykonane ze stali kwasoodpornej lub szkła. Odczyn pH oraz temperaturę mieszaniny reakcyjnej kontrolowano za pomocą elektrody zespolonej z wbudowanym czujnikiem temperatury IONODE IJ44At, podłączonej do miernika Elmetron CPI-505. Po etapie otrzymywania pigmentów oddzielano strącony osad od roztworu macierzystego z wykorzystaniem pompy próżniowej AGA Labor. Uzyskany materiał przemywano wodą na lejku Büchnera przy stosunku fazy stałej do fazy ciekłej jak 2:1 oraz suszono w suszarce Memmert przez 3 h w temperaturze 70°C lub 105°C. Wyszuszony produkt uśredniano w ceramicznym moździerzu.

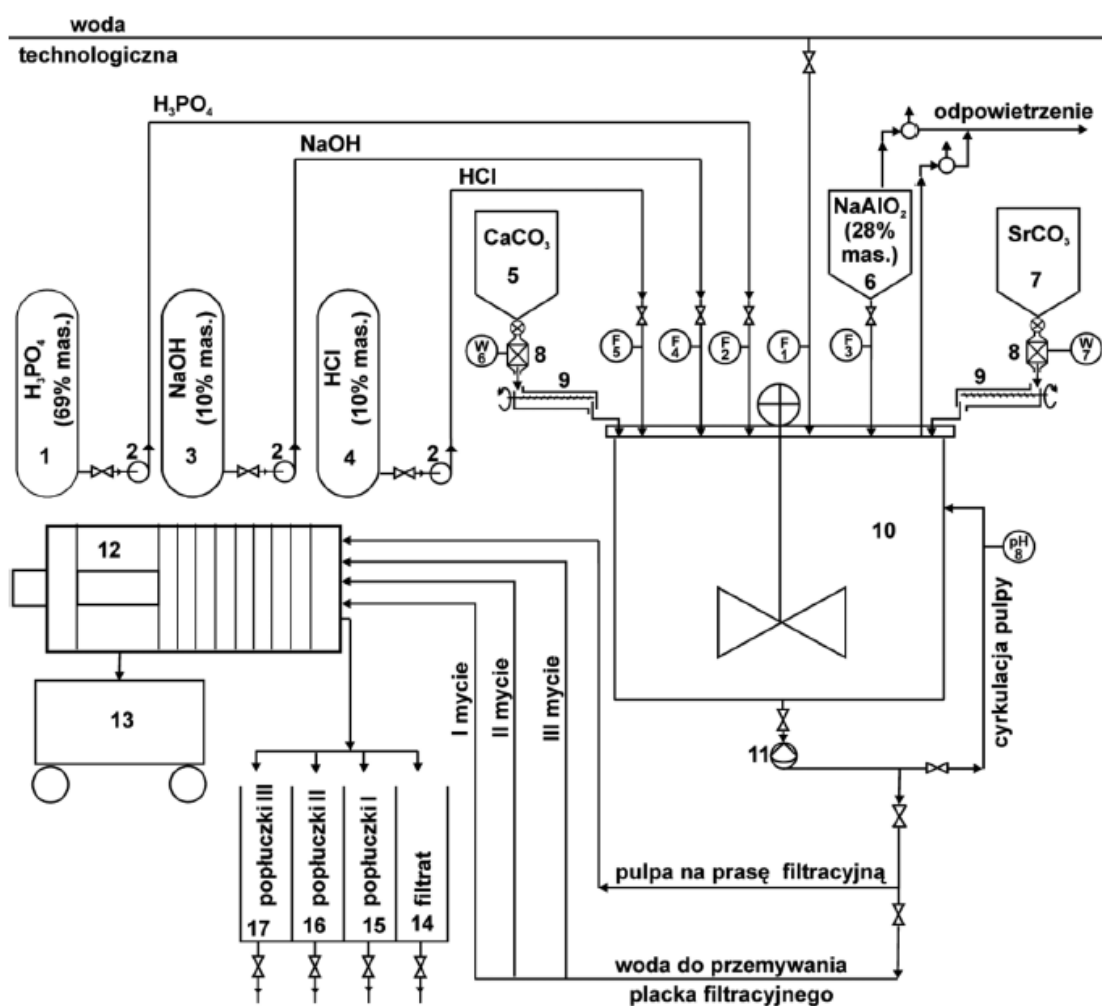
9.2. Instalacja pilotażowa

Procesy wytwarzania pigmentów antykorozyjnych w skali ćwierć technicznej przeprowadzono w ramach finansowanego przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju (NCBR) projektu Tango1/266477/NCBR/2015, będącego wspólnym przedsięwzięciem NCBR i Narodowego Centrum Nauki (NCN) „Tango” pt. „Nietoksyczne pigmenty fosforanowe do farb antykorozyjnych”.

Uproszczony schemat technologiczny procesu otrzymywania pigmentów antykorozyjnych przedstawiono na Rysunku 7. Reaktor o pojemności 300 dm³ był wyposażony w dynamiczne mieszadło wolnoobrotowe oraz system cyrkulacji reagentów, w którym odbywał się pomiar pH mieszaniny reakcyjnej. Oddzielenie fazy stałej od fazy ciekłej następowało z wykorzystaniem komorowej pracy filtracyjnej (Eko-Press Sp.j., Rybnik). Składała się ona z 16 płyt filtracyjnych, o łącznej objętości komór filtracyjnych równej 52 dm³. Mieszaninę reakcyjną doprowadzano do prasy za pomocą pompy membranowej.

Procesy syntezy pigmentów przeprowadzono w następujący sposób: do reaktora (10) dozowano ekstrakcyjny kwas fosforowy (dozownik nr 1) oraz wodę przemysłową. W drugiej kolejności wprowadzano substraty stałe (dozowniki nr 5, 6 i 7). pH mieszaniny reakcyjnej regulowano do pożądanej wartości za pomocą wodnego roztworu wodorotlenku sodu (3) lub roztworu kwasu solnego (4). Proces prowadzono

przez 60 minut, stale mieszając reagenty. Po zakończonym etapie wytrącania pigmentów, mieszaninę przenoszono na prasę filtracyjną (12) w celu oddzielenia fazy stałej od fazy ciekłej. Placek filtracyjny trzykrotnie przepłukiwano wodą podawaną na prasę przez reaktor. Miało to na celu wymycie pozostałego w zbiorniku osadu. Filtrat oraz popłuczki zbierano w zbiornikach (14-17), z kolei otrzymany osad umieszczano w kontenerze (13). Z jednej szarży otrzymywano kilkadziesiąt kilogramów mokrego produktu, który po wysuszeniu analizowano w celu określenia jego właściwości fizykochemicznych.



Rysunek 7. Schemat technologiczny procesu otrzymywania pigmentów fosforanowych; 1 – dozownik ekstrakcyjnego kwasu fosforowego, 2 – pompa wirowa, 3 – dozownik roztworu 10% mas. wodorotlenku sodu, 4 – dozownik roztworu 10% mas. kwasu solnego, 5 – dozownik węglanu wapnia, 6 – dozownik roztworu 28% mas. glinianu sodu, 7 – dozownik węglanu strontu, 8 – waga, 9 – przenośnik ślimakowy, 10 – reaktor, 11 – pompa membranowa, 12 – prasa filtracyjna, 13 – kontener, 14 – zbiornik filtratu, 15 – zbiornik I popłuczki, 16 – zbiornik II popłuczki, 17 – zbiornik III popłuczki; oznaczenia punktów pomiarowych: F – natężenie przepływu, W – masa, pH – pomiar wartości pH

10. Wykorzystane techniki analityczne

10.1. Dyfrakcyjna analiza rentgenowska (XRD)

Jest to podstawowa nieniszcząca metoda analizy składu fazowego oraz identyfikacji związków krystalicznych występujących w badanych materiałach. Wartości rejestrowane w trakcie pomiaru, czyli kąt ugięcia 2θ oraz intensywność poszczególnych refleksów tworzą dyfraktogramy proszkowe. Tego typu wykresy zależności intensywności od kąta 2θ są charakterystyczne dla poszczególnych związków.

W celu określenia składu fazowego otrzymanych pigmentów, wysuszone oraz uśrednione w moździerzu materiały proszkowe umieszczano w pierścieniu i poddawano analizie. Badania przeprowadzono za pomocą dyfraktometru Empyrean (PANalytical, Holandia) wyposażonego w lampę z anodą miedzianą $\text{CuK}\alpha$. Dyfraktogramy rejestrowano w przedziale kąta 2θ od 10° do 60° , z krokiem przesuwu goniometru 2θ wynoszącym $0,026^\circ$ oraz czasem zliczania przy danym kącie padania promieniowania rentgenowskiego ok. 200 s. Identyfikację faz krystalicznych obecnych w badanych materiałach przeprowadzono z wykorzystaniem programu HighScore Plus oraz bazy kart identyfikacyjnych ICDD PDF-4+. W tym celu wykorzystano karty ICDD o numerach zebranych w Tabeli 9.

Tabela 9. Numery kart ICDD dla związków zidentyfikowanych z wykorzystaniem XRD

<i>Pigmenty fosforanowe zawierające Ca, Mo i Sr</i>	
Związek	Numer karty ICDD
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2/\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$	00-011-0293
CaCO_3	01-085-1108
CaHPO_4	00-001-0653
$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	00-011-0293
CaMoO_4	01-085-0546
SrCO_3	01-084-1778
SrHPO_4	00-012-0359
<i>Związki krzemianowe (zastosowane jako napelniacze)</i>	
Związek	Numer karty ICDD
$(\text{K}_{0,95}\text{Na}_{0,05})\text{AlSi}_3\text{O}_8$	01-084-1455
$(\text{Mg},\text{Al})_3[(\text{Si},\text{Fe})_2\text{O}_5](\text{OH})_4$	00-050-1625
$(\text{Mg}_{0,067}\text{Fe}_{0,03})(\text{Ca}_{0,999}\text{Mg}_{0,024}\text{Fe}_{0,006})(\text{SiO}_6)$	01-083-0090
$(\text{Mg}_2\text{Al})(\text{AlSiO}_5(\text{OH})_4)$	01-072-1145
$\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$	01-078-1996
$\text{Ca}_{2,87}\text{Fe}_{0,13}(\text{SiO}_3)_3$	01-083-2198

$\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	00-029-0290
$\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$	01-071-1503
$\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$	01-083-1821
CaSiO_3	00-027-1064
$\text{K}(\text{AlSi}_3)\text{O}_8$	01-075-1190
K_2MgSiO_4	00-048-0900
$\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	00-003-0881
$\text{Mg}_5\text{Al}(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	00-029-0853
SiO_2	01-079-1910

10.2. Emisyjna spektrometria atomowa ze wzbudzeniem plazmowym (ICP-AES)

Technika ta pozwala na ilościowe oraz jakościowe oznaczenie składu chemicznego badanych materiałów. Wytworzona w trakcie badania plazma argonowa o bardzo wysokiej temperaturze (4000-10000 K) powoduje przejście atomów poszczególnych pierwiastków obecnych w analizowanej próbce w stan wzbudzenia. Powrót do stanu stacjonarnego skutkuje wyemitowaniem pochłoniętej energii w postaci fotonu o określonej długości fali, charakterystycznej dla każdego pierwiastka.

Analiza ICP pozwala na oznaczenie ponad 70 pierwiastków w szerokim zakresie stężeń zarówno w substancjach w postaci ciekłej jak i stałej (po wcześniejszym przeprowadzeniu do roztworu).

Do oznaczenia składu chemicznego otrzymanych materiałów wykorzystano spektrofotometr Optima 5300 DV (Perkin Elmer, Stany Zjednoczone). W ramach przeprowadzonych analiz, w wytworzonych pigmentach określono zawartość pierwiastków takich jak: glin, molibden, sód, stront oraz wapń.

10.3. Spektrofotometryczne oznaczanie ortofosforanów(V)

Metoda ta wykorzystuje zjawisko absorpcji światła przez barwny roztwór. W trakcie przygotowania próbki do analizy, w wyniku reakcji ortofosforanów(V) z molibdenianem(VI) i metawanadanem(V) amonu, powstaje żółty kwas molibdenowanadofosforowy, a natężenie tej barwy zależy od stężenia PO_4^{3-} w badanym roztworze.

W analizie zawartości ortofosforanów(V) wykorzystano spektrofotometr Spekol 11 (Carl Zeiss Jena, Niemcy), prowadząc pomiary przy długości fali 460 nm. Oznaczanie zawartości ortofosforanów(V) przeprowadzono po uprzednim wyznaczeniu krzywej kalibracyjnej.

10.4. Rentgenowska spektroskopia fluorescencyjna (XRF)

Fluorescencja rentgenowska jest nieniszczącą techniką oznaczania jakościowego oraz ilościowego składu pierwiastkowego materiałów. Naświetlanie badanej próbki promieniowaniem rentgenowskim powoduje wybitcie elektronów z wewnętrznych powłok atomów pierwiastków. Powstałe w wyniku tego procesu dziury elektronowe są zapełniane elektronami z wyższych powłok, czemu towarzyszy emisja promieniowania X. Jej energia jest charakterystyczna dla poszczególnych pierwiastków, dzięki czemu mogą być one zidentyfikowane. Z kolei analiza ilościowa opiera się na pomiarze intensywności linii charakterystycznych dla danych pierwiastków.

Analizę składu chemicznego otrzymanych pigmentów przeprowadzono z wykorzystaniem spektrometru z dyspersją energii Epsilon3 (PANalytical, Holandia). Określono zawartość krzemu oraz wapnia w materiałach, których przeprowadzenie do roztworu było utrudnione.

10.5. Spektroskopia FT-IR

Spektroskopia w podczerwieni wykorzystywana jest w celu zidentyfikowania grup funkcyjnych obecnych w analizowanym materiale. Każda cząsteczka posiada wiązania o określonej energii oraz orientacji. Naświetlenie badanego materiału wiązką promieniowania elektromagnetycznego w zakresie podczerwieni powoduje deformację wiązań oraz wytworzenie drgań oscylacyjnych, charakterystycznych dla konkretnych grup funkcyjnych. Technika ta pozwala zatem na analizę jakościową. Jest ona najczęściej wykorzystywana w badaniu materiałów organicznych, jednak dostępne dane naukowe pozwalają również na identyfikację substancji nieorganicznych.

Badania wykonano metodą osłabionego całkowitego wewnętrznego odbicia (ATR, ang. *Attenuated Total Reflection*) z wykorzystaniem spektroskopu FT-IR z przystawką odbiciową ATR Nexus FT-IR (Thermo Nicolet, Stany Zjednoczone).

10.6. Sorpcyjne oznaczanie liczby olejowej

Liczba olejowa jest to ilość oleju lnianego potrzebna do całkowitego zwilżenia badanego pigmentu, czego następstwem jest uzyskanie równomiernie rozprowadzającej się, ściśle przylegającej do podłoża pasty o gładkiej konsystencji. Jest to jeden z najważniejszych parametrów pod kątem aplikacji pigmentów w powłokach, określający ich strukturę oraz porowatość.

Oznaczanie liczby olejowej otrzymanych materiałów wykonano w oparciu o normę PN-EN ISO 787-5:1999 [203]. W tym celu na szklanej płycie umieszczano

odważkę pigmentu, a następnie dodawano porcjami olej lniany oraz wcierano go w proszek za pomocą szpatułki, aż do uzyskania właściwej konsystencji.

10.7. Badanie morfologii powierzchni – elektronowy mikroskop skaningowy (SEM)

Elektronowy mikroskop skaningowy wykorzystuje wiązkę elektronów, która skupia się na powierzchni badanej substancji. Pozwala to na obserwację morfologii substancji w bardzo małej skali, od mikrometrycznej do nanometrycznej, z zachowaniem bardzo dobrej rozdzielczości. Analizę powierzchni otrzymanych pigmentów przeprowadzono z wykorzystaniem elektronowego mikroskopu skaningowego Hitachi SU8020 (Hitachi, Japonia).

10.8. Pomiar stopnia roztarcia

Właściwe rozdrobnienie substancji stałych, będących składnikami farb i powłok jest kluczowe dla właściwości produktu końcowego. Dlatego też częstym badaniem pigmentów jest ocena stopnia roztarcia. Nie jest to technika pozwalająca na określenie wielkości cząstek ani ich rozkładu. Mówi jednak o stopniu ziarnistości oraz obecności dużych cząstek czy też aglomeratów w materiale.

Pomiary stopnia roztarcia wykonano z wykorzystaniem grindometru (Pol-Zaf, Wrocław) w oparciu o normę PN-EN 21524 [204]. Mieszaninę żywicy akrylowej oraz pigmentu mieszano za pomocą tarczy dyspergującej. Tak przygotowaną próbkę umieszczano na przedłużeniu głębszej części rowka grindometru. Następnie przesuwano nóż po powierzchni płytki pomiarowej. Jeśli materiał zawierał nieroztarte ziarna pigmentu, tworzyły one rysy. W miejscu ich powstawania odczytywano wartość stopnia roztarcia z podziałki grindometru.

10.9. Oznaczanie wielkości ziarna – dyfrakcja promieniowania laserowego

Technika ta opiera się na dyfrakcji światła na cząstkach obecnych w badanej zawieszynie. Nałożenie się tak ugiętych fal skutkuje utworzeniem się światła rozproszonego, którego intensywność oraz kierunek zależne są od wielkości obecnych w celce pomiarowej cząstek.

Średnią wielkość cząstek oznaczano przy użyciu laserowego analizatora wielkości cząstek Partica LA-950 (HORIBA, Japonia). W tym celu przygotowywano zawieszinę 0,1 g pigmentu w dyspergatorze (0,2% mas. heksametafosforan sodu) i podawano do aparatu. Zawiesina była stale mieszana, aby zapobiec sedymentacji. Dla każdego materiału wykonywano 5 pomiarów z wykorzystaniem ultradźwięków, rozbijających

ewentualne aglomeraty. Na podstawie przeprowadzonych badań obliczano średnią wielkość cząstek.

10.10. Oznaczanie gęstości helowej

Do oznaczenia gęstości bezwzględnej wykorzystano piknometr gazowy Ultrapyc 1200e (Micrometrics, Stany Zjednoczone). Badania przeprowadzono w atmosferze helu. Zastosowanie w pełni automatycznego aparatu pozwoliło na szybkie oraz precyzyjne wyznaczenie gęstości badanych materiałów.

10.11. Badanie właściwości antykorozyjnych – metoda szumów elektrochemicznych

Oprócz właściwości fizykochemicznych otrzymanych pigmentów antykorozyjnych kluczowe znaczenie miała ocena ich właściwości ochronnych. W tym celu przeprowadzono badania metodą szumów elektrochemicznych (EN, ang. *Electrochemical Noise*). Dwie identyczne płytki wykonane z niskowęglowej stali niestopowej CRS SAE 1008/1010 (Q-Lab, Niemcy) umieszczano po obu stronach celki pomiarowej zawierającej 3,5% mas. wodny roztwór chlorku sodu z dodatkiem 0,1% mas. badanego pigmentu. W trakcie pomiarów układ był saturowany powietrzem, aby badany materiał nie opadał na dno i miał stały kontakt ze stalowymi płytkami. Jako elektrodę odniesienia zastosowano nasyconą elektrodę kalomelową.

W trakcie 24-godzinnego testu rejestrowano fluktuację gęstości prądu korozyjnego przepływającego pomiędzy dwoma stalowymi płytkami. Z każdego testu uzyskano 12 wyników cząstkowych, mierzonych w 2-godzinnych odstępach. W badaniach wykorzystano femtostat FAS2 oraz oprogramowanie EN120 firmy Gamry (Stany Zjednoczone). Do oceny i porównania skuteczności otrzymanych pigmentów wybrano wartości gęstości prądu korozyjnego po 6 h oraz 24 h testu, a także średnią wartość gęstości prądu z całego badania. Dodatkowo, przy pomocy oprogramowania Echem Analyst (Gamry, Stany Zjednoczone) obliczono wartość gęstości ładunku przepływającego między elektrodami w czasie trwania pomiaru.

10.12. Oznaczanie lepkości farb

Lepkość powłok ochronnych przygotowanych do przyspieszonych testów korozyjnych w komorze solnej i cyklicznej oznaczano z wykorzystaniem szybkoobrotowego wiskozymetru typu płytka-stożek (I.C.I., Research Equipment, Wielka Brytania). Badania przeprowadzano w temperaturze pokojowej. Pomiar lepkości

wykonywano po 2 godzinach od zmieszania kompozycji z utwardzaczem dla farb epoksydowych, z kolei dla farb poliuretanowych czas ten wynosił 30 minut.

10.13. Badanie właściwości antykorozyjnych – komora solna i komora cykliczna

Dla wybranych pigmentów zostały przeprowadzone badania właściwości antykorozyjnych w komorze solnej oraz w komorze cyklicznej (klimatycznej). W tym celu zostały one zaaplikowane do kompozycji powłok epoksydowych oraz poliuretanowych. Stalowe płytki (Q-Panel S-46, Q-Lab, Niemcy) pokrywano dwoma warstwami badanych farb, a następnie wykonywano na ich środku nacięcie w kształcie litery X. Po aplikacji każdej warstwy powłoki płytki suszono w temperaturze pokojowej przez 24 godziny. Po nałożeniu dwóch warstw farby płytki kondycjonowano przez 14 dni w temperaturze pokojowej, a następnie w 45°C przez 48 godzin. Tak przygotowane płytki umieszczano w komorach badawczych. Badanie w komorze solnej CorrosionBox 400 (Co.Fo.Me.Gra, Włochy) wykonano w oparciu o normę PN-EN ISO 9227:2017-06 [205]. Polegało ono na ciągłej ekspozycji płytek we mgle 5% mas. wodnego roztworu chlorku sodu o pH w zakresie 6,5-7,2 w temperaturze 35°C. Z kolei test właściwości antykorozyjnych w komorze cyklicznej CorrosionBox H600 (Co.Fo.Me.Gra., Włochy), przeprowadzono na podstawie wytycznych zawartych w normie ASTM G85 [206]. Opierał się on na dwóch naprzemiennych operacjach, tworzących jeden cykl badania:

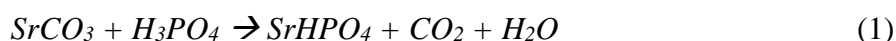
- ekspozycji płytek we mgle wodnego roztworu chlorku sodu (0,05% mas.) oraz siarczanu(VI) amonu (0,35% mas.) przez 1 h w temperaturze 24°C;
- suszeniu przez 1 h w temperaturze 35°C.

Oceny powłok dokonywano po 250 h, 500 h oraz 1000 h, mierząc odspojenie powłoki wokół nacięcia oraz spęcherzenie poza nacięciem według normy PN-EN ISO 4628 [207].

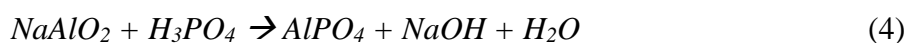
11. Modyfikacja procesu otrzymywania antykorozyjnych pigmentów fosforanowych

11.1. Zmiana źródła glinu w procesie otrzymywania pigmentów fosforanowych

Syntezę mieszaniny wodorooortofosforanu(V) strontu oraz ortofosforanu(V) glinu (SAP) prowadzono w oparciu o reakcje (1) i (2) przy założeniu stosunku molowego $Al^{3+}:Sr^{2+}:PO_4^{3-}$ jak 0,25:0,75:1.



W początkowych badaniach do syntezy wykorzystywano świeżo strącany wodorotlenek glinu. Otrzymywano go w reakcji azotanu(V) glinu i wodorotlenku potasu. Reakcję tę prowadzono przy stałym mieszaniu reagentów, do momentu uzyskania pH równego 7. Następnie oddzielano fazę stałą od fazy ciekłej na lejku próżniowym, trzykrotnie przemywano wodą destylowaną przy stosunku fazy ciekłej do fazy stałej jak 3:1 oraz suszono w 105°C przez 3 godziny. Otrzymanie świeżego $Al(OH)_3$ do syntezy pigmentów było bardzo czasochłonne. Również filtracja i przemywanie pigmentów wytworzonych z wykorzystaniem $Al(OH)_3$ trwały znacznie dłużej w porównaniu do takich operacji w odniesieniu do innych ortofosforanów(V). Z tego względu przeprowadzono doświadczenia mające na celu wprowadzenie do syntezy nowego źródła glinu, aby uniknąć konieczności każdorazowego wytwarzania świeżego $Al(OH)_3$. Jako zamiennik zastosowano wodny roztwór $AlCl_3$ oraz roztwór $NaAlO_2$ w wodorotlenku sodu. Syntezy prowadzono w oparciu o reakcje (1), (3) oraz (4) przy takich samych założeniach jak pierwotnie.



W doświadczeniach wykorzystano substancje o czystości odczynnikowej: kwas ortofosforowy(V) o stężeniu 85% mas., węglan strontu, bezwodny chlorek glinu, wodny 28,5% mas. roztwór wodorotlenku sodu, wodny roztwór kwasu solnego (1:1 obj.), a także świeżo strącany wodorotlenek glinu oraz 28% mas. roztwór glinianu sodu w wodorotlenku sodu. Syntezy prowadzono w temperaturze otoczenia w szklanym reaktorze bezciśnieniowym. Do roztworu kwasu ortofosforowego(V) dozowano, stale mieszając, naprzemiennie $SrCO_3$ oraz źródło glinu. Syntezy z udziałem $NaAlO_2$ wykonano również dozując w pierwszej kolejności $SrCO_3$, a w drugiej dopiero źródło glinu. Stosunek molowy $Al^{3+}:Sr^{2+}:PO_4^{3-}$ w mieszaninie reakcyjnej wynosił

0,25:0,75:1, a sumaryczne stężenie soli było równe 40% mas. Za pomocą wodnego roztworu NaOH lub HCl regulowano pH do wartości równej 6. Syntezę prowadzono przez 30 minut od ustabilizowania się wartości pH mieszaniny reakcyjnej. Następnie oddzielano strącony osad od roztworu macierzystego na filtrze próżniowym, przemywano trzykrotnie wodą destylowaną przy stosunku fazy ciekłej do fazy stałej jak 2:1 i suszono w temperaturze 105°C przez 3 h.

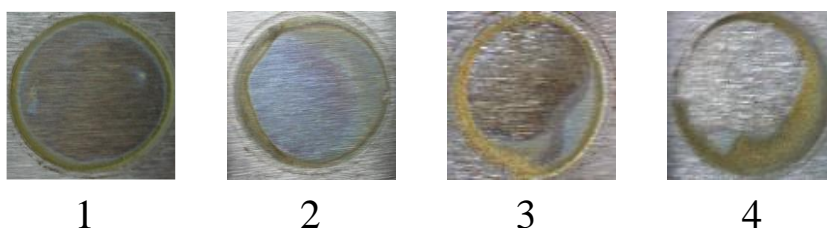
Oznaczono skład chemiczny i fazowy otrzymanych pigmentów i liczbę olejową, a także zbadano ich właściwości antykorozyjne. Uzyskane wyniki zestawiono w Tabeli 10.

Zawartość poszczególnych składników w otrzymanych pigmentach mieściła się w zakresie: 4,19-5,21% mas. Al, 36,72-39,54% mas. Sr oraz 25,34-36,69% mas. P₂O₅. Doświadczenie nr 1 przedstawia wyjściowe warunki prowadzenia procesu syntezy materiału SAP. Doświadczenie nr 2 realizowano z wykorzystaniem wodnego roztworu AlCl₃. Otrzymany pigment charakteryzował się najwyższą zawartością ortofosforanów(V) spośród otrzymanych materiałów. W reakcji tej najwyższy był też ich stopień wytrącenia (84,77%). Niemniej jednak, pigment ten odznaczał się najwyższą wartością liczby olejowej, wynoszącą 95 g/100 g. W doświadczeniach nr 3 i 4 jako źródło glinu wykorzystano roztwór NaAlO₂ w wodorotlenku sodu. W pierwszym z nich substraty były dozowane do roztworu kwasu ortofosforowego(V) naprzemiennie, w drugim zaś w pierwszej kolejności do reaktora dozowano SrCO₃, a następnie dodawano NaAlO₂. Różnice w kolejności dozowania poszczególnych substratów były uzasadnione faktem, iż materiał z doświadczenia nr 3 zawierał dużą ilość nieprzereagowanego węglanu strontu, którego roztwarzanie w kwasie ortofosforowym(V) było hamowane przez dodatek glinianu sodu. Z kolei w produkcie z doświadczenia nr 4 węglan strontu obecny był w niewielkich ilościach. Wykorzystanie NaAlO₂ do syntezy pigmentu SAP spowodowało wzrost zawartości glinu w otrzymanych produktach. Stopień wytrącenia ortofosforanów(V) był wyższy w przypadku materiału z doświadczenia 4 (79,52%) niż materiału z doświadczenia 3 (58,91%). Oba te produkty miały stosunkowo wysoką wartość liczby olejowej, odpowiednio 82 g/100 g oraz 73 g/100 g.

Tabela 10. Właściwości fizykochemiczne oraz antykorozyjne otrzymanych pigmentów

Numer doświadczenia	1	2	3	4	
Źródło glinu	Al(OH) ₃	AlCl ₃	NaAlO ₂	NaAlO ₂	
Kolejność dozowania	Al/Sr naprzemiennie			1. etap Sr 2. etap Al	
Zawartość w osadzie [% mas.]	Al	4,77	4,19	5,21	5,07
	Sr	39,54	36,72	39,00	37,52
	P ₂ O ₅	31,91	36,69	25,34	33,66
Stopień wytrącenia ortofosforanów(V) [%]	67,60	84,77	58,91	79,52	
Liczba olejowa [g/100 g]	49	95	82	73	
Gęstość ładunku w badaniach właściwości antykorozyjnych [mC/cm ²]	3,60	0,14	0,00000385	9,10	

Wszystkie pigmenty charakteryzowały się dobrymi właściwościami antykorozyjnymi, o czym świadczą niskie wartości gęstości ładunku zarejestrowane w trakcie 24-godzinnej metody EN, a także zdjęcia stalowych płytek po badaniu tą metodą (Rysunek 8). Na podstawie uzyskanych wyników można wysunąć wniosek, iż materiał z doświadczenia nr 3, o niższym stopniu przereagowania ortofosforanów(V), posiadał nieco lepsze właściwości antykorozyjne niż produkt z doświadczenia nr 4. Wskazuje to na poprawę właściwości ochronnych spowodowaną obecnością w tym materiale nieprzereagowanego węgla strontu.



Rysunek 8. Zdjęcia stalowych płytek po badaniu metodą szumów elektrochemicznych pigmentów fosforanowych zawierających glin i stront; 1-4 – numery doświadczeń z Tabeli 9

Przygotowanie wodnego roztworu chlorku glinu wymagało zachowania dużej ostrożności, ze względu na to, iż jest to substancja żrąca, która gwałtownie reaguje z wodą. Dodatkowo, materiał otrzymany z wykorzystaniem tego substratu charakteryzował się wysoką liczbą olejową. Dlatego też do dalszych badań dotyczących otrzymywania pigmentów fosforanowych zawierających glin wybrano NaAlO_2 . Wykorzystanie gotowego roztworu glinianu sodu, dostarczonego przez firmę Kemipol Sp. z o.o. pozwalało na sprawniejsze przeprowadzenie syntezy ortofosforanu(V) SAP przy jednoczesnym uzyskaniu pigmentu o dobrych właściwościach antykorozyjnych.

11.2. Modyfikacja powierzchniowa wybranych pigmentów

Obróbka powierzchni materiałów jest jedną z technik mających na celu poprawę ich właściwości mechanicznych czy fizykochemicznych, w tym odporności na warunki atmosferyczne, a także stopnia dyspergowalności. Odpowiednie rozdrobnienie pigmentów jest jednym z kluczowych warunków ich aplikacji w powłokach organicznych.

Przeprowadzono badania mające na celu ocenę zasadności stosowania modyfikacji powierzchniowej dla wybranych zsyntezowanych pigmentów.

Do doświadczeń wybrano cztery antykorozyjne pigmenty fosforanowe zawierające glin, stront i wapń:

- SP – wodorootofosforan(V) wapnia;
- SAP oraz SAP/ND – mieszanina ortofosforanów(V) glinu i strontu;
- CAP – mieszanina ortofosforanów(V) glinu i wapnia.

Materiały SAP oraz SAP/ND różniły się kolejnością dozowania NaAlO_2 oraz SrCO_3 do roztworu kwasu ortofosforowego(V). W syntezie pigmentu SAP w pierwszej kolejności dozowano węglan strontu, a następnie glinian sodu. Z kolei w przypadku materiału SAP/ND wspomniane wyżej reagenty wprowadzano do reaktora naprzemiennie. Różnica w sposobie prowadzenia syntez miała wpływ na stopień przereagowania substratów oraz właściwości fizykochemiczne otrzymanych pigmentów (pkt. 11.1.).

Do wytworzenia pigmentów fosforanowych zawierających glin, stront oraz wapń wykorzystano ekstrakcyjny kwas fosforowy, kredę techniczną, roztwór glinianu sodu w wodorotlenku sodu, a także substancje o czystości odczynnikowej: węglan strontu, 28,5% mas. wodny roztwór wodorotlenku sodu oraz wodny roztwór kwasu solnego

(1:1 obj.). Syntezy wszystkich pigmentów prowadzono w szklanym reaktorze bezcisnieniowym w temperaturze otoczenia w sposób opisany w punkcie 11.1. Określono skład fazowy i chemiczny otrzymanych materiałów, a także oznaczono ich gęstość helową oraz właściwości antykorozyjne (Tabela 11).

Tabela 11. Właściwości fizykochemiczne i antykorozyjne pigmentów fosforanowych przygotowanych do modyfikacji powierzchniowej

Symbol pigmentu	Stosunek molowy $Al^{3+}:Ca^{2+}:Sr^{2+}:PO_4^{3-}$ w mieszaninie reakcyjnej	Skład chemiczny [% mas.]				Gęstość helowa [g/cm ³]	Gęstość ładunku w badaniach właściwości antykorozyjnych [mC/cm ²]
		Al	Ca	Sr	P ₂ O ₅		
SP	0:0:1:1	-	-	44,36	32,23	3,19	0,00001
SAP	0,25:0:0,75:1	4,66	-	33,10	34,70	2,75	14,13
SAP/ND	0,25:0:0,75:1	4,57	-	32,57	30,84	2,86	0,000004
CAP	0,35:0,53:0:1	8,62	15,54	-	36,36	2,20	22,01

Metodą dyfrakcyjnej analizy rentgenowskiej w otrzymanych produktach zidentyfikowano następujące związki występujące w postaci krystalicznej: SrHPO₄ oraz nieprzereagowany SrCO₃ w pigmentach SP, SAP oraz SAP/ND; CaHPO₄·2H₂O oraz nieprzereagowany CaCO₃ w materiale CAP. W strąconych osadach zawierających glin (SAP, SAP/ND, CAP) obecna była również faza amorficzna. Badanie metodą ICP-AES wykazało, iż w wymienionych pigmentach obok glinu obecny był także sód. Dlatego też prawdopodobnymi bezpostaciowymi składnikami materiału były AlPO₄ oraz Na₃Al₂(PO₄)₃. Zawartość poszczególnych składników w otrzymanych pigmentach mieściła się w zakresie: 4,57-8,62% mas. Al, 32,57-44,36% mas. Sr, 30,84-36,36% mas. P w przeliczeniu na P₂O₅ oraz 15,54% mas. Ca dla materiału CAP, który był jedynym pigmentem zawierającym wapń. Gęstość helowa badanych pigmentów wynosiła od 2,20 g/cm³ do 3,19 g/cm³. W badaniach właściwości antykorozyjnych metodą szumów elektrochemicznych najniższe wartości gęstości ładunku zarejestrowano dla pigmentów SP oraz SAP/ND, które wynosiły odpowiednio 0,00001 mC/cm² oraz 0,000004 mC/cm². Bardzo dobre właściwości antykorozyjne tych materiałów wynikały prawdopodobnie z wyższej zawartości nieprzereagowanego SrCO₃ niż w przypadku pigmentu SAP. Gęstość ładunku dla tego materiału zarejestrowana w czasie testu EN wynosiła 14,13 mC/cm². Najgorszymi właściwościami ochronnymi

charakteryzował się pigment CAP, dla którego gęstość ładunku była równa 22,01 mC/cm².

W ramach badań otrzymanych pigmentów oznaczono również ich liczbę olejową, średnią wielkość cząstek oraz stopień roztarcia przed i po modyfikacji powierzchniowej. Uzyskane wyniki zestawiono w Tabeli 12. Liczba olejowa pigmentów niemodyfikowanych mieściła się w przedziale od 50 g/100 g do 91 g/100 g, a jej wartość zwiększała się dla materiałów zawierających fazę amorficzną. Dlatego też dla krystalicznego pigmentu SP była ona najniższa. Z kolei SAP/ND oraz CAP, zawierające fazę amorficzną, charakteryzowały się znacznie wyższą wartością liczby olejowej. Średnia wielkość cząstek badanych pigmentów wynosiła od 13 µm do 26 µm. Wartości te korelowały z oznaczonym stopniem roztarcia materiałów. Był on tym wyższy, im wyższą liczbą olejową oraz średnią wielkością cząstek odznaczały się badane pigmenty. Należy podkreślić, iż stopień roztarcia jest istotnym parametrem określającym przydatność pigmentu do aplikacji w powłokach. Jego wartość powinna być jak najniższa. Oznaczony stopień roztarcia pigmentów handlowych (Heucophos CAPP, Heucophos SAPP, Heubach, Niemcy) był znacznie niższy w porównaniu do materiałów własnych i wynosił 5-10 µm. Z tego powodu badane pigmenty poddano obróbce powierzchniowej.

Modyfikację powierzchniową przeprowadzono w Zakładzie Technologii Materiałów Polimerowych Instytutu Polimerów ZUT w Szczecinie. W roli modyfikatorów wykorzystano następujące substancje w różnych ilościach:

- glikol polipropylenowy Pluriol P600, BASF, Niemcy;
- emulsję oleju silikonowego Wacker E10, Wacker Chemie, Niemcy;
- siloksany polieterowe Tegopren 6875-45 oraz Tegopren 6877-45, Evonik Industries, Niemcy;
- trimetylopropan (TMP), Perstorp Speciality Chemicals, Szwecja.

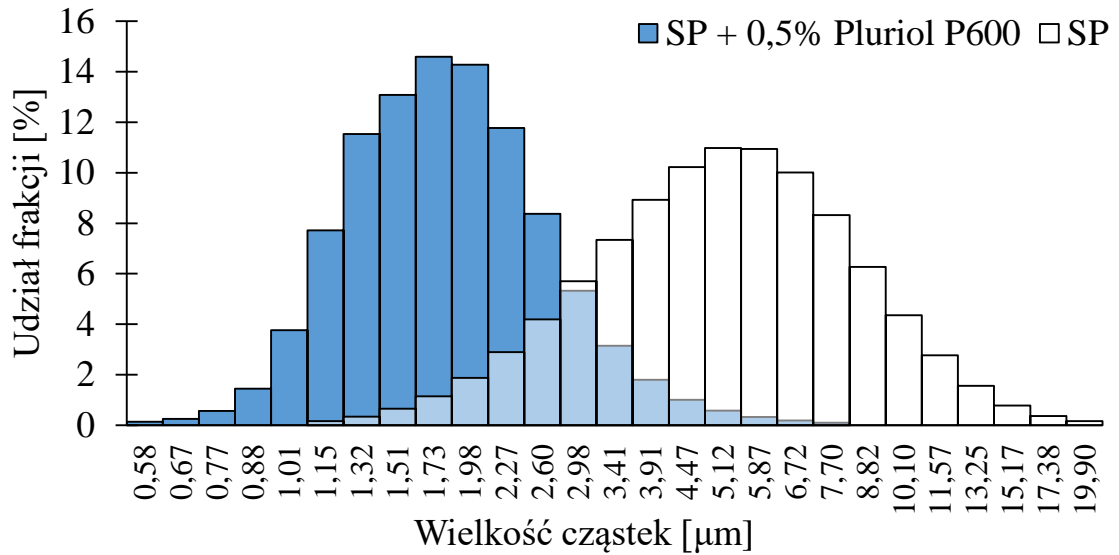
Pigmenty poddawane obróbce powierzchniowej miały postać dyspersji, czyli surowych, niewysuszonych produktów syntezy. W młynku perełkowym (VMA Getzmann, Niemcy) umieszczano perełki szklane o średnicy 2,3-2,6 mm, stanowiące 50% obj. wsadu, modyfikowany materiał oraz wodę destylowaną. Tak przygotowaną mieszaninę ucierano przez 5 min. Następnie do młynka dodawano roztwór wodny modyfikatora i mieszano przez kolejne 30 min. Po tym czasie oddzielano mieszaninę od szklanych kulek, filtrowano ją przez sito o średnicy oczek wynoszącej

20 μm , a następnie suszono w temperaturze 95°C przez 24 h. Wyszuszone pigmenty mielono za pomocą analitycznego młynka nożowego (A10 Basic, IKA, Niemcy) oraz przesiewano na sicie wibracyjnym o średnicy oczek 45 μm . Ze względu na dużą ilość przeprowadzonych doświadczeń, do omówienia wybrano modyfikatory, dla których uzyskano najlepsze wyniki. Dla pigmentów SP oraz CAP był to glikol polipropylenowy Pluriol P600 w ilości wynoszącej odpowiednio 0,5% oraz 4% masy podstawowego składnika. Z kolei najskuteczniejsza modyfikacja powierzchniowa materiałów SAP i SAP/ND została przeprowadzona z wykorzystaniem trimetylopropanu w ilości 1% oraz 0,5% masy podstawowego składnika.

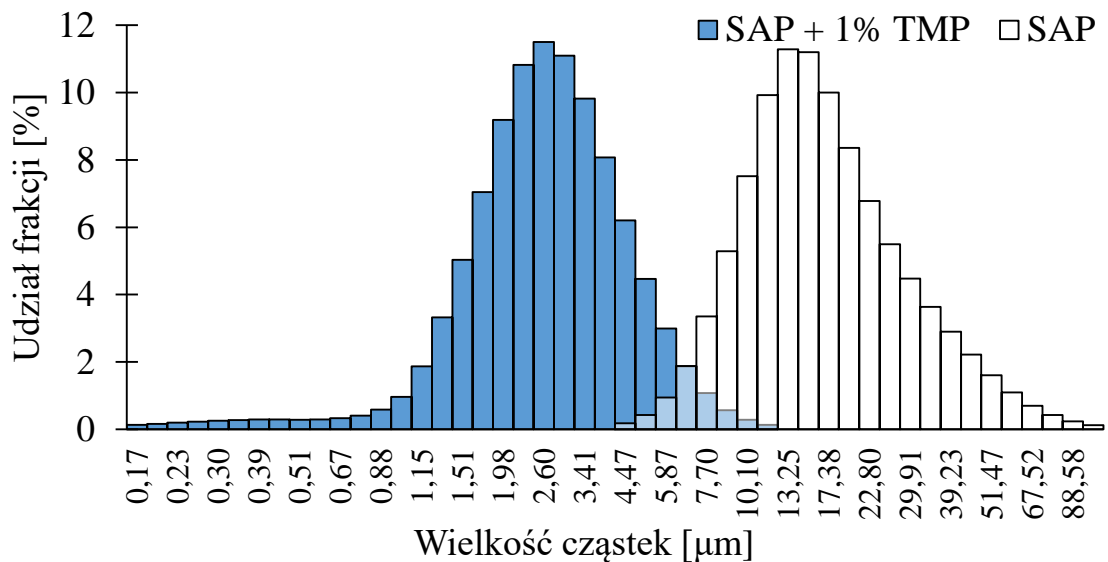
Tabela 12. Właściwości fizykochemiczne pigmentów przed i po modyfikacji powierzchniowej

Symbol pigmentu	Przed modyfikacją			Po modyfikacji		
	Liczba olejowa [g/100 g]	Średnia wielkość cząstek [μm]	Stopień roztarcia [μm]	Liczba olejowa [g/100 g]	Średnia wielkość cząstek [μm]	Stopień roztarcia [μm]
SP	50	13	15-25	37	2	<5
SAP	68	20	12-20	64	3	<15
SAP/ND	86	18	15-20	84	6	<12
CAP	91	26	30-45	70	3	<5

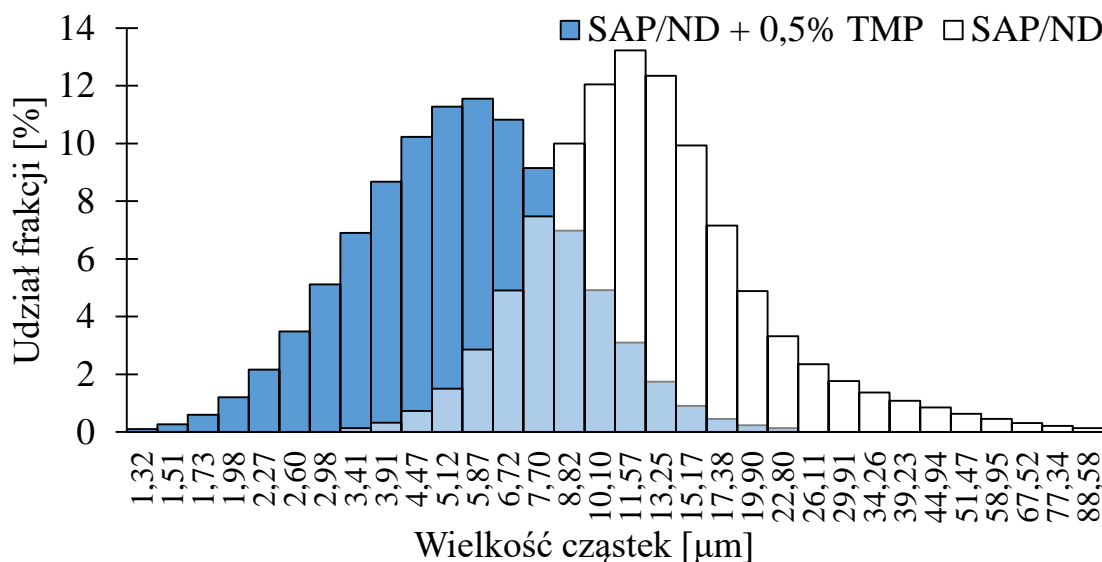
Z przeprowadzonych badań wynika, iż na skutek modyfikacji powierzchniowej nastąpiło obniżenie liczby olejowej. Spadek wartości tego parametru był znaczny w szczególności dla pigmentu SP, którego liczba olejowa przed modyfikacją wynosiła 50 g/100 g, a po modyfikacji 37 g/100 g; oraz dla pigmentu CAP, którego omawiany parametr po modyfikacji obniżył się z 91 g/100 g do 70 g/100 g. Dla pozostałych dwóch pigmentów zmiana ta była nieznaczna. Najważniejszym skutkiem modyfikacji powierzchniowej był wyraźny spadek średniej wielkości cząstek. Dla surowych materiałów mieściła się ona w zakresie 13-26 μm , a po obróbce powierzchniowej wynosiła ona jedynie 2-6 μm . Można to zaobserwować na wykresach rozkładu wielkości cząstek dla materiałów przed i po modyfikacji. Zostały one przedstawione na Rysunkach 9-12. Z wykresów tych wynika, iż zakres wielkości cząstek pigmentów modyfikowanych uległ istotnemu przesunięciu w stronę niższych wartości. Przełożyło się to na stopień roztarcia badanych ortofosforanów(V). Wynosił on <5 μm dla materiałów SP i CAP, <12 μm dla pigmentu SAP/ND oraz <15 μm w przypadku SAP.



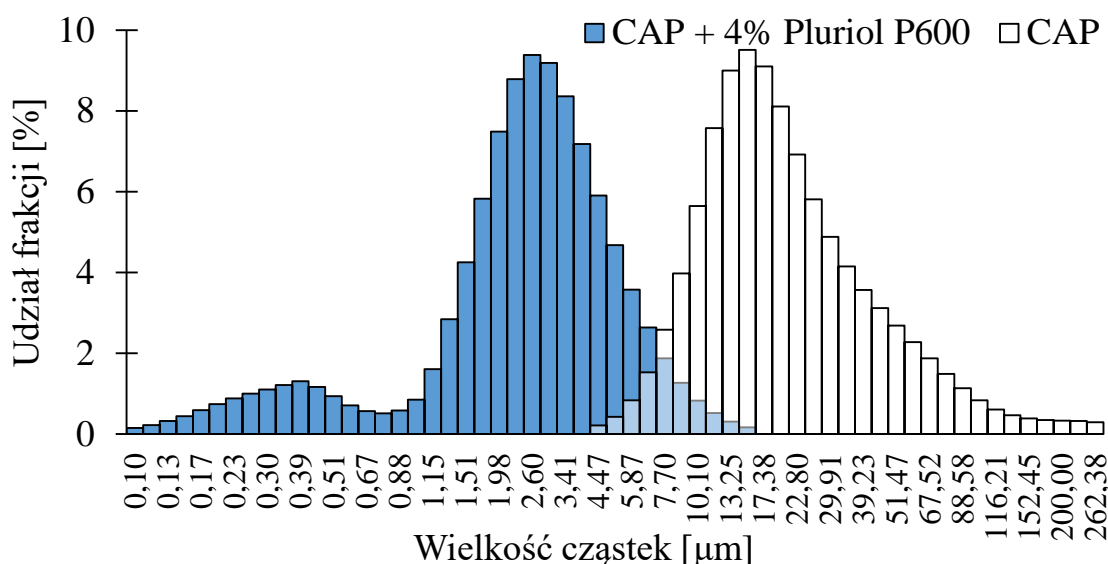
Rysunek 9. Wykres rozkładu wielkości cząstek dla pigmentu SP przed i po modyfikacji z wykorzystaniem modyfikatora Pluriol P600



Rysunek 10. Wykres rozkładu wielkości cząstek dla pigmentu SAP przed i po modyfikacji z wykorzystaniem modyfikatora TMP



Rysunek 11. Wykres rozkładu wielkości cząstek dla pigmentu SAP/ND przed i po modyfikacji z wykorzystaniem modyfikatora TMP



Rysunek 12. Wykres rozkładu wielkości cząstek dla pigmentu CAP przed i po modyfikacji z wykorzystaniem modyfikatora Pluriol P600

Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, iż modyfikacja powierzchniowa fosforanowych pigmentów antykorozyjnych jest skutecznym sposobem poprawy właściwości tych materiałów, istotnych przy aplikacji w powłokach. Może ona znacznie wpłynąć na obniżenie parametrów, takich jak liczba olejowa, średnia wielkość cząstek czy stopień rozróżnienia. Należy jednak podkreślić, iż dobranie właściwego modyfikatora oraz jego ilości jest kluczowe dla uzyskania pożądanego efektu.

Omówione wyniki opisano w rozdziale monografii pt. „Postępy w technologii i inżynierii chemicznej 2018” pod redakcją Zofii Lendzion-Bieluń i Dariusza Moszyńskiego [208].

11.3. Suszenie rozpyłowe wybranych pigmentów

Suszenie rozpyłowe jest popularną techniką otrzymywania substancji proszkowych w przemyśle chemicznym, farmaceutycznym czy spożywczym [209–211]. Metoda ta ma szereg zalet, do których można zaliczyć elastyczność procesu czy niższe koszty wytworzenia materiału w porównaniu do innych technologii, a także wysoką stabilność i niską zawartość wilgoci w produktach [212,213]. Regulacja poszczególnych parametrów procesu suszenia pozwala na kontrolę właściwości otrzymanych proszków, takich jak wielkość cząstek, wilgotność czy morfologia. Dodatkowo pozwala ona nie tylko na wysuszenie roztworu o niskiej gęstości, ale także emulsji, dyspersji, zawiesin, a nawet past.

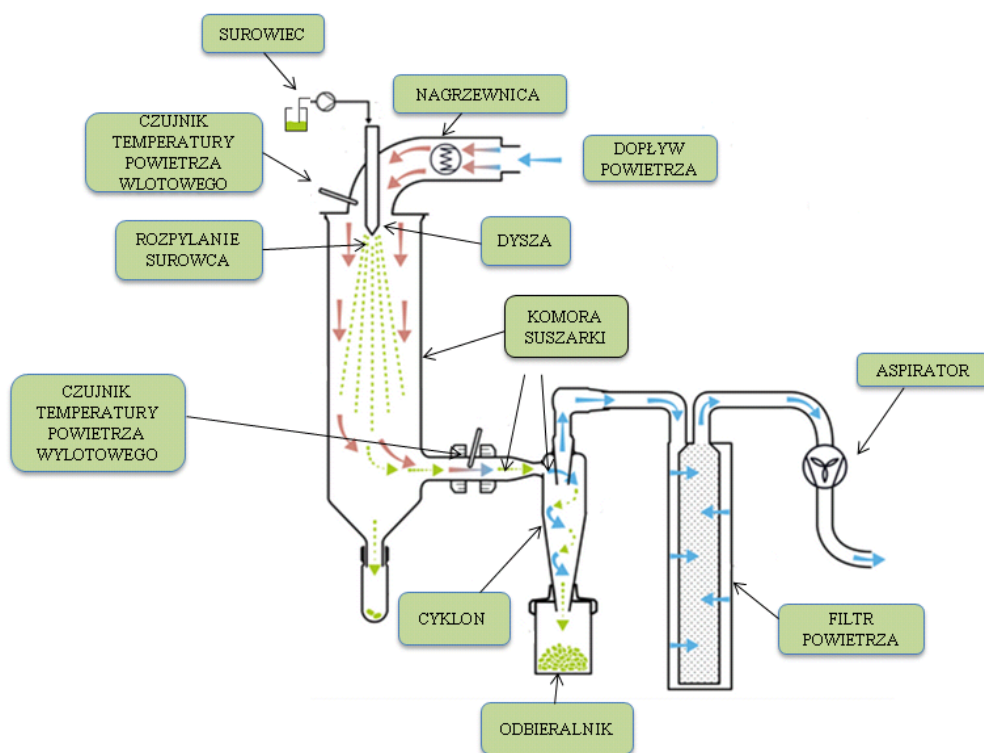
Ze względu na możliwość otrzymania materiałów charakteryzujących się małym rozmiarem cząstek, suszenie rozpyłowe może stanowić alternatywę do modyfikacji powierzchniowej pigmentów, której celem jest uzyskanie produktów o jak najlepszych właściwościach aplikacyjnych. Dlatego też przeprowadzono badania mające na celu ocenę zasadności stosowania suszenia rozpyłowego fosforanowych pigmentów antykorozyjnych.

Suszenie rozpyłowe przeprowadzono z wykorzystaniem pigmentów własnych otrzymanych na instalacji pilotażowej, która została zaprojektowana i wybudowana w ramach projektu TANGO 1, będącego wspólnym przedsięwzięciem Narodowego Centrum Badań i Rozwoju oraz Narodowego Centrum Nauki, pt. „Nietoksyczne pigmenty fosforanowe do farb antykorozyjnych”. Do badań wybrano trzy z nich:

- SP – wodorooortofosforan(V) strontu;
- SCP – mieszaninę wodorooortofosforanów(V) strontu i wapnia;
- AP – ortofosforan(V) glinu.

Należy podkreślić, iż wybrane materiały były wcześniej badane pod kątem skuteczności modyfikacji powierzchniowej. Jednakże dla pigmentów SCP oraz AP operacja ta nie przyniosła oczekiwanego rezultatu. Najniższy stopień roztarcia materiału SCP uzyskano po obróbce powierzchniowej za pomocą 2% mas. trimetylopropanu (25-35 μm), a także 2% mas. emulsji oleju silikonowego (5-25 μm). W przypadku pigmentu AP obróbka powierzchniowa tymi samymi modyfikatorami w tej samej ilości sprawiła, iż jego stopień roztarcia wynosił odpowiednio 30-35 μm oraz 30-45 μm . Pod kątem późniejszej aplikacji w powłokach ochronnych materiały te charakteryzowały się zbyt wysoką wartością omawianego parametru.

Do przeprowadzenia operacji suszenia zastosowano suszarnię rozpyłową Mini Spray Dryer B-290 (Büchi, Szwajcaria), której schemat został przedstawiony na Rysunku 13. Zawiesinę suszonego materiału wprowadzano do komory suszarni z wykorzystaniem powietrza, którego temperatura na wlocie wynosiła 200°C. Dzięki temu ulegała ona rozpyleniu w objętości komory, a rozpuszczalnik odparowywał w kontakcie z ciepłym gazem. Produktem tej operacji był materiał w formie proszku o niskiej zawartości wilgoci. Dla wszystkich pigmentów zastosowano dyszę o średnicy 1,5 mm oraz przepływ surowca na poziomie 9 cm³/min. Temperatura wilgotnego powietrza odprowadzanego z urządzenia wynosiła ok. 50°C. Frakcją właściwą suszenia rozpyłowego był osad zebrany w odbieralniku. Jednakże materiał pobierano również z komory suszarni, aby porównać właściwości obu frakcji. Wysuszone materiały analizowano pod względem wielkości cząstek oraz stopnia roztarcia. Dodatkowo, oznaczono zawartość wilgoci w poszczególnych frakcjach.



Rysunek 13. Schemat suszarni rozpyłowej Mini Spray Dryer B-290 (Büchi, Szwajcaria) [214]

Uzyskane wyniki badań przedstawiono w Tabeli 13. Na ich podstawie można zauważyć, iż osady zebrane z komory aparatu były bardziej wilgotne niż frakcja właściwa. Była to zależność wynikająca z konstrukcji aparatury. W komorze suszarni suszony materiał pozostawał najdłużej w kontakcie z rozpylaną mgłą. Dla pigmentów SP oraz SCP nie była to jednak duża różnica. Największą wilgotnością odznaczał się materiał

AP, w którym zawartość H₂O we frakcji odebranej z komory suszarni wynosiła aż 16,81% mas., z kolei we frakcji właściwej (z odbieralnika) było to 10,33% mas. Tak wysoka zawartość wody wykluczała przeprowadzenie badania stopnia roztarcia ze względu na zbyt wysoką lepkość przygotowanego materiału. Dlatego też dosuszono obie frakcje pigmentu AP w suszarce laboratoryjnej. Również średnia wielkość cząstek tego materiału różniła się znacząco w zależności od miejsca pobrania i była najwyższa spośród wszystkich badanych pigmentów, wynosząc 39 μm dla frakcji z komory oraz 10 μm z odbieralnika. Materiały SP oraz SCP charakteryzowały się mniejszą wielkością cząstek. Było to 7 μm dla frakcji z komory oraz 5 μm i 6 μm dla frakcji właściwej. Wartości te korelowały z wynikami oznaczenia stopnia roztarcia, który dla obu tych pigmentów wynosił <<10 μm. Stopień roztarcia pigmentu AP nie był zadowalający. Dla frakcji pobranej z komory suszarni wynosił on >50 μm, z kolei dla frakcji właściwej mieścił się w przedziale 40-50 μm.

Tabela 13. Zawartość wilgoci, średnia wielkość cząstek oraz stopień roztarcia pigmentów wysuszonych rozpyłowo

Symbol pigmentu	Zawartość H ₂ O [% mas.]		Średnia wielkość cząstek [μm]		Stopień roztarcia [μm]	
	komora	odbieralnik	komora	odbieralnik	komora	odbieralnik
SP	1,88	1,61	7	5	<<10	<<10
SCP	4,40	3,96	7	6	<<10	<<10
AP	16,81	10,33	39	10	>50	40-50

Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, iż w przypadku pigmentów SP oraz SCP suszenie rozpyłowe jest dobrą alternatywą w stosunku do modyfikacji powierzchniowej. Średnia wielkość cząstek oraz stopień roztarcia tych materiałów były wystarczająco niskie, aby móc je zaaplikować w powłokach ochronnych. Zarówno modyfikacja powierzchniowa, jak i suszenie rozpyłowe pigmentu AP nie przyniosły oczekiwanego rezultatu. Być może połączenie obu tych technik lub też suszenie rozpyłowe w wyższej temperaturze pozwoliłoby na otrzymanie produktu spełniającego wymogi stawiane pigmentom aplikowanym w farbách. Suszarnie przemysłowe umożliwiają zastosowanie temperatury gazów na wlocie wynoszącej nawet 600°C. Niestety osiągnięcie takiej temperatury w wykorzystanej do badań suszarni laboratoryjnej nie było możliwe.

12. Synteza pigmentów antykorozyjnych o obniżonej zawartości ortofosforanów(V)

12.1. Otrzymywanie i charakterystyka fosforanowych pigmentów antykorozyjnych z dodatkiem napelniaczy krzemianowych

Wysoki poziom ochrony antykorozyjnej pigmentów fosforanowych jest dobrze udokumentowany. Jednak w ostatnich latach poszukuje się nowych rozwiązań, mających na celu obniżenie ich zawartości w powłokach ze względu na kumulowanie się ortofosforanów(V) w wodach [215,216]. Jednym z kierunków tych badań jest wykorzystanie naturalnych materiałów, takich jak mika, haloizyt czy krzemionka jako modyfikatorów pigmentów antykorozyjnych. Według doniesień literaturowych dodatek tych surowców pozytywnie wpływa na właściwości ochronne pigmentów, a także może poprawiać właściwości aplikacyjne i mechaniczne samych powłok [217–219]. W tej części badań otrzymano szereg pigmentów zawierających ortofosforany(V) strontu i wapnia (SCP) oraz ortofosforany(V) amonu i glinu (AAP) z dodatkiem napelniaczy krzemianowych. Materiały te scharakteryzowano pod względem składu chemicznego oraz fazowego. Określono również różnice w morfologii powierzchni, wartość liczby olejowej, a także właściwości antykorozyjne. Uzyskane wyniki porównano z otrzymanymi dla kompozycji bez dodatku napelniaczy.

W syntezie pigmentów fosforanowych wykorzystano substancje o czystości odczynnikowej: 85% mas. kwas ortofosforowy(V), węglan wapnia, węglan strontu oraz osiemnastowodny siarczan(VI) glinu. Wartość pH mieszaniny reakcyjnej korygowano za pomocą wody amoniakalnej o stężeniu 25% mas lub z wykorzystaniem 28,5% mas. roztworu wodorotlenku sodu. Po wstępnych badaniach szeregu materiałów krzemianowych, które są powszechnie stosowane w powłokach ochronnych wybrano następujące napelniacze: haloizyt, krzemionkę, mączkę skaleniowo-kwarcową, talk i wollastonit. Pierwszym etapem syntezy było otrzymanie jednorodnej zawiesiny napelniacza w wodnym roztworze kwasu ortofosforowego(V). Założono, iż stosunek masowy napelniacza do pigmentu w produkcie będzie wynosił 1:1. Po dokładnym wymieszaniu napelniacza oraz kwasu, do reaktora dozowano substraty stałe, a następnie regulowano pH mieszaniny reakcyjnej, tak aby wynosiło ono 6. W tym celu wykorzystano wodny roztwór wodorotlenku sodu dla ortofosforanów(V) strontu i wapnia (SCP) oraz wodę amoniakalną w przypadku syntezy ortofosforanu(V) amonu i glinu (AAP). Reakcje prowadzono przez 30 minut w reaktorze bezciśnieniowym

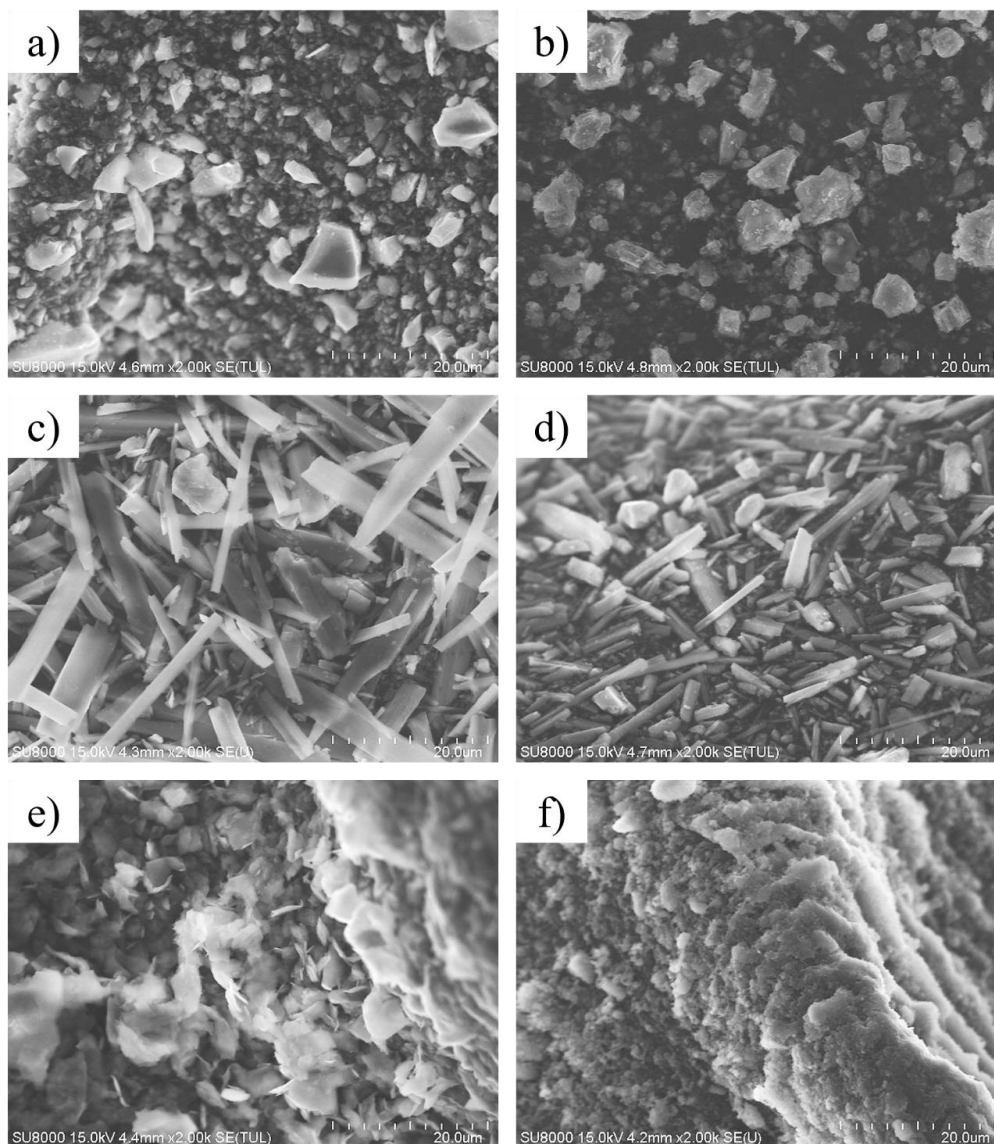
i w temperaturze otoczenia, stale mieszając reagenty. Strącony osad oddzielano od fazy ciekłej z wykorzystaniem filtra próżniowego, po czym trzykrotnie przemywano wodą destylowaną przy zachowaniu stosunku masowego fazy ciekłej do fazy stałej jak 2:1. Produkt suszono przez 3 h w temperaturze 105°C, a następnie uśredniano w moździerzu. Charakterystyka zastosowanych wypełniaczy została przedstawiona w Tabeli 14 oraz na Rysunku 14.

Tabela 14. Charakterystyka materiałów krzemianowych zastosowanych jako wypełniacze

Napełniacz	Skład chemiczny	Średnia wielkość cząstek [μm]	Liczba olejowa [g/100 g]
haloizyt NNTW	uwodniony hydroksykrzemian glinu $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	brak danych	67
krzemionka Sikron SF500	ditlenek krzemu SiO_2	4	30
mączka skaleniowo-kwarcowa Microspar 1380-600	ditlenek krzemu SiO_2 , tlenek glinu Al_2O_3 , tlenek potasu K_2O	3	41
talk Finntalc M03	hydroksykrzemian magnezu $\text{Mg}_3(\text{OH})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$	<2	83
wollastonit Nyglos 4W	wollastonit CaSiO_3	7	63
wollastonit Vansil HR325	wollastonit CaSiO_3	2,5	58

Materiały te składały się z różnego rodzaju krzemianów oraz krzemionki, zawierających w swoim składzie takie pierwiastki jak glin, magnez, potas czy wapń. Średnie wielkości cząstek deklarowane przez producentów mieściły się w przedziale od <2 μm do 7 μm [220–224]. Na zdjęciach wykonanych z wykorzystaniem skaningowego mikroskopu elektronowego (Rysunek 14) można zaobserwować znaczące różnice w morfologii wypełniaczy. Krzemionka Sikron SF500 oraz mączka kwarcowa Microspar 1380-600 składały się z niewielkich płytek, zaś wollastonity Nyglos 4W oraz Vansil HR325 występowały w postaci słupków i igieł o różnym rozmiarze. Talk Finntalc M03 miał postać drobnych płatków. Z kolei haloizyt NNTW tworzyły warstwy, układające się w charakterystyczny dla tego materiału kształt rurek.

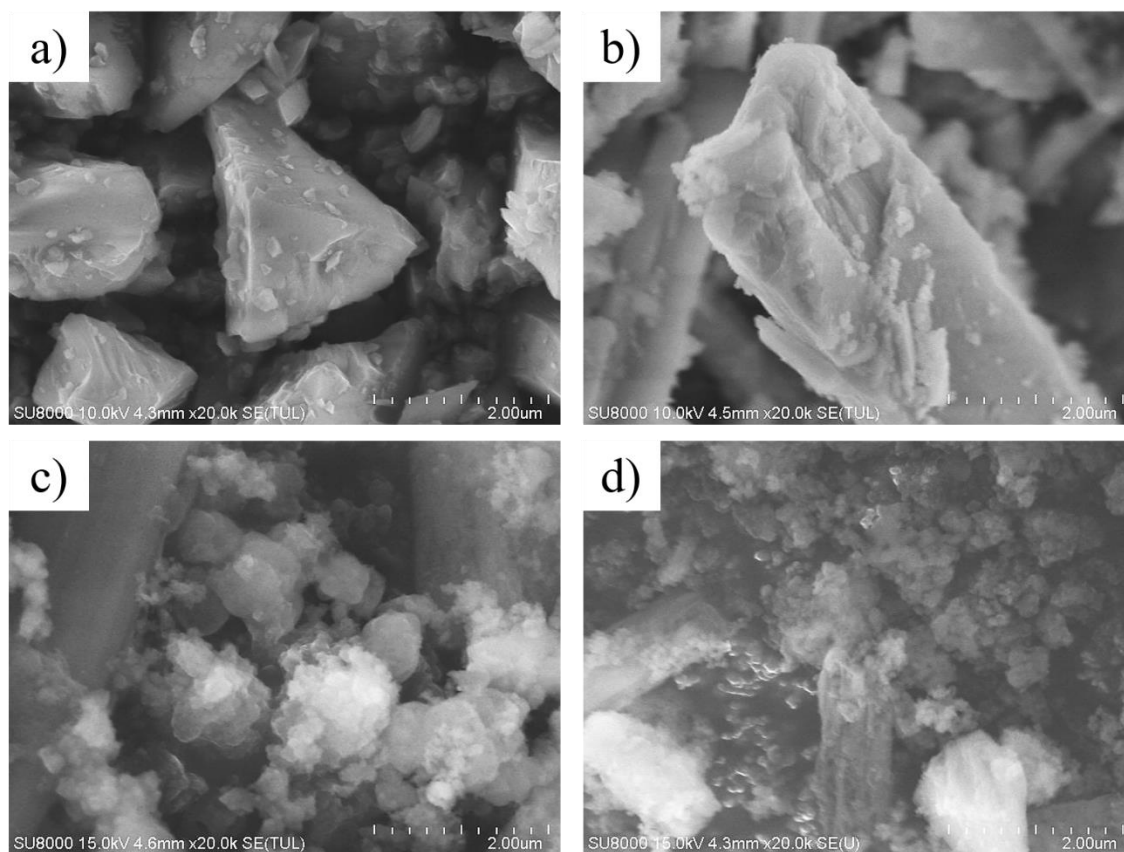
Zastosowane napelniacze były również zróżnicowane pod względem wartości liczby olejowej, która mieściła się w szerokim przedziale od 30 g/100 g do 83 g/100 g. Najniższą wartość tego parametru posiadała krzemionka Sikron SF500, najwyższą zaś talk Finntalc M03. Należy podkreślić, iż żaden z tych materiałów nie cechował się właściwościami antykorozyjnymi.



Rysunek 14. Zdjęcia SEM wykonane przy napięciu przyspieszającym 15 kV oraz powiększeniu 2000x dla napelniaczy: a) Sikron SF500; b) Microspar 1380-600; c) Nyglos 4W; d) Vansil HR325; e) Finntalc M03; f) halozyt NNTW

W przypadku materiałów SCP, rentgenowską analizą dyfrakcyjną wykazano obecność w nim krystalicznych produktów zawierających fosfor, takich jak SrHPO_4 i $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, a także nieprzereagowanych substratów (SrCO_3 i CaCO_3). Z kolei pigmenty AAP składały się z fazy amorficznej. Prawdopodobnie w trakcie syntezy tych materiałów powstały AlPO_4 oraz $(\text{NH}_4)_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$. Dyfraktogramy

proszkowe wszystkich produktów były bogate w refleksy pochodzące od związków krzemu, wapnia, magnezu i glinu, których obecność wynikała z zastosowania napełniaczy krzemianowych. Rysunek 15 przedstawia przykładowe zdjęcia SEM dla otrzymanych kompozycji. Przeprowadzone badanie powierzchni pozwoliło na obserwację rozmieszczenia pigmentów i napełniaczy względem siebie.



Rysunek 15. Zdjęcia SEM wykonane przy napięciu przyspieszającym 10-15 kV oraz powiększeniu 20000x dla materiałów: a) SCP + Sikron SF500; b) SCP + Vansil HR325; c) AAP + Nyglos 4W; d) AAP + Vansil HR325

Na podstawie powyższych zdjęć można stwierdzić, iż materiał SCP znacznie lepiej osadził się na powierzchni napełniacza niż AAP. Pigment zawierający prawdopodobnie ortofosforan(V) amonu i glinu tworzył natomiast mieszaninę z dodanym napełniaczem. Mogło to być spowodowane różnicą w wielkości cząstek badanych materiałów. Prawdopodobnie pigment SCP miał mniejszą wielkość cząstek w porównaniu do mniej uporządkowanego, amorficznego AAP. Dlatego też w większym stopniu osadzał się na powierzchni większych od siebie cząstek napełniaczy.

Kolejnym etapem badań było oznaczenie składu chemicznego oraz liczby olejowej wytworzonych kompozycji. Tabela 15 przedstawia wyniki tych badań.

Tabela 15. Zawartości poszczególnych składników oraz liczba olejowa otrzymanych materiałów

Pigment	Napełniacz	Skład chemiczny [% mas.]				Liczba olejowa [g/100 g]
		Al	Ca	Sr	P ₂ O ₅	
SCP	<i>czysty pigment SCP</i>	-	21,10	16,16	35,49	56
	Haloizyt NNTW	-	11,68	6,76	17,82	58
	Sikron SF500	-	12,43	7,29	20,36	32
	Microspar 1380-600	-	13,41	7,65	12,74	64
	Finntalc M03	-	12,86	7,57	17,98	62
	Nyglos 4W	-	19,18	4,23	15,23	68
	Vansil HR325	-	27,10	7,12	19,58	42
AAP	<i>czysty pigment AAP</i>	22,48	-	-	38,76	128
	Haloizyt NNTW	9,80	-	-	22,67	101
	Sikron SF500	9,13	-	-	23,36	95
	Microspar 1380-600	9,39	-	-	23,54	94
	Finntalc M03	8,89	-	-	19,50	105
	Nyglos 4W	7,72	14,29	-	26,81	146
	Vansil HR325	8,16	13,57	-	26,37	104

Zawartość poszczególnych składników w otrzymanych pigmentach SCP wynosiła 4,23-7,65% mas. Sr, 11,68-27,10% mas. Ca oraz 12,74-20,36% mas. P₂O₅. Natomiast dla kompozycji zawierających AAP były to zakresy, % mas.: 7,72-9,80 Al i 19,50-26,81 P₂O₅. W większości przypadków zaobserwowano obniżenie zawartości poszczególnych składników o połowę w porównaniu do czystych pigmentów. Potwierdza to, iż udało się uzyskać kompozycje o założonym stosunku masowym pigmentu do napełniacza, wynoszącym 1:1. Odstępstwem od tej tendencji były materiały zawierające wollastonity Nyglos 4W i Vansil HR325. Dla tych produktów zanotowano znaczny wzrost ilości wapnia, odpowiednio 19,18% mas. oraz 27,10% mas. dla materiałów SCP oraz 14,29% mas. i 13,57% mas. dla pigmentów AAP. Przeprowadzono badanie mające na celu wykluczenie związku wzrostu zawartości w nich wapnia z etapem przygotowania próbek do badań (roztwarzanie za pomocą kwasu solnego). Czyste wollastonity poddano działaniu roztworu HCl. Analiza ICP nie wykazała jednak obecności znaczącej ilości wapnia w roztworze. Wyeliminowano w ten sposób możliwość rozkładu napełniacza w obecności kwasu solnego. Możliwe, iż wollastonity mogły reagować z innymi składnikami mieszaniny reakcyjnej, tworząc przy tym osady trudno rozpuszczalne w wodzie, takie jak Ca₃(PO₄)₂ czy CaHPO₄.

Kompozycje zawierające ortofosforany(V) strontu i wapnia charakteryzowały się znacznie niższą liczbą olejową (32-68 g/100 g) niż te składające się z ortofosforanu(V)

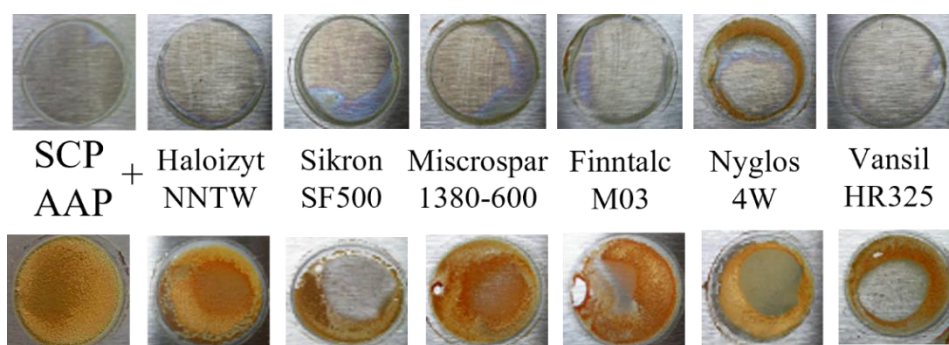
amonu i glinu (94-146 g/100 g). Najniższą liczbę olejową zanotowano dla materiału SCP z dodatkiem krzemionki Sikron SF500. Ten sam napełniacz znacznie obniżył liczbę olejową pigmentu AAP. Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, iż tylko dwa z szczęściu napełniaczy skutecznie obniżyły wartość liczby olejowej wyjściowego SCP. Z kolei w przypadku pigmentu AAP było to aż pięć napełniaczy.

Tabela 16. Gęstość prądu oraz gęstość ładunku dla pigmentów fosforanowych z dodatkiem napełniaczy zarejestrowana w trakcie badań właściwości antykorozyjnych metodą szumów elektrochemicznych

Pigment	Napełniacz	Gęstość prądu [nA/cm ²]			Gęstość ładunku [mC/cm ²]
		Po 6 h	Po 24 h	Średnia	
SCP	<i>czysty pigment SCP</i>	26,00	5,60	47,50	2,70
	Haloizyt NNTW	0,19	0,60	30,89	1,50
	Sikron SF500	29,06	17,96	34,43	2,39
	Microspar 1380-600	12,83	7,22	125,50	6,42
	Finntalc M03	9,80	9,70	18,90	1,34
	Nyglos 4W	591,70	53,40	426,00	34,90
	Vansil HR325	0,14	1,31	2,65	0,18
AAP	<i>czysty pigment AAP</i>	664,00	191,00	511,00	42,10
	Haloizyt NNTW	1373,00	501,00	982,00	84,70
	Sikron SF500	2097,00	1263,00	1689,00	153,50
	Microspar 1380-600	1054,00	235,00	719,00	60,20
	Finntalc M03	962,00	503,00	811,00	69,30
	Nyglos 4W	991,00	71,70	762,00	62,70
	Vansil HR325	1272,00	1360,00	1415,00	119,10

Ocenę właściwości antykorozyjnych otrzymanych kompozycji przeprowadzono metodą szumów elektrochemicznych. Na podstawie uzyskanych wyników, przedstawionych w Tabeli 16 można stwierdzić, iż kompozycje z wykorzystaniem ortofosforanów(V) strontu i wapnia charakteryzowały się lepszymi właściwościami ochronnymi niż analogiczne materiały przygotowane z użyciem ortofosforanu(V) amonu i glinu. Świadczą o tym znacznie niższe wartości gęstości prądu oraz gęstości ładunku dla pigmentów z serii SCP. Dodatek czterech z sześciu napełniaczy do pigmentu SCP pozytywnie wpłynął na właściwości ochronne tego inhibitora korozji. Najniższą wartość gęstości ładunku zarejestrowano dla kompozycji z dodatkiem wollastonitu Vansil HR325. Wynosiła ona 0,18 mC/cm². Z kolei dodatek innego wollastonitu, Nyglos 4W znacznie pogorszył właściwości antykorozyjne SCP. Gęstość ładunku

w tym przypadku osiągnęła aż 34,90 mC/cm². Parametr ten w odniesieniu do pigmentu AAP z dodatkiem napełniaczy był najniższy dla materiału AAP + Microspar 1380-600 i wynosił 60,20 mC/cm². Jednakże w odniesieniu do czystego ortofosforanu(V) amonu i glinu (42,10 mC/cm²) jest to znacznie wyższa wartość. Również dodatek pozostałych napełniaczy pogorszył właściwości antykorozyjne tego pigmentu. Jest to bardzo dobrze widoczne na zdjęciach na Rysunku 16. Stalowe płytki po badaniu pigmentów AAP są w większym stopniu pokryte produktami korozji. Z kolei zdjęcia płytek dla serii SCP potwierdzają skuteczność tych kompozycji pod kątem ochrony antykorozyjnej.



Rysunek 16. Zdjęcia stalowych płytek po badaniu właściwości antykorozyjnych metodą szumów elektrochemicznych pigmentów fosforanowych z dodatkiem napełniaczy krzemianowych

W wyniku przeprowadzonych eksperymentów otrzymano antykorozyjne pigmenty fosforanowe w postaci ortofosforanów(V) strontu i wapnia (SCP) oraz amonu i glinu (AAP) z dodatkiem krzemowych napełniaczy, powszechnie stosowanych w powłokach ochronnych o zróżnicowanym składzie fazowym. Wśród materiałów SCP najniższą liczbę olejową uzyskano poprzez dodatek krzemionki (Sikron SF500). Z kolei liczbę olejową pigmentu AAP skutecznie obniżał dodatek wszystkich napełniaczy, z wyjątkiem wollastonitu Nyglos 4W. Testy metodą szumów elektrochemicznych wykazały, iż kompozycje zawierające SCP charakteryzowały się lepszymi właściwościami antykorozyjnymi niż AAP. Dodatkowo, zaobserwowano efekt synergii w działaniu ochronnym pigmentów SCP z większością użytych napełniaczy, a w szczególności z wollastonitem Vansil HR325. Dodatek napełniaczy do ortofosforanu(V) amonu i glinu nie poprawił jego właściwości inhibitujących korozję.

Rezultaty opisanych badań opublikowano w czasopiśmie „Przemysł Chemiczny” [225].

12.2. Otrzymywanie i charakterystyka fosforokrzemianów (CPS)

W dotychczasowych doniesieniach literaturowych na temat otrzymywania pigmentów antykorozyjnych materiały krzemianowe były stosowane głównie jako matryca bądź otoczka dla popularnych pigmentów fosforanowych [226]. Miało to na celu obniżenie zawartości fosforanów lub spowolnione uwalnianie do środowiska inhibitora korozji. Jednakże krzemianom samym w sobie przypisuje się dobre właściwości ochronne, oparte na mechanizmie pasywacji [227]. Dlatego też przeprowadzono eksperymenty mające na celu otrzymanie pigmentów antykorozyjnych zawierających ortofosforany(V) wapnia oraz krzemionkę/krzemian wapnia. W tych samych warunkach wytworzono również materiały wyjściowe, zawierające jedynie ortofosforany(V) wapnia lub krzemionkę/krzemian wapnia. Następnie zbadano ich właściwości fizykochemiczne oraz antykorozyjne.

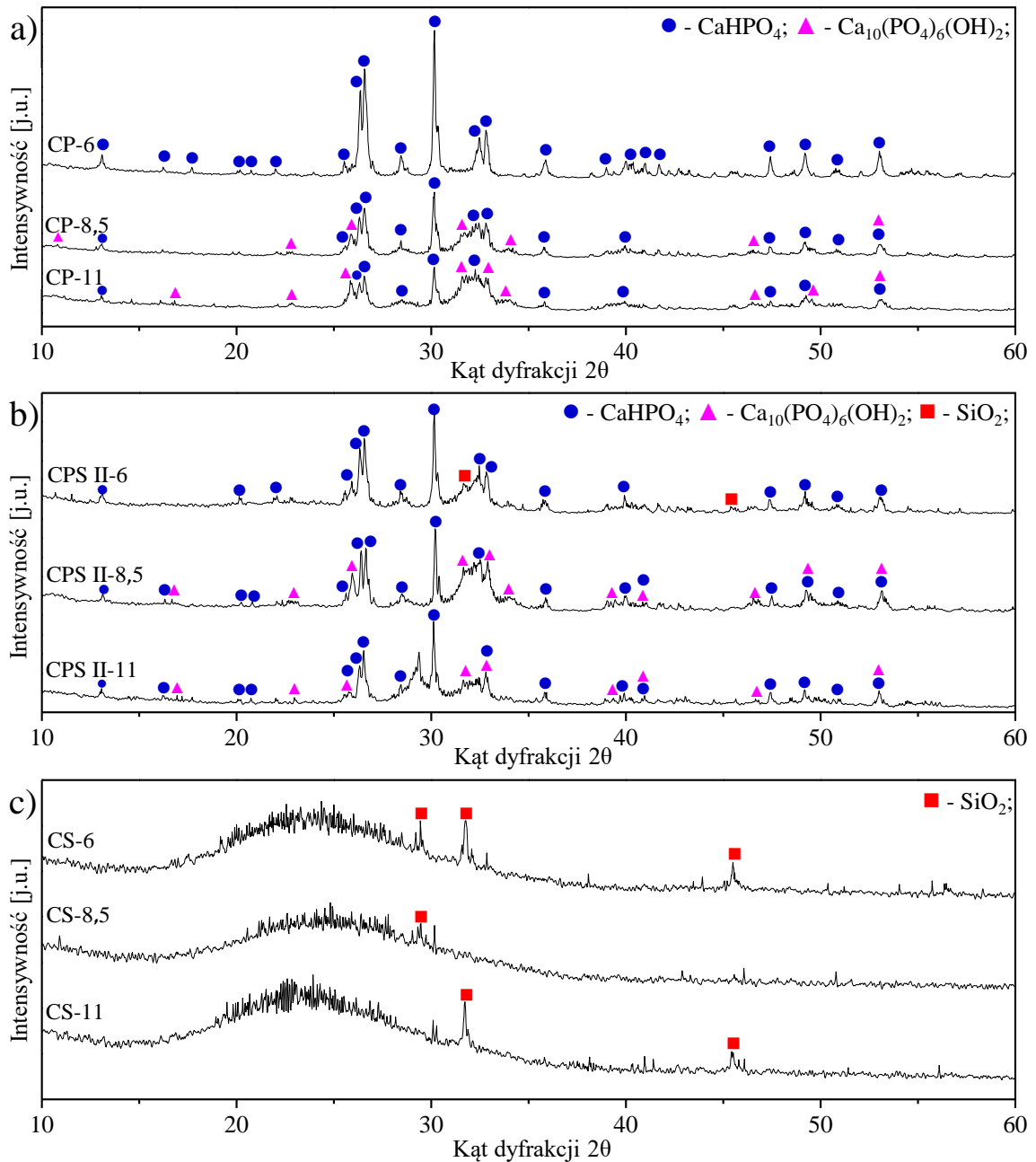
Do otrzymania fosforokrzemianów wykorzystano następujące substancje o czystości odczynnikowej: bezwodny chlorek wapnia, pięciowodny krzemian sodu, 85% mas. kwas ortofosforowy(V), 28,5% mas. wodny roztwór wodorotlenku sodu oraz wodny roztwór kwasu solnego (1:1 obj.). Syntezę prowadzono dwuetapowo w szklanym reaktorze bezciśnieniowym. Sumaryczne stężenie soli w mieszaninie reakcyjnej wynosiło 40% mas. W etapie pierwszym otrzymywano wodorootofosforan(V) wapnia. W tym celu do roztworu kwasu ortofosforowego(V) dozowano chlorek wapnia w postaci wodnego roztworu. Regulowano pH do pożądanej wartości, a następnie mieszano przez 30 min. W drugim etapie syntezy do reaktora dozowano pozostały roztwór chlorku wapnia oraz krzemian sodu, ponownie regulowano pH mieszaniny reakcyjnej, a proces prowadzono przez kolejne 60 min. Otrzymany osad oddzielano od roztworu macierzystego na filtrze próżniowym, a następnie trzykrotnie przemywano wodą destylowaną przy zachowaniu stosunku masowego fazy ciekłej do fazy stałej jak 2:1. Produkt suszono przez 3 h w temperaturze 105°C, a przed wykonaniem analiz uśredniano w moździerzu.

Syntezy wykonano zakładając dwa zmienne niezależne parametry procesu: stosunek molowy P:Si w substratach wynoszący $1:1 \pm 0,75$ oraz pH mieszaniny reakcyjnej równe $8,5 \pm 2,5$. Układ zaplanowanych doświadczeń wraz z akronimami poszczególnych produktów reakcji przedstawiono w Tabeli 17.

Tabela 17. Układ zaplanowanych doświadczeń dotyczących otrzymywania fosforokrzemianów

stos. mol. Ca:P:Si w substratach	pH procesu		
	6	8,5	11
1:1:0	CP-6	CP-8,5	CP-11
1,25:1:0,25	CPS I-6	CPS I-8,5	CPS I-11
2:1:1	CPS II-6	CPS II-8,5	CPS II-11
2,75:1:1,75	CPS III-6	CPS III-8,5	CPS III-11
1:0:1	CS-6	CS-8,5	CS-11

Dyfrakcyjna analiza rentgenowska wykazała, iż krystalicznymi związkami występującymi w materiałach CP były CaHPO_4 oraz $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. Z kolei w pigmentach typu CS zaobserwowano obecność krystalicznej krzemionki oraz trudnych do jednoznacznego zidentyfikowania krzemianów wapnia, występujących prawdopodobnie w postaci $x\text{CaO} \cdot y\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Mieszanki CPS zawierały wszystkie wymienione związki. Przykładowe dyfraktogramy proszkowe pigmentów zostały przedstawione na Rysunku 17. Obecność krzemionki w materiałach otrzymanych przy pH mieszaniny reakcyjnej równym 6 potwierdziły również badania morfologii z wykorzystaniem elektronowego mikroskopu skaningowego oraz analiza składu chemicznego.



Rysunek 17. Dyfraktogramy proszkowe pigmentów: a) CP; b) CPS oraz c) CS

Ze względu na prawdopodobieństwo obecności fazy amorficznej w otrzymanych produktach, przeprowadzono analizę FTIR w celu zidentyfikowania wiązań występujących w badanych materiałach. Widma poszczególnych pigmentów przedstawiono na Rysunkach 18-20. Na podstawie dostępnej literatury w osadach typu CP zidentyfikowano pasma charakterystyczne dla wiązań chemicznych oraz grup funkcyjnych występujących w ortofosforanach(V) oraz ich uwodnionych formach [228], zlokalizowanych w następujących zakresach liczb falowych:

- P-O: 1017-1055 cm^{-1} , 1090-1125 cm^{-1} oraz 960-992 cm^{-1} ;

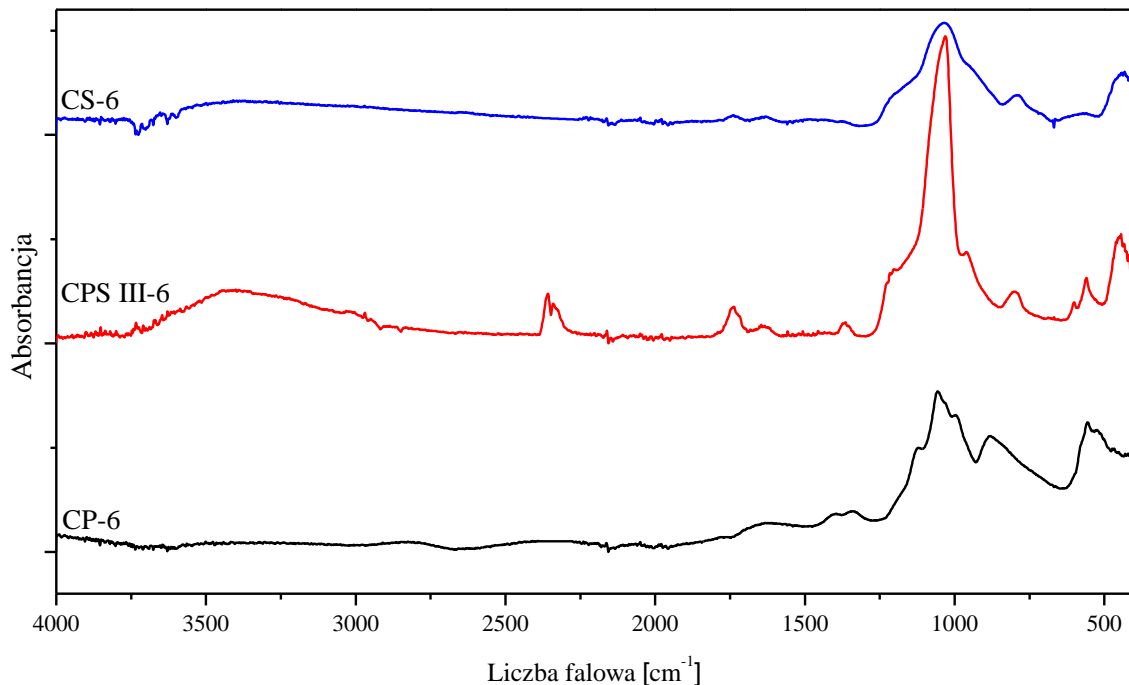
- O-P-O: 600-604 cm^{-1} , 558-562 cm^{-1} i 468-480 cm^{-1} ;
- HPO_4^{2-} : 873-882 cm^{-1} ;
- H-O-H: 1636-1642 cm^{-1} oraz 2600-3600 cm^{-1} .

Z kolei analiza FTIR materiałów typu CS potwierdziła występowanie grup funkcyjnych oraz wiązań chemicznych dopasowanych do pasm znajdujących się w poszczególnych zakresach liczb falowych [229–232]:

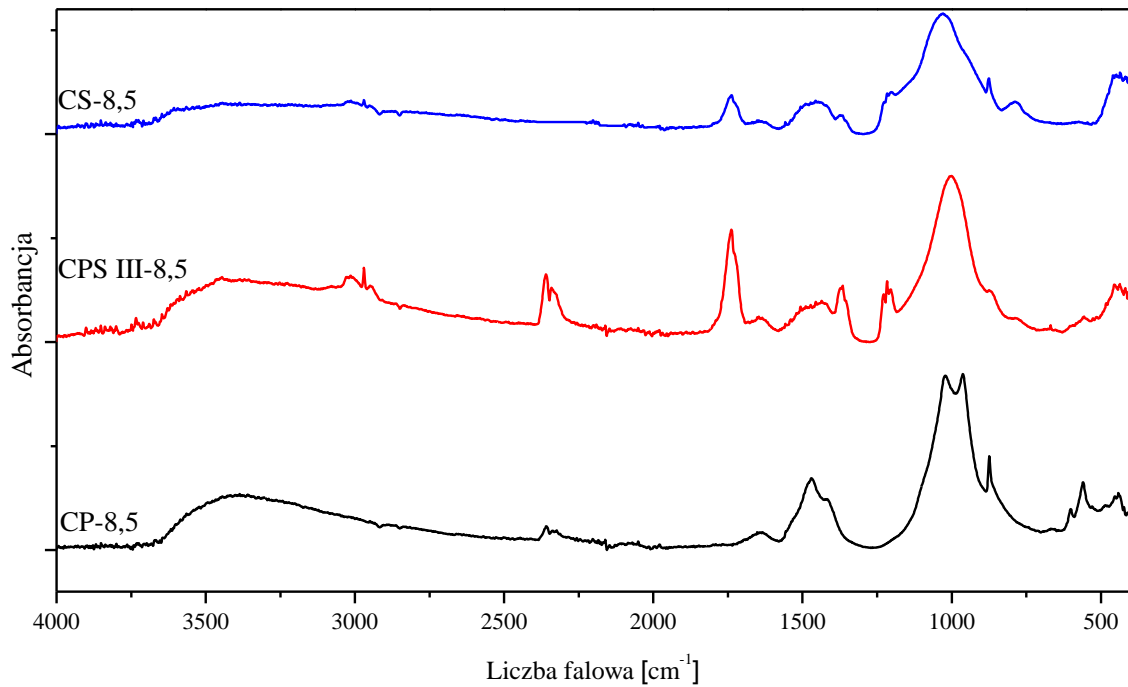
- SiO_2 : 434-440 cm^{-1} , 958-1033 cm^{-1} , 1205–1213 cm^{-1} oraz 1638– cm^{-1} ;
- SiO_3^{2-} : 960-1030 cm^{-1} i 1731-1741 cm^{-1} ;
- wiązanie charakterystyczne dla jonowymiennej krzemionki (np. Si-O-Ca), tworzące wiązanie $\equiv\text{Si-O-Ca-OH}$: 875-890 cm^{-1} .

Pojawienie się wymienionych wyżej pasm, w szczególności ostatniego z nich, potwierdza obecność związków krzemu i wapnia w otrzymanych pigmentach.

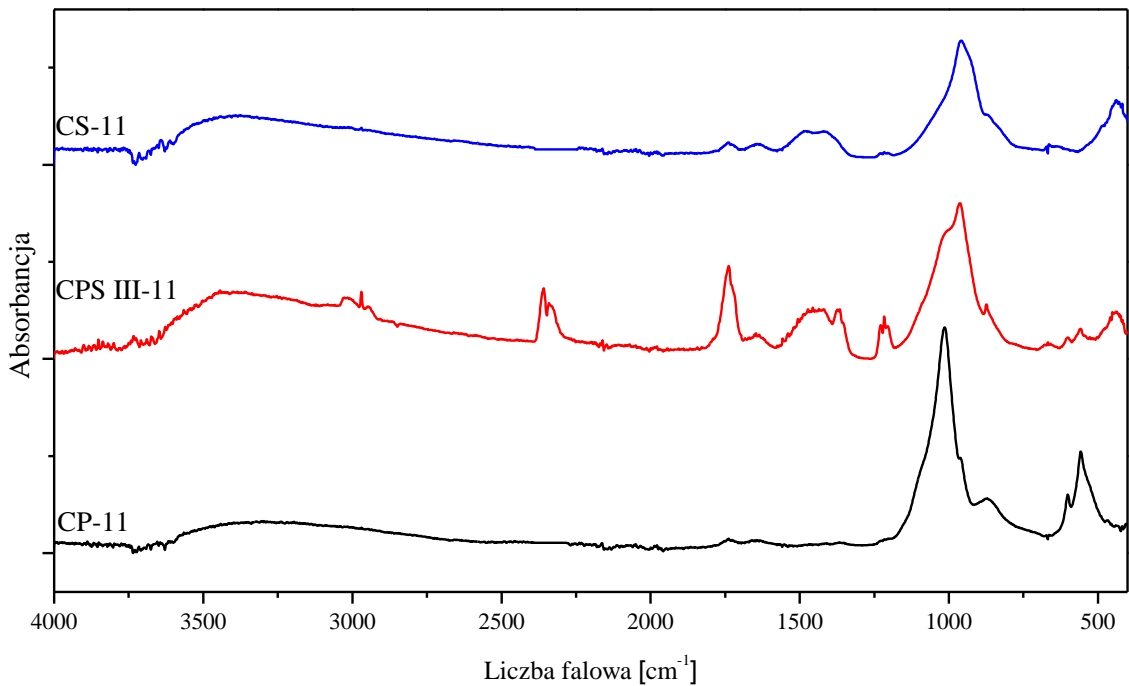
Na widmach materiałów CPS można zaobserwować wszystkie wyżej wymienione pasma. Tylko w niektórych przypadkach stwierdzono brak pasma przy liczbie falowej równej 1397 cm^{-1} . Pasma w zakresie liczby falowej od 1397 cm^{-1} do 1480 cm^{-1} można przypisać obecności w badanych materiałach węglanów (CO_3^{2-}) [228,231].



Rysunek 18. Widma FTIR pigmentów otrzymanych przy pH mieszaniny reakcyjnej równym 6



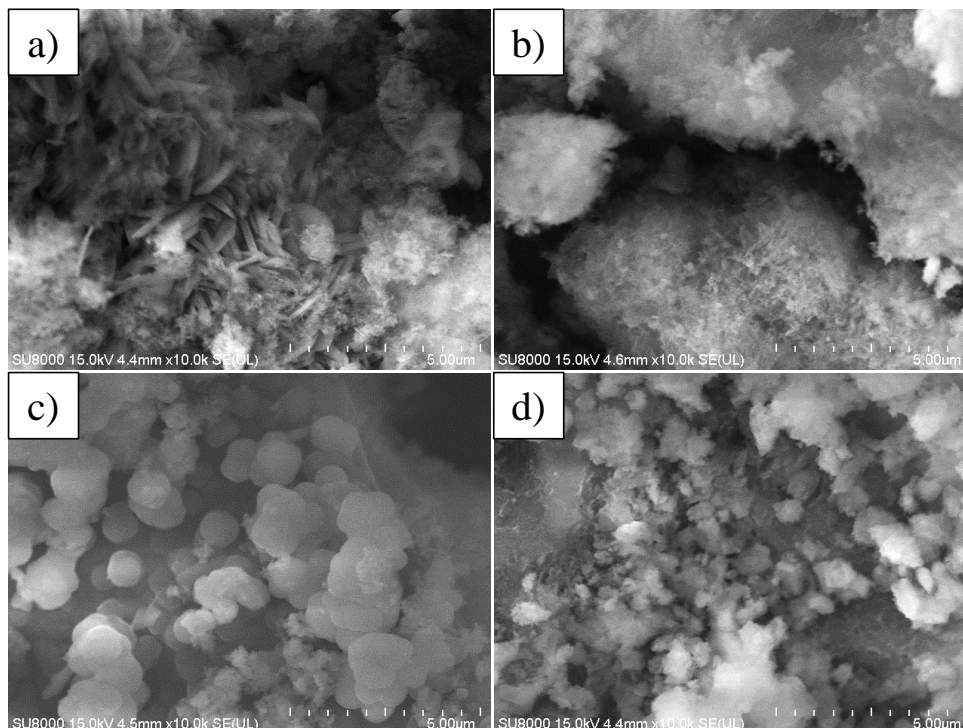
Rysunek 19. Widma FTIR pigmentów otrzymanych przy pH mieszaniny reakcyjnej równym 8,5



Rysunek 20. Widma FTIR pigmentów otrzymanych przy pH mieszaniny reakcyjnej równym 11

Badanie morfologii powierzchni otrzymanych produktów będących mieszaninami ortofosforanów(V) i krzemianów (CPS) nie wykazało znaczących różnic pomiędzy poszczególnymi materiałami. Można było je zaobserwować w przypadku skrajnych pigmentów CP oraz CS otrzymanych przy pH równym 6 oraz 11. Porównanie morfologii tych produktów przedstawiono na Rysunku 21. W produkcji CP-6 można było

zaobserwować obecność dużej ilości cząstek w postaci igiełek. Był to prawdopodobnie krystaliczny CaHPO_4 , strącony w trakcie syntezy w takiej formie. CP-6 składał się również z nieregularnych cząstek. Mogły to być niewielkie ilości innych fosforanów. Z kolei materiał CP-11 miał bliżej nieokreśloną strukturę w postaci nieregularnych „kłaczków” o znacznie większym rozmiarze niż jego analog otrzymany przy pH równym 6. Badanie morfologii powierzchni materiału CS-6 wykazało, iż w dużej mierze składa się on ze sferycznych cząstek. Dowodzi to obecności krzemionki, która w tych warunkach syntezy była głównym produktem reakcji zachodzącej pomiędzy kwasem ortofosforowym(V) i krzemianem sodu. Analogiczny pigment otrzymany przy pH równym 11 składał się z mniej uformowanych cząstek. Na podstawie zdjęć można stwierdzić, iż były one mniejsze niż sfery zaobserwowane w materiale CS-6.



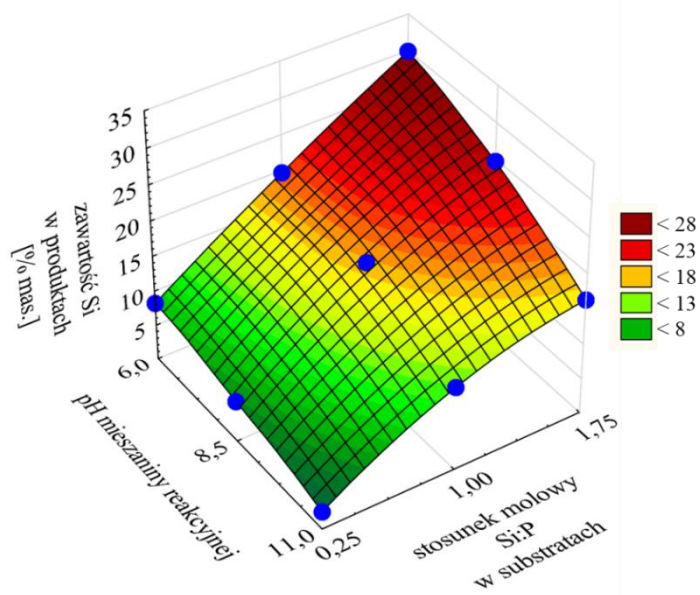
Rysunek 21. Zdjęcia pigmentów wykonane za pomocą SEM przy napięciu przyspieszającym 15 kV oraz powiększeniu 10000 razy: a) CP-6, b) CP-11, c) CS-6, d) CS-11

Kolejnym etapem doświadczeń było oznaczenie składu chemicznego oraz liczby olejowej otrzymanych pigmentów. Wyniki tych badań zostały zaprezentowane w Tabeli 18. Na ich podstawie można zaobserwować następujące zależności, przedstawione w formie graficznej na Rysunkach 22-25:

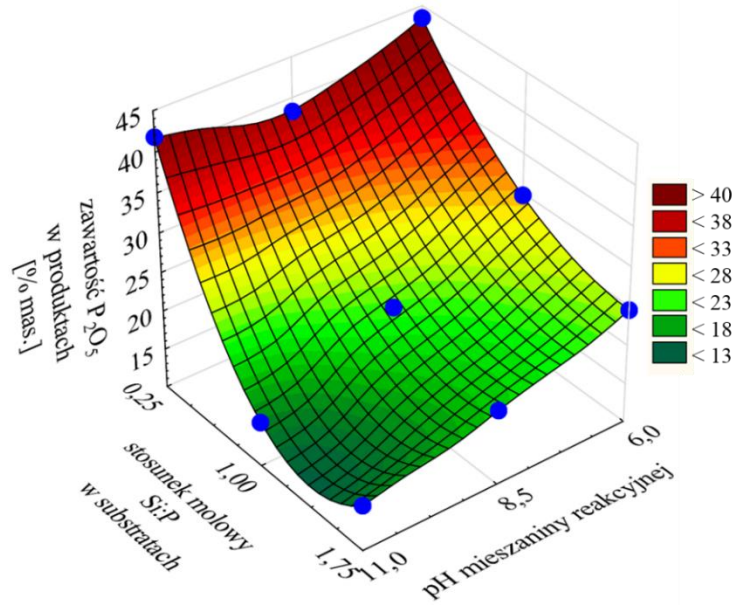
- zawartość wapnia w otrzymanych pigmentach znajdowała się w przedziale od 2,62% mas. do 32,80% mas. Jego najwyższą zawartością charakteryzowały się produkty złożone jedynie z ortofosforanów(V) (CP);
- wraz ze wzrostem pH reakcji zawartość wapnia w poszczególnych pigmentach wzrastała. Pigmenty otrzymane przy pH równym 11 charakteryzowały się jego najwyższą zawartością;
- w przypadku materiałów zawierających jedynie krzemiany i/lub krzemionkę (CS) zawartość wapnia w kolejnych materiałach znacznie się zwiększała. W pigmentcie CS-6 oznaczono jedynie 2,62% mas. Ca, a w produkcie CS-11 już 31,35% mas. Ca. Potwierdza to stwierdzenie, iż przy niższym pH produktem reakcji była głównie krzemionka, zaś przy pH równym 11 tworzyły się krzemiany zawierające wapń;
- zawartość krzemu w pigmentach wynosiła od 2,53% mas. do 34,37% mas. i rosła wraz ze wzrostem stosunku molowego Si:P w substratach oraz malała wraz ze wzrostem pH reakcji; najwyższą zawartość krzemu zanotowano dla pigmentów CS;
- otrzymane pigmenty zawierały od 15,67% mas. do 49,29% mas. P w przeliczeniu na P₂O₅, a najwyższą zawartością ortofosforanów(V) charakteryzowały się materiały CP;
- dla produktów z serii CPS II oraz CPS III zanotowano silny spadek zawartości ortofosforanów(V) wraz ze zwiększającą się wartością pH mieszaniny reakcyjnej;
- wszystkie otrzymane materiały zawierały niewielkie ilości sodu w zakresie 0,76-3,75% mas.;
- liczba olejowa badanych materiałów wynosiła od 53 g/100 g do 146 g/100 g. Najniższą jej wartością charakteryzował się pigment CS-6, najwyższą zaś CPS III-6;
- wartość liczby olejowej otrzymanych pigmentów malała wraz ze wzrostem pH reakcji, a rosła wraz ze zwiększającą się ilością krzemu wprowadzonego do układu. Zależność ta nie zachodziła w przypadku skrajnych materiałów (CP i CS).

Tabela 18. Skład chemiczny oraz liczba olejowa otrzymanych fosforokrzemianów

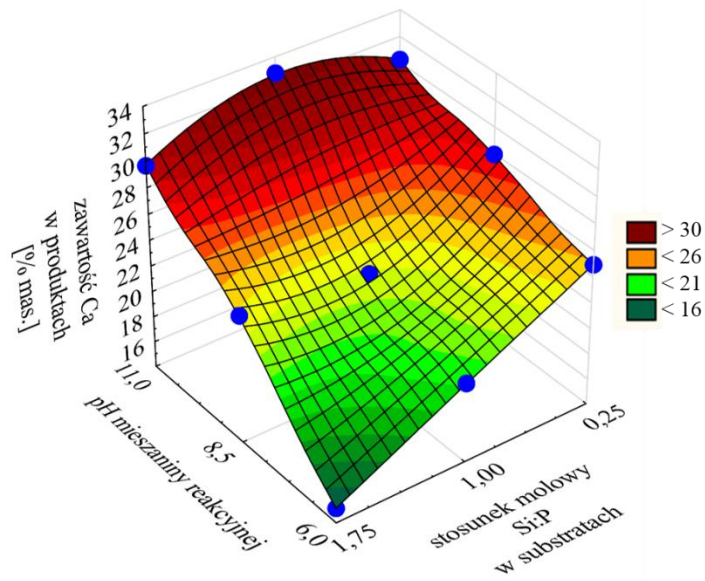
Akronim pigmentu	Skład chemiczny [% mas.]				Liczba olejowa [g/100 g]
	Ca	Si	P ₂ O ₅	Na	
CP-6	28,71	-	49,29	0,76	95
CP-8,5	31,51	-	47,36	1,25	108
CP-11	31,96	-	45,20	1,98	89
CPS I-6	24,90	8,21	43,49	0,90	98
CPS I-8,5	27,95	5,77	38,31	1,39	88
CPS I-11	30,24	2,53	41,82	2,20	81
CPS II-6	20,16	19,63	29,70	0,90	115
CPS II-8,5	22,79	17,78	22,65	1,05	94
CPS II-11	32,80	11,87	15,67	0,79	78
CPS III-6	15,15	29,89	24,51	0,85	146
CPS III-8,5	23,85	24,67	19,58	1,16	121
CPS III-11	29,64	16,30	15,81	1,55	91
CS-6	2,62	34,37	-	3,75	53
CS-8,5	7,25	33,64	-	3,50	76
CS-11	31,35	20,79	-	2,51	117



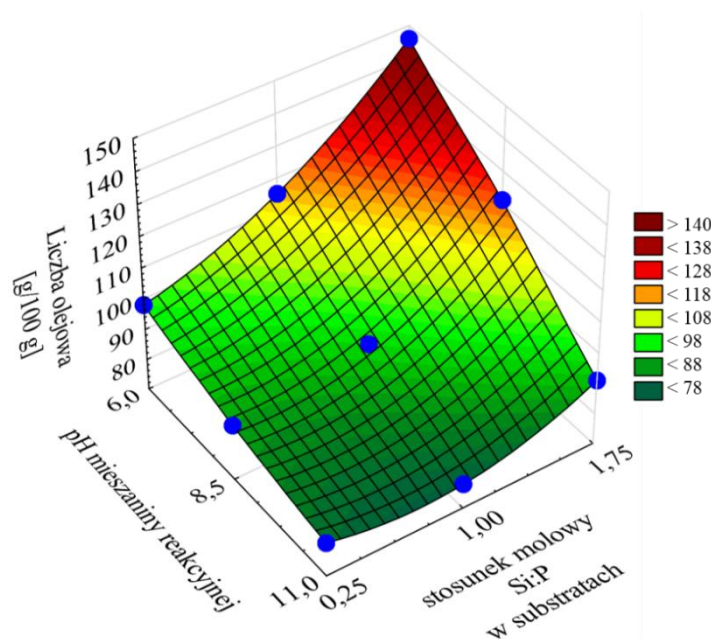
Rysunek 22. Powierzchnia odpowiedzi dla zawartości krzemu w materiałach CPS



Rysunek 23. Powierzchnia odpowiedzi dla zawartości fosforu w przeliczeniu na P_2O_5 w materiałach CPS



Rysunek 24. Powierzchnia odpowiedzi dla zawartości wapnia w materiałach CPS



Rysunek 25. Powierzchnia odpowiedzi dla liczby olejowej materiałów CPS

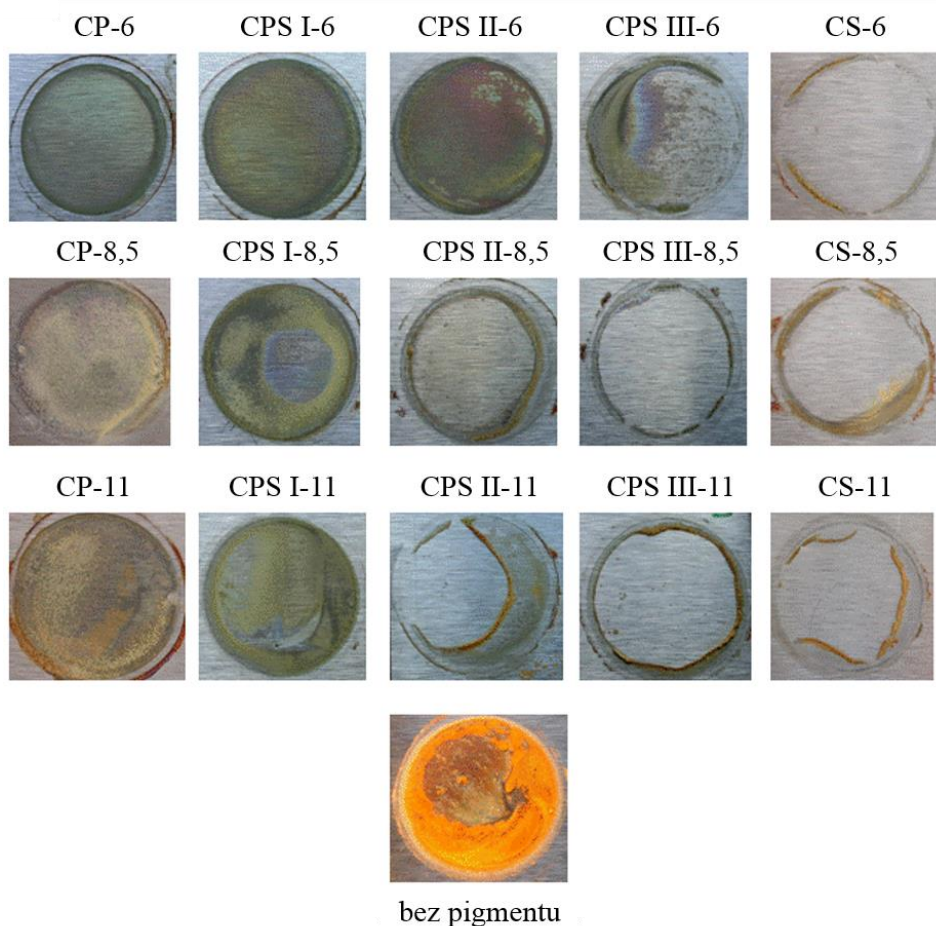
Kluczowym badaniem była ocena właściwości antykorozyjnych otrzymanych pigmentów metodą szumów elektrochemicznych. W Tabeli 19 zamieszczono wartości gęstości prądu zarejestrowanego po 6 h, 24 h oraz ich średnią, a także wartości gęstości ładunku dla poszczególnych materiałów.

Tabela 19. Gęstość prądu oraz gęstość ładunku dla pigmentów CP, CPS oraz CS zarejestrowana w trakcie badań właściwości antykorozyjnych metodą szumów elektrochemicznych

Symbol pigmentu	Gęstość prądu [nA/cm ²]			Gęstość ładunku [mC/cm ²]
	Po 6 h	Po 24 h	Średnia	
CP-6	0,1	0,1	68,7	3,3
CP-8,5	22,5	2,4	102,8	5,2
CP-11	19,1	4,0	315,2	15,6
CPS I-6	5,9	0,1	148,6	7,1
CPS I-8,5	439,0	299,6	510,6	41,6
CPS I-11	386,5	188,3	495,2	34,0
CPS II-6	24,6	7,2	185,7	9,8
CPS II-8,5	180,8	5,9	137,5	9,6
CPS II-11	1819,0	667,0	1080,0	97,9
CPS III-6	64,7	105,6	183,0	12,6
CPS III-8,5	31,2	70,8	7,1	0,5
CPS III-11	300,9	63,2	182,9	16,2
CS-6	16,7	38,4	89,7	5,7
CS-8,5	305,0	183,0	297,7	23,1
CS-11	775,7	366,9	632,0	57,3

Najniższe wartości gęstości ładunku zanotowano dla pigmentów: CPS III-8,5 (0,5 mC/cm²), CP-6 (3,3 mC/cm²), CP-8,5 (5,2 mC/cm²) oraz CS-6 (5,7 mC/cm²). Na tej podstawie można uznać, iż z analizowanej grupy są to materiały o najlepszych właściwościach ochronnych. Z kolei najwyższymi wartościami gęstości ładunku, a więc najslabszym działaniem antykorozyjnym charakteryzowały się pigmenty CPS II-11 (97,7 mC/cm²) oraz CS-11 (57,29 mC/cm²). Na podstawie otrzymanych wyników można wysunąć ogólny wniosek, iż materiały otrzymywane przy pH 6 posiadały większą zdolność inhibitowania korozji w porównaniu do tych syntezowanych przy pH znacznie wyższym, tzn. 11. Biorąc pod uwagę jedynie grupę materiałów CPS, to te otrzymane przy stosunku molowym Ca:P:Si w substratach równym 2,75:1:1,75 (CPS III) charakteryzowały się lepszymi właściwościami antykorozyjnymi niż analogiczne syntezowane przy stosunku molowym Ca:P:Si w substratach równym 1,25:1:0,25 (CPS I). Na tej podstawie stwierdzono, iż podwyższenie w układzie udziału krzemianów poprawiało właściwości inhibitujące pigmentów fosforanowo-krzemianowych. Jednakże, materiały zawierające jedynie związki krzemu (CS) same w sobie nie wykazywały właściwości antykorozyjnych na zadowalającym poziomie.

Dla znacznej większości otrzymanych pigmentów zaobserwowano spadek wartości gęstości prądu po 24 h prowadzenia testu EN w porównaniu do pomiaru przeprowadzonego po 6 h badania. Było to prawdopodobnie związane z osadzaniem się na stalowych płytkach szczelnej warstwy produktów korozji. Ta z kolei stanowiła dodatkową barierę ochronną i zapobiegała kontaktowi z korozyjnym środowiskiem. Na Rysunku 26 przedstawiono zdjęcia stalowych płytek po badaniu metodą szumów elektrochemicznych. Na kilku z nich można zaobserwować znaczną ilość osadu (CPS II-6, CP-8,5, CPS I-8,5, CP-11, CPS I-11). Należy podkreślić fakt, iż w przypadku większości pigmentów wykazujących bardzo dobre właściwości antykorozyjne stalowe płytki w trakcie testów EN nie pokryły się produktami korozji.



Rysunek 26. Zdjęcia stalowych płytek po badaniu metodą szumów elektrochemicznych pigmentów zawierających związki fosforu, krzemu i wapnia

W wyniku przeprowadzonych doświadczeń otrzymano serię pigmentów antykorozyjnych zawierających wodorooortofosforan(V) wapnia, zarówno bezwodny jak i dwuwodny, hydroksyapatyt oraz krzemionkę i trudne do jednoznacznej identyfikacji związki krzemu, prawdopodobnie w postaci krzemianów. Badania morfologii otrzymanych materiałów wykazały, iż przy niższym pH reakcji w pigmentach występowały sfery krzemionkowe. Analiza FTIR potwierdziła zarówno tą informację, jak i obecność związków krzemu i wapnia w otrzymanych materiałach.

Strącone produkty znacznie różniły się składem chemicznym, a pH reakcji oraz stosunek molowy Ca:P:Si w substratach miały znaczący wpływ na zawartość w nich poszczególnych pierwiastków. Podobnie było w przypadku wartości liczby olejowej. Większość pigmentów charakteryzowała się dobrymi właściwościami antykorozyjnymi, a dodatek do pigmentów fosforanowych związków krzemu dodatkowo wzmocnił ich ochronne działanie.

Uzyskane wyniki opublikowano w czasopiśmie „*Powder Technology*” [233].

12.3. Otrzymywanie i charakterystyka fosforanowych pigmentów antykorozyjnych zawierających molibden i wapń (CMP) oraz glin, molibden i wapń (APCM)

Według literatury [234] anion molibdenianowy(VI) (MoO_4^{2-}) wykazuje podobne działanie ochronne do anionu chromianowego(VI) (CrO_4^{2-}). Dodatkowo, CaMoO_4 jest nierozpuszczalny w wodzie, jest więc bezpieczny dla środowiska. Dlatego też, kolejną badaną grupą pigmentów antykorozyjnych o obniżonej zawartości fosforanów były ich mieszaniny z molibdenianem(VI) wapnia. W ramach przeprowadzonych doświadczeń otrzymano proszki składające się z CaMoO_4 oraz z ortofosforanów(V) w dwóch wariantach (Tabela 20):

- ze wspólnym kationem; którym był wapń (akronim CMP);
- z innym kationem, tzn. glinem (akronim APCM);

Uzyskane produkty scharakteryzowano pod kątem właściwości fizykochemicznych oraz ochronnych.

W syntezie pigmentów molibdenianowo-fosforanowych wykorzystano substancje o czystości odczynnikowej, takie jak: 85% mas. kwas ortofosforowy(V), sześciowodny chlorek wapnia, czterowodny molibdenian(VI) amonu, 28,5% mas. wodny roztwór wodorotlenku sodu, wodny roztwór kwasu solnego (1:1 obj.), a także roztwór glinianu sodu w wodorotlenku sodu. Wszystkie syntezy pigmentów prowadzono w szklanym reaktorze bezciśnieniowym w temperaturze otoczenia. Sumaryczne stężenie soli w mieszaninie reakcyjnej wynosiło 40% mas.

W przypadku mieszanin ze wspólnym jonom wapniowym stosunek molowy Ca:P:Mo w substratach wynosił kolejno 1:0,75:0,25, 1:0,5:0,5 oraz 1:0,25:0,75. Do roztworu kwasu ortofosforowego(V) dodawano stały $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ i mieszano do rozpuszczenia się molibdenianu(VI) amonu. Następnie do reaktora wprowadzono chlorek wapnia w postaci wodnego roztworu. Za pomocą wodnego roztworu NaOH regulowano pH do wartości równej 6. Syntezy prowadzono przez 30 minut, stale mieszając. Strącony osad oddzielano od roztworu macierzystego na filtrze próżniowym, przemywano trzykrotnie wodą destylowaną przy stosunku fazy ciekłej do fazy stałej jak 2:1 i suszono w temperaturze 105°C przez 3 h.

W wariacie bez wspólnego jonu Ca^{2+} syntezy prowadzono dwuetapowo przy zachowaniu stosunków molowych Ca:Al:P:Mo w substratach wynoszących 0,75:0,25:0,25:0,75, 1:1:1:1 oraz 0,25:0,75:0,75:0,25. W pierwszym etapie do wodnego roztworu molibdenianu(VI) amonu dozowano wodny roztwór chlorku wapnia.

Za pomocą wodnego roztworu wodorotlenku sodu regulowano pH do wartości równej 6. Pierwszy etap prowadzono przez 60 minut, stale mieszając mieszaninę reakcyjną. Po tym czasie do reaktora naprzemiennie wprowadzano roztwór kwasu ortofosforowego(V) oraz roztwór glinianu sodu w wodorotlenku sodu. Ponownie doprowadzano pH reagentów do 6, tym razem za pomocą HCl. Kolejne kroki pozostały takie same jak w syntezie dla wariantu ze wspólnym jonem wapniowym.

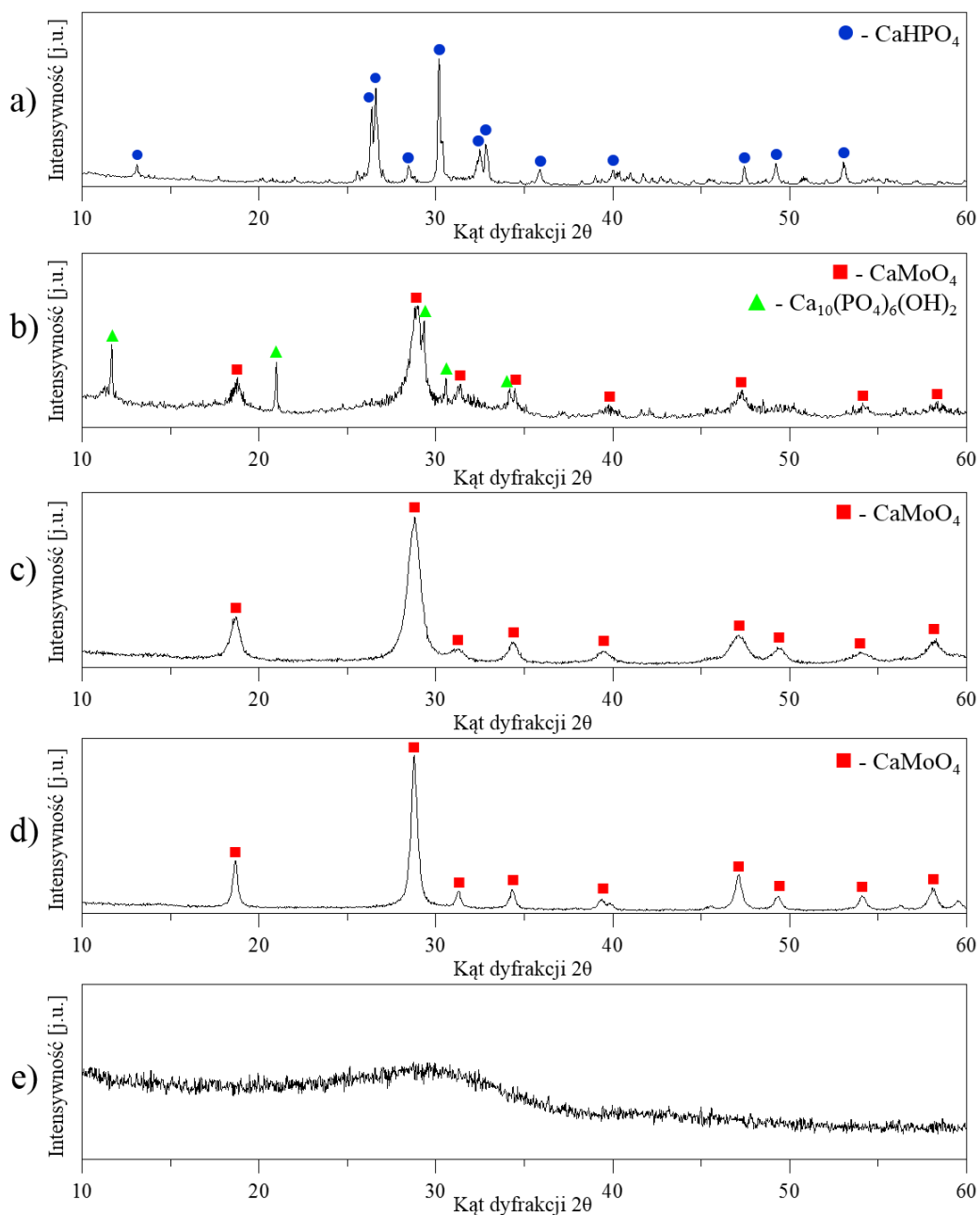
W celach porównawczych strącono również czyste związki: wodorootofosforan(V) wapnia (CP), molibdenian(VI) wapnia (CM) oraz ortofosforan(V) glinu (AP).

Tabela 20. Doświadczenia zaplanowane w ramach otrzymywania pigmentów fosforanowych modyfikowanych molibdenem

Symbol pigmentu	Stosunek molowy w substratach					
	Ca	:	Al	:	P	: Mo
wodorootofosforan(V) wapnia	CP	1	:	0	:	1 : 0
<i>Wariant 1</i> wspólny kation Ca ²⁺ dla molibdenianu(VI) i ortofosforanu(V)	CMP 1	1	:	0	:	0,75 : 0,25
	CMP 2	1	:	0	:	0,5 : 0,5
	CMP 3	1	:	0	:	0,25 : 0,75
molibdenian(VI) wapnia	CM	1	:	0	:	0 : 1
<i>Wariant 2</i> kation Ca ²⁺ dla molibdenianu(VI) i Al ³⁺ dla ortofosforanu(V)	APCM 3	0,75	:	0,25	:	0,25 : 0,75
	APCM 2	0,5	:	0,5	:	0,5 : 0,5
	APCM 1	0,25	:	0,75	:	0,75 : 0,25
ortofosforan(V) glinu	AP	0	:	1	:	1 : 0

Za pomocą rentgenowskiej analizy dyfrakcyjnej w otrzymanych materiałach zidentyfikowano krystaliczne produkty reakcji, takie jak: CaMoO₄, CaHPO₄ oraz Ca₅(PO₄)₃OH. Wodorootofosforan(V) wapnia występował tylko w produkcie CP. W grupie mieszanin ze wspólnym kationem (CMP) zaobserwowano obecność molibdenianu(VI) wapnia oraz hydroksyapatytu. Jediną fazą krystaliczną zidentyfikowaną w materiałach APCM był CaMoO₄. Ortofosforan(V) glinu występował

prawdopodobnie w fazie amorficznej. Przykładowe dyfraktogramy proszkowe dla tej serii pigmentów przedstawiono na Rysunku 27.



Rysunek 27. Dyfraktogramy proszkowe pigmentów: a) CP; b) CMP 2; c) CM; d) APCM 2; e) AP

Zawartość poszczególnych składników w otrzymanych materiałach mieściła się w zakresie: 6,21-35,34% mas. Ca, 4,33-17,80% mas. Al, 8,13-40,51% mas. Mo oraz 2,19-45,57% mas. P w przeliczeniu na P_2O_5 (Tabela 21). Pigmenty CMP charakteryzowały się wyższą zawartością Ca oraz P_2O_5 w porównaniu do APCM. Z kolei zawartość molibdenu była podobna w analogach, np. dla CMP 1 było

to 31,08 % mas. Mo, zaś dla APCM 1 34,46 % mas. Mo. Liczba olejowa produktów CMP była zdecydowanie niższa niż produktów APCM. Najniższą wartością charakteryzował się materiał CM, zawierający jedynie molibdenian(VI) wapnia i wynosiła ona 36 g/100 g. Na podstawie wyników przedstawionych w Tabeli 21 można zauważyć, że wraz ze zwiększaniem się udziału molibdenu w postaci jonu MoO_4^{2-} w kolejnych pigmentach malała ich liczba olejowa. Dla wariantu 1 wynosiła ona od 50 g/100 g do 79 g/100 g, z kolei w przypadku wariantu 2 było to 59-91 g/100 g. Produkty APCM charakteryzowały się wyższą liczbą olejową niż CMP ze względu na obecność w nich fazy amorficznej.

Tabela 21. Skład chemiczny oraz liczba olejowa poszczególnych pigmentów fosforanowych modyfikowanych molibdenem

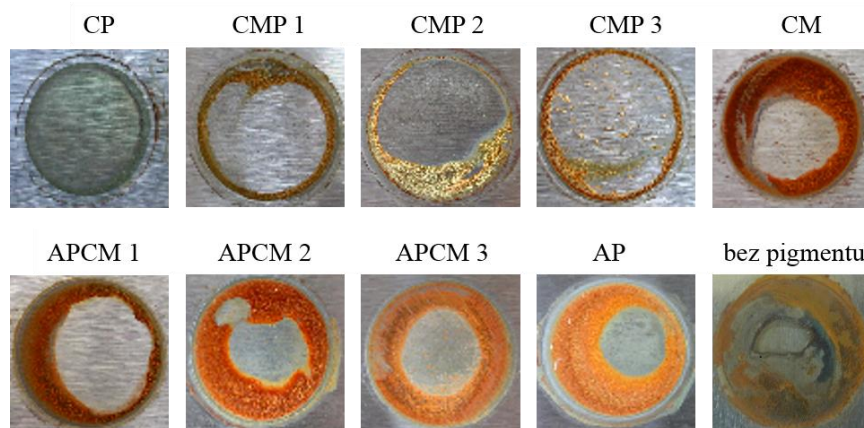
Symbol pigmentu	Skład chemiczny [% mas]				Liczba olejowa [g/100 g]	
	Ca	Al	P ₂ O ₅	Mo		
wodoroortofosforan(V) wapnia	CP	35,34	-	45,57	-	74
<i>Wariant 1</i>	CMP 1	26,94	-	31,08	11,82	79
wspólny kation Ca ²⁺ dla molibdenianu(VI)	CMP 2	20,94	-	20,17	24,12	58
i ortofosforanu(V)	CMP 3	23,27	-	8,80	31,86	50
molibdenian(VI) wapnia	CM	17,72	-	-	40,51	36
<i>Wariant 2</i>	APCM 3	16,68	4,33	2,19	34,46	59
kation Ca ²⁺ dla molibdenianu(VI)	APCM 2	12,58	8,08	14,33	21,26	71
i Al ³⁺ dla ortofosforanu(V)	APCM 1	6,21	12,44	26,31	8,13	91
ortofosforan(V) glinu	AP	-	17,80	31,99	-	100

Wyniki kluczowego badania, czyli określenia właściwości antykorozyjnych omawianych materiałów, zostały przedstawione w Tabeli 22. Wykazały one, iż produkty CMP charakteryzowały się lepszymi właściwościami ochronnymi niż APCM. Jednak gęstość przepływającego ładunku dla testowanego materiału CM, zawierającego jedynie molibdenian(VI) wapnia była najwyższa spośród wszystkich analizowanych i wynosiła 103,3 mC/cm². Z przeprowadzonych analiz wynika, iż wbrew doniesieniom literaturowym, molibdenian(VI) wapnia nie jest skutecznym pigmentem antykorozyjnym. Z drugiej strony można zaobserwować, iż w połączeniu

z ortofosforanem(V) wapnia utworzył on kompozycje, które charakteryzowały się dobrymi właściwościami ochronnymi. Dla pigmentów CMP gęstość ładunku wynosiła 7,3-9,2 mC/cm² i była zbliżona do wartości gęstości ładunku zarejestrowanej dla wodorootofosforanu(V) wapnia (4,7 mC/cm²). Gęstość ładunku dla ortofosforanów(V) glinu modyfikowanych molibdenem i wapniem była najwyższa w omawianym cyklu doświadczeń i mieściła się w przedziale 111,9-161,0 mC/cm², zaś dla niemodyfikowanego materiału AP było to aż 170,1 mC/cm². Rysunek 28 przedstawia zdjęcia stalowych płytek po badaniu właściwości antykorozyjnych metodą szumów elektrochemicznych. Można zauważyć, iż w przypadku pigmentów, dla których uzyskano bardzo wysokie wartości gęstości ładunku, płytki są pokryte grubą warstwą produktów korozji i są wyglądem zbliżone do płytki referencyjnej (bez pigmentu).

Tabela 22. Gęstość prądu oraz gęstość ładunku dla pigmentów fosforanowych modyfikowanych molibdenem, zarejestrowana w trakcie badań właściwości antykorozyjnych metodą szumów elektrochemicznych

Symbol pigmentu	Gęstość prądu [nA/cm ²]			Gęstość ładunku [mC/cm ²]
	Po 6 h	Po 24 h	Średnia	
CP	645,9	2,4	94,9	4,7
CMP 1	97,1	48,1	114,3	7,6
CMP 2	19,2	9,3	121,0	9,2
CMP 3	86,4	34,2	103,3	7,3
CM	890,6	1434,0	1196,0	103,3
APCM 3	2921,0	795,0	1872,0	161,0
APCM 2	1404,0	840,0	1297,0	112,5
APCM 1	539,6	1356,0	1320,0	111,9
AP	1967,0	590,0	1967,0	170,1



Rysunek 28. Zdjęcia stalowych płytek po badaniu metodą szumów elektrochemicznych pigmentów zawierających związki fosforu, molibdenu, wapnia i glin

W wyniku przeprowadzonych eksperymentów otrzymano produkty będące mieszaninami zawierającymi wodorootofosforan(V) oraz molibdenian(VI) wapnia oraz ortofosforan(V) glinu i molibdenian(VI) wapnia. W celach porównawczych otrzymano również czyste, wyżej wymienione, związki. Na podstawie uzyskanych rezultatów można wysunąć wniosek, iż materiał zawierający tylko molibdenian(VI) wapnia charakteryzował się bardzo niską liczbą olejową, a jego obecność w pozostałych pigmentach skutecznie obniżała ich liczbę olejową. Pigmenty będące mieszaniną wodorootofosforanu(V) wapnia oraz molibdenianu(VI) wapnia cechowały się bardzo dobrymi właściwościami antykorozyjnymi. Z kolei kompozycje zawierające glin nie posiadały tak dobrych zdolności inhibitujących korozję. Również, mimo doniesień literaturowych, pigment zawierający jedynie molibdenian(VI) wapnia nie okazał się związkiem skutecznie ograniczającym korozję.

Otrzymane wyniki dotyczące pierwszego wariantu opisano w publikacji [235], w której porównano właściwości otrzymanych materiałów do podobnych pigmentów, będących mieszaninami związków takich jak $(\text{NH}_4)_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$, AlPO_4 i CaMoO_4 [236].

13. Badania właściwości antykorozyjnych w komorze solnej i cyklicznej

Badania korozyjne w symulowanych atmosferach są istotnym elementem oceny skuteczności nie tylko samych pigmentów antykorozyjnych, ale przede wszystkim zawierających je gotowych powłok ochronnych. Testy w komorach solnych czy cyklicznych pozwalają odzwierciedlić agresywne środowisko występujące po aplikacji farb antykorozyjnych na podłoża. Oczywiście, możliwe jest również wystawienie badanego materiału na działanie warunków atmosferycznych w czasie rzeczywistym. Takie rozwiązanie obarczone jest mniejszym błędem, jednak metoda ta jest znacznie bardziej czasochłonna, a więc i bardziej kosztowna. Przyspieszone testy korozyjne są więc dobrą alternatywą dla tzw. badań eksploatacyjnych.

W komorach przetestowano zarówno powłoki epoksydowe jak i poliuretanowe zawierające wybrane pigmenty antykorozyjne uprzednio poddane modyfikacji powierzchniowej. Badaniom poddano również farby zawierające pigmenty handlowe. W Tabeli 23 przedstawiono wykaz powłok poddanych testom korozyjnym wraz z ich symbolami stosowanymi w dalszej części rozdziału.

Tabela 23. Pigmenty własne i handlowe zastosowane w powłokach epoksydowych i poliuretanowych do badań w komorze solnej oraz cyklicznej

Pigment	Skład fazowy	Modyfikator	Ilość modyfikatora w przeliczeniu na 100 g suchej masy pigmentu [%]	Symbol	
<i>Pigmenty własne</i>	SP	wodoroortofosforan(V) strontu	trimetylopropan (TMP)	0,5	SP_TMP
			emulsja oleju silikonowego Wacker E10	0,5	SP_W-E10
			siloksan polieterowy Tegopren 6875-45	0,5	SP_Tego75
			siloksan polieterowy Tegopren 6877-45	0,5	SP_Tego77
			glikol polipropylenowy Pluriol P600	0,5	SP_PP600
SAP	mieszanina ortofosforanów(V) glinu i strontu	trimetylopropan (TMP)	1,0	SAP_TMP	
SAP/ND	mieszanina ortofosforanów(V) glinu i strontu	trimetylopropan (TMP)	0,5	SAP/ND_TMP	
		emulsja oleju silikonowego Wacker E10	0,5	SAP/ND_W-E10	
CAP	mieszanina ortofosforanów(V) glinu i wapnia	glikol polipropylenowy Pluriol P600	4,0	SP_PP600	

Pigmenty handlowe

Novinox PAS	polifosforan(V) strontu i glinu, uwodniony polifosforan(V) glinu i węglan strontu	-	-	N-PAS
Heucophos SAPP	uwodniony polifosforan(V) strontu i glinu	-	-	H-SAPP
Heucophos SRPP	uwodniony polifosforan(V) glinu i węglan strontu	-	-	H-SRPP
Heucophos CAPP	uwodniony fosforokrzemian wapnia i glinu, uwodniony polifosforan(V) glinu i krzemian wapnia	-	-	H-CAPP
Novinox ACE20	modyfikowany powierzchniowo ortofosforan(V) cynku, uwodniony ortofosforan(V) cynku i uwodniony ortofosforan(V) magnezu	-	-	N-ACE20

Przed nałożeniem otrzymanych powłok na podłoże stalowe oznaczono ich lepkość. Jest to istotny parametr, który w dużej mierze wpływa na właściwości aplikacyjne przygotowanej farby, co z kolei determinuje grubość warstwy. Niewłaściwa grubość powłoki może powodować jej pękanie lub niedostateczną ochronę [237]. Uzyskane wyniki zostały przedstawione w Tabeli 24. Dla porównania podano w niej również wartości lepkości powłok zawierających pigmenty handlowe.

Tabela 24. Lepkość powłok epoksydowych oraz poliuretanowych zawierających własne i handlowe pigmenty antykorozyjne

	Symbol pigmentu	Lepkość powłoki [Pa·s]	
		Powłoki epoksydowe	Powłoki poliuretanowe
Pigmenty własne	SP_TMP	0,37	0,56
	SP_W-E10	0,42	0,61
	SP_Tego75	0,38	0,54
	SP_Tego77	0,41	0,60
	SP_PP600	0,42	0,58
	SAP_TMP	0,52	0,80
	SAP/ND_TMP	0,52	0,80
	CAP_W-E10	0,51	0,82
	CAP_PP600	0,43	0,78
Pigmenty handlowe	N-PAS	0,42	0,60
	H-SAPP	0,61	0,72
	H-SRPP	0,39	0,68
	H-CAPP	0,47	0,74
	N-ACE20	0,40	0,55

Wyniki badania lepkości powłok epoksydowych wykazały, iż te zawierające pigmenty własne charakteryzują się porównywalną lepkością w stosunku do kompozycji zawierających pigmenty handlowe. Wynosiła ona od 0,37 Pa·s dla powłoki z dodatkiem pigmentu SP_TMP do 0,52 Pa·s dla kompozycji z pigmentami SAP_TMP oraz SAP/ND_TMP. W przypadku pigmentów handlowych wartości lepkości mieściły się w przedziale 0,39-0,61 Pa·s.

Z kolei farby poliuretanowe z pigmentami własnymi odznaczały się wyższymi niż dla powłok epoksydowych wartościami lepkości w zakresie 0,54-0,82 Pa·s. Były one większe lub zbliżone do lepkości kompozycji zawierających pigmenty handlowe, dla których parametr ten wynosił od 0,55 Pa·s do 0,74 Pa·s. Spośród farb z pigmentami własnymi najniższą lepkość zanotowano dla materiału SP_Tego75.

Wytworzone kompozycje zaaplikowano na stalowe płytki i przeprowadzono badania ich właściwości ochronnych w komorze solnej oraz komorze cyklicznej. Po czasach ekspozycji wynoszących 250 h, 500 h oraz 1000 h mierzono wartości średniego i maksymalnego odspojenia wokół nacięcia oraz ewentualny stopień spęcherzenia poza nacięciem.

Wyniki badań powłok epoksydowych przedstawiono w Tabelach 25-26. Biorąc pod uwagę sumę maksymalnego odspojenia powłoki po badaniu stwierdzono, iż kompozycje z pigmentami własnymi o symbolach SP_PP600 oraz SAP/ND_TMP cechowały się porównywalnymi właściwościami antykorozyjnymi (sumaryczne spęcherzenie 20 mm) do wymalowania zawierającego pigment handlowy N-PAS, dla którego sumaryczne spęcherzenie wynosiło 19 mm i była to najniższa wartość wśród powłok z pigmentami komercyjnymi. Zbliżoną wartość sumarycznego odspojenia wokół nacięcia zanotowano również dla materiałów SP_Tego75, SP_W-E10 oraz SAP_TMP (21 mm), jednakże w przypadku dwóch ostatnich wystąpiło również spęcherzenie poza nacięciem, co znacznie obniża ocenę tych powłok pod kątem właściwości ochronnych. Dla pozostałych kompozycji z pigmentami własnymi omawiany parametr wynosił maksymalnie 25 mm, z kolei dla farb z pigmentami komercyjnymi było to aż 24-38 mm.

Istotną obserwacją jest fakt, iż wartości średniego odspojenia wokół nacięcia nie zawsze korelowały z wartościami odspojenia maksymalnego. Dotyczyło to zarówno powłok z pigmentami własnymi, jak i handlowymi. Uwzględniając wyniki średniego odspojenia wokół nacięcia po ekspozycji przez 1000 godzin można stwierdzić, iż najlepsze właściwości ochronne w komorze solnej wykazała powłoka z pigmentem SP_Tego75 (3,7 mm), zaś w komorze cyklicznej SP_W-E10 (1,9 mm). Dla kompozycji z dodatkiem pigmentów komercyjnych były to odpowiednio H-SRPP (2,7 mm) oraz H-SAPP (2,5 mm). Można więc stwierdzić, iż wymalowania z pigmentami własnymi wykazały lepsze właściwości antykorozyjne w komorze cyklicznej, a farby z pigmentami handlowymi podczas testów w komorze solnej.

Tabela 25. Zmiany korozyjne płytek stalowych pokrytych powłokami epoksydowymi z dodatkiem pigmentów własnych podczas ekspozycji w komorze solnej i komorze cyklicznej

Symbol pigmentu	SP_TMP	SP_W-E10	SP_Tego75	SP_Tego77	SP_PP600	SAP_TMP	SAP/ND_TMP	CAP_W-E10	CAP_PP600	
Komora solna	250 h	1,3 ± 0,5 ^a (2) ^b	1,9 ± 0,7 (3)	2,2 ± 0,5 (3)	1,4 ± 0,9 (3)	1,5 ± 0,6 (2)	1,7 ± 0,5 (2)	1,4 ± 0,5 (2)	3,2 ± 0,4 (4)	2,7 ± 0,7 (3)
	500 h	2,0 ± 0,7 (3)	2,5 ± 0,5 (3) 2(s3) ^c	2,4 ± 0,5 (3)	2,9 ± 0,7 (4)	2,5 ± 0,5 (3)	2,3 ± 0,5 (3), 2(s3)	2,6 ± 0,8 (4)	3,3 ± 0,7 (5)	3,2 ± 0,9 (5)
	1000 h	4,1 ± 1,2 (6)	4,2 ± 0,9 (6) 2(s3)	3,7 ± 0,6 (5)	5,1 ± 1,7 (9)	4,0 ± 0,8 (7)	4,0 ± 0,6 (5)	4,1 ± 0,9 (6)	4,5 ± 0,8 (6)	5,0 ± 1,1 (7) 2(s2)
Komora cykliczna	250 h	1,9 ± 0,8 (3)	1,4 ± 0,5 (2)	1,5 ± 0,5 (2)	1,6 ± 0,5 (2)	1,1 ± 0,4 (2)	1,5 ± 0,5 (2)	1,5 ± 0,5 (2)	1,5 ± 0,5 (2)	1,4 ± 0,6 (3)
	500 h	2,1 ± 1,1 (5)	1,7 ± 0,6 (3)	1,7 ± 0,6 (3)	1,9 ± 0,6 (3)	1,4 ± 0,5 (2)	1,9 ± 0,7 (3)	1,7 ± 0,5 (2)	1,7 ± 0,7 (4)	1,8 ± 0,8 (3)
	1000 h	2,1 ± 1,0 (5)	1,9 ± 0,7 (4)	2,2 ± 0,8 (5)	2,0 ± 0,7 (4)	2,2 ± 0,8 (4)	2,2 ± 0,9 (6)	2,0 ± 0,9 (4)	2,6 ± 0,7 (4)	2,3 ± 0,7 (4)
Suma	11 ^d / 13 ^e (24) ^f	12 / 9 (21)	11 / 10 (21)	16 / 9 (25)	12 / 8 (20)	10 / 11 (21)	12 / 8 (20)	15 / 10 (25)	15 / 10 (25)	

a – średnia wartość odspojenia wokół nacięcia [mm]; b – maksymalna wartość odspojenia wokół nacięcia [mm]; c – spęcherzenie poza nacięciem [mm]; d – suma maksymalnych wartości odspojenia wokół nacięcia podczas testu w komorze solnej [mm]; e – suma maksymalnych wartości odspojenia wokół nacięcia podczas testu w komorze cyklicznej [mm]; f – suma maksymalnych wartości odspojenia wokół nacięcia podczas testów w obu komorach [mm]

Tabela 26. Zmiany korozyjne płytek stalowych pokrytych powłokami epoksydowymi z dodatkiem pigmentów handlowych podczas ekspozycji w komorze solnej i komorze cyklicznej

Symbol pigmentu		N-PAS	H-SAPP	H-SRPP	H-CAPP	N-ACE20
Komora solna	250 h	1,0 ± 0,0 ^a (1) ^b	3,0 ± 0,5 (4)	1,4 ± 0,6 (2)	2,6 ± 0,5 (3)	2,3 ± 1,3 (4), 2(s2) ^c
	500 h	1,8 ± 0,6 (3)	3,1 ± 0,7 (4)	2,5 ± 0,9 (4)	2,7 ± 0,5 (3)	3,9 ± 1,5 (6), 2(s2)
	1000 h	3,9 ± 0,7 (5)	4,7 ± 1,0 (7)	2,7 ± 0,8 (4)	4,3 ± 1,0 (7)	4,8 ± 1,1 (8), 2(s2)
Komora cykliczna	250 h	1,5 ± 0,5 (2)	2,3 ± 1,2 (5)	2,2 ± 1,3 (7)	1,5 ± 0,7 (3)	2,4 ± 1,0 (5)
	500 h	2,3 ± 0,7 (4)	2,4 ± 1,2 (6)	2,7 ± 1,4 (6)	1,7 ± 0,7 (3)	3,2 ± 1,8 (7)
	1000 h	2,9 ± 0,7 (4)	2,5 ± 1,3 (7)	2,9 ± 1,1 (5)	2,8 ± 0,8 (5)	4,0 ± 1,6 (8)
Suma		9^d / 10^e (19)^f	15 / 18 (33)	10 / 18 (28)	13 / 11 (24)	18 / 20 (38)

a – średnia wartość odspojenia wokół nacięcia [mm]; b – maksymalna wartość odspojenia wokół nacięcia [mm]; c – spęcherzenie poza nacięciem [mm]; d – suma maksymalnych wartości odspojenia wokół nacięcia podczas testu w komorze solnej [mm]; e – suma maksymalnych wartości odspojenia wokół nacięcia podczas testu w komorze cyklicznej [mm]; f – suma maksymalnych wartości odspojenia wokół nacięcia podczas testów w obu komorach [mm]

Tabele 27-28 przedstawiają analogiczne zestawienie wyników badań dla powłok poliuretanowych. W tym przypadku dwie farby z dodatkiem pigmentów własnych charakteryzowały się lepszymi właściwościami ochronnymi niż te zawierające pigmenty handlowe. Były to kompozycje z pigmentami SP_W-E1 oraz SAP/ND_TMP, dla których sumaryczne maksymalne odspojenie wokół nacięcia wynosiło odpowiednio 27 mm i 31 mm. Dla pozostałych powłok wytworzonych na bazie pigmentów własnych wartość tego parametru mieściła się w zakresie 33-49 mm. W przypadku powłok z pigmentami komercyjnymi było to 33-41 mm.

Biorąc pod uwagę wyniki średniej wartości odspojenia wokół nacięcia powłok po 1000 godzinach ekspozycji można stwierdzić, iż najlepsze właściwości ochronne w czasie testów w komorze solnej wykazała powłoka z dodatkiem pigmentu SP_W-E10 (5,0 mm), zaś w komorze cyklicznej były to farby zawierające pigmenty SAP/ND_TMP oraz CAP_W-E10 (2,9 mm). W przypadku wymalowań z pigmentami komercyjnymi najniższe średnie spęcherzenie zanotowano dla powłok z materiałami H-SRPP (komora solna – 6,8 mm) oraz H-SAPP (komora solna – 3,6 mm). Otrzymane wyniki pozwalają wysunąć wniosek, iż powłoki poliuretanowe zawierające pigmenty własne charakteryzowały się porównywalnymi właściwościami antykorozyjnymi do tych z dodatkiem pigmentów handlowych w komorze solnej, a jednocześnie znacznie lepiej chroniły stal w warunkach panujących w komorze cyklicznej.

Na Rysunkach 29-32 zaprezentowano przykładowe zdjęcia stalowych płytek po przyspieszonych testach korozyjnych w komorze solnej oraz komorze cyklicznej. Można na nich zaobserwować, iż podczas ekspozycji w komorze solnej płytek pokrytych powłokami epoksydowymi delaminacja w rysie występowała punktowo, w postaci „bąbli”, z kolei dla powłok poliuretanowych odspojenie biegło wzdłuż rysy. Dodatkowo, dla tych ostatnich można zauważyć więcej odspojen poza nacięciem. Badania w komorze cyklicznej spowodowały większe odspojenie wokół nacięcia w przypadku powłok poliuretanowych w porównaniu do powłok epoksydowych.

Tabela 27. Zmiany korozyjne płytek stalowych pokrytych powłokami poliuretanowymi z dodatkiem pigmentów własnych podczas ekspozycji w komorze solnej i komorze cyklicznej

Symbol pigmentu	SP_TMP	SP_W-E10	SP_Tego75	SP_Tego77	SP_PP600	SAP_TMP	SAP/ND_TMP	CAP_W-E10	CAP_PP600	
Komora solna	250 h	3,6 ± 0,6 ^a (4) ^b	3,3 ± 0,9 (5)	3,8 ± 0,8 (5)	3,0 ± 1,2 (5)	3,0 ± 1,0 (4)	3,5 ± 0,9 (5)	3,0 ± 0,0 (3)	3,2 ± 0,8 (4)	2,4 ± 0,9 (4)
	500 h	4,8 ± 0,9 (7)	4,0 ± 0,8 (5)	4,7 ± 1,5 (9)	4,4 ± 0,9 (6)	3,9 ± 0,9 (5)	4,4 ± 2,0 (7), 1(s5) ^c	4,1 ± 1,7 (7)	4,4 ± 2,1 (8)	4,3 ± 1,9 (9)
	1000 h	5,4 ± 1,5 (10)	5,0 ± 1,4 (7)	5,4 ± 1,7 (10)	5,6 ± 1,6 (9)	6,7 ± 3,2 (15), 1(s5)	7,0 ± 2,0 (10)	6,7 ± 2,0 (11)	7,1 ± 2,6 (12)	6,3 ± 2,7 (13)
Komora cykliczna	250 h	1,4 ± 0,5 (2)	1,4 ± 0,5 (2)	1,4 ± 0,5 (2)	1,7 ± 0,5 (2)	1,4 ± 0,5 (2)	2,1 ± 1,0 (4)	1,7 ± 0,7 (3)	2,0 ± 0,8 (4)	2,2 ± 0,9 (5)
	500 h	4,0 ± 1,6 (8)	1,8 ± 0,4 (2)	2,0 ± 0,8 (4)	2,1 ± 0,4 (3)	1,9 ± 0,6 (3)	2,7 ± 1,1 (6)	2,3 ± 0,6 (3)	2,3 ± 1,2 (5)	3,3 ± 1,6 (8)
	1000 h	6,6 ± 2,8 (13)	3,1 ± 0,9 (6)	4,1 ± 1,7 (8)	3,6 ± 1,4 (8)	3,5 ± 1,3 (8)	3,3 ± 1,1 (7)	2,9 ± 0,6 (4)	2,9 ± 0,9 (5)	5,1 ± 1,6 (10)
Suma	21 ^d / 23 ^e (44) ^f	17 / 10 (27)	24 / 14 (38)	20 / 13 (33)	24 / 13 (37)	22 / 17 (39)	21 / 10 (31)	24 / 14 (38)	26 / 23 (49)	

a – średnia wartość odspojenia wokół nacięcia [mm]; b – maksymalna wartość odspojenia wokół nacięcia [mm]; c – spęcherzenie poza nacięciem [mm]; d – suma maksymalnych wartości odspojenia wokół nacięcia podczas testu w komorze solnej [mm]; e – suma maksymalnych wartości odspojenia wokół nacięcia podczas testu w komorze cyklicznej [mm]; f – suma maksymalnych wartości odspojenia wokół nacięcia podczas testów w obu komorach [mm]

Tabela 28. Zmiany korozyjne płytek stalowych pokrytych powłokami poliuretanowymi z dodatkiem pigmentów handlowych podczas ekspozycji w komorze solnej i komorze cyklicznej

Symbol pigmentu		N-PAS	H-SAPP	H-SRPP	H-CAPP	N-ACE20
Komora solna	250 h	4,0 ± 1,2 ^a (6) ^b	3,5 ± 1,1 (6)	4,1 ± 1,2 (6)	3,4 ± 0,9 (4)	0,0 (0)
	500 h	6,6 ± 1,2 (9)	6,4 ± 1,4 (9)	4,9 ± 1,3 (8)	4,7 ± 1,9 (8)	3,8 ± 2,2 (7)
	1000 h	7,2 ± 2,4 (11)	8,1 ± 2,5 (13)	6,8 ± 2,2 (10)	8,5 ± 1,6 (11)	7,9 ± 2,1 (11)
Komora cykliczna	250 h	1,9 ± 0,7 (3)	1,1 ± 0,3 (2)	1,2 ± 0,4 (2)	1,3 ± 0,5 (2)	1,5 ± 0,5 (2)
	500 h	2,2 ± 0,5 (4)	1,7 ± 0,5 (3)	2,1 ± 0,8 (4)	3,4 ± 2,2 (7)	2,2 ± 1,0 (5)
	1000 h	3,9 ± 1,4 (8)	3,6 ± 0,8 (5)	3,8 ± 0,8 (5)	4,6 ± 2,0 (8)	4,4 ± 1,5 (8)
Suma		26 ^c / 15 ^d (41) ^e	28 / 10 (38)	24 / 11 (35)	23 / 17 (40)	18 / 15 (33)

a – średnia wartość odspojenia wokół nacięcia [mm]; b – maksymalna wartość odspojenia wokół nacięcia [mm]; c – suma maksymalnych wartości odspojenia wokół nacięcia podczas testu w komorze solnej [mm]; d – suma maksymalnych wartości odspojenia wokół nacięcia podczas testu w komorze cyklicznej [mm]; e – suma maksymalnych wartości odspojenia wokół nacięcia podczas testów w obu komorach [mm]

SP_W-E10



SP_PP600



SAP/ND_TMP



N-PAS (handlowy)



Rysunek 29. Zdjęcia stalowych płyt pokrytych powłokami epoksydowymi po 1000 h ekspozycji w komorze solnej

SP_W-E10



SP_PP600



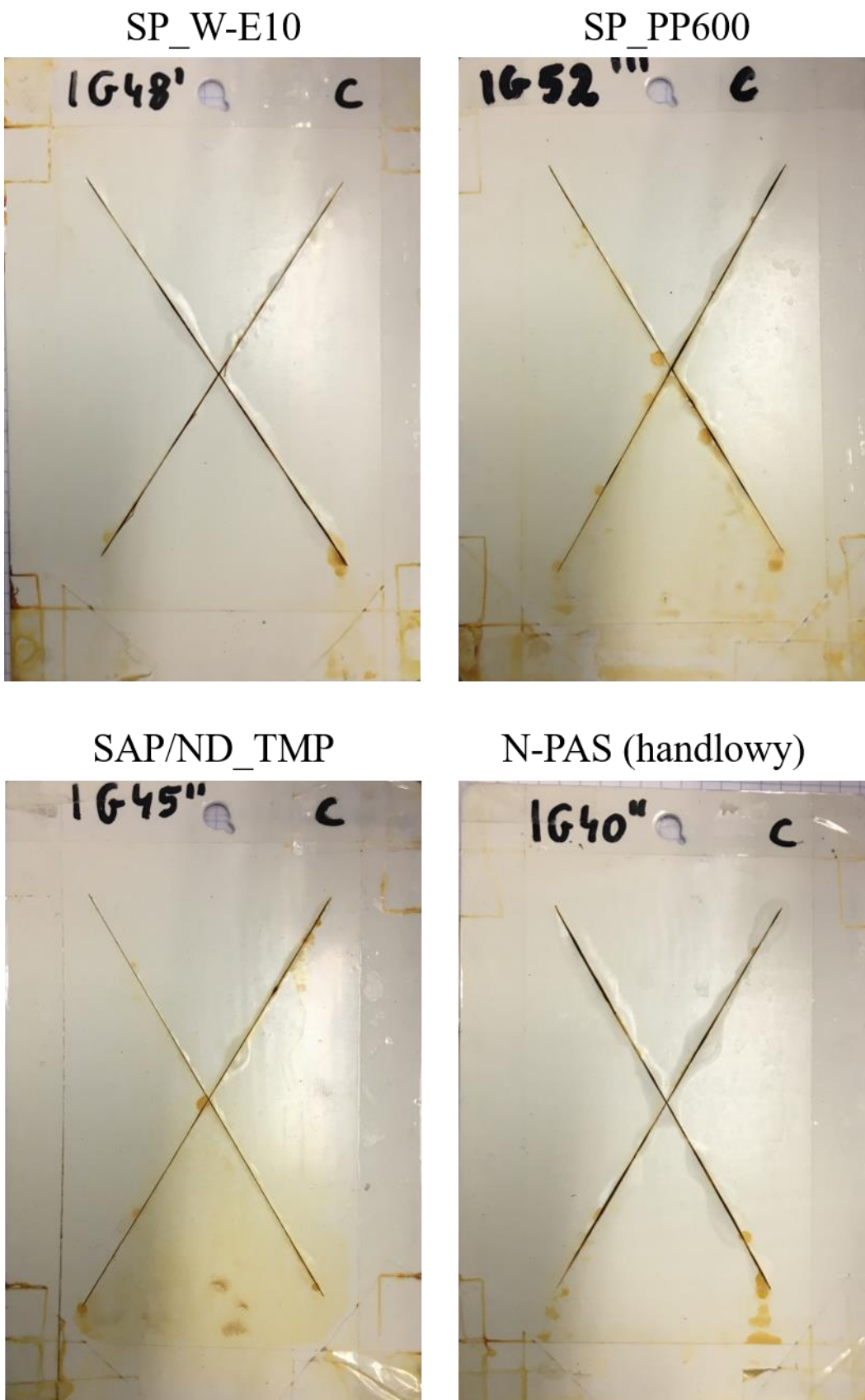
SAP/ND_TMP



N-ACE20 (handlowy)



Rysunek 30. Zdjęcia stalowych płyt pokrytych powłokami poliuretanowymi po 1000 h ekspozycji w komorze solnej



Rysunek 31. Zdjęcia stalowych płyt pokrytych powłokami epoksydowymi po 1000 h ekspozycji w komorze cyklicznej

SP_W-E10



SP_PP600



SAP/ND_TMP



N-ACE20 (handlowy)



Rysunek 32. Zdjęcia stalowych płyt pokrytych powłokami poliuretanowymi po 1000 h ekspozycji w komorze cyklicznej

Na podstawie otrzymanych wyników można stwierdzić, iż najbardziej obiecujące pod względem właściwości antykorozyjnych są następujące pigmenty własne:

- SP_W-E10 – wodorootofosforan(V) strontu modyfikowany emulsją oleju silikonowego Wacker E10;
- SP_Tego77 – wodorootofosforan(V) strontu modyfikowany siloksanem polieterowym Tegopren 6877-45;
- SP_Tego75 – wodorootofosforan(V) strontu modyfikowany siloksanem polieterowym Tegopren 6875-45;
- SP_PP600 – wodorootofosforan(V) strontu modyfikowany glikolem polipropylenowym Pluriol P600;
- SAP/ND_TMP – mieszanina ortofosforanów(V) glinu i strontu modyfikowana trimetylopropanem.

14. Instalacja pilotażowa

Jednym z kamieni milowych na ścieżce do wdrożenia technologii do przemysłu jest przeprowadzenie badań testowych w większej skali. Pozwala to na sprawdzenie słuszności założonych warunków procesowych. Etap badań z wykorzystaniem instalacji pilotażowej umożliwia wprowadzenie zmian w koncepcji, a także usunięcie ewentualnych błędów, które mogą pojawić się w większej skali, a nie występowały w trakcie badań laboratoryjnych. Prowadzi to do opracowania właściwego projektu procesowego instalacji przemysłowej, a także oszacowania realnych kosztów eksploatacyjnych czy wskaźników zużycia surowców i energii.

Na wybudowanej w ramach projektu Tango 1 instalacji pilotażowej w skali ćwierćtechnicznej przeprowadzono syntezy wybranych fosforanowych pigmentów antykorozyjnych zawierających glin, stront oraz wapń. Właściwości fizykochemiczne oraz antykorozyjne otrzymanych materiałów porównano z analogicznymi kompozycjami uzyskanymi w warunkach laboratoryjnych. Zebrano również dane pozwalające na opracowanie bilansów masowych oraz cieplnych, a także na określenie wskaźników zużycia surowców i obliczenie kosztów produkcji i sprzedaży pigmentów.

Procesy prowadzono w sposób opisany w punkcie 9.2. Otrzymano sześć kompozycji pigmentów o zróżnicowanym składzie chemicznym, przy założonym pH mieszaniny reakcyjnej i stosunkach molowych substratów, przedstawionych w Tabeli 29. Materiały o symbolach SAP oraz SAP/ND różniły się między sobą kolejnością dozowania źródła glinu i strontu do reaktora, co opisano szerzej w punkcie 11.1.

Tabela 29. Założenia procesowe otrzymywania pigmentów antykorozyjnych w skali ćwierćtechnicznej

Symbol pigmentu	Stosunek molowy w substratach						pH procesu	
	Sr ²⁺	:	Al ³⁺	:	Ca ²⁺	:		PO ₄ ³⁻
SP	1	:	0	:	0	:	1	6
SAP	0,75	:	0,25	:	0	:	1	6
SAP/ND	0,75	:	0,25	:	0	:	1	6
SCP	0,25	:	0	:	0,75	:	1	6
AP	0	:	0,64	:	0	:	1	7
ACP	0	:	0,40	:	0,53	:	1	7

Skład fazowy pigmentów określono za pomocą rentgenowskiej analizy dyfrakcyjnej (Tabela 30). Zaobserwowano, iż materiały ze strontem i wapniem składały się nie tylko z produktów syntezy, ale zawierały również nieprzereagowane substraty – węgiel strontu

oraz węglan wapnia. Tymczasem pigmenty zawierające glin składały się w głównej mierze z fazy amorficznej. W takiej postaci występowały prawdopodobnie ortofosforany(V) glinu.

Tabela 30. Skład fazowy pigmentów otrzymanych w ramach testów instalacji pilotażowej

Symbol pigmentu	Obecność poszczególnych faz w produktach				
	SrHPO ₄	SrCO ₃	CaHPO ₄ ·2H ₂ O	CaCO ₃	faza amorficzna*
SP	●	●			
SAP	●	●			●
SAP/ND	●	●			●
SCP	●	●	●	●	
AP					●
ACP			●	●	●

*prawdopodobnie AlPO₄ lub Na₃Al₂(PO₄)₃; ● - stwierdzono obecność fazy

Przeprowadzono analizę składu chemicznego, liczby olejowej oraz gęstości helowej otrzymanych materiałów. W Tabeli 31 zestawiono uzyskane wyniki dla pigmentów z instalacji pilotażowej oraz analogicznych, przygotowanych w skali laboratoryjnej.

Tabela 31. Porównanie właściwości fizykochemicznych materiałów otrzymanych w skali ćwierćtechnicznej (pilot) oraz laboratoryjnej (lab)

Symbol pigmentu	Skład chemiczny [% mas.]										Liczba olejowa [g/100 g]		Gęstość helowa [g/cm ³]	
	Sr		Al		Ca		Na		P ₂ O ₅		pilot	lab	pilot	lab
	pilot	lab	pilot	lab	pilot	lab	pilot	lab	pilot	lab				
SP	42,4	41,5	-	-	-	-	0,1	0,8	36,4	37,3	45	31	3,1	3,2
SAP	33,6	31,8	5,0	4,3	-	-	1,3	1,3	34,6	39,4	65	49	2,8	2,8
SAP/ND	36,0	35,5	3,9	4,1	-	-	1,6	1,1	32,1	30,8	57	72	2,8	2,8
SCP	13,6	11,3	-	-	19,8	17,4	0,2	0,3	35,6	34,3	59	38	2,4	2,3
AP	-	-	15,4	15,1	-	-	10,3	11,5	40,1	38,8	82	67	2,1	2,1
ACP	-	-	9,1	8,6	15,5	15,5	4,3	4,1	40,4	36,4	81	77	2,2	2,2

Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, iż materiały otrzymane w skali ćwierćtechnicznej charakteryzowały się podobnymi właściwościami fizykochemicznymi jak pigmenty zsyntezowane w laboratorium. Skala produkcji nie miała wpływu na wartość ich gęstości helowej. W obu przypadkach mieściła się ona w przedziale 2,1-3,2 g/cm³. Z kolei liczba olejowa poszczególnych pigmentów różniła się w zależności od skali syntezy. Była ona wyższa dla materiałów otrzymanych na instalacji pilotażowej.

Jedynym wyjątkiem był pigment SAP/ND, dla którego liczba olejowa w tej skali wynosiła 57 g/100 g, a analogiczny materiał otrzymany w skali laboratoryjnej charakteryzował się liczbą olejową równą 72 g/100 g. Zawartość poszczególnych pierwiastków w produktach z instalacji pilotażowej wynosiła: 13,6-42,4% mas. strontu, 3,9-15,4% mas. glinu, 15,5-19,8% mas. wapnia, 0,1-10,3% mas. sodu oraz 32,1-40,4% mas. fosforu w przeliczeniu na P₂O₅. Z kolei w przypadku wytwarzania tych pigmentów w skali laboratoryjnej zawartości te mieściły się w przedziałach: 11,3-41,5% mas. Sr, 4,1-15,1% mas. Al, 15,5-17,4% mas. Ca, 0,3-11,5% mas. Na oraz 30,8-39,4% mas. P₂O₅.

W Tabeli 32 przedstawiono wyniki kluczowego badania otrzymanych pigmentów, tzn. określenia właściwości antykorozyjnych metodą szumów elektrochemicznych. Porównano je z wartościami uzyskanymi dla pigmentów handlowych.

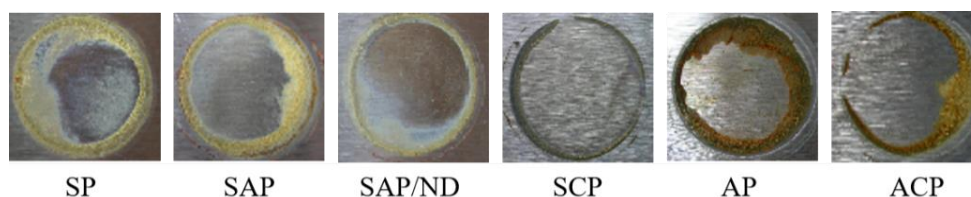
Tabela 32. Gęstość prądu oraz gęstość ładunku dla pigmentów fosforanowych otrzymanych w skali ćwierćtechnicznej, zarejestrowana w trakcie badań właściwości antykorozyjnych metodą szumów elektrochemicznych

Symbol pigmentu		Gęstość prądu [nA/cm ²]			Gęstość ładunku [mC/cm ²]
		Po 6 h	Po 24 h	Średnia	
Pigmenty własne	SP	33,3	7,2	70,5	4,2
	SAP	87,0	27,3	227,0	13,6
	SAP/ND	128,3	0,0001	141,2	9,6
	SCP	3,2	2,4	24,3	1,3
	AP	1580,0	886,4	1390,0	118,2
	ACP	93,0	43,2	94,8	7,3
Pigmenty handlowe	Heucophos SAPP	1660,0	750,0	1200,0	101,9
	Heucophos CAPP	200,0	7,0	146,0	11,1
	FC	300,0	66,0	354,0	26,3
	FAC	121,0	84,0	160,0	12,5

Heucophos SAPP (Heubach, Niemcy) – polifosforan(V) glinu i strontu; Heucophos CAPP (Heubach, Niemcy) – polifosforan(V) wapnia i glinu; FC (Złoty Stok Grupa S.A., Polska) – ortofosforan(V) cynku; FAC (Złoty Stok Grupa S.A., Polska) – ortofosforan(V) cynku i glinu

Aż dla pięciu z sześciu pigmentów własnych uzyskano zadowalające rezultaty. Zarejestrowana gęstość ładunku w ich przypadku wynosiła 1,3-13,6 mC/cm², z czego najniższą wartością tego parametru charakteryzował się pigment SCP (mieszanka wodorooortofosforanu(V) strontu i wodorooortofosforanu(V) wapnia). Najwyższy wynik z omawianego badania (118,2 mC/cm²) uzyskano dla materiału AP, zawierającego jedynie ortofosforany(V) glinu. Pigmenty wytworzone w skali

ćwierćtechnicznej odznaczały się porównywalnymi, a nawet lepszymi właściwościami ochronnymi w porównaniu do pigmentów handlowych. Jak można zaobserwować na Rysunku 33, omówione wyniki korelują z wyglądem płytek po teście EN. W trakcie badania pigmentu o najgorszych właściwościach antykorozyjnych (AP) nastąpiło odłożenie się na powierzchni płytki dużej ilości produktów korozji, które znacząco różniły się pod względem morfologii (i prawdopodobnie składu) od osadów powstałych na pozostałych płytkach.



Rysunek 33. Zdjęcia stalowych płytek po badaniu metodą szumów elektrochemicznych pigmentów otrzymanych w skali ćwierćtechnicznej (instalacja pilotażowa)

W testowych procesach na instalacji pilotażowej wykorzystano substraty o czystości technicznej. Z tego względu, oprócz oznaczenia w otrzymanych produktach zawartości głównych składników kompozycji, przeprowadzono również analizy mające na celu określenie w nich ilości innych pierwiastków, w tym metali ciężkich. Badanie przeprowadzono z wykorzystaniem metody ICP. Tabela 33 przedstawia uzyskane wyniki.

Tabela 33. Zawartości metali w pigmentach otrzymanych na instalacji pilotażowej

Symbol pigmentu	Fe	Mg	Cr	Cd	Ni	Pb
	[% mas.]					
SP	1,03	0,44	312	32	61	1
SAP	1,15	0,40	361	36	73	0*
SAP/ND	0,96	0,24	287	26	49	10
SCP	0,82	0,28	243	24	48	4
AP	0,88	0,31	268	26	49	5
ACP	0,82	0,33	228	24	42	12
Ekstrakcyjny kwas fosforowy (GA Z.Ch. POLICE S.A.)	0,94	0,27	368	38	81	7

0* - poniżej granicy oznaczalności

Porównując zawartości poszczególnych pierwiastków stwierdzono, iż pochodzą one głównie z zastosowanego ekstrakcyjnego kwasu fosforowego. Wszystkie otrzymane materiały cechowały się zbliżoną zawartością metali ciężkich, największą chromu

(228-361 ppm), z kolei najmniejszą ołowiu (1-12 ppm). Pozostałe składniki mieściły się w przedziałach: 0,82-0,15% mas. Fe, 0,24-0,44% mas. Mg, 24-36 ppm Cd oraz 42-73 ppm Ni. Były to wartości zbliżone do tych oznaczonych dla wyjściowego ekstrakcyjnego kwasu fosforowego.

Na podstawie pomiarów masy wprowadzanych i odprowadzanych strumieni materiałowych, opracowano bilanse masowe i cieplne omawianych procesów otrzymywania pigmentów na instalacji pilotażowej. Poniżej przedstawiono obliczenia dla przykładowego pigmentu otrzymanego na tej instalacji. Do tego celu wybrano pigment SAP, zawierający wodorooortofosforan(V) strontu oraz ortofosforany(V) glinu prawdopodobnie występujące w formie $AlPO_4$ i $Na_3Al_2(PO_4)_3$. Syntezę oraz bilans masowy przeprowadzono w oparciu o następujące założenia:

- stosunek molowy $Sr^{2+}:Al^{3+}:PO_4^{3-}$ w substratach: 0,75:0,25:1;
- pH mieszaniny reakcyjnej: 6;
- sumaryczne stężenie substratów w mieszaninie reakcyjnej: 33,5% mas.;
- założone stężenia zastosowanych surowców:
 - 69,7% mas. H_3PO_4 ;
 - 100% mas. $SrCO_3$;
 - 28% mas. $NaAlO_2$;
 - 10% mas. HCl ;
 - 10% mas. TMP (do dalszych obliczeń dotyczących modyfikacji powierzchniowej).

Tabela 34 przedstawia zawartości poszczególnych składników w strumieniach wyjściowych z etapu wytrącania ortofosforanów(V) glinu i strontu. Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, iż sprawność fosforanowa przeprowadzonego procesu (stopień przejścia ortofosforanów(V) z EKF do produktu) była wysoka. Dotyczyło to nie tylko omawianego pigmentu, ale także pozostałych otrzymanych w skali ćwierćtechnicznej. Dodatkowo, sprawność ta była wyższa niż w przypadku skali laboratoryjnej, co jest korzystnym rezultatem pod względem ewentualnej produkcji na skalę przemysłową. Udział w osadzie pozostałych głównych składników, czyli strontu i glinu również był wysoki, co pozwala sądzić, iż opracowany sposób otrzymywania fosforanowych pigmentów antykorozyjnych przebiegał z wysoką wydajnością.

Tabela 34. Zawartość poszczególnych składników w strumieniach wyjściowych z etapów otrzymywania pigmentu SAP na instalacji pilotażowej

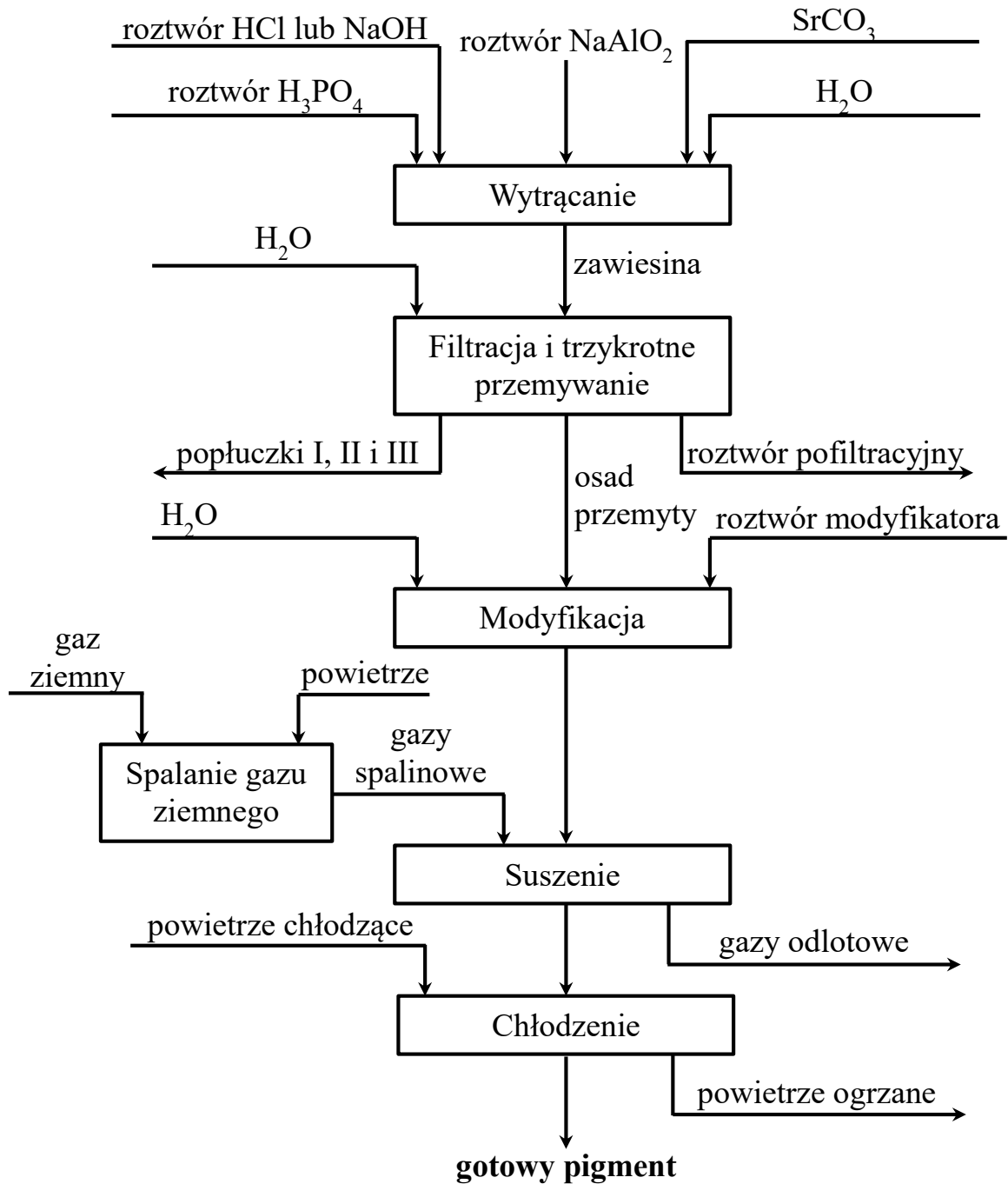
Składnik	Osad mokry	Osad suchy	Roztwór pofiltracyjny	Popłuczki			Udział w osadzie	
				I	II	III	*	**
Zawartość [% mas.]							[%]	
PO ₄ ³⁻	22,51	46,36	0,32	0,29	0,19	0,12	75,7	92,5
Sr ²⁺	17,73	36,52	0,04	0,01	0,00	0,01	88,1	99,5
Al ³⁺	2,28	4,69	0,00	0,00	0,00	0,00	100,0	100,0
Na ⁺	0,49	1,01	0,99	0,47	0,15	0,06	14,6	15,4
Cl ⁻	0,01	0,02	1,46	0,64	0,11	0,03	0,3	0,3
H ₂ O	51,45	-	-	-	-	-	-	-

* - udział składnika w osadzie w stosunku do wprowadzonego z surowcami

** - udział składnika w osadzie w stosunku do jego sumy z bilansu strumieni

Na Rysunku 34 przedstawiono schemat ideowy procesu otrzymywania fosforanowych pigmentów antykorozyjnych, wykonany w oparciu o zrealizowane syntezy testowe. Wybudowana w ramach projektu instalacja pilotażowa zapewniła przeprowadzenie dwóch pierwszych etapów otrzymywania pigmentów antykorozyjnych - wytrącanie oraz filtrację i trzykrotne przemywanie osadu wodą. Końcowym produktem z instalacji pilotażowej były więc przemyte osady mokre. W ramach dalszych etapów procesu produkcji zaproponowano kolejno modyfikację powierzchniową, suszenie oraz chłodzenie otrzymanych pigmentów. W ramach modyfikacji powierzchniowej otrzymane pigmenty byłyby mielone na mokro w młynach kuleczkowych, a następnie przesiewane na mokro przez sita o wielkości oczek wynoszącej 20 µm. Suszenie można przeprowadzić z wykorzystaniem suszarni rozpyłowej. Dzięki temu uzyskany produkt końcowy będzie się charakteryzował niskim stopniem roztarcia oraz małą wielkością cząstek, co jest kluczowym parametrem przy aplikacji pigmentów w powłokach ochronnych.

W Tabeli 35 przedstawiono zestawienie bilansów masowych etapów wytrącania, filtracji i przemywania dla pigmentu SAP. Tabela 36 zaś przedstawia bilanse masowe kolejnych etapów, czyli modyfikacji powierzchniowej z wykorzystaniem trimetylopropanu, spalania gazu ziemnego, suszenia oraz chłodzenia tego pigmentu. Obliczono również wskaźniki zużycia surowców na 1 kg gotowego pigmentu suchego (Tabela 37).



Rysunek 34. Schemat ideowy procesu otrzymywania fosforanowych pigmentów antykorozyjnych zawierających glin, stront i wapń

Tabela 35. Zestawienie bilansu masowego wytrącania oraz filtracji i przemywania w procesie otrzymywania pigmentu SAP w skali ćwierćtechnicznej

Wytrącanie			
Przychód [kg/szarża]		Rozchód [kg/szarża]	
Zatężony ekstrakcyjny kwas fosforowy (50,4% mas. P ₂ O ₅)	16,90	Pulpa	82,32
Roztwór glinianu sodu (28% mas. NaAlO ₂)	8,90	Gazy odlotowe (CO ₂)	3,14
Węglan strontu (100% mas. SrCO ₃)	13,00		
Woda procesowa	34,00		
Roztwór kwasu solnego (10% mas. HCl)	14,04		
		<i>Straty</i>	<i>1,38</i>
Suma	86,84	Suma	86,84
Filtracja i przemywanie			
Przychód [kg/szarża]		Rozchód [kg/szarża]	
Pulpa	82,32	Osad mokry przemyty	38,33
Woda myjąca	288,00	Roztwór pofiltracyjny	40,45
		Popłuczki I	90,48
		Popłuczki II	95,50
		Popłuczki III	105,56
Suma	370,32	Suma	370,32

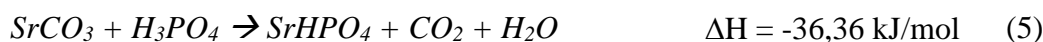
Tabela 36. Zestawienie bilansu masowego modyfikacji powierzchniowej, spalania gazu ziemnego, suszenia oraz chłodzenia w procesie otrzymywania pigmentu SAP w skali ćwierćtechnicznej

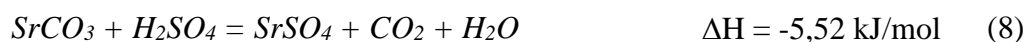
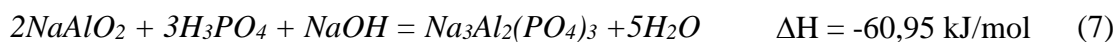
Modyfikacja powierzchniowa			
Przychód [kg/szarża]		Rozchód [kg/szarża]	
Osad mokry przemity	38,33	Zawiesina po modyfikacji	42,56
Woda	3,30		
Roztwór modyfikatora	0,93		
Suma	42,56	Suma	42,56
Spalanie gazu ziemnego			
Przychód [kg/szarża]		Rozchód [kg/szarża]	
Gaz ziemny (2,05 m ³)	1,35	Gazy spalinowe	159,55
Powietrze	158,20		
Suma	159,55	Suma	159,55
Suszenie			
Przychód [kg/szarża]		Rozchód [kg/szarża]	
Zawiesina po modyfikacji	42,56	Produkt gorący	18,61
Gazy spalinowe	159,55	Gazy odlotowe	183,50
Suma	202,11	Suma	202,11
Chłodzenie			
Przychód [kg/szarża]		Rozchód [kg/szarża]	
Produkt gorący	18,61	Produkt	18,61
Powietrze zimne	48,00	Powietrze ogrzane	48,00
Suma	66,61	Suma	66,61

Tabela 37. Wskaźniki zużycia surowców na 1 kg suchego produktu

Surowiec	Wskaźnik zużycia [kg/kg / m ³ /kg]
Zatężony ekstrakcyjny kwas fosforowy (50,4% mas. P ₂ O ₅)	0,91
Roztwór glinianu sodu (28% mas. NaAlO ₂)	0,48
Węglan strontu (100% SrCO ₃)	0,70
Roztwór kwasu solnego (10% mas. HCl)	0,75
Woda	17,52
Gaz ziemny	0,07 / 0,11 m ³
Powietrze technologiczne	8,50 / 7,18 m ³

W Tabelach 38-39 przedstawiono zestawienia bilansu cieplnego poszczególnych etapów syntezy pigmentu SAP. Obliczenia wykonano w oparciu o równania reakcji (6)-(10):





Bilanse cieplne wykonano przy następujących założeniach dotyczących temperatur strumieni materiałowych:

- strumień wejściowy: 20°C;
- pulpa reakcyjna: 30°C;
- pulpa poreakcyjna do filtracji: 22°C;
- osad przemyty i popłuczki: 20°C;
- gazy spalinowe na wejściu: 420°C;
- produkt po suszeniu: 105°C;
- gazy odlotowe na wyjściu: 105°C;
- powietrze chłodzące: 20°C;
- powietrze ogrzane: 40°C;
- produkt ochłodzony: 30°C.

Tabela 38. Zestawienie bilansu cieplnego wytrącania oraz filtracji i przemywania w procesie otrzymywania pigmentu SAP w skali ćwierćtechnicznej

Wytrącanie			
Przychód [MJ/szarża]		Rozchód [MJ/szarża]	
Zatężony ekstrakcyjny kwas fosforowy	0,78	Pulpa	8,39
Roztwór glinianu sodu	0,51	Gazy odlotowe (CO ₂)	0,08
Węglan strontu	0,14		
Woda procesowa	2,85		
Roztwór HCl	1,06		
Ciepło reakcji	4,05		
		Straty	0,91
Suma	9,38	Suma	9,38
Filtracja i przemywanie			
Przychód [MJ/szarża]		Rozchód [MJ/szarża]	
Pulpa	6,15	Osad mokry przemyty	1,91
Woda myjąca	24,11	Roztwór pofiltracyjny	3,39
		Popłuczki I-III	24,41
		Straty	0,55
Suma	30,26	Suma	30,26

Tabela 39. Zestawienie bilansu cieplnego modyfikacji powierzchniowej, spalania gazu ziemnego, suszenia oraz chłodzenia w procesie otrzymywania pigmentu SAP w skali ćwierćtechnicznej

Modyfikacja powierzchniowa			
Przychód [MJ/szarża]		Rozchód [MJ/szarża]	
Osad mokry przemity	1,91	Zawiesina po modyfikacji	2,26
Woda	0,28		
Roztwór modyfikatora	0,08		
Suma	2,26	Suma	2,26
Spalanie gazu ziemnego			
Przychód [MJ/szarża]		Rozchód [MJ/szarża]	
Gaz ziemny (2,05 m ³)	0,06	Gazy spalinowe	73,87
Powietrze	3,20		
Ciepło spalania	73,47		
		<i>Straty</i>	2,86
Suma	76,73	Suma	76,73
Suszenie			
Przychód [MJ/szarża]		Rozchód [MJ/szarża]	
Zawiesina po modyfikacji	2,26	Produkt gorący	1,36
Gazy spalinowe	73,87	Ciepło parowania wody	53,20
		Gazy odlotowe	21,57
Suma	76,13	Suma	76,13
Chłodzenie			
Przychód [MJ/szarża]		Rozchód [MJ/szarża]	
Produkt gorący	1,36	Produkt	0,39
Powietrze zimne	0,97	Powietrze ogrzane	1,94
Suma	2,33	Suma	2,33

Na bazie uzyskanych wyników obliczono również koszty produkcji i sprzedaży, dzięki czemu możliwe było oszacowanie ceny 1 kg pigmentu SAP produkowanego w większej skali. Pierwsze wyliczenia wykonano w 2019 r. Zostały one przedstawione w Tabeli 40. Obliczenia te uaktualniono, biorąc pod uwagę koszty produkcji w 2021 r. (Tabela 41). W 2019 r. szacowany koszt własny sprzedaży wynosił 6,55 zł.

W 2021 r. wzrósł on znacznie - do 15,30 zł. Największy wpływ na wzrost tego parametru miały znacznie wyższe ceny surowców oraz gazu ziemnego. Niemniej jednak, oszacowana cena 1 kg pigmentu SAP, nawet z 20% zyskiem jest korzystna. Zakup 1 kg pigmentu firmy Heubach GmbH na przełomie 2021/2022 r. to koszt ok. 7 euro (31-34 zł w zależności od kursu euro).

Tabela 40. Koszty produkcji i sprzedaży pigmentu SAP w 2019 r.

	Jednostka	Wskaźnik zużycia [jedn./kg]	Cena [zł/jedn.]	Koszt [zł/jedn.]	Udział w koszcie własnym sprzedaży [%]
Koszty bezpośrednie				4,76	72,7
<i>Surowce, w tym:</i>				3,83	
Roztwór NaAlO ₂ (ok. 28% mas. NaAlO ₂)	kg	0,48	1,25	0,60	
Ekstrakcyjny kwas fosforowy (100% mas. H ₃ PO ₄)	kg	0,63	1,60	1,01	
Węgiel strontu	kg	0,70	3,00	2,10	
Roztwór HCl (10% mas. HCl)	kg	0,75	0,08	0,06	
Koszt zakupu surowców		1,60		0,06	
<i>Media, w tym:</i>				0,93	
Energia elektryczna	kWh	0,21	0,28	0,06	
Woda technologiczna	dm ³	17,52	0,00029	0,01	
Energia cieplna - gaz ziemny	m ³	0,11	1,30	0,14	
Powietrze technologiczne	m ³	7,18	0,10	0,72	
Koszty stałe*		9		0,43	6,6
Techniczny koszt wytworzenia				5,19	
Koszty ogólnozakładowe		6		0,31	4,7
Faktyczny koszt własny				5,50	
Koszt sprzedaży zmienny		15		0,83	12,7
Koszt sprzedaży stały		4		0,22	3,4
KOSZT WŁASNY SPRZEDAŻY				6,55	100
Koszt własny sprzedaży + zysk 5%				6,88	
Koszt własny sprzedaży + zysk 10%				7,21	
Koszt własny sprzedaży + zysk 15%				7,53	
Koszt własny sprzedaży + zysk 20%				7,86	

*koszty wydziałowe, amortyzacja obiektów produkcyjnych, płace pracowników płatnych godzinowo, podatek od nieruchomości, inne koszty stałe

Tabela 41. Koszty produkcji i sprzedaży pigmentu SAP w 2021 r.

	Jednostka	Wskaźnik zużycia [jedn./kg]	Cena [zł/jedn.]	Koszt [zł/jedn.]	Udział w koszcie własnym sprzedaży [%]
Koszty bezpośrednie				11,13	72,7
<i>Surowce, w tym:</i>				<i>10,01</i>	
Roztwór NaAlO ₂ (ok. 28% mas. NaAlO ₂)	kg	0,48	1,19	0,57	
Ekstrakcyjny kwas fosforowy (100% mas. H ₃ PO ₄)	kg	0,63	2,05	1,29	
Węglan strontu	kg	0,70	10,06	7,04	
Roztwór HCl (30% mas. HCl)	kg	0,75	1,27	0,95	
Koszt zakupu surowców		1,60		0,16	
<i>Media, w tym:</i>				<i>1,12</i>	
Energia elektryczna	kWh	0,21	0,31	0,07	
Woda technologiczna	dm ³	19,02	0,00029	0,01	
Energia cieplna - gaz ziemny	m ³	0,11	1,66	0,18	
Powietrze technologiczne	m ³	7,18	0,12	0,86	
Koszty stałe*		9		1,00	6,5
Techniczny koszt wytworzenia				12,13	
Koszty ogólnozakładowe		6		0,73	4,8
Faktyczny koszt własny				12,86	
Koszt sprzedaży zmienny		15		1,93	12,6
Koszt sprzedaży stały		4		0,51	3,3
KOSZT WŁASNY SPRZEDAŻY				15,30	100
Koszt własny sprzedaży + zysk 5%				16,07	
Koszt własny sprzedaży + zysk 10%				16,83	
Koszt własny sprzedaży + zysk 15%				17,60	
Koszt własny sprzedaży + zysk 20%				18,36	

*koszty wydziałowe, amortyzacja obiektów produkcyjnych, płace pracowników płatnych godzinowo, podatek od nieruchomości, inne koszty stałe

Podczas projektowania instalacji przemysłowej istotnym elementem jest określenie wpływu planowanych procesów na środowisko oraz znalezienie drogi do ograniczenia odpadów i ich zagospodarowania. W procesie otrzymywania modyfikowanych pigmentów fosforanowych produktem ubocznym jest filtrat, czyli faza ciekła

po oddzieleniu produktu na prasie filtracyjnej oraz popłuczki z przemywania mokrego osadu. Zarówno filtrat jak i popłuczki z pierwszego etapu mycia można zagospodarować, jako że są to głównie roztwory wodorooortofosforanu(V) sodu i chlorków o różnym stężeniu (w zależności od rodzaju wytwarzanego pigmentu). Można je skierować do reaktora zamiast wody technologicznej. Z pozostałych popłuczek można wytrącić wodorooortofosforany(V) wapnia lub skierować do oczyszczalni ścieków.

W związku z powyższą propozycją wykonano doświadczenia w skali laboratoryjnej, mające na celu otrzymanie pigmentu ACP (mieszanina ortofosforanów(V) glinu i wapnia) w sześciu cyklach, w których zastosowano zawrót filtratów i części pierwszych popłuczek zastępujące wodę potrzebną do przeprowadzenia procesu. Następnie popłuczki II z poprzedniego cyklu kierowano do mycia I, a popłuczki III do mycia II. Należy zaznaczyć, iż filtrat i popłuczki wykorzystane w pierwszym cyklu pochodziły z syntezy przeprowadzonej na instalacji pilotażowej. Następnie wykonano analizy osadów otrzymanych we wszystkich sześciu syntezach (Tabela 42). Na ich podstawie można stwierdzić, iż wykorzystanie filtratów i popłuczek zamiast wody technologicznej nie przyczyniło się do wzrostu zanieczyszczeń w kolejno otrzymanych produktach.

Tabela 42. Zawartość poszczególnych składników w kolejno wytrąconych produktach syntezy pigmentu ACP w skali laboratoryjnej

Cykl	Zawartość									Cr	Cr	Ni
	Sr	P ₂ O ₅	Na	Al	Ca	Cl	Mg	Fe				
	[% mas.]											
1	35,67	24,71	1,29	4,49	0,23	0,012	0,35	0,47		21	287	38
2	36,20	25,00	1,62	4,43	0,24	0,013	0,35	0,46		20	280	36
3	35,37	28,90	1,98	4,63	0,23	0,020	0,38	0,48		21	293	37
4	33,55	27,76	1,99	4,77	0,23	0,016	0,37	0,48		20	293	37
5	34,14	28,77	2,01	4,49	0,23	0,015	0,36	0,46		20	285	36
6	34,24	27,51	1,91	4,61	0,23	0,016	0,36	0,46		21	294	37

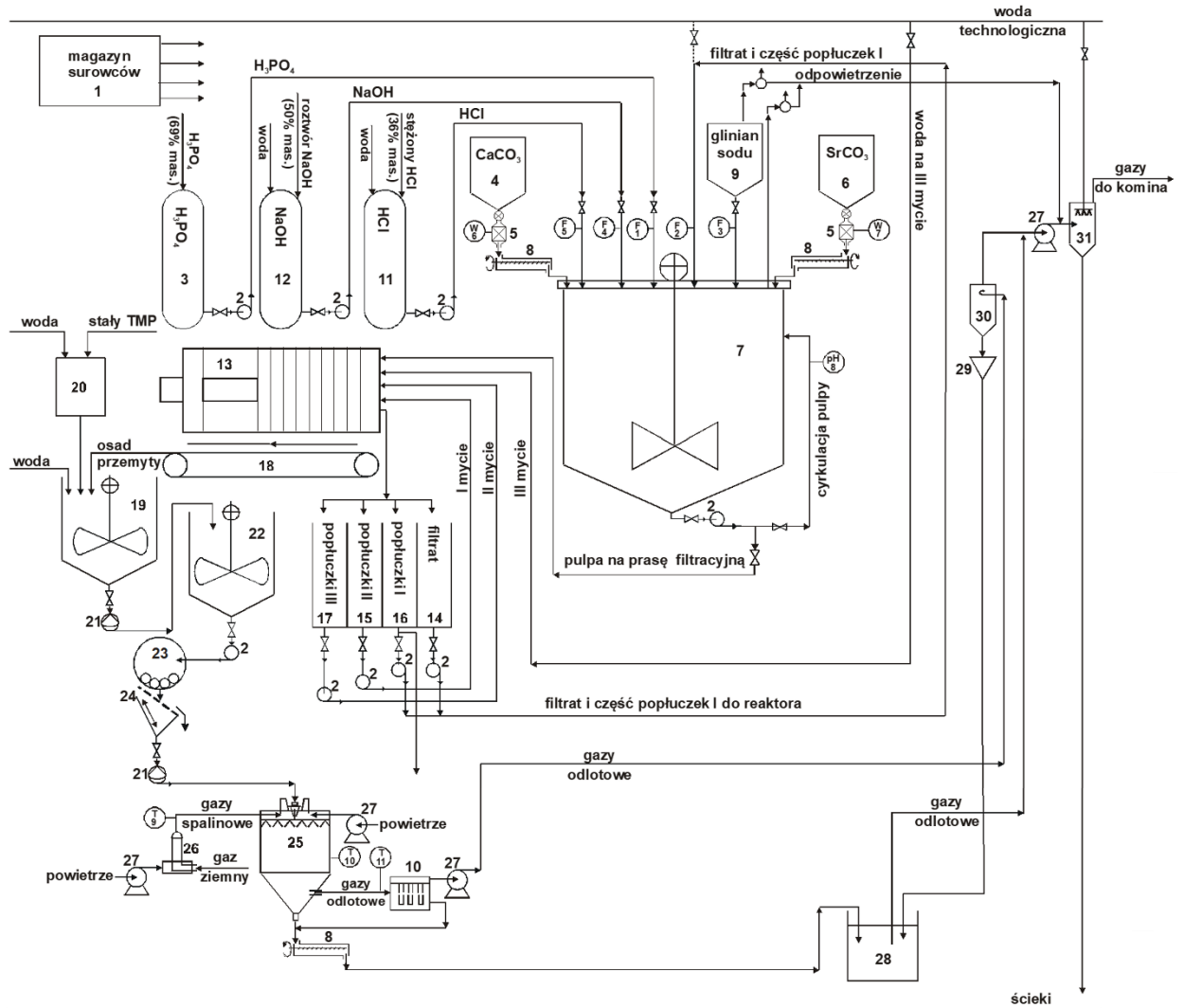
W procesie syntezy pigmentów antykorozyjnych powstają opary zawierające CO₂ oraz śladowe ilości porwanych cząstek mieszaniny reakcyjnej. Z kolei z etapu suszenia rozpyłowego należy zagospodarować zanieczyszczone gazy odlotowe ze spalania paliwa oraz pyły produktów. W tym przypadku zaproponowano zainstalowanie wentylatorów, które będą zasysać strumienie gazów odlotowych i odprowadzać je gazociągiem do skrubera. W skruberze gazy te będą zraszane wodą technologiczną i oczyszczone kierowane będą do ciągu kominowego. Z kolei roztwór poabsorpcyjny ze skrubera może

być wykorzystany do homogenizacji pigmentu i przygotowania roztworu modyfikatora, zamiast wody technologicznej.

Na Rysunku 35 przedstawiono proponowany pełny schemat technologiczny procesu wytwarzania pigmentów antykorozyjnych, uwzględniający ich modyfikację powierzchniową, suszenie rozpyłowe oraz oczyszczanie gazów odlotowych.

W ramach projektu TANGO 1 na instalacji pilotażowej wybudowanej na terenie Grupy Azoty Zakładów Chemicznych „POLICE” S.A. otrzymano sześć fosforanowych pigmentów antykorozyjnych o zróżnicowanym składzie. Zawierały one w różnej kombinacji glin, stront oraz wapń. Na podstawie wykonanych analiz otrzymanych materiałów wykazano, iż posiadały one zbliżone właściwości do analogicznych pigmentów wytworzonych w skali laboratoryjnej. Pięć z sześciu kompozycji wykazało bardzo dobre właściwości antykorozyjne, lepsze lub zbliżone do właściwości ochronnych pigmentów handlowych. Wykonanie syntez w skali ćwierćtechnicznej pozwoliło na opracowanie bilansów masowych i cieplnych procesów, określenie wskaźników zużycia surowców oraz potwierdziło zasadność zaproponowanego rozwiązania technologicznego pod względem parametrów procesowych, jak i aparatury. Wyliczono koszty produkcji i sprzedaży opracowanych formuł pigmentów, które kształtowały się na poziomie kilku złotych za 1 kg gotowego produktu. W porównaniu do materiałów komercyjnych jest to bardzo konkurencyjna cena.

Część wyników przedstawionych w niniejszym rozdziale opublikowano w czasopiśmie „*Przemysł chemiczny*” [238].



Rysunek 35. Schemat technologiczny procesu otrzymywania pigmentów fosforanowych; 1 – magazyn surowców, 2 – pompa wirowa, 3 – zbiornik H_3PO_4 , 4 – dozownik węglań wapnia, 5 – waga, 6 – dozownik węglań strontu, 7 – reaktor, 8 – przenośnik ślimakowy, 9 – dozownik glinianu sodu, 10 – filtr workowy, 11 – zbiornik kwasu solnego, 12 – zbiornik wodorotlenku sodu, 13 – prasa filtracyjna, 14 – zbiornik filtratu, 15 – zbiornik II popłuczek, 16 – zbiornik I popłuczek, 17 – zbiornik III popłuczek, 18 – przenośnik taśmowy, 19 – zbiornik homogenizator, 20 – zbiornik substancji modyfikującej, 21 – pompa membranowa, 22 – zbiornik wsadu do młyna perłkowego, 23 – młyn perłkowy, 24 – sita stalowe, 25 – suszarnia rozpyłowa, 26 – komora spalania (palnik gazowy), 27 – wentylator, 28 – magazyn produktu, 29 – zasobnik pod cyklonem, 30 – cyklon suchy, 31 – cyklon mokry. Oznaczenia punktów pomiarowych: F – natężenie przepływu, W – masa, T – temperatura

15. Podsumowanie i wnioski

W ramach pracy doktorskiej przeprowadzono szereg doświadczeń mających na celu otrzymanie fosforanowych pigmentów antykorozyjnych spełniających wymagania stawiane tego typu materiałom. Co istotne, materiały te nie zawierały cynku, który został zaklasyfikowany jako szkodliwy dla środowiska [112]. Otrzymane pigmenty musiały charakteryzować się jak najlepszymi właściwościami antykorozyjnymi oraz aplikacyjnymi (np. niska liczba olejowa, mała wielkość cząstek czy niski stopień roztarcia).

W pracy omówiono zmiany wprowadzone w sposobie syntezy pigmentów fosforanowych zawierających glin w stosunku do wcześniej realizowanych badań. Zamiast dotychczas stosowanego świeżo strącanego wodorotlenku glinu do układu wprowadzano NaAlO_2 w roztworze wodorotlenku sodu. Dzięki tej modyfikacji zwiększyła się efektywność procesu otrzymywania pigmentów z dodatkiem glinu. Oznaczony stopień wytrącenia ortofosforanów(V) dla przykładowego pigmentu opisanego w pracy (SAP – mieszanina wodorootofosforanu(V) strontu i ortofosforanu(V) glinu) zwiększył się z 67,60% do 79,52% przy naprzemiennym dozowaniu źródła glinu i strontu do układu.

Przeprowadzono również modyfikację powierzchniową wybranych pigmentów. W tym celu wykorzystano substancje powszechnie stosowane w przemyśle, takie jak trimpetylopropan, wodna emulsja silikonowa, glikol polipropylenowy czy siloksany polieterowe. Dla większości materiałów poddanych modyfikacji powierzchniowej operacja ta przyniosła zamierzony efekt. Po obróbce charakteryzowały się one niższym stopniem roztarcia, mniejszą wielkością cząstek oraz niższą wartością liczby olejowej. Właściwości te były zbliżone do właściwości charakteryzujących pigmenty handlowe.

W ramach doświadczeń wybrane pigmenty poddano suszeniu rozpyłowemu. Miało to na celu sprawdzenie czy operacja ta może być alternatywnym rozwiązaniem do modyfikacji powierzchniowej. Badania wykazały, iż właściwości większości kompozycji wysuszonych tą metodą były wystarczające wobec wymogów stawianych tego typu materiałom aplikowanym w powłokach ochronnych. Istotny w tym przypadku był rodzaj pigmentu, a także warunki prowadzenia suszenia rozpyłowego.

Otrzymano cztery grupy nowych modyfikowanych ortofosforanów(V) o zróżnicowanym składzie:

- ortofosforany(V) strontu i wapnia oraz ortofosforany(V) amonu i glinu z dodatkiem napełniaczy krzemianowych;
- mieszaniny wodorootofosforanu(V) wapnia i krzemionki/krzemianów wapnia;
- mieszaniny wodorootofosforanu(V) wapnia oraz molibdenianu(VI) wapnia;
- mieszaniny ortofosforanu(V) glinu i molibdenianu(VI) wapnia.

Materiały te charakteryzowały się obniżoną zawartością ortofosforanów(V). W większości przypadków nie pogorszyło to jednak ich właściwości antykorozyjnych.

Spośród pigmentów zawierających napełniacze krzemianowe najlepszymi właściwościami ochronnymi charakteryzował się pigment SCP (mieszanka wodorootofosforanów(V) strontu i wapnia) z dodatkiem wollastonitu Vansil HR325. Porównywalne dane uzyskano także dla tego samego materiału, lecz z dodatkiem haloizytu, krzemionki Sikron SF500 czy talku Finntalc M03. Badania w odniesieniu do pigmentu AAP (ortofosforan(V) amonu i glinu) wykazały, iż dodatek napełniaczy nie poprawił zdolności inhibitujących tej kompozycji.

Z kolei w grupie fosforokrzemianów lepszymi właściwościami ochronnymi odznaczały się te otrzymane przy niższym pH mieszaniny reakcyjnej (6 oraz 8,5) w porównaniu do tych syntezowanych przy pH równym 11. Także materiały z grupy CPS III, w których stosunek molowy Ca:P:Si w substratach wynosił 2,75:1:1,75 charakteryzowały się wyższą zdolnością ochronną w porównaniu do pigmentów CPS I (stosunek molowy Ca:P:Si w substratach równy 1,25:1:0,25). Na podstawie otrzymanych wyników stwierdzono, iż wysoki udział krzemianów w układzie poprawiał właściwości antykorozyjne kompozycji. Należy podkreślić, iż otrzymane związki krzemu (CS) nie były dobrymi inhibitorami korozji. Można również wywnioskować, iż przewaga krzemionki w układzie (pH = 6) działała korzystniej na badany parametr pigmentów niż obecność krzemianów otrzymywanych przy wyższym pH mieszaniny reakcyjnej.

Również mieszaniny wodorootofosforanu(V) wapnia oraz molibdenianu(VI) wapnia wykazywały dobre właściwości antykorozyjne. Mimo doniesień literaturowych, sam molibdenian(VI) wapnia nie charakteryzował się wysoką zdolnością do inhibitowania korozji. Jego dodatek do ortofosforanu(V) glinu (AP) również nie poprawił tego parametru w zadowalającym stopniu.

W komorze solnej oraz komorze cyklicznej przetestowano epoksydowe i poliuretanowe powłoki zawierające w swoim składzie modyfikowane powierzchniowo pigmenty otrzymane w ramach pracy doktorskiej. W szczególności powłoki zawierające

pigment SP (wodoroortofosforan(V) strontu) charakteryzowały się wysoką odpornością na agresywne warunki panujące w komorach, a co się z tym wiąże – dobrymi właściwościami antykorozyjnymi. Wyniki otrzymane w trakcie tego badania wskazują, iż otrzymane pigmenty posiadają zbliżoną zdolność do inhibitowania korozji do pigmentów handlowych, powszechnie stosowanych w przemyśle.

W ramach projektu TANGO 1 przeprowadzono syntezy sześciu fosforanowych pigmentów antykorozyjnych w skali ćwierćtechnicznej. Ich właściwości porównano z tymi otrzymanymi w skali laboratoryjnej. Otrzymano zbliżone rezultaty, co pozwala stwierdzić, iż zaproponowany sposób otrzymywania tych materiałów jest zasadny. Badania pilotażowe pozwoliły również na obliczenie rzeczywistych wskaźników zużycia surowców oraz bilansów masowych i cieplnych zaprojektowanych procesów. Oszacowano koszty produkcji i sprzedaży otrzymanych materiałów. Na podstawie uzyskanych danych zaproponowano, jak powinien być realizowany proces technologiczny wytwarzania fosforanowych pigmentów antykorozyjnych. Warto podkreślić, iż właściwości ochronne otrzymanych materiałów nie ustępują dostępnym na rynku pigmentom handlowym. Szacowana cena pigmentu własnego mogłaby być konkurencyjna w stosunku do tych dostępnych na rynku.

SPIS RYSUNKÓW

Rysunek 1. Światowa produkcja stali na przestrzeni lat 1950-2021 [3].....	6
Rysunek 2. Procentowy udział poszczególnych regionów świata w produkcji stali w 2021 r. [3].....	7
Rysunek 3. Produkcja stali w Unii Europejskiej w 2021 r. [mln Mg] [4]	7
Rysunek 4. Zużycie stali w poszczególnych sektorach przemysłu w Unii Europejskiej w 2021 r. [4].....	8
Rysunek 5. Przykłady korozji: a) ogólnej; b) galwanicznej; c) szczelinowej; d) wżerowej; e) międzykrystalicznej; f) selektywnej; g) erozyjnej; h) naprężeniowej międzykrystalicznej; i) naprężeniowej śródkrystalicznej [45–51]	13
Rysunek 6. Klasyfikacja inhibitorów korozji według mechanizmu działania [92]	23
Rysunek 7. Schemat technologiczny procesu otrzymywania pigmentów fosforanowych	44
Rysunek 8. Zdjęcia stalowych płytek po badaniu metodą szumów elektrochemicznych pigmentów fosforanowych zawierających glin i stront	53
Rysunek 9. Wykres rozkładu wielkości cząstek dla pigmentu SP przed i po modyfikacji z wykorzystaniem modyfikatora Pluriol P600.....	58
Rysunek 10. Wykres rozkładu wielkości cząstek dla pigmentu SAP przed i po modyfikacji z wykorzystaniem modyfikatora TMP	58
Rysunek 11. Wykres rozkładu wielkości cząstek dla pigmentu SAP/ND przed i po modyfikacji z wykorzystaniem modyfikatora TMP	59
Rysunek 12. Wykres rozkładu wielkości cząstek dla pigmentu CAP przed i po modyfikacji z wykorzystaniem modyfikatora Pluriol P600	59
Rysunek 13. Schemat suszarni rozpyłowej Mini Spray Dryer B-290 (Büchi, Szwajcaria) [214]	61
Rysunek 14. Zdjęcia SEM wykonane przy napięciu przyspieszającym 15 kV oraz powiększeniu 2000x dla napełniaczy: a) Sikron SF500; b) Microspar 1380-600; c) Nyglos 4W; d) Vansil HR325; e) Finntalc M03; f) haloizyt NNTW	65
Rysunek 15. Zdjęcia SEM wykonane przy napięciu przyspieszającym 10-15 kV oraz powiększeniu 20000x dla materiałów: a) SCP + Sikron SF500; b) SCP + Vansil HR325; c) AAP + Nyglos 4W; d) AAP + Vansil HR325	66
Rysunek 16. Zdjęcia stalowych płytek po badaniu właściwości antykorozyjnych metodą szumów elektrochemicznych pigmentów fosforanowych z dodatkiem napełniaczy krzemianowych.....	69
Rysunek 17. Dyfraktogramy proszkowe pigmentów: a) CP; b) CPS oraz c) CS.....	72
Rysunek 18. Widma FTIR pigmentów otrzymanych przy pH mieszaniny reakcyjnej równym 6	73
Rysunek 19. Widma FTIR pigmentów otrzymanych przy pH mieszaniny reakcyjnej równym 8,5	74
Rysunek 20. Widma FTIR pigmentów otrzymanych przy pH mieszaniny reakcyjnej równym 11	74

Rysunek 21. Zdjęcia pigmentów wykonane za pomocą SEM przy napięciu przyspieszającym 15 kV oraz powiększeniu 10000 razy: a) CP-6, b) CP-11, c) CS-6, d) CS-11.....	75
Rysunek 22. Powierzchnia odpowiedzi dla zawartości krzemu w materiałach CPS	77
Rysunek 23. Powierzchnia odpowiedzi dla zawartości fosforu w przeliczeniu na P ₂ O ₅ w materiałach CPS.....	78
Rysunek 24. Powierzchnia odpowiedzi dla zawartości wapnia w materiałach CPS.....	78
Rysunek 25. Powierzchnia odpowiedzi dla liczby olejowej materiałów CPS	79
Rysunek 26. Zdjęcia stalowych płytek po badaniu metodą szumów elektrochemicznych pigmentów zawierających związki fosforu, krzemu i wapnia.....	81
Rysunek 27. Dyfraktogramy proszkowe pigmentów: a) CP; b) CMP 2; c) CM; d) APCM 2; e) AP	84
Rysunek 28. Zdjęcia stalowych płytek po badaniu metodą szumów elektrochemicznych pigmentów zawierających związki fosforu, molibdenu, wapnia i glin.....	86
Rysunek 29. Zdjęcia stalowych płyt pokrytych powłokami epoksydowymi po 1000 h ekspozycji w komorze solnej.....	98
Rysunek 30. Zdjęcia stalowych płyt pokrytych powłokami poliuretanowymi po 1000 h ekspozycji w komorze solnej.....	99
Rysunek 31. Zdjęcia stalowych płyt pokrytych powłokami epoksydowymi po 1000 h ekspozycji w komorze cyklicznej	100
Rysunek 32. Zdjęcia stalowych płyt pokrytych powłokami poliuretanowymi po 1000 h ekspozycji w komorze cyklicznej	101
Rysunek 33. Zdjęcia stalowych płytek po badaniu metodą szumów elektrochemicznych pigmentów otrzymanych w skali ćwierćtechnicznej (instalacja pilotażowa).....	106
Rysunek 34. Schemat ideowy procesu otrzymywania fosforanowych pigmentów antykorozyjnych zawierających glin, stront i wapń.....	109
Rysunek 35. Schemat technologiczny procesu otrzymywania pigmentów fosforanowych	118

SPIS TABEL

Tabela 1. Przedsiębiorstwa produkujące największą ilość stali na świecie w 2021 r. [3]	8
Tabela 2. Najczęściej występujące produkty korozji żelaza i stali [5]	9
Tabela 3. Klasyfikacja środowisk wg normy PN-EN ISO 12944-1:2018 [26]	11
Tabela 4. Zestawienie metali i handlowych stopów metali pod względem ich potencjałów korozyjnych w wodzie morskiej [44]	15
Tabela 5. Przykładowe środowiska powodujące korozję naprężeniową [85]	20
Tabela 6. Porównanie obszarów zastosowania, zalet i wad powłok ochronnych [101]	27
Tabela 7. Najwięksi producenci farb i powłok w Europie w 2019 r. [188]	36
Tabela 8. Najwięksi światowi producenci pigmentów antykorozyjnych [194–201]	38
Tabela 9. Numery kart ICDD dla związków zidentyfikowanych z wykorzystaniem XRD	45
Tabela 10. Właściwości fizykochemiczne oraz antykorozyjne otrzymanych pigmentów	53
Tabela 11. Właściwości fizykochemiczne i antykorozyjne pigmentów fosforanowych przygotowanych do modyfikacji powierzchniowej	55
Tabela 12. Właściwości fizykochemiczne pigmentów przed i po modyfikacji powierzchniowej	57
Tabela 13. Zawartość wilgoci, średnia wielkość cząstek oraz stopień roztarcia pigmentów wysuszonych rozpyłowo	62
Tabela 14. Charakterystyka materiałów krzemianowych zastosowanych jako napełniacze	64
Tabela 15. Zawartości poszczególnych składników oraz liczba olejowa otrzymanych materiałów	67
Tabela 16. Gęstość prądu oraz gęstość ładunku dla pigmentów fosforanowych z dodatkiem napełniaczy zarejestrowana w trakcie badań właściwości antykorozyjnych metodą szumów elektrochemicznych	68
Tabela 17. Układ zaplanowanych doświadczeń dotyczących otrzymywania fosforokrzemianów	71
Tabela 18. Skład chemiczny oraz liczba olejowa otrzymanych fosforokrzemianów	77
Tabela 19. Gęstość prądu oraz gęstość ładunku dla pigmentów CP, CPS oraz CS zarejestrowana w trakcie badań właściwości antykorozyjnych metodą szumów elektrochemicznych	79
Tabela 20. Doświadczenia zaplanowane w ramach otrzymywania pigmentów fosforanowych modyfikowanych molibdenem	83
Tabela 21. Skład chemiczny oraz liczba olejowa poszczególnych pigmentów fosforanowych modyfikowanych molibdenem	85
Tabela 22. Gęstość prądu oraz gęstość ładunku dla pigmentów fosforanowych modyfikowanych molibdenem, zarejestrowana w trakcie badań właściwości antykorozyjnych metodą szumów elektrochemicznych	86
Tabela 23. Pigmenty własne i handlowe zastosowane w powłokach epoksydowych i poliuretanowych do badań w komorze solnej oraz cyklicznej	89

Tabela 24. Lepkość powłok epoksydowych oraz poliuretanowych zawierających własne i handlowe pigmenty antykorozyjne	91
Tabela 25. Zmiany korozyjne płytek stalowych pokrytych powłokami epoksydowymi z dodatkiem pigmentów własnych podczas ekspozycji w komorze solnej i komorze cyklicznej	93
Tabela 26. Zmiany korozyjne płytek stalowych pokrytych powłokami epoksydowymi z dodatkiem pigmentów handlowych podczas ekspozycji w komorze solnej i komorze cyklicznej	94
Tabela 27. Zmiany korozyjne płytek stalowych pokrytych powłokami poliuretanowymi z dodatkiem pigmentów własnych podczas ekspozycji w komorze solnej i komorze cyklicznej	96
Tabela 28. Zmiany korozyjne płytek stalowych pokrytych powłokami poliuretanowymi z dodatkiem pigmentów handlowych podczas ekspozycji w komorze solnej i komorze cyklicznej	97
Tabela 29. Założenia procesowe otrzymywania pigmentów antykorozyjnych w skali ćwierćtechnicznej	103
Tabela 30. Skład fazowy pigmentów otrzymanych w ramach testów instalacji pilotażowej	104
Tabela 31. Porównanie właściwości fizykochemicznych materiałów otrzymanych w skali ćwierćtechnicznej (pilot) oraz laboratoryjnej (lab)	104
Tabela 32. Gęstość prądu oraz gęstość ładunku dla pigmentów fosforanowych otrzymanych w skali ćwierćtechnicznej, zarejestrowana w trakcie badań właściwości antykorozyjnych metodą szumów elektrochemicznych	105
Tabela 33. Zawartości metali w pigmentach otrzymanych na instalacji pilotażowej ..	106
Tabela 34. Zawartość poszczególnych składników w strumieniach wyjściowych z etapów otrzymywania pigmentu SAP na instalacji pilotażowej	108
Tabela 35. Zestawienie bilansu masowego wytrącania oraz filtracji i przemywania w procesie otrzymywania pigmentu SAP w skali ćwierćtechnicznej	110
Tabela 36. Zestawienie bilansu masowego modyfikacji powierzchniowej, spalania gazu ziemnego, suszenia oraz chłodzenia w procesie otrzymywania pigmentu SAP w skali ćwierćtechnicznej	111
Tabela 37. Wskaźniki zużycia surowców na 1 kg suchego produktu	111
Tabela 38. Zestawienie bilansu cieplnego wytrącania oraz filtracji i przemywania w procesie otrzymywania pigmentu SAP w skali ćwierćtechnicznej	112
Tabela 39. Zestawienie bilansu cieplnego modyfikacji powierzchniowej, spalania gazu ziemnego, suszenia oraz chłodzenia w procesie otrzymywania pigmentu SAP w skali ćwierćtechnicznej	113
Tabela 40. Koszty produkcji i sprzedaży pigmentu SAP w 2019 r.	114
Tabela 41. Koszty produkcji i sprzedaży pigmentu SAP w 2021 r.	115
Tabela 42. Zawartość poszczególnych składników w kolejno wytrąconych produktach syntezy pigmentu ACP w skali laboratoryjnej	116

WYKAZ LITERATURY

- [1] The white book of steel. <https://worldsteel.org/publications/bookshop/the-white-book-of-steel/> (dostęp: 13.07.2022 r.).
- [2] J.L. Mendoza-Cuenca i inni, *Advances in the Use of the Steel Industry by-products when Manufacturing Traditional Ceramics for Sustainable Purposes*, Procedia Engineering, **2015**, 118, 1202–1207.
- [3] World Steel in Figures 2022. <https://worldsteel.org/steel-topics/statistics/world-steel-in-figures-2022/> (dostęp: 13.07.2022 r.).
- [4] European Steel in Figures 2022. <https://www.eurofer.eu/publications/brochures-booklets-and-factsheets/european-steel-in-figures-2022/> (dostęp: 13.07.2022 r.).
- [5] M. Morcillo i inni, *Marine atmospheric corrosion of carbon steels*, Revista de Metalurgia, **2015**, 51(2), e045.
- [6] J.-E. Hiller, *Phasenumwandlungen im Rost*, Materials and Corrosion, **1966**, 17(11), 943–951.
- [7] A.D. McNaught, A. Wilkinson, *Compendium of Chemical Terminology 2nd ed.*, Blackwell Scientific Publications, Oxford, **1997**.
- [8] U.R. Evans, *The Corrosion and Oxidation of Metals: Scientific Principles and Practical Applications*, Edward Arnold Ltd., Londyn, **1960**.
- [9] N.D. Tomashov, *Theory of corrosion and protection of metals: The science of corrosion*, MacMilan Co., Nowy Jork, **1966**.
- [10] I.L. Rozenfeld, *Atmospheric Corrosion of Metals*, NACE International, Houston, **1972**.
- [11] K. Barton, *Protection against atmospheric corrosion: theories and methods*, John Wiley and Sons, Nowy Jork, **1976**.
- [12] T.E. Graedel, R. McGill, *Degradation of materials in the atmosphere*, Environmental Science & Technology, **1986**, 20(11), 1093–1100.
- [13] V. Kučera, E. Mattsson, *Atmospheric Corrosion*, w: F. Mansfel (red.), Corrosion Mechanisms, Marcel Dekker, Nowy Jork, **1987**.
- [14] B. Surowska, *Wybrane zagadnienia z korozji i ochrony przed korozją*, Politechnika Lubelska, Lublin, **2002**.
- [15] G. Wranglen, *Podstawy korozji i ochrony metali*, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa, **1975**.
- [16] I.J. Klinow, *Korozja i tworzywa konstrukcyjne*, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa, **1963**.
- [17] G. Kortüm, *Elektrochemia*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa, **1970**.
- [18] M. Pourbaix, *Wykłady z korozji elektrochemicznej*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa, **1978**.
- [19] Z. Cui i inni, *Corrosion behavior of AZ31 magnesium alloy in the chloride solution containing ammonium nitrate*, Electrochimica Acta, **2018**, 278, 421–432.
- [20] Z. Cui i inni, *Atmospheric corrosion of field-exposed AZ31 magnesium in a tropical marine environment*, Corrosion Science, **2013**, 76, 243–256.
- [21] A. Mikhajlov, J. Tidblad, V. Kučera, *The Classification System of ISO 9223 Standard and the Dose-Response Functions Assessing the Corrosivity of Outdoor Atmospheres*, Protection of Metals, **2004**, 40, 541–550.
- [22] P. Ghods i inni, *Electrochemical investigation of chloride-induced depassivation of black steel rebar under simulated service conditions*, Corrosion Science, **2010**, 52(5), 1649–1659.
- [23] M.J. Carmezim i inni, *Capacitance behaviour of passive films on ferritic and austenitic*

- stainless steel*, Corrosion Science, **2005**, 47(3), 581–591.
- [24] F. Vidal, R. Vicente, J. Mendes Silva, *Review of environmental and air pollution impacts on built heritage: 10 questions on corrosion and soiling effects for urban intervention*, Journal of Cultural Heritage, **2019**, 34, 273–295.
- [25] M.E. Emeteri i inni, *Effect of atmospheric aerosol on corrosion of metallic surfaces*, Procedia Manufacturing, **2019**, 35, 666–673.
- [26] Norma **PN-EN ISO 12944-1:2018**. *Farby i lakiery - Ochrona przed korozją konstrukcji stalowych za pomocą ochronnych systemów malarskich*.
- [27] E. Bardal, *Corrosion and Protection*, Springer-Verlag, Londyn, **2005**.
- [28] P.C. Pistorius, G.T. Burstein, *Metastable pitting corrosion of stainless steel and the transition to stability*, Philosophical Transactions: Physical Sciences and Engineering, **1992**, 341(1662), 531–559.
- [29] J. Tidblad i inni, *Effects of Air Pollution on Materials and Cultural Heritage: ICP Materials Celebrates 25 Years of Research*, International Journal of Corrosion, **2012**, 2012, 496321.
- [30] V. Kučera, *Effects of sulphur dioxide and acid precipitation on metals and antirust painted steel*, Ambio, **1976**, 5(5-6), 243–248.
- [31] S. Haagenrud, B. Ottar, *Long range transport of air pollutants and corrosion effects*, Scandinavian Corrosion Congress, **1975**, 7, 102–115.
- [32] J. Alcántara i inni, *Marine atmospheric corrosion of carbon steel: A review*, Materials, **2017**, 10(4), 406.
- [33] H.R. Ambler, A.A.J. Bain, *Corrosion of metals in the tropics*, Journal of Applied Chemistry, **1955**, 5(9), 437–467.
- [34] U.R. Evans, C.A.J. Taylor, *Mechanism of atmospheric rusting*, Corrosion Science, **1972**, 12(3), 227–246.
- [35] K. Kreislova, D. Knotkova, *The results of 45 years of atmospheric corrosion study in the Czech Republic*, Materials, **2017**, 10(4), 394.
- [36] D. Knotkova, K. Kreislova, S.W.J. Dean, *ISOCORRAG. International Atmospheric Exposure Program: Summary of Results*, ASTM, West Conshohocken, **2010**.
- [37] S. Li, L.H. Hihara, *Aerosol salt particle deposition on metals exposed to marine environments: A study related to marine atmospheric corrosion*, Journal of The Electrochemical Society, **2014**, 161, C268–C275.
- [38] J. Calero i inni, *Wet/dry accelerated laboratory test to simulate the formation of multilayered rust on carbon steel in marine atmospheres*, Corrosion Engineering Science and Technology, **2017**, 52(3), 178–187.
- [39] M. Morcillo i inni, *On the mechanism of rust exfoliation in marine environments*, Journal of The Electrochemical Society, **2017**, 164, C8–C16.
- [40] Z. Wang i inni, *Study of the corrosion behavior of weathering steels in atmospheric environments*, Corrosion Science, **2013**, 67, 1–10.
- [41] R.E. Melchers, *Long-term corrosion of cast irons and steel in marine and atmospheric environments*, Corrosion Science, **2013**, 68, 186–194.
- [42] A.A. Pollitt, *The Causes and Prevention of Corrosion 1st ed.*, Ernest Benn, Nowy Jork, **1924**.
- [43] R.J. McKay, R. Worthington, *Corrosion Resistance of Metals and Alloys*, Reingold Publishing, Nowy Jork, **1936**.
- [44] M.G. Fontana, N.D. Green, *Corrosion Engineering*, McGraw-Hill Book Company, Nowy Jork, **1967**.
- [45] A.S.H. Makhlof, *Intelligent Stannate-Based Coatings of Self-Healing Functionality*

- for Magnesium Alloys*, w: A. Tiwari, J. Rawlins, L.H. Hihara (red.), *Intelligent Coatings for Corrosion Control*, Butterworth-Heinemann, **2015**.
- [46] Korozja galwaniczna. <https://www.stainless-structurals.com/blog/preventing-galvanic-corrosion-on-stainless-steel-profiles/> (dostęp: 13.07.2022 r.).
- [47] Korozja szczelinowa. <https://www.ssina.com/education/corrosion/pitting-and-crevice-corrosion/> (dostęp: 13.07.2022 r.).
- [48] Korozja wżerowa. <https://www.corrosionpedia.com/all-about-pitting-corrosion/2/6590> (dostęp: 13.07.2022 r.).
- [49] Korozja międzykrystaliczna. <https://www.sacome.com/en/avoid-intergranular-corrosion/> (dostęp: 13.07.2022 r.).
- [50] V.S. Sastri, *Green corrosion inhibitors: theory and practice*, John Wiley and Sons, Hoboken, **2011**.
- [51] Korozja erozyjna. <https://www.cleanwaterstore.com/blog/checking-your-pipes-for-corrosion-and-scale-build-up/> (dostęp: 13.07.2022 r.).
- [52] P. Lambert, *Sustainability of metals and alloys in construction*, w: J.M. Khatib (red.), *Sustainability of Construction Materials* 2nd ed., Woodhead Publishing, **2009**.
- [53] B. James, A. Hudgins, *Failure analysis of oil and gas transmission pipelines*, w: A.S.M. Makhlof, M. Aliofkazarai (red.), *Handbook of Materials Failure Analysis with Case Studies from the Oil and Gas Industry*, Butterworth-Heinemann, **2016**.
- [54] T. Mills i inni, *Corrosion and the threat to aircraft structural integrity*, w: S. Benavides (red.), *Corrosion Control in the Aerospace Industry*, Woodhead Publishing, **2009**.
- [55] S. Palit, *Recent Advances in Corrosion Science: A Critical Overview and a Deep Comprehension*, w: B. Kharisov (red.), *Direct Synthesis of Metal Complexes*, Elsevier Inc., **2018**.
- [56] A.S.H. Makhlof, V. Herrera, E. Muñoz, *Corrosion and protection of the metallic structures in the petroleum industry due to corrosion and the techniques for protection*, w: A.S.M. Makhlof, M. Aliofkazarai (red.), *Handbook of Materials Failure Analysis*, Butterworth-Heineman, **2018**.
- [57] M. Dawood, *Durability of steel components strengthened with fiber-reinforced polymer (FRP) composites*, w: V.M. Karbhari (red.), *Rehabilitation of Metallic Civil Infrastructure Using Fiber Reinforced Polymer (FRP) Composites*, Woodhead Publishing, **2014**.
- [58] Z. Cui i inni, *Passivation behavior and surface chemistry of 2507 super duplex stainless steel in acidified artificial seawater containing thiosulfate*, *Journal of The Electrochemical Society*, **2017**, 164, C856–C868.
- [59] X. Li i inni, *Materials science: Share corrosion data*, *Nature*, **2015**, 527, 441–442.
- [60] Y. Liu i inni, *Effect of Pre-passivation on the Corrosion Behavior of PH13-8Mo Stainless Steel in Industrial—Marine Atmospheric Environment*, *Frontiers in Materials*, **2019**, 6, 296.
- [61] F. Ning, X. Wu, J. Tan, *Crevice corrosion behavior of Alloy 690 in high-temperature water*, *Journal of Nuclear Materials*, **2019**, 515, 326–337.
- [62] H. Wu i inni, *Crevice corrosion – A newly observed mechanism of degradation in biomedical magnesium*, *Acta Biomaterialia*, **2019**, 98, 152–159.
- [63] Y. Liu i inni, *Fretting initiated crevice corrosion of 316LVM stainless steel in physiological phosphate buffered saline: Potential and cycles to initiation*, *Acta Biomaterialia*, **2019**, 97, 565–577.
- [64] S. Hiromoto, *Corrosion of metallic biomaterials*, w: M. Niinomi (red.), *Metal for Biomedical Devices*, Woodhead Publishing, **2019**.
- [65] A. Adhithya Plato Sidharth, *Effect of pitting corrosion on ultimate strength and buckling*

- strength of plates - a review*, Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures, **2009**, 4(4), 783–788.
- [66] J. Bhandari i inni, *Modelling of pitting corrosion in marine and offshore steel structures - A technical review*, Journal of Loss Prevention in the Process Industries, **2015**, 37, 39–62.
- [67] B. Zhang, X.L. Ma, *A review—Pitting corrosion initiation investigated by TEM*, Journal of Materials Science & Technology, **2019**, 35(7), 1455–1465.
- [68] C. Shi i inni, *Peridynamic investigation of stress corrosion cracking in carbon steel pipes*, Engineering Fracture Mechanics, **2019**, 219, 106604.
- [69] S. Caines, F. Khan, J. Shirokoff, *Analysis of pitting corrosion on steel under insulation in marine environments*, Journal of Loss Prevention in the Process Industries, **2013**, 26(6), 1466–1483.
- [70] K. Kaneko i inni, *Formation of $M_{23}C_6$ -type precipitates and chromium-depleted zones in austenite stainless steel*, Scripta Materialia, **2011**, 65(6), 509–512.
- [71] Y. Gao i inni, *Intergranular corrosion susceptibility of a novel Super304H stainless steel*, Engineering Failure Analysis, **2012**, 24, 26–32.
- [72] J. Li i inni, *Effects of heat input and cooling rate during welding on intergranular corrosion behavior of high nitrogen austenitic stainless steel welded joints*, Corrosion Science, **2020**, 166, 108445.
- [73] B. Rapp, *Coatings improve efficiency: The hotter the gas, the greater the turbine efficiency. But high temperatures require a thermal barrier coating to shield metal parts*, Materials Today, **2006**, 9(7–8), 6.
- [74] B. Hou i inni, *The cost of corrosion in China*, Npj Materials Degradation, **2017**, 1, 4.
- [75] N. Dudova, R. Mishnev, R. Kaibyshev, *Effect of Tempering on Microstructure and Mechanical Properties of Boron Containing 10%Cr Steel*, ISIJ International, **2011**, 51(11), 1912-1918.
- [76] N. Dudova, R. Mishnev, R. Kaibyshev, *Creep behavior of a 10%Cr heat-resistant martensitic steel with low nitrogen and high boron contents at 650 °C*, Materials Science and Engineering: A, **2019**, 766, 138353.
- [77] F. Abe, *Research and Development of Heat-Resistant Materials for Advanced USC Power Plants with Steam Temperatures of 700 °C and Above*, Engineering **2015**, 1(2), 211-224.
- [78] J. Brock, O.S. Zaroog, *Copper Alloys: Corrosion*, w: Reference Module in Materials Science and Materials Engineering, Elsevier Inc., **2017**.
- [79] M.J. Schofield, *Corrosion*, w: D.A. Snow (red.), Plant Engineer's Reference Book 2nd ed., Butterworth-Heineman, **2002**.
- [80] R.A.M. Anae, M.H. Abdulmajeed, *Tribocorrosion*, w: P.H. Darji (red.), Advances in Tribology, IntechOpen, **2016**.
- [81] W.S. Tait, *Controlling corrosion of chemical processing equipment*, w: M. Kutz (red.), Handbook of Environmental Degradation of Materials 3rd ed., William Andrew, **2018**.
- [82] M.M. Stack, B.D. Jana, S.M. Abdelrahman, *Models and mechanisms of erosion–corrosion in metals*, w: Tribocorrosion of Passive Metals and Coatings, Woodhead Publishing, **2011**.
- [83] H.R. Vanaei, A. Eslami, A. Egbewande, *A review on pipeline corrosion, in-line inspection (ILI), and corrosion growth rate models*, International Journal of Pressure Vessels and Piping, **2017**, 149, 43–54.
- [84] T. Shoji, Z. Lu, Q. Peng, *Factors affecting stress corrosion cracking (SCC) and fundamental mechanistic understanding of stainless steels*, w: V.S. Raja, T. Shoji (red.), Stress Corrosion Cracking, Woodhead Publishing, **2011**.
- [85] P. Roberge, *Corrosion Engineering Principles and Practice*, McGraw-Hill Book Company, Nowy Jork, **2008**.

- [86] P.F. Gostin i inni, *Stress corrosion cracking of a Zr-based bulk metallic glass*, Materials Science and Engineering: A, **2015**, 639, 681–690.
- [87] A. Kawashima, Y. Yokoyama, A. Inoue, *Zr-based bulk glassy alloy with improved resistance to stress corrosion cracking in sodium chloride solutions*, Corrosion Science, **2010**, 52(9), 2950–2957.
- [88] D. Geissler, M. Uhlemann, A. Gebert, *Catastrophic stress corrosion failure of Zr-base bulk metallic glass through hydrogen embrittlement*, Corrosion Science, **2019**, 159, 108057.
- [89] L. Runkiewicz, *Wpływ korozji na zagrożenia i awaryjność obiektów budowlanych*, Przegląd Budowlany, **2016**, 87(12), 32–37.
- [90] G. Koch i inni, *International Measures of Prevention, Application, and Economics of Corrosion Technologies Study*, NACE International, Houston, **2016**.
- [91] A. Poursaeed, *Corrosion protection methods of steel in concrete*, w: A. Poursaeed (red.), Corrosion of Steel in Concrete Structures, Woodhead Publishing, **2016**.
- [92] F. Dietsche i inni, *Organic Corrosion Inhibitors for Interim Corrosion Protection*, w: Corrosion 2007, NACE International, Nashville, **2007**.
- [93] A.S.H. Makhlof, M.A. Botello, *Failure of the metallic structures due to microbiologically induced corrosion and the techniques for protection*, w: V.S. Saji, R. Cook (red.), Handbook of Materials Failure Analysis, Butterworth-Heinemann, **2018**.
- [94] L. Czarnecki i inni, *Ocena skuteczności działania migrujących inhibitorów korozji stali w betonie*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa, **2008**.
- [95] C.-J. Weng, C.-H. Chang, J.-M. Yeh, *Polymer nanocomposites in corrosion control*, w: V.S. Saji, R. Cook (red.), Corrosion Protection and Control Using Nanomaterials, Woodhead Publishing, **2012**.
- [96] Z. Ahmad, *Cathodic Protection*, w: M. Kutz (red.), Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control, Butterworth-Heinemann, **2006**.
- [97] M. Markiewicz, P. Stochaj, *Ochrona katodowa zbiorników za pomocą anod galwanicznych*, Nafta-Gaz, **2010**, 66(6), 493–499.
- [98] M. Bartoszewski, S.F. Filipowicz, *Wybrane zagadnienia ochrony katodowej rurociągów przed korozją*, Prace Instytutu Elektrotechniki, **2007**, 232, 97–112.
- [99] S. Tkaczyk, *Powłoki ochronne*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, **1997**.
- [100] J. Marsh, J.D. Scantlebury, S.B. Lyon, *The effect of surface/primer treatments on the performance of alkyd coated steel*, Corrosion Science, **2001**, 43(5), 829–852.
- [101] P.A. Sørensen i inni, *Anticorrosive coatings: a review*, Journal of Coatings Technology and Research, **2009**, 6, 135–176.
- [102] J. Pospíšil, S. Nešpurek, *Photostabilization of coatings. Mechanisms and performance*, Progress in Polymer Science, **2000**, 25(9), 1261–1335.
- [103] International Maritime Organisation, **Resolution MSC.215(82)**. *Performance standard for protective coatings for dedicated seawater ballast tanks in all types of ships and double-side skin spaces of bulk carriers*.
- [104] International Maritime Organisation, **Resolution MSC.288(87)**. *Performance standard for protective coatings for cargo oil tanks of crude oil tankers*.
- [105] C. Wei i inni, *Corrosion Protection of Ships*, w: M. Kutz (red.), Handbook of Environmental Degradation of Materials 3rd ed., William Andrew, **2018**.
- [106] M. Głuszko, W. Szymański, *Badania efektywności działania antykorozyjnego pigmentu aktywnego w powłokach lakierowych*, Ochrona Przed Korozją, **2009**, 4–5, 146–151.
- [107] T. Spychaj, S. Spychaj, *Farby i kleje wodorozcieńczalne*, WNT, Warszawa, **1996**.
- [108] A. Królikowska, J. Bordziłowski, M. Zubielewicz, *Ekologiczne koncepcje zabezpieczeń*

- antykorozyjnych obiektów mostowych*, Lakiernictwo Przemysłowe, **2006**, 5(43), 6–9.
- [109] G. Blustein i inni, *Three generations of inorganic phosphates in solvent and water-borne paints: A synergism case*, Applied Surface Science, **2005**, 252(5), 1386–1397.
- [110] G. Grundmeier i inni, *Corrosion protection of Zn-phosphate containing water borne dispersion coatings: Part 2: Investigations of the corrosive de-adhesion of model latex coatings on iron*, Corrosion Science, **2006**, 48(11), 3716–3730.
- [111] Y. Shao i inni, *The role of a zinc phosphate pigment in the corrosion of scratched epoxy-coated steel*, Corrosion Science, **2009**, 51(2), 371–379.
- [112] Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1272/2008 z dnia 16 grudnia 2008 r. w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin, zmieniające i uchylające dyrektywy 67/548/EWG i 1999/45/WE oraz zmieniające rozporządzenie (WE) nr 1907/2006.
- [113] R. Naderi, M.M. Attar, *The role of zinc aluminum phosphate anticorrosive pigment in Protective Performance and cathodic disbondment of epoxy coating*, Corrosion Science, **2010**, 52(4), 1291–1296.
- [114] S.M. Mousavifard i inni, *The effects of zinc aluminum phosphate (ZPA) and zinc aluminum polyphosphate (ZAPP) mixtures on corrosion inhibition performance of epoxy/polyamide coating*, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, **2013**, 19(3), 1031–1039.
- [115] R. Naderi, M.M. Attar, *EIS and ENM as tools to evaluate inhibitive performance of second generation of phosphate-based anticorrosion pigments*, Journal of Applied Electrochemistry, **2009**, 39, 2353–2358.
- [116] R. Naderi, M.M. Attar, *Electrochemical assessing corrosion inhibiting effects of zinc aluminum polyphosphate (ZAPP) as a modified zinc phosphate pigment*, Electrochimica Acta **2008**, 53(18), 5692–5696.
- [117] R. Naderi, M.M. Attar, *Electrochemical study of protective behavior of organic coating pigmented with zinc aluminum polyphosphate as a modified zinc phosphate at different pigment volume concentrations*, Progress in Organic Coatings, **2009**, 66(3), 314–320.
- [118] M.A. Hernández, F. Galliano, D. Landolt, *Mechanism of cathodic delamination control of zinc–aluminum phosphate pigment in waterborne coatings*, Corrosion Science, **2004**, 46(9), 2281–2300.
- [119] M.A. El-Ghaffar, E.A.M. Youssef, N.M. Ahmed, *High performance anticorrosive paint formulations based on phosphate pigments*, Pigment & Resin Technology, **2004**, 33(4), 226–237.
- [120] E. Alibakhshi, E. Ghasemi, M. Mahdavian, *Sodium zinc phosphate as a corrosion inhibitive pigment*, Progress in Organic Coatings, **2014**, 77(7), 1155–1162.
- [121] K. Kowalczyk i inni, *Anticorrosive 2K polyurethane paints based on nano- and microphosphates with high dispersing additive content*, Progress in Organic Coatings, **2013**, 76(7–8), 1088–1094.
- [122] V. Jašková, A. Kalendová, *Anticorrosive coatings containing modified phosphates*, Progress in Organic Coatings, **2012**, 75(4), 328–334.
- [123] A. Amirudin i inni, *Evaluation of anti-corrosive pigments by pigment extract studies, atmospheric exposure and electrochemical impedance spectroscopy*, Progress in Organic Coatings, **1995**, 25(4), 339–355.
- [124] H. Kukackova, A. Vraštilová, A. Kalendova, *Non-toxic anticorrosive pigments intended for applications in high-solids and waterborne paints*, Physics Procedia, **2013**, 44, 238–246.
- [125] S.N. Roselli i inni, *Anticorrosive water borne paints free from zinc and with reduced phosphate content*, Progress in Organic Coatings, **2017**, 112, 27–36.

- [126] J.H. Park i inni, *Anticorrosive behavior of hydroxyapatite as an environmentally friendly pigment*, Corrosion Science, **2002**, 44(5), 1087–1095.
- [127] X.Z. Xue i inni, *In-situ bonding technology and excellent anticorrosion activity of graphene oxide / hydroxyapatite nanocomposite pigment*, Dyes and Pigments, **2019**, 160, 109–118.
- [128] N. Li, Y. Zheng, *Novel Magnesium Alloys Developed for Biomedical Application: A Review*, Journal of Materials Science & Technology, **2013**, 29(6), 489–502.
- [129] M.B. Kannan, R.K.S. Raman, *Evaluating the stress corrosion cracking susceptibility of Mg-Al-Zn alloy in modified-simulated body fluid for orthopaedic implant application*, Scripta Materialia, **2008**, 58(2), 175–178.
- [130] L.Y. Cui i inni, *Corrosion resistance of a novel SnO₂-doped dicalcium phosphate coating on AZ31 magnesium alloy*, Bioactive Materials, **2018**, 3(3), 245–249.
- [131] L.-Y. Li i inni, *Corrosion resistance of glucose-induced hydrothermal calcium phosphate coating on pure magnesium*, Applied Surface Science, **2019**, 465, 1066–1077.
- [132] Y. Su i inni, *Preparation and corrosion behaviors of calcium phosphate conversion coating on magnesium alloy*, Surface and Coatings Technology, **2016**, 307, 99–108.
- [133] D. Kajánek i inni, *Study of Corrosion Behavior of Dicalcium Phosphate-dihydrate (DCPD) Coating Prepared by Large Amplitude Sinusoidal Voltammetry (LASV) Technique on ZW3 Magnesium Alloy*, Procedia Engineering, **2017**, 192, 399–403.
- [134] Y. Song i inni, *Electrodeposition of Ca–P coatings on biodegradable Mg alloy: In vitro biomineralization behavior*, Acta Biomaterialia, **2010**, 6(5), 1736–1742.
- [135] Y. Lin i inni, *Enhanced corrosion resistance and bonding strength of Mg substituted β -tricalcium phosphate/Mg(OH)₂ composite coating on magnesium alloys via one-step hydrothermal method*, Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, **2019**, 90, 547–555.
- [136] H. Wang i inni, *Formation mechanism of Ca-deficient hydroxyapatite coating on Mg–Zn–Ca alloy for orthopaedic implant*, Applied Surface Science, **2014**, 307, 92–100.
- [137] C. Wen i inni, *Characterization and degradation behavior of AZ31 alloy surface modified by bone-like hydroxyapatite for implant applications*, Applied Surface Science, **2009**, 255(13–14), 6433–6438.
- [138] K. Kowalczyk, K. Łuczka, B. Grzmił, *Preparation and characterization of anticorrosion polyurethane paints and coatings based on novel Zn-free phosphates*, Journal of Coatings Technology and Research, **2014**, 12, 153–165.
- [139] K. Łuczka i inni, *Studies on obtaining of aluminium ammonium calcium phosphates*, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, **2013**, 19(3), 1000–1007.
- [140] K. Łuczka i inni, *Studies on obtaining of aluminium phosphates modified with ammonium, calcium and molybdenum*, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, **2015**, 25, 257–264.
- [141] M.R. Heydarpour i inni, *Studying the corrosion protection properties of an epoxy coating containing different mixtures of strontium aluminum polyphosphate (SAPP) and zinc aluminum phosphate (ZPA) pigments*, Progress in Organic Coatings, **2014**, 77(1), 160–167.
- [142] N. Gorodylova i inni, *Influence of synthesis conditions on physicochemical parameters and corrosion inhibiting activity of strontium pyrophosphates SrM^{II}P₂O₇ (M^{II} = Mg and Zn)*, Progress in Organic Coatings, **2016**, 93, 77–86.
- [143] M.J. Gimeno i inni, *Anticorrosive properties enhancement by means of phosphate pigments in an epoxy 2k coating. Assessment by NSS and ACET*, Progress in Organic

- Coatings, **2014**, 77(12), 2024–2030.
- [144] A.O.S. Leite i inni, *Evaluation of the anticorrosive properties of environmental friendly inorganic corrosion inhibitors pigments*, Journal of the Brazilian Chemical Society, **2005**, 16(4), 756–762.
- [145] C. Deyá i inni, *Evaluation of eco-friendly anticorrosive pigments for paints in service conditions*, Progress in Organic Coatings, **2010**, 69(1), 1–6.
- [146] P. De Lima-Neto i inni, *Study of the anticorrosive behaviour of epoxy binders containing non-toxic inorganic corrosion inhibitor pigments*, Progress in Organic Coatings, **2008**, 62(3), 344–350.
- [147] M. Puig i inni, *Anticorrosive properties enhancement in powder coating duplex systems by means of ZMP anticorrosive pigment. Assessment by electrochemical techniques*, Progress in Organic Coatings, **2014**, 77(12), 1993–1999.
- [148] J.R. Ambrose, *Role of molybdenum as an inhibitor of localized corrosion on iron in chloride solutions*, Corrosion, **1978**, 34(1), 27–31.
- [149] B. del Amo i inni, *High performance water-based paints with non-toxic anticorrosive pigments*, Progress in Organic Coatings, **2002**, 45(4), 389–397.
- [150] A.A.O. Magalhães, I.C.P. Margarit, O.R. Mattos, *Molybdate conversion coatings on zinc surfaces*, Journal of Electroanalytical Chemistry, **2004**, 572(2), 433–440.
- [151] A. Kakaroglou, M. Domini, I. De Graeve, *Encapsulation and incorporation of sodium molybdate in polyurethane coatings and study of its corrosion inhibition on mild steel*, Surface and Coatings Technology, **2016**, 303, 330–341.
- [152] A. Keyvani, M. Yeganeh, H. Rezaeyan, *Application of mesoporous silica nanocontainers as an intelligent host of molybdate corrosion inhibitor embedded in the epoxy coated steel*, Progress in Natural Science: Materials International, **2017**, 27(2), 261–267.
- [153] Y. Lin i inni, *Application of porous organosilica intercalated graphene oxide as the container of molybdate inhibitors for anticorrosive coatings*, Materials & Design, **2020**, 186, 108304.
- [154] R. Cherrington, J. Liang, *Materials and Deposition Processes for Multifunctionality*, w: V. Goodship, B. Middleton, R. Cherrington (red.), Design and Manufacture of Plastic Components for Multifunctionality 1st ed., William Andrew, **2016**.
- [155] A. Kalendová, *Alkalising and neutralising effects of anticorrosive pigments containing Zn, Mg, Ca, and Sr cations*, Progress in Organic Coatings, **2000**, 38(3), 199–206.
- [156] N.M. Ahmed, D.E. ElNashar, *The effect of zinc oxide–phosphate core–shell pigments on the properties of blend rubber composites*, Materials & Design, **2013**, 44, 1–11.
- [157] A.M. Adel i inni, *The influence of TiO₂/CC core/shell pigments on the properties of paper sheets*, Powder Technology, **2016**, 291, 437–447.
- [158] P. Benda, A. Kalendová, *Anticorrosion Properties of Pigments based on Ferrite Coated Zinc Particles*, Physics Procedia, **2013**, 44, 185–194.
- [159] N.M. Ahmed i inni, *Introducing rice husk after utilizing new technology as anticorrosive pigments in organic coatings*, Progress in Organic Coatings, **2016**, 101, 309–321.
- [160] N.M. Ahmed i inni, *Evaluation of new core-shell pigments on the anticorrosive performance of coated reinforced concrete steel*, Progress in Organic Coatings, **2020**, 140, 105530.
- [161] J. Brodinová, J. Stejskal, A. Kalendová, *Investigation of ferrites properties with polyaniline layer in anticorrosive coatings*, Journal of Physics and Chemistry Solids, **2007**, 68(5–6), 1091–1095.
- [162] R. Arefinia i inni, *Anticorrosion properties of smart coating based on polyaniline nanoparticles/epoxy-ester system*, Progress in Organic Coatings, **2012**, 75(4), 502–508.

- [163] K. Cai i inni, *Preparation of polyaniline/graphene composites with excellent anti-corrosion properties and their application in waterborne polyurethane anticorrosive coatings*, RSC Advances, **2016**, 6, 95965–95972.
- [164] X.-Z. Gao i inni, *Thermoresponsive polyaniline nanoparticles: Preparation, characterization, and their potential application in waterborne anticorrosion coatings*, Chemical Engineering Journal, **2016**, 283, 682–691.
- [165] A.A. Shah i inni, *Cost effective chemical oxidative synthesis of soluble and electroactive polyaniline salt and its application as anticorrosive agent for steel*, Materials, **2019**, 12(9), 1527.
- [166] N. Granizo i inni, *Ion-exchange pigments in primer paints for anticorrosive protection of steel in atmospheric service: Cation-exchange pigments*, Progress in Organic Coatings, **2012**, 75(3), 174–161.
- [167] N. Granizo i inni, *Paint systems formulated with ion-exchange pigments applied on carbon steel: Effect of surface preparation*, Progress in Organic Coatings, **2011**, 70(4), 394–400.
- [168] L.W. Vasconcelos i inni, *Inhibitory properties of calcium exchanged silica epoxy paintings*, Corrosion Science, **2001**, 43(12), 2291–2303.
- [169] R. Romagnoli, M.C. Deyá, B. Del Amo, *The mechanism of the anticorrosive action of calcium-exchanged silica*, Surface Coatings International Part B: Coatings Transactions, **2003**, 86, 135–141.
- [170] I.M. Zin, S.B. Lyon, V.I. Pokhmurskii, *Corrosion control of galvanized steel using a phosphate/calcium ion inhibitor mixture*, Corrosion Science, **2003**, 45(4), 777–788.
- [171] I.M. Zin i inni, *Model Electrochemical Cell Study of Cut-Edge Corrosion Inhibition on Coil-Coated Steel Sheet by Chromate-, Phosphate-, and Calcium-Containing Pigments*, Journal of The Electrochemical Society, **2001**, 148(8), B293.
- [172] V.I. Pokhmurs'kyi i inni, *Synergistic Effect of Phosphate and Calcium-Containing Pigments on the Corrosion Resistance of Galvanized Steel*, Materials Science, **2003**, 39, 153–160.
- [173] N. Granizo i inni, *Ion-exchange pigments in primer paints for anticorrosive protection of steel in atmospheric service: Anion-exchange pigments*, Progress in Organic Coatings, **2013**, 76(2–3), 411–424.
- [174] B. Chico i inni, *Anticorrosive behaviour of alkyd paints formulated with ion-exchange pigments*, Progress in Organic Coatings, **2008**, 61(2–4), 283–290.
- [175] A.M.P. Simões i inni, *An environmentally acceptable primer for galvanized steel: Formulation and evaluation by SVET*, Corrosion Science, **2011**, 53(1), 464–472.
- [176] D. El-Hamid i inni, *The anticorrosive performance of zinc-free non-toxic pigment for paints*, Materials Chemistry and Physics, **2011**, 127(1–2), 353–357.
- [177] D. Veselý, V. Jašková, *Efficiency of anticorrosive pigments based on metal phosphates*, Transfer Inovácií, **2009**, 15, 151–158.
- [178] N.M. Ahmed, M.G. Mohamed, M.R. Mabrouk, *Study on the anticorrosive behavior of new core-shell pigments for protection of reinforced concrete steel in sulfate environment*, Construction and Building Materials, **2016**, 118, 226–234.
- [179] C. Zea i inni, *Hollow mesoporous silica nanoparticles loaded with phosphomolybdate as smart anticorrosive pigment*, Journal of Coatings Technology and Research, **2017**, 14, 869–878.
- [180] C. Zea, R i inni, *pH-dependent release of environmentally friendly corrosion inhibitor from mesoporous silica nanoreservoirs*, Microporous and Mesoporous Materials, **2018**, 255, 166–173.
- [181] C. Zea i inni, *Smart Mesoporous Silica Nanocapsules as Environmentally Friendly*

- Anticorrosive Pigments*, International Journal of Corrosion, **2015**, 2015, 426397.
- [182] S.B. Ulaeto i inni, *Smart nanocontainer-based anticorrosive bio-coatings: Evaluation of quercetin for corrosion protection of aluminium alloys*, Progress in Organic Coatings, **2019**, 136, 105276.
- [183] C.D. Ding i inni, *Design and Fabrication of a Novel Stimulus-Feedback Anticorrosion Coating Featured by Rapid Self-Healing Functionality for the Protection of Magnesium Alloy*, ACS Applied Materials & Interfaces, **2017**, 9(24), 21034–21047.
- [184] L.V. Mora i inni, *Influence of silica nanoparticles on corrosion resistance of sol-gel based coatings on mild steel*, Surface and Coatings Technology, **2017**, 342, 368–375.
- [185] Covid-19 impact on paints and coatings market in 2020.
<https://coleofduy.com/news/2020/07/17/covid-19-impact-on-paints-and-coatings-market-in-2020-know-the-demand-forecast-till-2026-fortune-business-insights/>
 (dostęp: 02.09.2020 r.)
- [186] E. Linak i inni, Paints and Coatings Industry Overview, **2019**.
- [187] Leading paint and coatings companies worldwide by revenue 2021.
<https://www.statista.com/statistics/543989/leading-paint-companies-worldwide-by-revenue/>
 (dostęp: 13.07.2022 r.).
- [188] Ranking 2019: The 25 largest coatings producers in Europe. <https://www.european-coatings.com/Markets-companies/Coatings-market/Ranking-2019-The-25-largest-coatings-producers-in-Europe> (dostęp: 13.07.2022 r.).
- [189] Anti-corrosion Coating Market 2020. <https://www.alliedmarketresearch.com/anti-corrosion-coating-market> (dostęp: 13.07.2022 r.).
- [190] Anti-corrosion coatings market – growth, trends, covid-19 impact, and forecasts (2022-2027). <https://www.mordorintelligence.com/industry-reports/anti-corrosion-coatings-market> (dostęp: 13.07.2022 r.).
- [191] Global anti-corrosive pigment market 2020 by manufacturers, regions, type and application, forecast to 2025. <https://www.marketreportsworld.com/global-anti-corrosive-pigment-market-15773485> (dostęp: 13.07.2022 r.).
- [192] Heubach Image Brochure. <https://www.heubachcolor.com/downloads/>
 (dostęp: 13.07.2022 r.)
- [193] Anti-Corrosive Pigment Market Size In 2022. <https://www.marketwatch.com/press-release/anti-corrosive-pigment-market-size-in-2022-share-industry-analysis-by-future-demand-top-players-size-share-opportunities-revenue-and-growth-rate-through-2028-123-report-pages-2022-05-17> (dostęp: 13.07.2022 r.).
- [194] <https://www.heubachcolor.com/applications/corrosion-protection/>
 (dostęp: 13.07.2022 r.).
- [195] http://www.tayca.co.jp/english/products/aluminium_triphosphate/
 (dostęp: 13.07.2022 r.).
- [196] <https://www.halox.com/products/name/> (dostęp: 13.07.2022 r.).
- [197] <https://grace.com/coatings-and-inks/en-us/anti-corrosion-pigments>
 (dostęp: 13.07.2022 r.).
- [198] <https://www.ppgsilica.com/Products/Inhibisil.aspx> (dostęp: 13.07.2022 r.).
- [199] <https://www.sncz.com/en/our-pigments/> (dostęp: 13.07.2022 r.).
- [200] https://www.ferro.com/products/product-category/pigments-and-dispersions?qstr=%7Bcategory=pigments_and_dispersions%26application=anti_corrosiv_c_pigments%7D&size=20&sort=asc (dostęp: 13.07.2022 r.).
- [201] <https://www.fujisilysia.com/products/sylomask/> (dostęp: 13.07.2022 r.).
- [202] <http://www.ekorsc.com/> (dostęp: 13.07.2022 r.).

- [203] Norma **PN-EN ISO 787-5:1999**. *Ogólne metody badań pigmentów i wypełniaczy. Oznaczenie liczby olejowej.*
- [204] Norma **PN-EN 24524:1994**. *Farby i lakiery. Oznaczenie stopnia rozrarcia.*
- [205] Norma **PN-EN ISO 9227:2017-06**. *Badania korozyjne w sztucznych atmosferach. Badania w rozpylonej solance.*
- [206] Norma **ASTM G85, Annex A5**. *Dilute Electrolyte Cyclic Fog/Dry Test.*
- [207] Norma **PN-EN ISO 4628**. *Farby i lakiery. Ocena zniszczenia powłok.*
- [208] K. Przywecka, B. Grzmił, K. Kowalczyk, *Modyfikacja powierzchniowa i badanie właściwości fizykochemicznych antykorozyjnych pigmentów fosforanowych*, w monografii: Z. Lendzion-Bieluń, D. Moszyński (red.), *Postępy w Technologii i Inżynierii Chemicznej 2018*, Wydawnictwo Uczelniane Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie, Szczecin, **2018**, 192–200.
- [209] K. Bürki i inni, *New insights into respirable protein powder preparation using a nano spray dryer*, *International Journal of Pharmaceutics*, **2011**, 408(1–2), 248–256.
- [210] H. Khan i inni, *Spray dried TiO₂/WO₃ heterostructure for photocatalytic applications with residual activity in the dark*, *Applied Catalysis B: Environmental*, **2018**, 226, 311–323.
- [211] S.A. Mahdavi i inni, *Spray-Drying Microencapsulation of Anthocyanins by Natural Biopolymers: A Review*, *Drying Technology*, **2014**, 32(5), 509–518.
- [212] A. Gharsallaoui i inni, *Applications of spray-drying in microencapsulation of food ingredients: An overview*, *Food Research International*, **2007**, 40(9), 1107–1121.
- [213] R. Murugesan, V. Orsat, *Spray Drying for the Production of Nutraceutical Ingredients - A Review*, *Food and Bioprocess Technology*, **2012**, 5, 3–14.
- [214] K. Szwedziak, J. Moczko, *The use of a vibrating fluidized bed dryer for the manufacture of high-protein products*, *Journal of research and Applications in Agricultural Engineering*, **2018**, 63, (2018) 209–213.
- [215] C. Deyá, B. Del Amo, R. Romagnoli, *Ceramic microspheres to improve anticorrosive performance of phosphate paints*, *Ceramics International*, **2012**, 38(4), 2637–2646.
- [216] S. Roselli i inni, *Lanthanum-exchanged zeolite and clay as anticorrosive pigments for galvanized steel*, *Journal of Rare Earths*, **2014**, 32(4), 352–359.
- [217] E. V. Bendinelli i inni, *Kinetic aspects of Mg-Al layered double hydroxides influencing smart corrosion protective behavior*, *Materials Chemistry and Physics*, **2019**, 238, 121883.
- [218] Y. Xu i inni, *Anticorrosive behavior of epoxy coating modified with hydrophobic nano-silica on phosphatized carbon steel*, *Progress in Organic Coatings*, **2021**, 151, 106051.
- [219] P. Kalenda i inni, *Properties of surface-treated mica in anticorrosive coatings*, *Progress in Organic Coatings*, **2004**, 49(2), 137–145.
- [220] Sikron SF500.
<https://www.ulprospector.com/en/eu/Coatings/Detail/17048/417168/SIKRON-SF500?st=1&sl=133577860&crit=a2V5d29yZDpbc2lrcm9uXQ%3D%3D&ss=2&k=sik sik&t=sikron> (dostęp: 13.07.2022 r.).
- [221] Microspar 1380-600.
<https://www.ulprospector.com/en/eu/Coatings/Detail/17048/418078/MICROSPAR-1380-600> (dostęp: 13.07.2022 r.).
- [222] Finntalc M03.
<https://www.ulprospector.com/en/eu/Coatings/Detail/3480/92137/Finntalc-M03> (dostęp: 13.07.2022 r.).
- [223] Nyglos 4W. <http://www.lookpolymers.com/pdf/Nyco-NYGLOS-4W-Wollastonite.pdf>

- (dostęp: 13.07.2022 r.).
- [224] Vansil HR325. <https://materials.ulprospector.com/en/profile/pdf?E=255030> (dostęp: 13.07.2022 r.).
- [225] K. Przywecka, B. Grzmil, K. Kowalczyk, *Antykorozyjne pigmenty fosforanowe z dodatkiem napelniaczy*, *Przemysł Chemiczny*, **2018**, 97(8), 1353–1356.
- [226] A. Kalendová, D. Veselý, *Study of the anticorrosive efficiency of zincite and periclase-based core-shell pigments in organic coatings*, *Progress in Organic Coatings*, **2009**, 64(1), 5–19.
- [227] Oil and Colour Chemists' Association, *Surface Coatings: Volume 1 Raw Materials and Their Usage 3rd ed.*, Chapman & Hall, **1993**.
- [228] A. Ślósarczyk i inni, *The FTIR spectroscopy and QXRD studies of calcium phosphate based materials produced from the powder precursors with different Ca/P ratios*, *Ceramics International*, **1997**, 23(4), 297–304.
- [229] F.A. Miller, C.H. Wilkins, *Infrared Spectra and Characteristic Frequencies of Inorganic Ions*, *Analytical Chemistry*, **1952**, 24(8), 1253–1294.
- [230] L.A. Kazicyna, N.B. Kupletska, *Metody spektroskopowe wyznaczania struktury związków organicznych*, PWN, Warszawa, **1974**.
- [231] D.V. Quang i inni, *Characterization of Calcium-doped Silica Gel Prepared in an Aqueous Solution*, *Resources Processing*, **2012**, 53(1), 33–41.
- [232] L. Berzina-Cimdina, N. Borodajenko, *Research of Calcium Phosphates Using Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, w: T. Theophanides (red.), *Infrared Spectroscopy – Materials Science, Engineering and Technology*, IntechOpen, **2012**.
- [233] K. Przywecka, K. Kowalczyk, B. Grzmil, *Sequential co-precipitation as a convenient preparation method of anticorrosive hybrid calcium phosphate/calcium silicate powder pigments*, *Powder Technology*, **2020**, 373, 660–670.
- [234] U. Eduok, J. Szpunar, *Ultrasound-assisted synthesis of zinc molybdate nanocrystals and molybdate-doped epoxy/PDMS nanocomposite coatings for Mg alloy protection*, *Ultrasonics Sonochemistry*, **2018**, 44, 288–298.
- [235] K. Przywecka, B. Grzmil, K. Kowalczyk, *Anticorrosive and physicochemical properties of modified phosphate pigments*, *Polish Journal of Chemical Technology*, **2019**, 21(1), 20–23.
- [236] K. Łuczka-Wilk i inni, *Phosphate pigments with ammonium, aluminum, calcium and molybdenum for use in protective coating compositions*, *Przemysł Chemiczny*, **2017**, 96(12), 2527–2531.
- [237] L. Jamrozowicz i inni, *Badania właściwości reologicznych wybranych powłok ochronnych stosowanych na formy i rdzenie piaskowe*, *Archives of Foundry Engineering*, **2015**, 15(4/2015), 47–52.
- [238] B. Kic i inni, *Wytwarzanie antykorozyjnych pigmentów fosforanowych w instalacji pilotażowej*, *Przemysł Chemiczny*, **2019**, 98(2), 317–320.

WYKAZ DOROBKU NAUKOWEGO

Publikacje powiązane z pracą:

1. K. Łuczka-Wilk, B. Grzmil, K. Kowalczyk, B. Kic, **K. Przywecka**, *Pigmenty fosforanowe zawierające amon, glin, wapń i molibden do zastosowań w kompozycjach powłok ochronnych*, *Przemysł Chemiczny*, **2017**, 96/12, 2527–2531. (IF: 0,399)
2. **K. Przywecka**, B. Grzmil, K. Kowalczyk, J. Sreńscek-Nazzal, *Studies on preparation of phosphate pigments for application in composite protective coatings*, *Progress in Organic Coatings*, **2018**, 119, 44–49. (IF: 3,760)
3. **K. Przywecka**, B. Grzmil, K. Kowalczyk, *Antykorozyjne pigmenty fosforanowe z dodatkiem napełniaczy*, *Przemysł Chemiczny*, **2018**, 97/8, 1353–1356. (IF: 0,428)
4. K. Kowalczyk, **K. Przywecka**, B. Grzmil, *Influence of novel ammonium-modified zinc-free phosphate nanofillers on anticorrosive features of primerless polyurethane top-coating compositions*, *Journal of Coatings Technology Research*, **2019**, 16(2), 401–414. (IF: 1,930)
5. B. Kic, **K. Przywecka**, B. Grzmil, K. Kowalczyk, A. Burkiewicz, R. Pleskacz, *Wytwarzanie antykorozyjnych pigmentów fosforanowych w instalacji pilotażowej*, *Przemysł Chemiczny*, **2019**, 98/2, 31–320. (IF: 0,485)
6. **K. Przywecka**, B. Grzmil, K. Kowalczyk, *Anticorrosive and physicochemical properties of modified phosphate pigments*, *Polish Journal of Chemical Technology*, **2019**, 21(1), 20–23. (IF: 1,180)
7. K. Kowalczyk, J. Gołabek, **K. Przywecka**, B. Grzmil, *Strontium-based nanosized phosphates as anticorrosive fillers of epoxy and polyurethane coating compositions*, *Polish Journal of Chemical Technology*, **2019**, 21(2), 52–58. (IF: 1,180)
8. **K. Przywecka**, K. Kowalczyk, B. Grzmil, *Sequential co-precipitation as a convenient preparation method of anticorrosive hybrid calcium phosphate/calcium silicate powder pigments*, *Powder Technology*, **2020**, 373, 660–670. (IF: 4,142)

Inne publikacje:

1. A.W. Morawski, **K. Ćmielewska**, K. Witkowski, E. Kusiak-Nejman, I. Pelech, P. Staciwa, E. Ekiert, D. Sibera, A. Wanag, M. Gano, U. Narkiewicz, *CO₂ Reduction to Valuable Chemicals on TiO₂-Carbon Photocatalysts Deposited on Silica Cloth*, Catalysts, **2022**, 12(1), 31. (IF: 3,934)
2. A.W. Morawski, E. Kusiak-Nejman, I. Pelech, **K. Ćmielewska**, D. Sibera, P. Staciwa, A. Wanag, M. Gano, E. Ekiert, J. Kapica-Kozar, K. Witkowski, U. Narkiewicz, *New Insight on Carbon Dioxide-Mediated Hydrogen Production*, ChemistryOpen, 2022, 11(4), e202100262. (IF: 1,554)
3. A.W. Morawski, **K. Ćmielewska**, E. Ekiert, E. Kusiak-Nejman, I. Pelech, P. Staciwa, D. Sibera, A. Wanag, J. Kapica-Kozar, M. Gano, Z. Lendzion-Bieluń, U. Narkiewicz, *Effective green ammonia synthesis from gaseous nitrogen and CO₂ saturated-water vapor utilizing a novel photocatalytic reactor*, Chemical Engineering Journal, **2022**, 446(3), 13030. (IF: 14,660)

Patenty i zgłoszenia patentowe powiązane z pracą:

1. **K. Przywecka**, B. Grzmił, K. Kowalczyk, B. Kic, *Kompozycja zawierająca związki wapnia, krzemu i fosforu oraz sposób otrzymywania kompozycji zawierającej związki wapnia, krzemu i fosforu - Pat.240729.*
2. B. Grzmił, B. Kic, **K. Przywecka**, K. Kowalczyk, A. Morawski, *Kompozycje zawierające związki glinu i fosforu lub strontu i fosforu lub wapnia, glinu i fosforu lub strontu, glinu i fosforu lub strontu, wapnia i fosforu oraz sposób otrzymywania kompozycji zawierającej związki glinu i fosforu lub strontu i fosforu lub wapnia, glinu i fosforu lub strontu, glinu i fosforu lub strontu, wapnia i fosforu do zastosowania w kompozycjach powłokowych – know-how.*

Inne zgłoszenia patentowe:

1. U. Narkiewicz, A.W. Morawski, **K. Ćmielewska**, E. Kusiak-Nejman, I. Pelech, D. Sibera, P. Staciwa, A. Wanag, M. Gano, E. Ekiert, J. Kapica-Kozar, *Sposób otrzymywania wodoru - zgłoszenie P.438028.*
2. U. Narkiewicz, A.W. Morawski, **K. Ćmielewska**, E. Kusiak-Nejman, I. Pelech, P. Staciwa, E. Ekiert, D. Sibera, A. Wanag, M. Gano,

Sposób selektywnej redukcji dwutlenku węgla do tlenku węgla - zgłoszenie P.439352.

3. A.W. Morawski, U. Narkiewicz, **K. Ćmiełowska**, E. Kusiak-Nejman, I. Pełech, P. Staciwa, E. Ekiert, D. Sibera, A. Wanag, M. Gano, *Sposób wytwarzania amoniaku i reaktor do wytwarzania amoniaku - zgłoszenie P.439745.*

Rozdziały monografii powiązane z pracą:

1. **K. Przywecka**, B. Grzmil, K. Kowalczyk, *Modyfikacja powierzchniowa i badanie właściwości fizykochemicznych antykorozyjnych pigmentów fosforanowych*, Postępy w technologii i inżynierii chemicznej 2018, Praca zbiorowa pod redakcją Zofii Lendzion-Bieluń i Dariusza Moszyńskiego, Wydawnictwo Uczelniane Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie, Szczecin, **2018**, 192–200, ISBN: 978-83-7663-266-7.
2. **K. Ćmiełowska**, B. Grzmil, *Otrzymywanie krystalicznego wodorooortofosforanu(V) cyrkonu(IV)*, Postępy w Technologii i Inżynierii Chemicznej 2020. Zastosowania metod inżynierii chemicznej, Praca zbiorowa pod redakcją Zofii Lendzion-Bieluń i Dariusza Moszyńskiego, Wydawnictwo Uczelniane Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie, Szczecin, **2020**, 19–30, ISBN: 978-83-7663-312-1.

Pozostałe publikacje naukowe i materiały pokonferencyjne powiązane z pracą:

1. **K. Przywecka**, B. Grzmil, K. Kowalczyk, *Otrzymywanie i charakterystyka antykorozyjnych pigmentów fosforanowych*, Postępy w technologii i inżynierii chemicznej Tom I, Praca zbiorowa pod redakcją Dariusza Moszyńskiego, Wydawnictwo Uczelniane Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie, Szczecin, **2017**, 35–39, ISBN: 978-83-7663-237-7.
2. K. Kowalczyk, B. Grzmil, **K. Przywecka**, *Poliuretanowe farby i powłoki antykorozyjne z nietoksycznymi pigmentami fosforanowymi*, Ochrona przed korozją, **2017**, 60(5), 184.

3. **K. Przywecka**, B. Grzmil, K. Kowalczyk, *Wykorzystanie ditlenku tytanu jako napełniacza w fosforanowych pigmentach antykorozyjnych*, *Ochrona przed korozją*, **2018**, 61(5), 134.
4. K. Kowalczyk, J. Gołąbek, **K. Przywecka**, B. Grzmil, *Farby i powłok antykorozyjne z fosforanowymi pigmentami bezcynkowymi*, *Ochrona przed korozją*, **2018**, 61(5), 134.
5. **K. Przywecka**, B. Grzmil, K. Kowalczyk, *Modyfikacja powierzchniowa i badanie właściwości fizykochemicznych antykorozyjnych pigmentów fosforanowych*, *Postępy w technologii i inżynierii chemicznej 2018*, Praca zbiorowa pod redakcją Zofii Lendzion-Bieluń i Dariusza Moszyńskiego, Wydawnictwo Uczelniane Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie, Szczecin, **2018**, 144–147, ISBN: 978-83-7663-256-8.
6. B. Grzmil, **K. Przywecka**, K. Kowalczyk, *Właściwości fizykochemiczne i antykorozyjne modyfikowanych pigmentów fosforanowych*, IX Kongres Technologii Chemicznej. Księga abstraktów, Wydawnictwo Politechniki Gdańskiej, Gdańsk, **2018**, 250, ISBN: 978-83-7348-753-6.
7. B. Grzmil, B. Kic, **K. Przywecka**, K. Kowalczyk, *Instalacja pilotażowa otrzymywania pigmentów fosforanowych do farb antykorozyjnych – TANGO 1*, IX Kongres Technologii Chemicznej. Księga abstraktów, Wydawnictwo Politechniki Gdańskiej, Gdańsk, **2018**, 225, ISBN: 978-83-7348-753-6.
8. **K. Przywecka**, B. Grzmil, K. Kowalczyk, A. Fedorowicz, *Suszenie rozpyłowe antykorozyjnych pigmentów fosforanowych*, *Postępy w technologii i inżynierii chemicznej 2019*, Praca zbiorowa pod redakcją Zofii Lendzion-Bieluń i Dariusza Moszyńskiego, Wydawnictwo Uczelniane Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie, Szczecin, **2019**, 153–157, ISBN: 978-83-7663-291-9.
9. **K. Przywecka**, B. Grzmil, K. Kowalczyk, *Fosforokrzemiany wapnia jako pigmenty antykorozyjne*, XI Konferencja „Technologie Bezodpadowe i Zagospodarowanie Odpadów w Przemśle i Rolnictwie”, Wydawnictwo Uczelniane Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie, Szczecin, **2019**, 83–86, ISBN: 978-83-7663-281-0.
10. **K. Ćmielewska**, B. Grzmil, *Otrzymywanie krystalicznego wodorooortofosforanu(V) cyrkonu(IV)*, *Postępy w Technologii i Inżynierii*

Chemicznej 2020, Praca zbiorowa pod redakcją Zofii Lenzion-Bieluń i Dariusza Moszyńskiego, Wydawnictwo Uczelniane Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie, Szczecin, **2020**, 18–19, ISBN: 978-83-7663-303-9.

Inne publikacje naukowe i materiały pokonferencyjne:

1. A.W. Morawski, **K. Ćmielewska**, E. Ekiert, E. Kusiak-Nejman, I. Pełech, P. Staciwa, D. Sibera, A. Wanag, M. Gano, Z. Lenzion-Bieluń, U. Narkiewicz, *Efektywna fotokatalityczna metoda otrzymywania zielonego amoniaku z gazowego azotu i pary wodnej nasyconej dwutlenkiem węgla*, Materiały X Kongresu Technologii Chemicznej, Wrocław, 11-14 maja 2022 r., Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, **2022**, 312, ISBN: 978-83-7493-200-4.
2. **K. Ćmielewska**, M. Gano, A.W. Morawski, I. Pełech, E. Kusiak-Nejman, U. Narkiewicz, *CO₂ photoreduction on TiO₂-carbon spheres photocatalysts*, NanoTech Poland 2022. Book of abstracts 2022, 85.
3. M. Gano, **K. Ćmielewska**, A.W. Morawski, I. Pełech, E. Kusiak-Nejman, U. Narkiewicz, *Cyclic studies of CO₂ photoreduction on TiO₂*, NanoTech Poland 2022. Book of abstracts 2022, 90.
4. M. Gano, **K. Ćmielewska**, A.W. Morawski, I. Pełech, E. Kusiak-Nejman, U. Narkiewicz, *Porównanie aktywności katalitycznej nano oraz mikro ZnO z dodatkiem sfer węglowych w procesie fotoredukcji CO₂*, X Krajowa Konferencja Nanotechnologii, Kraków 3-8 lipca 2022. Książka Streszczeń, Wydział Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej, Uniwersytet Jagielloński w Krakowie, Kraków, **2022**, 178.

Wystąpienia ustne na konferencjach naukowych powiązane z pracą:

1. **K. Przywecka**, B. Grzmil, K. Kowalczyk, *Otrzymywanie i charakterystyka antykorozyjnych pigmentów fosforanowych*, II Szczecińskie Sympozjum Młodych Chemików, 18 maja 2017 r., Szczecin.
2. **K. Przywecka**, B. Grzmil, B. Michalkiewicz, K. Kowalczyk, *Badania otrzymywania antykorozyjnych pigmentów fosforanowych z dodatkiem napelniaczy*, 42. Międzynarodowe Seminarium Naukowo-Techniczne „Chemistry for Agriculture”, 26-29 listopada 2017 r., Karpacz.

3. **K. Przywecka**, B. Grzmil, B. Kic, K. Kowalczyk, *Otrzymywanie antykorozyjnych pigmentów fosforanowych na instalacji pilotażowej*, 43. Międzynarodowe Seminarium Naukowo-Techniczne „Chemistry for Agriculture”, 25-28 listopada 2018 r., Karpacz.
4. **K. Przywecka**, B. Grzmil, K. Kowalczyk, *Phosphosilicates as alternative anticorrosive pigments*, XI Konferencja „Technologie Bezodpadowe i Zagospodarowanie Odpadów w Przemysle i Rolnictwie”, 11-14 czerwca 2019 r., Międzyzdroje.
5. **K. Ćmielewska**, B. Grzmil, *Otrzymywanie krystalicznego wodorootofosforanu(V) cyrkonu(IV)*, V Szczecińskie Sympozjum Młodych Chemików, 14-22 maja 2020 r., Szczecin.

Postery na konferencjach naukowych powiązane z pracą:

1. **K. Przywecka**, B. Grzmil, K. Kowalczyk, *Otrzymywanie i charakterystyka antykorozyjnych pigmentów beczynkowych*, XXV Konferencja Naukowo-Techniczna „ANTYKOROZJA Systemy – Materiały – Powłoki”, 29-31 marca 2017 r., Ustroń-Jaszowiec.
2. **K. Przywecka**, B. Grzmil, K. Kowalczyk, K. Lubkowski, *Preparation and characterization of environmentally friendly anticorrosive pigments*, 2nd Green & Sustainable Chemistry Conference, 14-17 maja 2017, Berlin, Niemcy.
3. **K. Przywecka**, B. Grzmil, K. Kowalczyk, *Wykorzystanie ditlenku tytanu jako napełniacza w fosforanowych pigmentach antykorozyjnych*, XXVI Konferencja Naukowo-Techniczna „ANTYKOROZJA Systemy – Materiały – Powłoki”, 21-23 marca 2018 r., Ustroń-Jaszowiec.
4. **K. Przywecka**, B. Grzmil, K. Kowalczyk, *Modyfikacja powierzchniowa i badanie właściwości fizykochemicznych antykorozyjnych pigmentów fosforanowych*, III Szczecińskie Sympozjum Młodych Chemików, 8 maja 2018 r., Szczecin.
5. **K. Przywecka**, B. Grzmil, K. Kowalczyk, *Właściwości fizykochemiczne i antykorozyjne modyfikowanych pigmentów fosforanowych*, IX Kongres Technologii Chemicznej, 3-7 września 2018 r., Gdańsk.

6. **K. Przywecka**, B. Grzmił, K. Kowalczyk, A. Fedorowicz, Suszenie rozpyłowe antykorozyjnych pigmentów fosforanowych, IV Szczecińskie Sympozjum Młodych Chemików, 14 maja 2019 r., Szczecin.
7. **K. Ćmiełewska**, B. Grzmił, K. Kowalczyk, Pigmenty antykorozyjne o obniżonej zawartości fosforanów, 44. Międzynarodowe Seminarium Naukowo-Techniczne „Chemistry for Agriculture”, 24-27 listopada 2019 r., Karpacz.

Inne postery na konferencjach naukowych:

1. A.W. Morawski, **K. Ćmiełewska**, E. Ekiert, E. Kusiak-Nejman, I. Pełech, P. Staciwa, D. Sibera, A. Wanag, M. Gano, Z. Lendzion-Bieluń, U. Narkiewicz, *Efektywna fotokatalityczna metoda otrzymywania zielonego amoniaku z gazowego azotu i pary wodnej nasyconej dwutlenkiem węgla*, X Kongres Technologii Chemicznej, 11-14 maja 2022 r., Wrocław.
2. **K. Ćmiełewska**, M. Gano, A.W. Morawski, I. Pełech, E. Kusiak-Nejman, U. Narkiewicz, *CO₂ photoreduction on TiO₂-carbon spheres photocatalysts*, NanoTech Poland 2022, 1-3 czerwca 2022 r., Poznań.
3. M. Gano, **K. Ćmiełewska**, A.W. Morawski, I. Pełech, E. Kusiak-Nejman, U. Narkiewicz, *Cyclic studies of CO₂ photoreduction on TiO₂*, NanoTech Poland 2022, 1-3 czerwca 2022 r., Poznań.
4. M. Gano, **K. Ćmiełewska**, A.W. Morawski, I. Pełech, E. Kusiak-Nejman, U. Narkiewicz, *Porównanie aktywności katalitycznej nano- oraz mikro-ZnO z dodatkiem sfer w procesie fotoredukcji CO₂*, X Krajowa Konferencja Nanotechnologii, 3-8 lipca 2022, Kraków.
5. **K. Ćmiełewska**, A. Michalska, K. Pawłowska, A. Morawski, *Fotokatalityczna redukcja CO₂ z wykorzystaniem ZnO z dodatkiem sfer węglowych*, 46. Międzynarodowe Seminarium Naukowo-Techniczne „Chemistry for Agriculture”, 20-23 listopada 2022 r., Karpacz.

Nagrody i wyróżnienia:

1. Wyróżnienie za najlepszy referat zaprezentowany wśród doktorantów: Badania otrzymywania antykorozyjnych pigmentów fosforanowych z dodatkiem napelniaczy, **K. Przywecka**, B. Grzmił, K. Kowalczyk,

42. Seminarium Naukowo-Techniczne „Chemistry for Agriculture”
26-29 listopada 2017 r. Karpacz.

Udział w projektach badawczych:

1. Nietoksyczne pigmenty fosforanowe do farb antykorozyjnych,
TANGO1/266477/NCBR/2015.
2. Fotokatalityczna i fotoelektrochemiczna redukcja ditlenku węgla – PhotoRed,
NOR/POLNORCCS/PhotoRed/0007/2019-0.

STRESZCZENIE

Korozja to proces naturalny, powodujący nieodwracalne zniszczenia wszelkich konstrukcji, w szczególności metalowych. Może to prowadzić do katastrof budowlanych i generować ogromne straty. Dodatkowo, produkty korozji mają negatywny wpływ na środowisko. Ich obecność w ekosystemach może prowadzić do zaburzeń w rozwoju roślin i zwierząt, zwłaszcza gdy dostaną się one do wód powierzchniowych. Zatem stosowanie ochrony antykorozyjnej jest istotne zarówno z punktu widzenia ekonomii, jak i ochrony środowiska.

Jedną z najbardziej popularnych metod spowalniania korozji jest stosowanie pigmentów antykorozyjnych. Dotychczas wykorzystywane zawierały chromiany lub ortofosforan(V) cynku, które jednak wykazują szkodliwe oddziaływanie na środowisko. W 2008 r. w życie weszło europejskie rozporządzenie CLP, w którym $Zn_3(PO_4)_2$ został zaklasyfikowany jako substancja działająca bardzo toksycznie na organizmy wodne (symbol H400) oraz toksycznie na organizmy wodne, powodując długotrwałe skutki (symbol H411). Miało to duży wpływ na rozwój fosforanowych pigmentów antykorozyjnych, w których kation cynku został zastąpiony kationami innych pierwiastków, dzięki czemu stały się one bardziej przyjazne środowisku.

Niniejsza rozprawa doktorska obejmuje syntezę oraz charakterystykę fosforanowych pigmentów antykorozyjnych, które nie zawierają cynku. W części literaturowej omówiono zjawisko korozji oraz sposoby jej przeciwdziałania. Przedstawiono również przegląd publikacji dotyczący najczęściej stosowanych pigmentów antykorozyjnych. Na bazie dostępnych danych opisano rynek powłok ochronnych i pigmentów antykorozyjnych.

W części doświadczalnej można wyróżnić cztery główne sekcje. Pierwsza z nich dotyczyła badań mających na celu zwiększenie efektywności procesu otrzymywania wybranych pigmentów fosforanowych oraz dostosowanie ich właściwości fizykochemicznych do wymogów stawianych tego typu materiałom przy aplikacji w powłokach ochronnych. W tym obszarze pracy skupiono się na opisie zmiany surowca stosowanego w procesie otrzymywania pigmentów zawierających glin. Ponadto omówiono wpływ modyfikacji powierzchniowej oraz suszenia rozpyłowego wybranych materiałów na ich właściwości aplikacyjne. Działania te przyniosły oczekiwany efekt dla większości badanych pigmentów.

Druuga sekcja części eksperymentalnej pracy dotyczyła otrzymywania nowych modyfikowanych ortofosforanów(V) wapnia o zróżnicowanych właściwościach fizykochemicznych. Były to ortofosforany(V) strontu i wapnia oraz ortofosforany(V) amonu i glinu z dodatkiem napełniaczy; mieszaniny ortofosforanów(V) wapnia i krzemionki i/lub krzemianów wapnia; mieszaniny wodorootofosforanu(V) wapnia oraz molibdenianu(VI) wapnia, a także mieszaniny ortofosforanu(V) glinu i molibdenianu(VI) wapnia. Badania właściwości antykorozyjnych wykazały, iż większość z nich charakteryzuje się dobrymi właściwościami antykorozyjnymi i mogłaby być stosowana jako pigmenty inhibujące korozję.

W trzeciej sekcji części doświadczalnej opisano rozszerzone badania właściwości antykorozyjnych. Najczęściej stosowanym materiałem konstrukcyjnym jest stal, a głównym odbiorcą pigmentów antykorozyjnych jest sektor morski. Dlatego też przeprowadzono badania powłok epoksydowych oraz poliuretanowych z dodatkiem otrzymanych w ramach pracy doktorskiej pigmentów w komorze solnej oraz cyklicznej. Dzięki temu można było zrealizować tzw. przyspieszone testy starzeniowe w warunkach podobnych do tych panujących na statku, gdzie kadłuby pokryte powłokami ochronnymi są wystawione na działanie słonej wody morskiej.

Ostatnim obszarem omówionym w pracy doktorskiej były badania otrzymywania pigmentów antykorozyjnych w skali ćwierćtechnicznej. W ramach projektu Tango 1 wybudowano instalację pilotażową, mieszczącą się na terenie Grupy Azoty Zakładów Chemicznych „POLICE” S.A. Przeprowadzono syntezę sześciu kompozycji pigmentów ochronnych, a ich właściwości porównano z analogicznymi materiałami otrzymanymi w skali laboratoryjnej. Wykonano bilanse masowe oraz cieplne, a także obliczono wskaźniki zużycia oraz koszty wytworzenia i sprzedaży otrzymanych produktów. Przeprowadzone syntezы potwierdziły zasadność zaproponowanego procesu syntezy fosforanowych pigmentów antykorozyjnych zawierających glin, stront i wapń.

Na podstawie danych zebranych w trakcie badań stwierdzono, iż otrzymane materiały mogą być z powodzeniem stosowane jako pigmenty antykorozyjne. Właściwości ochronne większości z nich były bardzo dobre, często zbliżone lub nawet lepsze w porównaniu z pigmentami handlowymi, powszechnie stosowanymi w powłokach antykorozyjnych.

Słowa kluczowe: *antykorozja; pigmenty antykorozyjne; fosforany; metoda szumów elektrochemicznych;*

ABSTRACT

Corrosion is a natural process that causes irreversible damage to all structures, especially those made of metal. It can lead to construction disasters and cause great losses. In addition, corrosion products have a negative impact on the environment. Their presence in ecosystems can affect the proper development of plants and animals, especially when corrosion products enter surface waters. Therefore, the use of corrosion control measures is important from both economic and environmental perspectives.

One of the most popular methods of corrosion protection is the use of anti-corrosive pigments. The materials used so far contained chromates or zinc phosphate. However, they have a harmful effect on the environment. In 2008, $Zn_3(PO_4)_2$ was classified as very toxic to aquatic organisms (symbol H400) and toxic to aquatic organisms with long-term effects (symbol H411) under the European CLP Regulation. This had a major impact on the development of anticorrosive phosphates, in which the zinc cation was replaced by other cations, making them more environmentally friendly.

This doctoral dissertation deals with the synthesis and characterization of phosphate anti-corrosive pigments that do not contain zinc. The literature section discusses the corrosion phenomenon and ways to counteract it. An overview of publications on the most commonly used anti-corrosion pigments is also given. Based on available data, the market for protective coatings and anti-corrosion pigments is described.

In the experimental part, four main sections can be distinguished. The first concerns research aimed at increasing the efficiency of the process for obtaining selected phosphate pigments and at adapting the physicochemical properties of the pigments to the requirements placed on this type of materials when used in protective coatings. In this work area, the focus was on describing the change in the raw material previously used in the synthesis of aluminum-containing pigments. In addition, the influence of surface modification and spray drying of selected materials on their application properties was discussed. These measures produced the expected effect for most of the pigments studied.

The second section of the experimental part of the work dealt with the preparation of new modified calcium phosphates with different physicochemical properties. These were strontium and calcium phosphates and ammonium and aluminum phosphates with the addition of fillers; blends of calcium phosphates and silica and/or calcium

silicates; mixtures of calcium hydrogen phosphate and calcium molybdate as well as mixtures of aluminum phosphate and calcium molybdate. Investigation of the anti-corrosive properties has shown that most of them are characterized by good anti-corrosion properties and could be used as pigments that prevent corrosion.

The third section of the experimental part describes the extended studies of the anti-corrosive properties. The most commonly used construction material is steel, and the main recipient of anti-corrosion pigments is the marine industry. Therefore, epoxy and polyurethane coatings with the addition of obtained pigments were tested in the salt chamber and cyclic chamber. This made it possible to perform so-called accelerated aging tests under ship-like conditions, where the hulls coated with protective coatings are exposed to salt water.

The last area addressed in the PhD thesis was the study of obtaining anti-corrosive pigments on a quarter-technical scale. As part of the Tango 1 project, a pilot plant was built on the premises of Grupa Azoty Zakłady Chemiczne "POLICE" S.A. Six compositions of protective pigments were synthesized and their properties were compared with analogous materials produced on a laboratory scale. Mass and heat balances were made, and consumption rates and costs for production and sale of the obtained products were calculated. The syntheses performed confirmed the legitimacy of the proposed process for the synthesis of phosphate anticorrosive pigments containing aluminum, strontium, and calcium.

Based on the data collected during the research, it was found that the obtained materials can be successfully used as anticorrosive pigments. The protective properties of most of them were very good, often similar or even better than those of the commercial pigments commonly used in anti-corrosion coatings.

Keywords: *anti-corrosion; anti-corrosive pigments; phosphates; electrochemical noise method*